



HAL
open science

Évolution physico-chimique des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les régions de photodissociation

Julien Montillaud

► **To cite this version:**

Julien Montillaud. Évolution physico-chimique des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les régions de photodissociation. Planétologie et astrophysique de la terre [astro-ph.EP]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2011. Français. NNT: . tel-00697363

HAL Id: tel-00697363

<https://theses.hal.science/tel-00697363>

Submitted on 15 May 2012

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

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



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier
Discipline ou spécialité : Astrophysique

Présentée et soutenue par Julien Montillaud
Le 3 Novembre 2011

Titre : *Évolution physico-chimique des hydrocarbures aromatiques polycycliques
dans les régions de photodissociation*

JURY

*P. Labastie (Président)
P. Parneix (Rapporteur)
L. Verstraete (Rapporteur)
J. Le Boulot (Examineur)
K. Hansen (Examineur)
J. Cernicharo (Examineur)
C. Joblin (Directrice de thèse)*

Ecole doctorale : SDU2E
Unité de recherche : Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie
Directeur(s) de Thèse : C. Joblin & D. Toublanc

À mon père

Table des matières

Table des matières	v
Introduction	xi
I Contexte astrophysique	1
1 Le milieu interstellaire	3
1.1 Structure du milieu interstellaire	4
1.2 Un milieu en évolution	5
1.2.1 Le transport de la matière interstellaire	5
1.2.2 Le cycle de la matière galactique	6
1.2.3 L'enrichissement de la matière interstellaire	7
2 Les composantes du milieu interstellaire	9
2.1 Le gaz	10
2.2 La poussière	11
2.2.1 La courbe d'extinction	11
2.2.2 L'émission de la poussière	13
2.2.3 Distribution de taille des grains	14
2.3 Les PAH	16
2.3.1 L'hypothèse PAH	16
2.3.2 Les bandes infrarouges aromatiques	18
2.3.3 Photophysique des PAH	18
2.3.4 Formation des PAH interstellaires	20
2.4 Évolution chimique	22
2.4.1 Généralités	22
2.4.2 La formation de H ₂	22
2.5 Les photons	24

3	Les régions de photodissociation	27
3.1	Généralités	28
3.1.1	Lieu privilégié de l'étude du MIS ?	28
3.1.2	Stratification des PDR	28
3.1.3	Bilan thermique des PDR	29
3.1.4	Transport dans les PDR	31
3.2	Les diagnostics observationnels des bords chauds de PDR	31
3.2.1	À partir des raies de [CII] et [OI]	31
3.2.2	À partir des AIB	32
3.2.3	À partir des transition rotationnelles de H ₂	32
3.2.4	Considérations sur le bilan thermique	33
3.3	La nébuleuse par réflexion NGC 7023	33
3.3.1	Structures	33
3.3.2	L'étoile HD 200775	36
4	Scénario d'évolution des PAH	43
4.1	Le scénario	44
4.2	Objectifs de cette thèse	45
4.2.1	Caractériser l'environnement des PAH	46
4.2.2	Caractériser l'évolution des PAH	46
II	Modélisation des régions de photodissociation	47
5	Le modèle PDR de Meudon	49
5.1	Structure générale du code	50
5.1.1	Transfert radiatif dans l'ultraviolet	51
5.1.2	Équilibre chimique	51
5.1.3	Bilan thermique	52
5.1.4	Méthode itérative	53
5.2	Description de la poussière dans le code PDR de Meudon	54
5.2.1	Version standard	54
5.2.2	Couplage avec DustEM	56
5.3	Interface utilisateur	57
5.3.1	Entrées	57
5.3.2	Sorties	59
5.4	Passage des grandeurs locales aux observables astrophysiques	60
5.4.1	Intégration sur la couche plane-parallèle	60
5.4.2	Intégration sur des géométries sphériques	61
5.5	Évolutions dans la microphysique du code	65
5.5.1	L'excitation des molécules H ₂ et CO : de <i>Spitzer</i> à <i>Herschel</i>	65
5.5.2	Le processus d'advection	68

6	Morphologie et énergétique de la PDR NGC 7023-NW	69
6.1	WADI : une vision observationnelle globale de la nébuleuse NGC 7023 .	70
6.1.1	Présentation des données observationnelles	70
6.1.2	Comparaison des émissions de C ⁺ et des PAH	71
6.2	Modélisation détaillée de l'interface du filament dans NGC 7023-NW .	73
6.2.1	Première interprétation d'un profil AIB	73
6.2.2	Les géométries	75
6.2.3	Le profil de densité	77
6.2.4	Procédure d'ajustement	78
6.2.5	Résultats	79
6.2.6	Conclusion	83
6.3	Évolution de la poussière et conséquences sur l'effet photoélectrique . .	83
6.3.1	Modéliser l'émission de C ⁺	83
6.3.2	Discussion	85
6.4	Tenir compte de l'évolution des PAH au sein de la PDR	87
 III		
	Modèle d'évolution des PAH dans les PDR	89
7	Les processus régissant l'état des PAH	91
7.1	Modéliser l'évolution des PAH dans le milieu interstellaire	92
7.2	Description des processus	94
7.2.1	Section efficace d'absorption UV-visible	94
7.2.2	Refroidissement par émission de photons IR	94
7.2.3	Photodissociation	95
7.2.4	Compétition entre k_{IR} et k_{diss}	99
7.2.5	Ionisation	100
7.2.6	Recombinaison électronique	102
7.2.7	Réactivité	103
8	Développement d'un modèle d'évolution des PAH	109
8.1	Méthode de résolution	110
8.1.1	Stratégie	110
8.1.2	Les espèces et leur énergie interne	110
8.1.3	Formulation du problème de cinétique chimique local (0D) . . .	111
8.1.4	Modélisation des processus photophysiques	112
8.1.5	Modélisation des processus chimiques	115
8.1.6	Détermination de profils de densité (1D)	117
8.2	Validation du modèle	117
8.2.1	Validation de la cinétique	118
8.2.2	Validation de la description de l'énergie interne	118
8.2.3	Validation de la diffusion	121

9	État de charge et d'hydrogénation des PAH dans les PDR	123
9.1	Résultats	124
9.1.1	État de charge et d'hydrogénation dans le milieu diffus	124
9.1.2	État de charge et d'hydrogénation dans NGC 7023-NW	125
9.2	Conséquences astrophysiques	132
9.2.1	État d'hydrogénation	132
9.2.2	État de charge	133
9.3	Sensibilité aux paramètres	134
9.3.1	Recombinaison électronique	135
9.3.2	Réactivité des PAH neutres	135
9.4	Perspectives	136
IV	Évaporation des agrégats de PAH dans les PDR	139
10	Les agrégats dans le scénario d'évolution des PAH	141
10.1	Reconstruire le spectre AIB	142
10.1.1	Les spectres élémentaires	142
10.1.2	Procédure d'ajustement	144
10.1.3	Résultats	144
10.2	Évaluation de la fraction de PAH agrégés	145
10.2.1	Bilan énergétique	146
10.2.2	Utilisation du spectre AIB	150
10.3	Corrélation avec le champ de rayonnement UV	151
11	Propriétés des agrégats de PAH	157
11.1	Structures de plus basse énergie	158
11.1.1	Point de départ	158
11.1.2	Méthodes d'étude des structures moléculaires	159
11.1.3	L'hypothèse des molécules rigides	161
11.1.4	Le potentiel intermoléculaire	161
11.1.5	Méthode de recherche	163
11.1.6	Résultats	164
11.2	Densités d'états vibrationnels	167
11.2.1	Densités harmoniques classiques	167
11.2.2	Densités harmoniques quantiques	168
11.2.3	Densités anharmoniques classiques	173
11.2.4	Résultats	177
12	Évolution des agrégats de PAH	181
12.1	Formation des agrégats de PAH	182
12.1.1	Les coefficients de collage	182
12.1.2	Les taux de formation	183
12.2	Évaporation des agrégats de PAH	185
12.2.1	Rotation des agrégats	186

12.2.2	Dynamique moléculaire	187
12.2.3	Théories statistiques	189
12.2.4	Théorie de l'espace des phases	190
12.2.5	Les taux d'évaporation	195
12.2.6	Le refroidissement par émission IR	204
12.2.7	Cascade évaporative	205
13	Formation et évaporation des agrégats de PAH dans les PDR	211
13.1	Les paramètres physico-chimiques en entrée du modèle	212
13.1.1	Les taux et sections efficaces	212
13.1.2	Paramétrer les cascades évaporatives	212
13.2	Survie des agrégats de PAH en fonction des conditions physiques	213
13.2.1	Temps caractéristique de formation	213
13.2.2	Temps caractéristique de photoévaporation	215
13.2.3	Impact de la cascade évaporative	216
13.2.4	Influence de la densité	217
13.3	Conclusion du chapitre	218
	Conclusion	219
	Annexes	223
.1	Advection	225
.1.1	Les équations	225
.1.2	Programmation	226
.1.3	État d'avancement	227
.2	Système à deux niveaux	227
.3	Méthode des histogrammes multiples	228
.3.1	Relation entre les histogrammes et la densité d'états vibrationnels	228
.3.2	Résolution par la méthode des moindres carrés	229
.4	Densité d'états harmonique classique	231
	Table des figures	233
	Liste des tableaux	239
	Bibliographie	241
	Abstract	257
	Résumé	259

Introduction

L'espace qui sépare les étoiles de la galaxie est constitué d'une matière interstellaire formée de gaz et de grains de poussière. Dans les régions de photodissociation (PDR), cette matière interagit fortement avec les photons ultraviolets (UV) des étoiles, donnant lieu à de nombreux processus physiques et chimiques. Une nébuleuse diffuse comme celle qui s'étire autour des étoiles de l'amas des Pléiades, ou la grande nébuleuse d'Orion, bien connues des astronomes amateurs, sont des exemples typiques de PDR. Parmi les effets visibles de l'interaction des photons avec la matière, on peut citer l'émission dans les bandes aromatiques infrarouges (AIB). Leur attribution aux molécules polycycliques aromatiques hydrogénées (PAH) dans les années 1980 est contemporaine de l'émergence de la notion de région de photodissociation, et les développements des deux thématiques sont restés intimement liés. En effet, les PAH sont impliqués dans la plupart des processus clefs de ces milieux, comme la pénétration des photons visibles et UV, l'équilibre thermique, l'équilibre de charge, et la chimie. En retour, l'environnement dans lequel évoluent les PAH affecte leur état de charge et d'hydrogénation, modifiant leurs propriétés physico-chimiques. Plusieurs études observationnelles suggèrent en outre un scénario d'évolution dans lequel l'évaporation de petits grains carbonés produit ces PAH libres.

L'observation astronomique des PAH a été essentiellement menée dans le domaine de l'infrarouge moyen où sont observées les AIB, notamment avec les télescopes spatiaux ISO et, plus récemment, *Spitzer*. Actuellement, l'observatoire spatial *Herschel*, ouvre la possibilité d'étudier les PAH et les espèces qui leur sont associées dans les domaines de l'infrarouge lointain et du sub-millimétrique. Les progrès spectaculaires accomplis par ces instruments en termes de sensibilité et de résolutions spatiale et spectrale représentent autant de contraintes supplémentaires pour la compréhension des PDR.

Traditionnellement, les observations astronomiques sont interprétées à l'aide de codes numériques qui permettent de modéliser les évolutions thermique et chimique du gaz des milieux observés. Récemment, des efforts ont été déployés pour intégrer une description complète de la composition et de la distribution en taille de la poussière et des PAH interstellaires aux modèles de PDR. Cependant, à ce jour, les modèles ne tiennent toujours pas compte de façon autocohérente de cette description des populations de poussière et de PAH, ni, *a fortiori*, de leur évolution dans les milieux astrophysiques. D'un autre côté, ces développements sont freinés par le manque de données fondamentales concernant la microphysique de ces espèces. L'originalité de la démarche proposée dans ce travail de thèse provient de la combinaison de l'étude des processus microphysiques affectant l'évolution des PAH à la modélisation de leur évolution en milieu astrophysique, afin de fournir de nouvelles contraintes sur les caractéristiques des PAH et sur leur rôle dans la physique et la chimie du milieu interstellaire.

Les quatre parties de cette thèse s'articulent de la façon suivante. La première partie introduit le contexte astrophysique (Chp. 1, 2, 3) ainsi que les questions encore ouvertes auxquelles ce travail apporte des éléments de réponse.

La deuxième partie présente les outils de modélisation des environnements astrophysiques qui sont utilisés dans ce travail, ainsi que les extensions que j'y ai apportées (Chp. 5). Ces outils ont permis (Chp. 6) de mieux caractériser les régions de photodissociation dans la nébuleuse NGC 7023 par l'analyse de l'émission des AIB observée par le satellite *Spitzer*, et celle de l'ion C^+ à $158\ \mu\text{m}$ observée par l'observatoire spatial *Herschel*. La nécessité de décrire l'évolution des propriétés des grains de poussière et des PAH à travers cette région est soulignée dans la section 6.3.

Dans une troisième partie, la connaissance des processus microphysiques qui régissent l'état des PAH est discutée (Chp. 7) dans la perspective d'une modélisation astrochimique. Un modèle a été développé à cet effet (Chp. 8) et utilisé pour déterminer l'état de charge et d'hydrogénation des PAH dans différents environnements. Les processus clefs pour lesquels une meilleure caractérisation théorique ou en laboratoire est nécessaire sont identifiés (Chp. 9).

La nature des très petits grains carbonés et leur lien avec les PAH sont étudiés dans la quatrième partie, suivant deux approches complémentaires. La première, qui s'appuie sur l'analyse des émissions AIB, permet d'apporter des contraintes sur les propriétés d'évaporation de ces grains (Chp. 10). Dans une seconde approche, nous considérons les agrégats de PAH comme modèles de très petits grains carbonés. Leurs propriétés d'évaporation sont déterminées à partir de méthodes issues de la physique statistique (Chp. 11, 12), puis utilisées pour modéliser leur évaporation dans des conditions typiques du milieu interstellaire (Chp. 13).

Un résumé des résultats obtenus et des perspectives de ce travail concluent ce document.

Première partie
Contexte astrophysique

Le milieu interstellaire



1.1	Structure du milieu interstellaire	4
1.2	Un milieu en évolution	5
1.2.1	Le transport de la matière interstellaire	5
1.2.2	Le cycle de la matière galactique	6
1.2.3	L'enrichissement de la matière interstellaire	7

Typiquement 90% de la matière de notre galaxie, la Voie Lactée, se trouve sous forme d'étoiles, qui n'occupent pourtant que $\sim 10^{-24}$ fois son volume. L'espace restant entre les étoiles est nommé milieu interstellaire et contient, sous forme de gaz et de poussière les 10% de matière non incluse dans les étoiles. C'est à cette matière que nous nous intéressons dans ce travail. L'hydrogène étant l'élément largement dominant, on caractérise la densité des milieux par la quantité n_{H} de noyaux d'atomes d'hydrogène par unité de volume.

1.1 Structure du milieu interstellaire

Les images en lumière visible de la Voie Lactée et de la majorité des galaxies¹ font état d'une répartition très hétérogène de la matière stellaire et interstellaire. Les diverses structures se différencient en premier lieu par leur densité et leur température, et ont fait l'objet d'une classification en différents milieux ou phases, basée sur les valeurs de ces grandeurs. Comme bien des classifications, celle-ci a ses limites et il existe des régions, par exemple faisant la transition d'un milieu à l'autre, qui pourront sembler difficiles à classer. Elle reste néanmoins un outil descriptif efficace pour se représenter de la structure du milieu interstellaire. Nous présentons ici ces différents milieux.

Le gaz coronal

Le gaz coronal, ou milieu chaud ionisé (*hot ionized medium*, HIM), représente une part importante de notre galaxie mais une faible part de sa masse. Il emplit une structure sphérique à très large échelle qui englobe le disque de la galaxie, nommée halo galactique. Sa densité particulièrement faible ($n_{\text{H}} \sim 10^{-4} - 10^{-2} \text{ cm}^{-3}$) permet aux rayonnements énergétiques et aux ondes de chocs produites par les supernovae de s'y propager, chauffant le gaz aux plus hautes températures atteintes dans le milieu interstellaire ($T \sim 10^6 \text{ K}$), qui se trouve alors majoritairement ionisé.

Le milieu tiède ionisé

Les photons possédant une énergie supérieure à 13.6 eV sont susceptibles d'ioniser les atomes d'hydrogène. Les ions H^+ ont la possibilité de se recombiner avec les électrons libres du milieu. Dans le milieu tiède ionisé (*warm ionized medium*, WIM), le processus de photoionisation est plus rapide que celui de recombinaison, ce qui conduit à un gaz majoritairement ionisé. La photoionisation est aussi responsable du chauffage du gaz, l'électron éjecté lors du processus emportant sous forme d'énergie cinétique une partie de l'énergie du photon UV. Lors des collisions de l'électron avec les autres particules, cette énergie est transmise au gaz dont la température avoisine les 8000 K.

Le milieu atomique neutre

L'hydrogène atomique neutre est le principal constituant de la masse du milieu interstellaire dans notre galaxie, ce qui traduit le fait que les photons UV de plus de 13.6 eV ne sont produits qu'en relativement faibles quantités. On le trouve sous cette forme dans le milieu neutre tiède (*warm neutral medium*, WNM) qui présente des températures comparables à celle du WIM, ainsi que dans le milieu neutre froid (*cold neutral medium*, CNM) ou milieu diffus, à bien plus basse température ($T \sim 80 \text{ K}$). Le chauffage de ces régions est essentiellement dû à l'effet photoélectrique sur les grains de poussière.

1. On peut considérer que les galaxies elliptiques font exception à cette remarque.

Le milieu moléculaire froid

Le milieu moléculaire froid (*cold molecular medium*, CMM) représente environ 30% de la masse du milieu interstellaire, mais n'en occupe qu'une faible fraction du volume. Il se présente essentiellement sous forme de nuages moléculaires occupant le plan du disque galactique. De larges gammes de valeurs sont couvertes par la densité ($n_{\text{H}} \sim 10^2 - 10^7 \text{ cm}^{-3}$) alors que la température reste comprise entre quelques K et quelques dizaines de K. Ceci traduit le fait que les parties les plus denses des nuages moléculaires ne sont pas à l'équilibre de pression avec le milieu neutre ambiant. Ces régions sont en phase d'effondrement gravitationnel, premiers pas sur la voie de la formation stellaire.

Les régions de photodissociation

Parmi les régions qui échappent à cette classification, citons les régions dites de photodissociation ou dominées par les photons (PDR). Cette dénomination recouvre le plus souvent les surfaces de nuages denses éclairées par une étoile chaude, qui marquent la transition entre le CMM du nuage moléculaire et la région WNM ou WIM entourant l'étoile. Le milieu diffus est parfois considéré comme une grande PDR dans la mesure où les photons UV y jouent un rôle déterminant. La description détaillée des PDR fait l'objet du chapitre 3.

1.2 Un milieu en évolution

La classification des phases du milieu interstellaire peut donner l'illusion d'un milieu statique. Bien au contraire, la matière interstellaire est animée de mouvements à toutes les échelles et se transforme physiquement et chimiquement.

1.2.1 Le transport de la matière interstellaire

Outre le mouvement de rotation de la galaxie sur un temps caractéristique de l'ordre de $\sim 2 \times 10^8$ ans, plusieurs mouvements à grande échelle ont pu être mis en évidence. Citons par exemple le mouvement dit de fontaine galactique, au cours duquel de la matière échauffée quitte le disque galactique dans une direction qui lui est orthogonale avant de refroidir et de retomber sur le disque.

À l'échelle des nuages moléculaires, l'énergie insufflée par les ondes de choc de supernovae, ou plus localement par les jets émis par des étoiles en formation, entretient des écoulements turbulents, souvent supersoniques, qui participent à modeler ces nuages sur une vaste gamme d'échelles spatiales, depuis la dimension du nuage (parfois plusieurs centaines de parsec) jusqu'aux petites échelles. La complexité de ces mouvements est accentuée par la présence de champs magnétiques couplés à la matière via les ions et les électrons, leur description relevant donc de la magnétohydrodynamique.

Au voisinage d'étoiles chaudes, des exemples de mouvement de matière directement provoqués par le champ de rayonnement ont été mis en évidence par l'observation. Citons par exemple le *rocketing effect* que l'on pourrait traduire par « effet fusée », qui désigne la situation où sous l'effet d'un intense champ de rayonnement unilatéral, une

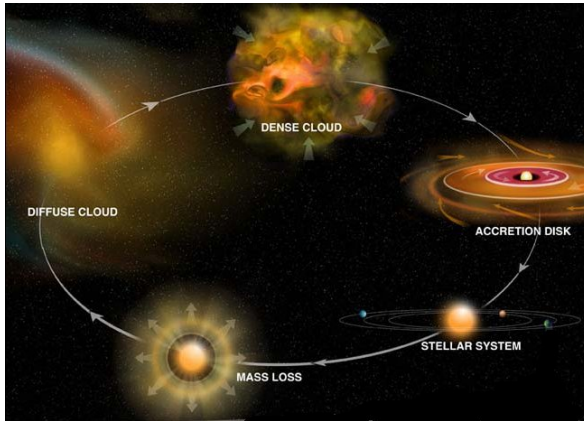


Figure 1.1: Le cycle de la matière galactique.
Source : Bill Saxton, NRAO/AUI/NSF.

condensation de matière s'évapore de façon dissymétrique et à un taux suffisamment élevé pour être mise en mouvement par simple réaction.

1.2.2 Le cycle de la matière galactique

Nombres des mouvements de la matière interstellaire s'articulent autour de la formation, la vie et la mort des étoiles, formant ce qui est souvent appelé le cycle de la matière interstellaire.

La formation des étoiles a lieu au sein des nuages moléculaires, lorsqu'une condensation contient une masse suffisante pour initier un effondrement gravitationnel. Un des aspects majeurs de ce processus complexe est la capacité de la condensation à évacuer, essentiellement sous forme d'émission lumineuse, son énergie potentielle de pesanteur de sorte à réduire les pressions thermique, turbulente et magnétique qui s'opposent à l'effondrement. La part de l'énergie de pesanteur qui n'est pas évacuée conduit à l'échauffement de la matière au coeur de la condensation, qui rayonne une lumière d'autant plus énergétique que la température est élevée, formant une proto-étoile. Lorsque la température est suffisamment élevée s'initie la fusion nucléaire de l'hydrogène. L'énergie excédentaire ainsi produite permet à l'objet de rayonner sans puiser dans son réservoir d'énergie potentielle de pesanteur : l'effondrement s'arrête, l'étoile est née.

Au cours du processus d'effondrement, la conservation du moment cinétique conduit à la formation d'un disque d'accrétion protoplanétaire en rotation autour de la protoétoile ou de l'étoile, dont la densité élevée permet la coagulation des grains de poussière jusqu'à la formation de planètes.

La masse initiale de la condensation détermine son évolution. Les étoiles massives ($M > 8M_{\odot}$) évoluent très rapidement et leur processus de formation n'est toujours pas bien compris. Ces étoiles terminent leur évolution par une explosion sous forme de supernovae. Les étoiles de faible masse ($M < 2M_{\odot}$) et de masse intermédiaire se forment et évoluent plus lentement, selon un schéma clairement établi.

Les étoiles jeunes et chaudes émettent une part importante de leur rayonnement dans le domaine ultraviolet (UV) du spectre, contribuant au champ de rayonnement interstellaire moyen qui baigne la galaxie. Si une telle étoile est proche d'un nuage moléculaire, son champ de rayonnement peut photo-ioniser et photo-dissocier les atomes et

molécules du nuage. Si le flux de photons d'énergie supérieure à 13.6 eV est suffisamment intense, une région où l'hydrogène est ionisé, appelée région HII peut se former.

Lorsque la quantité de noyaux d'hydrogène au coeur d'une étoile de masse faible ou intermédiaire devient trop faible, l'étoile s'effondre de nouveau, jusqu'à ce que la température permette la fusion des noyaux d'hélium. L'étoile est alors qualifiée d'étoile AGB, pour *asymptotic giant branch*, en référence à sa position dans le diagramme de Hertzsprung-Russel et à sa taille. En effet le flux d'énergie lié à la fusion de l'hélium dilate l'atmosphère de l'étoile qui gagne en rayon mais perd en densité et en température. Les couches extérieures de l'étoile forment alors une enveloppe circumstellaire en expansion. Lorsque la quantité d'hélium devient trop faible en leur coeur, ces étoiles terminent leur existence sous forme de naines blanches dont le rayonnement illumine de l'intérieur leur ancienne atmosphère qui forme désormais une nébuleuse planétaire.

La matière éjectée par les étoiles au cours de leur vie sous forme de vents stellaires, et lors des phases terminales de leur évolution (supernovae ou nébuleuses planétaires) se mêle à la matière environnante, alimentant les milieux diffus et dense. Tôt ou tard, des condensations se formeront qui comporteront de la matière jadis stellaire.

1.2.3 L'enrichissement de la matière interstellaire

Au cours de son cycle, la matière galactique connaît de nombreuses transformations. Les réactions de fusion nucléaire qui se déroulent dans le coeur des étoiles de masses faibles et intermédiaires consomment les noyaux d'hydrogène pour former des noyaux d'hélium puis, majoritairement, de carbone et d'oxygène. Les étoiles massives donnent lieu à d'autres transformations nucléaires, qui permettent la synthèse de tous les autres éléments de la classification périodique. Au cours du temps, la matière s'enrichit donc progressivement. Replacés dans un contexte cosmologique, ces éléments permettent de comprendre l'écart entre les abondances des éléments de l'univers primordial et de l'univers contemporain. Dans le cadre de l'étude de la physique et de la chimie du milieu interstellaire, la présence de ces éléments joue un rôle majeur pour la nature et l'évolution des composantes de la matière interstellaire.

Les composantes du milieu interstellaire



2.1	Le gaz	10
2.2	La poussière	11
2.2.1	La courbe d'extinction	11
2.2.2	L'émission de la poussière	13
2.2.3	Distribution de taille des grains	14
2.3	Les PAH	16
2.3.1	L'hypothèse PAH	16
2.3.2	Les bandes infrarouges aromatiques	18
2.3.3	Photophysique des PAH	18
2.3.4	Formation des PAH interstellaires	20
2.4	Évolution chimique	22
2.4.1	Généralités	22
2.4.2	La formation de H ₂	22
2.5	Les photons	24

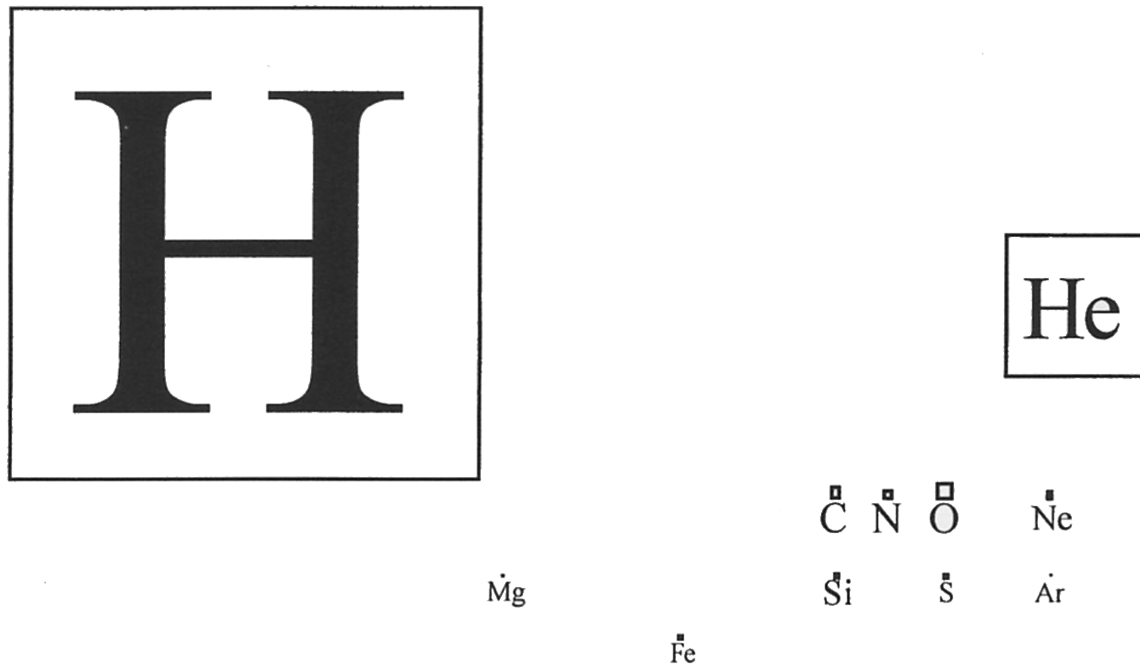


Figure 2.1: « La classification périodique des éléments vue par les astronomes », d'après le site internet du professeur Benjamin McCall. La surface des cases illustre l'abondance cosmique relative des éléments chimiques.

La masse de la matière interstellaire est constituée à 70.4% d'hydrogène et 28.1% d'hélium, les 1.5% restant étant essentiellement constitués d'oxygène, de carbone et d'azote, comme l'illustre la figure 2.1. Typiquement 99% de cette masse se trouve sous forme gazeuse, complétée par 1% de poussière.

2.1 Le gaz

On trouve le gaz interstellaire sous les formes atomique et moléculaire. Le gaz atomique est observé dans de nombreux environnements interstellaires et circumstellaires. Si l'émission à 21 cm de l'atome d'hydrogène est le principal outil d'observation pour l'étude des conditions physiques des régions atomiques neutres, les raies interdites des transitions de structure fine des atomes et ions de carbone et d'oxygène sont également observées dans le domaine infrarouge lointain. Dans les régions les plus irradiées et ionisées, les raies de structures fines d'autres espèces comme l'argon, le néon ou le soufre peuvent être observées.

Le gaz moléculaire se trouve dans des régions protégées des photons UV, comme les nuages denses, et les zones les plus protégées des enveloppes circumstellaires et des disques protoplanétaires. De fait, les liaisons chimiques qui assurent la cohésion des molécules impliquent des énergies de l'ordre de quelques électron-Volt (eV) qui correspondent à l'énergie transportée par un photon du domaine UV. Cependant, certaines molécules sont également observées dans le milieu diffus.

La molécule de loin la plus abondante est H_2 , suivie du monoxyde de carbone CO, à l'image des abondances respectives de ces éléments. À ce jour, plus de 150 molécules ont été univoquement identifiées, contenant de 2 à 13 atomes, comme HC_{11}N . Par ailleurs, la présence de molécules polycycliques aromatiques hydrogénées (PAH) tant dans le milieu diffus que dans les milieux plus protégés est généralement admise, même si aucune molécule de cette famille n'a pu être individuellement identifiée. Citons également la mise en évidence récente de la présence de fullerène C_{60} dans des régions fortement irradiées par des photons UV : nébuleuses planétaires (Cami *et al.*, 2010; García Hernández *et al.*, 2010) et nébuleuses par réflexion (Sellgren *et al.*, 2010).

Les parties internes des nuages moléculaires sont particulièrement froides et opaques aux longueurs d'ondes optiques. L'émission rotationnelle des molécules, dans le domaine radio, constitue la principale source d'observation de ces milieux. Les surfaces, plus chaudes et moins enfouies sont tracées par des transitions plus énergétiques, du domaine submillimétrique jusqu'au domaine UV.

La molécule H_2 présente la particularité d'être symétrique, ce qui interdit les transitions purement vibrationnelles. On l'observe donc essentiellement par ses transitions quadrupolaires ro-vibrationnelles et rotationnelles pures, dans les domaines infrarouges proche et moyen. Ces transitions impliquent des énergies importantes qui sont en général acquises par pompage UV ou par excitation collisionnelle dans un gaz relativement chaud. Ainsi, malgré sa grande abondance, H_2 n'est pas la molécule la plus adaptée pour tracer les nuages moléculaires. Ce sont la molécule CO et ses isotopologues ^{13}CO et C^{18}O qui sont le plus utilisés à cet effet.

2.2 La poussière

La poussière est observée dans toutes les phases du milieu interstellaire. Malgré sa faible abondance, la poussière joue un rôle majeur dans de nombreux aspects de l'évolution du milieu interstellaire. Elle est responsable de l'extinction et de la polarisation de la lumière des étoiles. La majeure partie de l'énergie absorbée est réémise dans les domaines IR, submillimétrique et millimétrique sous forme d'émission thermique. Par ailleurs, la poussière contribue au chauffage du gaz par effet photoélectrique. Enfin, les grains de poussière interviennent dans les processus de formation des molécules, de par l'extinction des radiations énergétiques, ainsi que par le rôle catalytique qu'ils jouent.

2.2.1 La courbe d'extinction

Historiquement, la présence de grains de poussière dans le milieu interstellaire a d'abord été remarquée par l'extinction de la lumière des étoiles en arrière plan. La courbe d'extinction (cf. Fig. 2.2) représente la quantité de lumière absorbée et diffusée en fonction de sa longueur d'onde. La connaissance de cette courbe est nécessaire pour déterminer le spectre émis par une source dont la lumière traverse une portion du MIS avant de nous parvenir. Elle représente également un outil de diagnostic intéressant pour sonder la nature des grains de poussière. Ses deux caractéristiques principales

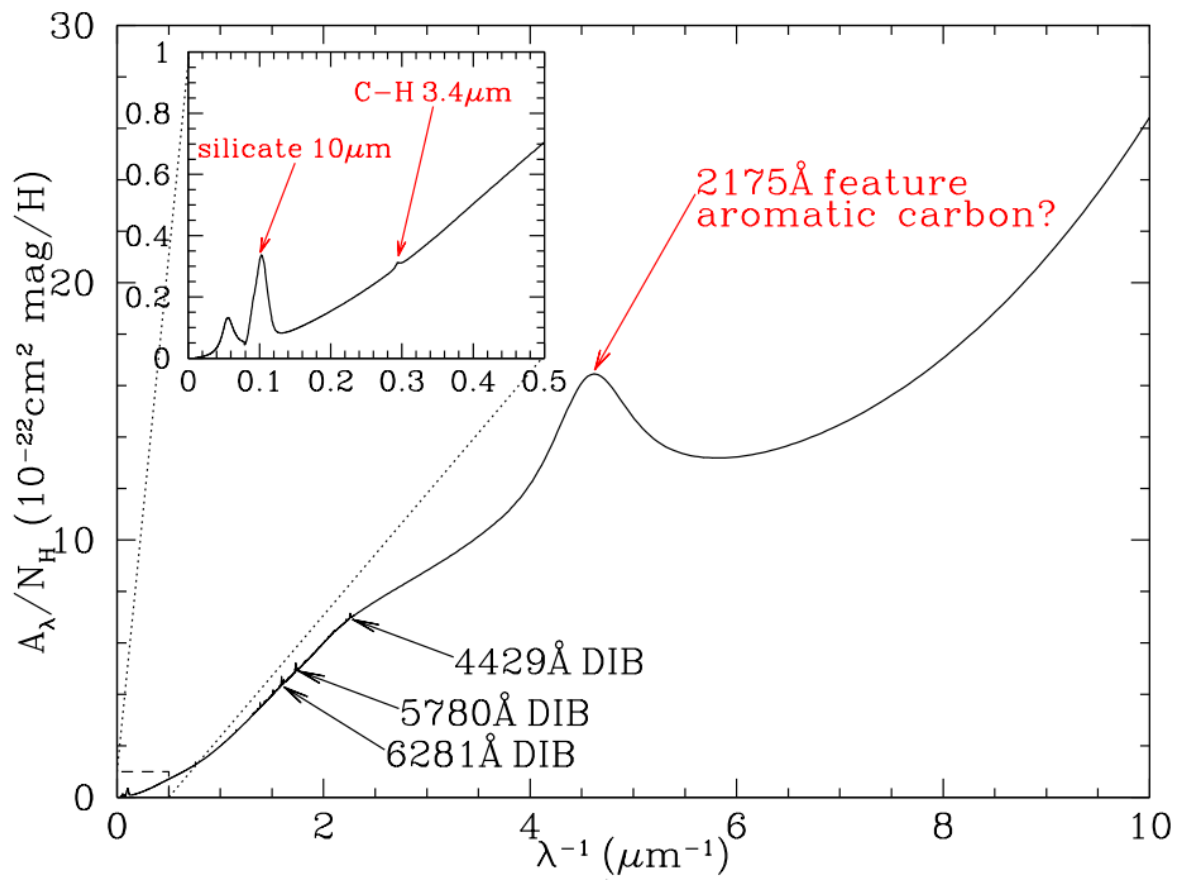


Figure 2.2: Courbe d'extinction moyenne du milieu interstellaire. Quelques bandes interstellaires diffuses (DIB) sont indiquées. Tiré de *Draine (2009)*.

sont le *bump* vers 2200Å et la montée progressive de l’extinction depuis le domaine IR jusqu’au domaine UV lointain. L’allure de la courbe évolue d’une ligne de visée à l’autre, et cette évolution peut être paramétrée par une seule grandeur, le coefficient $R_V = A_V/E(B - V)$ où A_V représente l’extinction sur la ligne de visée dans la bande visible V et $E(B - V)$ est l’excès de couleur sur la ligne de visée, c’est-à-dire la différence de magnitude entre les bandes B et V. Sa valeur moyenne est $R_V = 3.1$, mais selon l’environnement le long de la ligne de visée, les valeurs s’étalent typiquement entre 2.1 (milieu diffus) et 5.5 (milieu dense).

La majorité des auteurs s’accordent sur l’origine du *bump* à 2200Å, qui est attribué à l’excitation $\pi \rightarrow \pi^*$ d’atomes de carbone aromatiques, possiblement dans les PAH. Dans le domaine IR, des bandes d’absorption à 9.7 et 18 μm sont attribuées respectivement aux élongations et pliages de la liaison Si-O dans un matériau de silicate amorphe (Kemper *et al.*, 2005). L’attribution de la bande d’absorption à 3.4 μm , qui correspond à l’élongation de liaisons C-H dans des grains d’hydrocarbures aliphatiques, fait toujours l’objet de discussions (Pendleton et Allamandola, 2002; Dartois *et al.*, 2004). Citons également la présence de plusieurs centaines de bandes d’absorption faibles non identifiées entre 4000 et 13000 Å, appelées bandes diffuses interstellaires (*diffuse interstellar bands*, DIB; voir Herbig, 1995).

Sur le plan pratique, deux approches se côtoient pour la description de la courbe d’extinction. Des auteurs comme Fitzpatrick et Massa (Fitzpatrick et Massa, 1986, 2009) proposent une paramétrisation mathématique particulièrement souple pour reproduire les courbes d’extinction observées (cf. Sec. 3.3.2). Cette approche se révèle efficace pour calculer le transfert de rayonnement à travers un milieu contenant de la poussière (eg. Goicoechea et Le Bourlot, 2007). L’approche déductive proposée par Draine et Malhotra (1993) ainsi que Désert *et al.* (1990) consiste à calculer la courbe d’extinction à partir d’un modèle de grains de poussière. Cette approche permet de donner une consistance physique à l’approche phénoménologique de Fitzpatrick et Massa et d’apporter des contraintes sur la nature et les propriétés des grains de poussière. Le modèle DustEM (Compiègne *et al.*, 2011) suit cette logique.

2.2.2 L’émission de la poussière

L’énergie absorbée par la poussière est essentiellement réémise à plus grandes longueurs d’onde, du domaine IR au domaine millimétrique. Les caractéristiques de ces émissions dépendent de la nature et la taille des grains. Des modèles comme ceux de Draine et Li (2007) ou de Compiègne *et al.* (2011) permettent de bons ajustements des distributions spectrales d’énergie observées (cf. Fig. 2.3).

Les gros grains ont une capacité thermique élevée en raison de leur grand nombre de degrés de liberté de vibration. L’absorption d’un photon UV conduit donc à une faible élévation de la température. Ils n’ont pas le temps de refroidir entre l’absorption de deux photons, ce qui conduit à l’équilibre thermique. Ces grains émettent donc comme des corps gris dont l’émissivité dépend de la nature du grain. Étant données les températures typiques des nuages interstellaires, ces grains émettent dans les domaines infrarouge lointain, submillimétrique et millimétrique. La majorité de l’émission au-delà de 60 μm leur est attribuée.

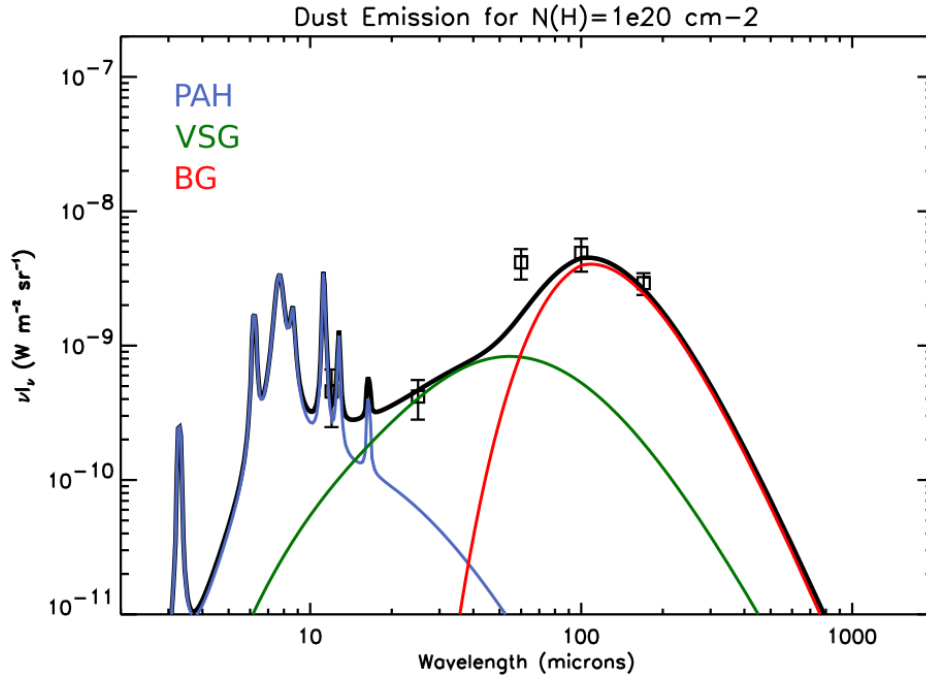


Figure 2.3: Distribution spectrale d'énergie moyenne du Petit Nuage de Magellan ajustée par le modèle de Désert *et al.* (1990). Adapté de Bot *et al.* (2004).

Les particules de plus petites tailles sont portées à de hautes températures lors de l'absorption de photon UV (~ 1000 K pour un PAH), et ont le plus souvent le temps de se refroidir avant d'absorber un nouveau photon. Pour ces espèces, la majorité de l'émission se produit dans l'IR moyen.

2.2.3 Distribution de taille des grains

L'évolution de la courbe d'extinction avec la longueur d'onde a fourni une première contrainte importante sur la distribution de taille des grains de poussière interstellaire. Le premier modèle de population de grains de poussière, proposé par Mathis *et al.* (1977), impliquait des grains sphériques de graphite et de silicates suivant une distribution $n(a) \propto a^{-3.5}$ où a désigne le rayon, considéré entre 250 et 2500Å. Draine et Lee (1984) ont étendu cette distribution de 30 à 10000Å en tenant mieux compte des propriétés optiques des grains. Ces méthodes sont peu sensibles aux plus petites tailles, et l'analyse de l'émission IR constitue une méthode complémentaire. Les PAH ont été ajoutés par Désert *et al.* (1990), qui proposent également l'existence d'une composante de très petits grains (*very small grains*, VSG) chauffés de façon stochastique pour rendre compte de l'émission entre ~ 20 et $\sim 60 \mu\text{m}$. La nature de ces grains reste incertaine, même si des composantes carbonées et de silicates ont été proposées respectivement par Désert *et al.* (1990) et Li et Draine (2001).

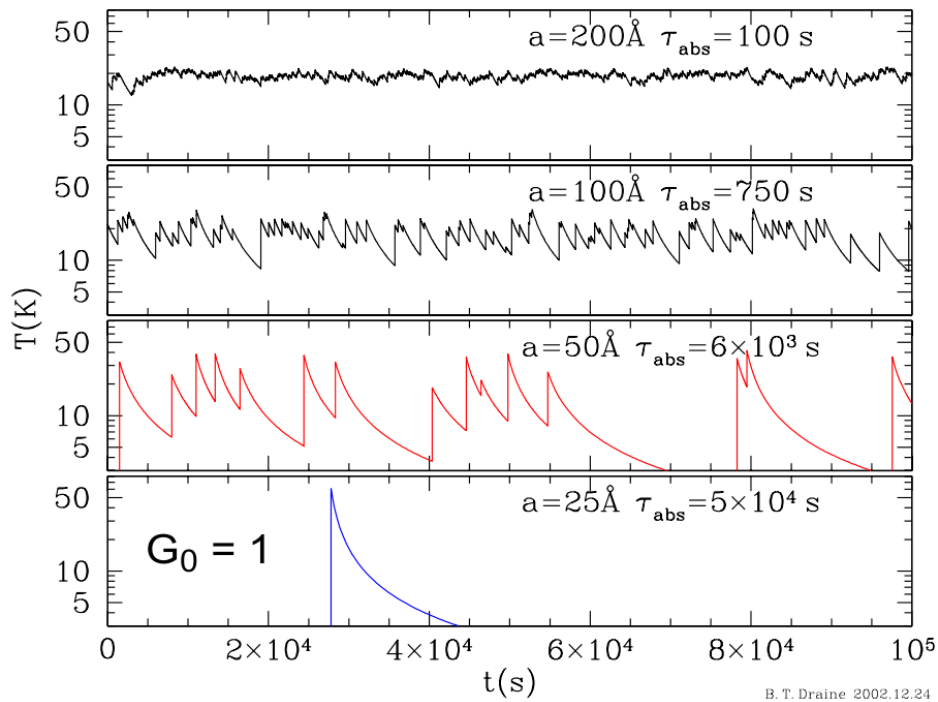


Figure 2.4: Fluctuations de la température des grains de poussière au cours du temps en fonction de leur taille, dans le champ de rayonnement interstellaire moyen. Les gros grains, grâce à leur grande capacité thermique, atteignent l'équilibre thermique et présentent de faibles variations de température. Au contraire, chaque absorption d'un photon UV fait varier significativement la température des grains de petite taille, qui refroidissent avant l'absorption d'un nouveau photon. a représente le rayon du grain, τ_{abs} est le temps caractéristique entre deux absorptions. *Tiré de Draine (2003).*

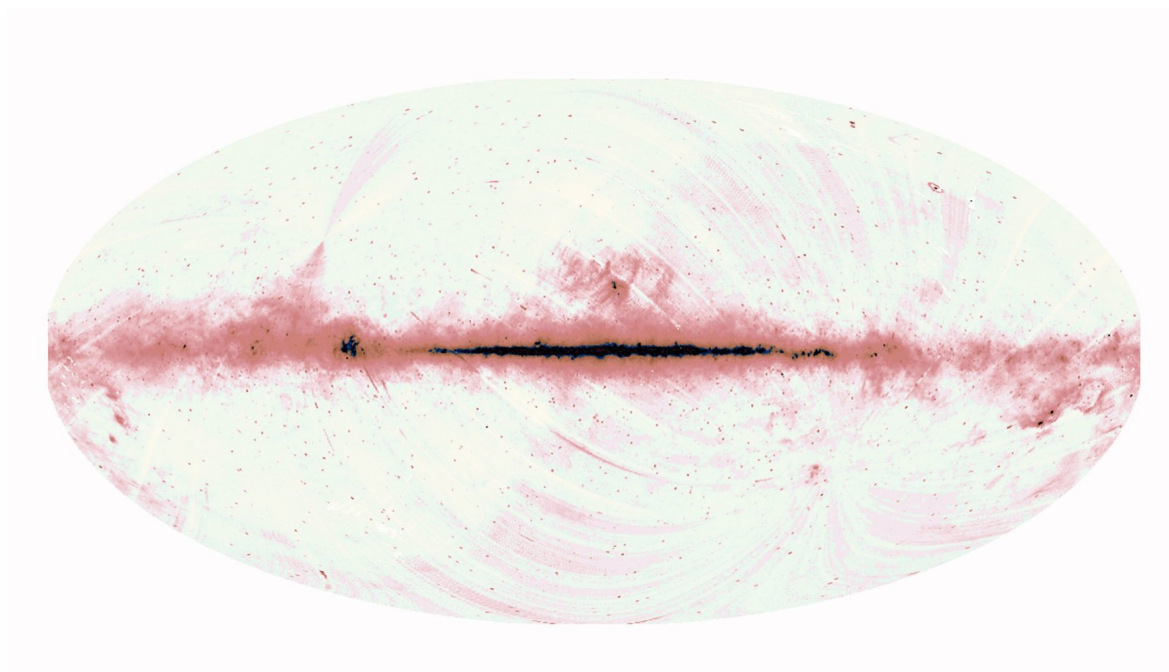


Figure 2.5: Image du ciel dans un filtre à $9 \mu\text{m}$ comprenant l'émission d'une partie des bandes aromatiques infrarouges, réalisée par l'agence spatiale japonaise à l'aide de la caméra infrarouge du satellite AKARI. Le plan galactique ressort très clairement, illustrant l'omniprésence de l'émission AIB dans la galaxie. L'échelle de luminosité va du blanc (faible intensité) au noir (forte intensité) en passant par le rouge. http://www.ir.isas.jaxa.jp/AKARI/Outreach/results/PR081119/pr081119_1_e.html

2.3 Les PAH

Les molécules polycycliques aromatiques hydrogénées (PAH) constituent une famille de molécules composées d'au moins deux cycles aromatiques auxquels sont liés des atomes d'hydrogène. L'émission des bandes aromatiques infrarouges qui leur est attribuée est visible dans toute la galaxie (cf. Fig. 2.5). En tant que famille, elles pourraient représenter la troisième espèce moléculaire la plus abondante du milieu interstellaire, après le dihydrogène H_2 et le monoxyde de carbone CO , et contenir jusqu'à 20% du carbone interstellaire. Une taille moyenne de 50-80 atomes de carbone est estimée pour les PAH interstellaires, mais leur distribution de taille reste largement inconnue. La figure 2.6 représente quelques exemples de PAH susceptibles d'exister dans le MIS.

2.3.1 L'hypothèse PAH

Étant donné qu'aucun PAH particulier n'a à ce jour été identifié dans le MIS, la présence de ces molécules dans ce milieu revêt encore le statut d'hypothèse. Elle a été émise par Léger et Puget (1984) puis par Allamandola *et al.* (1985) pour rendre compte de l'émission des bandes infrarouges non identifiées (*unidentified infrared bands*, UIB), par la suite appelées bandes infrarouges aromatiques (*aromatic infrared bands*, AIB). Leur proposition reposait (i) sur le bon accord spectroscopique entre les positions des bandes IR des PAH et celles observées dans le MIS, (ii) sur le scénario de chauffage

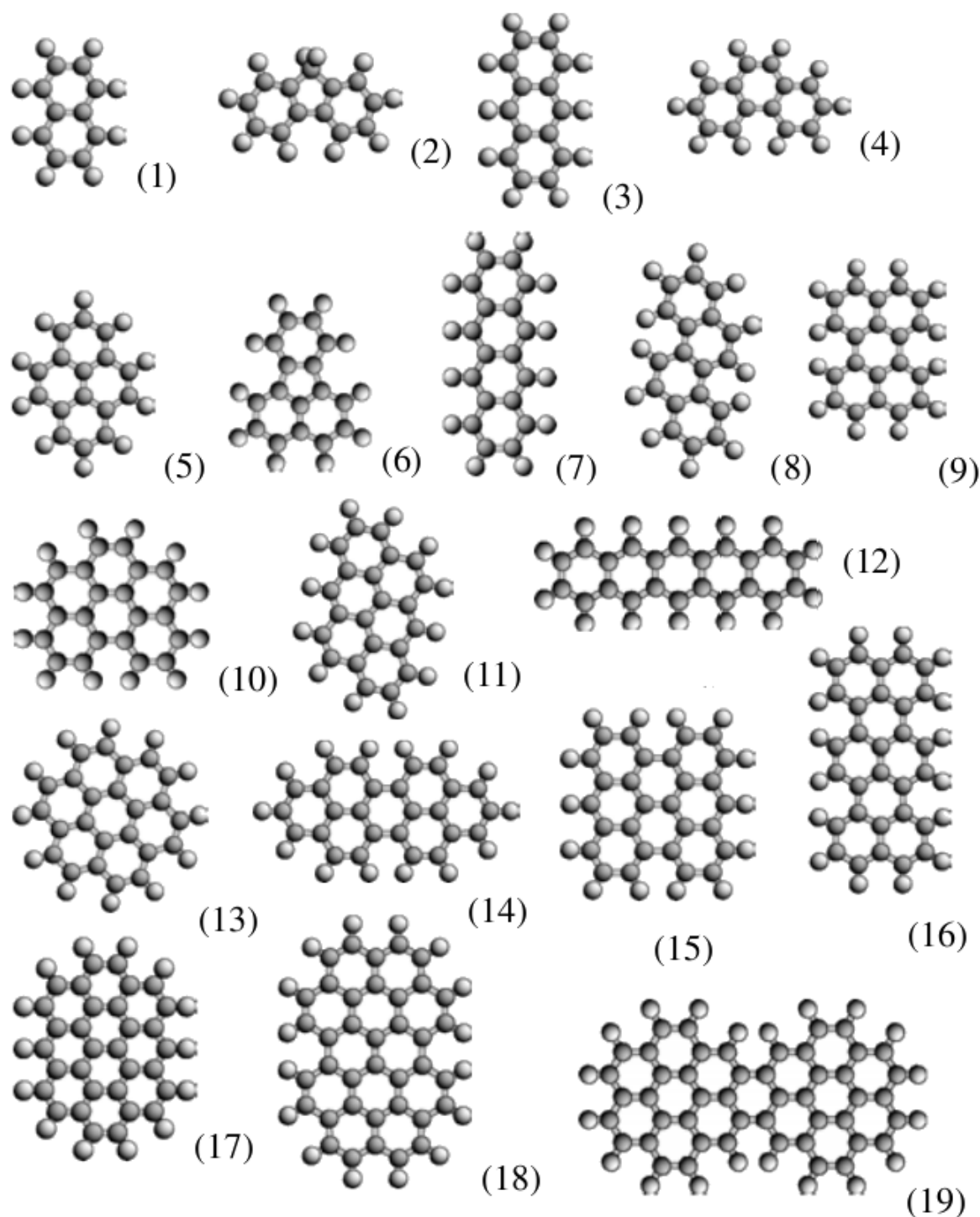


Figure 2.6: Exemples de PAH susceptibles d'exister dans le milieu interstellaire. (1) naphthalène ($C_{10}H_8$); (2) fluorène ($C_{13}H_{10}$); (3) anthracène ($C_{14}H_{10}$); (4) phénanthrène ($C_{14}H_{10}$); (5) pyrène ($C_{16}H_{10}$); (6) fluoranthène ($C_{16}H_{10}$); (7) tétracène ($C_{18}H_{12}$); (8) chrysène ($C_{18}H_{12}$); (9) pérylène ($C_{20}H_{12}$); (10) benzo[g,h,i]pérylène ($C_{22}H_{12}$); (11) anthanthrène ($C_{22}H_{12}$); (12) pentacène ($C_{22}H_{14}$); (13) coronène ($C_{24}H_{12}$); (14) dibenzo[cd,lm]pérylène ($C_{26}H_{14}$); (15) bisanthène ($C_{28}H_{14}$); (16) terrylène ($C_{30}H_{16}$); (17) ovalène ($C_{32}H_{14}$); (18) circumbiphényl ($C_{38}H_{16}$); (19) dicoronylène ($C_{48}H_{20}$). *Adapté de Mallocci et al. (2004).*

stochastique proposé peu de temps auparavant par Sellgren (1984) qui permet d'expliquer que des températures voisines de 1000 K soient atteintes par absorption d'un seul photon UV, et (iii) sur les propriétés réfractaires de ces composés.

Ainsi, dès la formulation de l'hypothèse PAH, les axes principaux de leur étude étaient clairs : une étude spectroscopique détaillée afin de tirer toute l'information potentiellement disponible dans les AIB ; une bonne compréhension de la photophysique des PAH afin de caractériser leur stabilité lorsqu'ils sont exposés à un champ de rayonnement UV intense.

2.3.2 Les bandes infrarouges aromatiques

Les bandes infrarouges aromatiques (AIB) sont observées dans le spectre infrarouge moyen de nombreux objets astrophysiques, incluant des PDR en surface de nuages moléculaires, des nébuleuses planétaires ou des disques protoplanétaires. Les bandes les plus intenses se situent à $\sim 3.3, 6.2, 7.7, 8.6, 11.3$ et $12.7 \mu\text{m}$ et sont associées aux modes de vibration d'élongation et de pliage des liaisons C-H et C-C. Elles sont émises au cours de cascades de refroidissement IR suite à l'absorption de photons UV. La figure 2.7 représente ces bandes telles qu'elles ont été observées par le spectromètre SWS du satellite infrarouge ISO dans la Barre d'Orion et la nébuleuse planétaire NCG 7027.

Des variations dans les positions, les formes et les intensités relatives de ces bandes sont observées d'un objet à l'autre et au sein d'un même objet, reflétant des différences de composition chimique et de conditions d'excitation. De nombreux auteurs ont étudié les variations de ces émissions afin de dégager des informations sur l'évolution des espèces qui en sont responsables (Hony *et al.*, 2001; Peeters *et al.*, 2002; Rapacioli *et al.*, 2005b; Berné *et al.*, 2007; Joblin *et al.*, 2008).

L'intensité totale des AIB est sensiblement proportionnelle au champ de rayonnement UV qui les excite (Boulanger *et al.*, 1998), de façon cohérente avec un schéma où toute l'énergie absorbée d'un photon UV est réémise dans le domaine infrarouge. Quant aux rapports d'intensité des bandes, ils peuvent être utilisés pour déterminer l'état des PAH. Par exemple, des calculs de chimie quantique (DeFrees *et al.*, 1993) ainsi que des mesures en laboratoire (Szczepanski et Vala, 1993) ont permis de montrer que le rapport des intensités des bandes à 7.7 et $11.3 \mu\text{m}$ est significativement plus élevé pour les PAH ionisés que pour les PAH neutres.

2.3.3 Photophysique des PAH

Dans les conditions typiques du milieu interstellaire, un PAH passe l'essentiel de son temps dans son état fondamental. Lorsqu'un photon UV est absorbé, la molécule peut perdre un électron (photoionisation), perdre un ou plusieurs atomes (photodissociation) ou simplement être portée dans un état électroniquement excité. La figure 2.8 résume les processus qui peuvent alors modifier l'état de la molécule dans le cas d'un PAH neutre.

La densité des niveaux vibrationnels croît très rapidement avec le nombre d'atomes

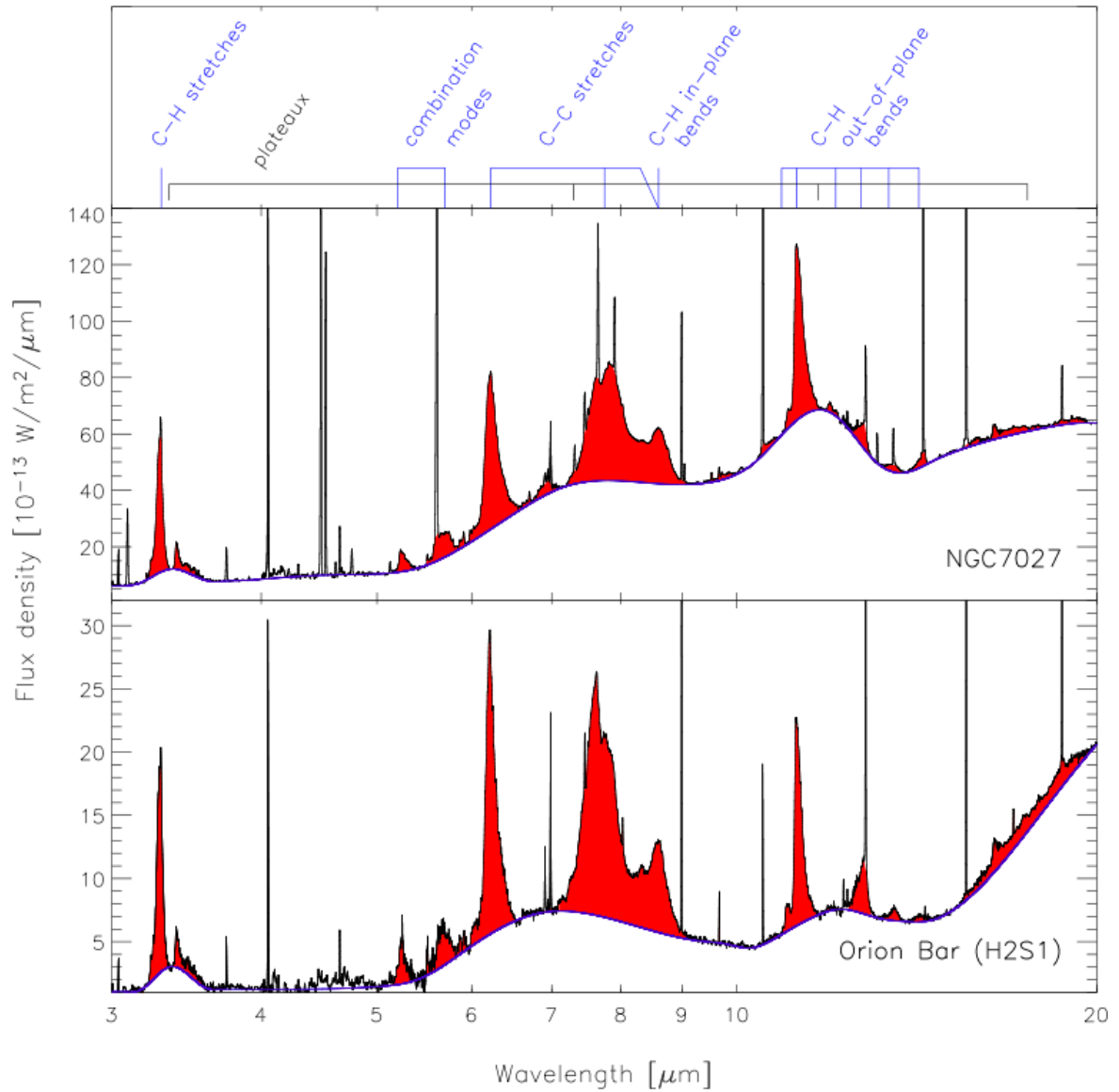


Figure 2.7: Spectre infrarouge observé dans la Barre d'Orion et dans la nébuleuse planétaire NGC 7027 à l'aide de l'instrument SWS de l'observatoire spatial ISO. Les modes de vibration à l'origine des principales bandes sont indiqués au dessus. *Tiré de Peeters et al. (2004).*

dans la molécule et avec l'énergie interne dans la molécule. Aussi, dans le cas de grandes molécules comme les PAH, les niveaux vibrationnels de deux états électroniques distincts peuvent n'être séparés que par de très faibles écarts d'énergie. Une transition iso-énergétique non radiative, appelée conversion interne (*internal conversion*, IC) est alors possible entre deux états électroniques de même multiplicité, du plus électroniquement excité vers le moins électroniquement excité. Ce dernier, étant vibrationnellement plus excité, présente une densité d'états considérablement plus élevée que le premier, et les temps caractéristiques pour ce processus peuvent être aussi brefs que 10^{-12} à 10^{-8} s.

Un processus analogue entre des états électroniques de multiplicités différentes, appelé croisement inter-système (*inter-system crossing*, ISC) est possible, sur des temps caractéristiques légèrement plus longs. À titre de comparaison, les processus de fluorescence (transition électronique radiative entre deux états électroniques de même multiplicité) et de phosphorescence (transition électronique radiative entre deux états électroniques de multiplicités différentes) sont également possibles et ont lieu sur des temps caractéristiques de 10^{-7} s.

Ainsi, après $\sim 10^{-8}$ s, le PAH se trouve le plus souvent dans un état vibrationnellement excité de l'état fondamental. Enfin, le processus de redistribution vibrationnelle interne (*internal vibrational redistribution*, IVR) redistribue l'énergie vibrationnelle sur l'ensemble des modes de vibration de la molécule. Ce n'est qu'alors que l'émission de photons IR, sur des temps typiques de l'ordre de la seconde, permet à la molécule de refroidir.

2.3.4 Formation des PAH interstellaires

Il est communément admis que les PAH sont principalement formés dans les enveloppes circumstellaires des étoiles évoluées (Cherchneff, 2011; Kwok, 2004). Cependant, le mécanisme de leur formation reste mal connu. Les études précédentes de modélisation dans les étoiles évoluées dites AGB, pour *asymptotic giant branch* se sont basées sur un réseau chimique déduit des études dédiées à la formation des PAH et des suies dans des processus de combustion (Frenklach et Feigelson, 1989; Cherchneff *et al.*, 1992). Dans ce scénario, le principal précurseur est l'acétylène C_2H_2 . Le processus de formation comprend deux étapes avec d'une part, la formation de noyaux benzéniques et d'autre part la croissance de molécules aromatiques. Cependant aucune des deux étapes n'est clairement décrite à ce jour. Une voie de formation du premier cycle a été mise en évidence par Cernicharo *et al.* (2001) qui ont détecté l'émission de C_4H_2 , C_6H_2 et du benzène C_6H_6 , dans l'enveloppe circumstellaire de la nébuleuse protoplanétaire (PPN) CRL 618. Cependant ces espèces ne sont pas détectées dans IRC 10216, prototype d'AGB. Cernicharo (2004) a montré que la formation de ces espèces est liée à la présence de photons UV lorsque l'étoile centrale évolue de la phase AGB à la phase PPN. Dans la phase PPN, il semble que la poussière soit composée d'un mélange de liaisons aliphatiques et aromatiques avec une aromatisation qui croît avec le degré d'évolution de l'objet. Dans l'étape suivante de nébuleuse planétaire (PN) les bandes aromatiques des PAH sont clairement observées et présentent des similarités fortes avec celles du milieu interstellaire (Joblin *et al.*, 2008). L'évolution chimique de la poussière dans ces environnements a été évoquée par plusieurs auteurs (cf. par exemple Goto *et al.*,

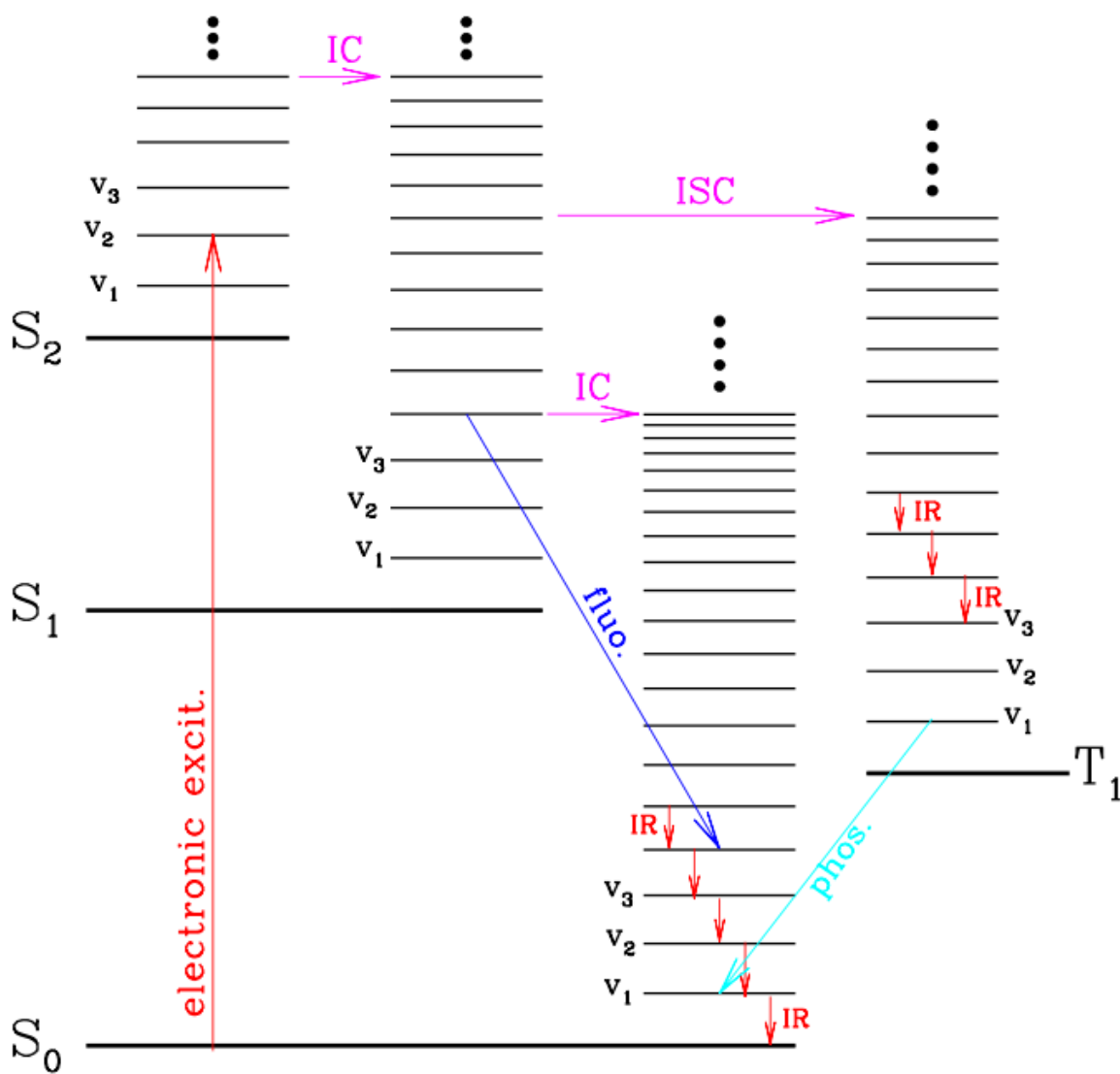


Figure 2.8: Schéma des transformations de l'énergie interne d'un PAH neutre isolé ayant absorbé un photon UV. IC : conversion interne ; ISC : croisement inter-système. *Tiré de Li (2004).*

2003; Sloan *et al.*, 2007; Smolders *et al.*, 2010; Kwok et Zhang, 2011) mais reste une question ouverte. Une des difficultés de ces études d'un point de vue observationnel est de pouvoir décrire cette évolution chimique indépendamment des conditions d'excitation de l'émission IR qui dépendent du champ de rayonnement local.

Les PAH pourraient également être formés lors de la photodestruction de très petits grains carbonés. Ce processus est cependant mal documenté. Si certains résultats observationnels vont dans ce sens (Cesarsky *et al.*, 2000; Rapacioli *et al.*, 2005b; Berné *et al.*, 2007), la nature des très petits grains carbonés reste pour le moment incertaine. Ces derniers auteurs proposent d'ailleurs les agrégats de PAH comme modèles de ces très petits grains, auquel cas leur évaporation relève moins de la formation des PAH que de l'évolution de la matière carbonée aromatique. Nous discutons plus en détail de ces aspects dans le chapitre 4 et dans la partie IV de cette thèse.

2.4 Évolution chimique

2.4.1 Généralités

Tout comme les PAH, les autres espèces du milieu interstellaire sont sujettes à l'absorption de photons UV et à la réactivité vis-à-vis d'autres espèces. À partir du relativement faible nombre d'éléments chimiques abondants dans le milieu interstellaire (essentiellement H, C, N et O), de nombreuses molécules sont formées suivant des réseaux chimiques qui peuvent varier considérablement en fonction de l'environnement. La figure 2.9 présente les réseaux simplifiés pour les espèces contenant de l'oxygène et du carbone dans une région de photodissociation. Notons l'omniprésence de la molécule H_2 dans les deux réseaux de réactions.

Parmi les réactions les plus importantes, certaines ont lieu en phase gazeuse, comme la réaction $O_2 + C^+ \rightarrow CO$. D'autres ne sont possibles qu'en présence d'un troisième corps, situation extrêmement rare en phase gazeuse, aux densités du milieu interstellaire. C'est le cas de la réaction $H + H$, qui ne forme pas la molécule H_2 en phase gazeuse, la molécule excitée H_2^* étant incapable d'évacuer sous forme radiative son excédant d'énergie avant de redissocier, en raison de l'absence de moment dipolaire.

2.4.2 La formation de H_2

Dans le milieu interstellaire, la molécule H_2 se forme sur les grains de poussière. Plusieurs mécanismes ont été proposés.

Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood permet la formation de H_2 sur des grains relativement froids ($\lesssim 15$ K, Cazaux *et al.*, 2011). Dans ce mécanisme, deux atomes physisorbés à la surface d'un même grain ont la possibilité de migrer à sa surface. Au cours de leur parcours, ils sont susceptibles de s'évaporer ou de continuer leur migration jusqu'à se rencontrer. Dans ce cas, l'énergie libérée par la formation de la molécule H_2 permet sa désorption et se répartit, de façon encore mal connue, entre l'énergie interne du grain, la vibration de la molécule H_2 et son énergie cinétique de translation et de rotation. L'efficacité de ce mécanisme dépend fortement de la température. À trop

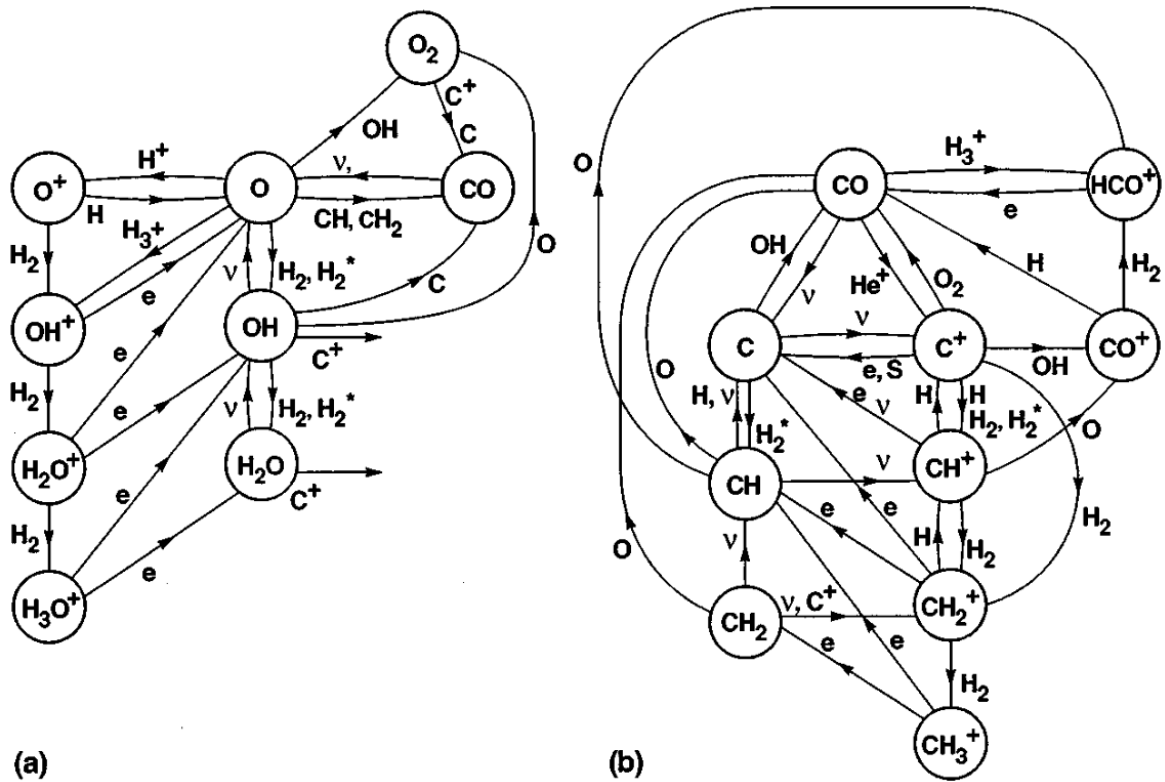


Figure 2.9: Principales réactions chimiques impliquées dans la chimie des régions de photodissociation des espèces portant un atome d'oxygène ou un atome de carbone. *Tiré de Hollenbach et Tielens (1999).*

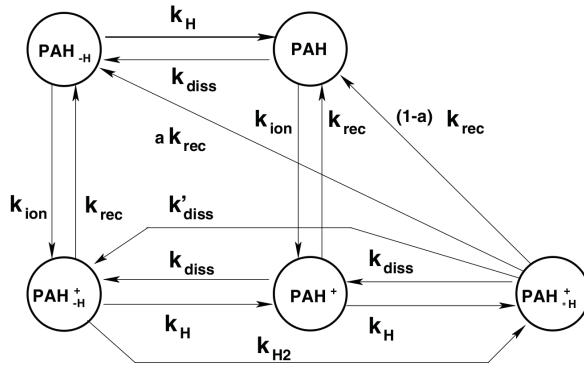


Figure 2.10: Mécanisme de formation basé sur la recombinaison électronique dissociative d'un PAH cation surhydrogéné. PAH représente un PAH normalement hydrogéné. PAH_{±H} représente un PAH auquel un atome d'hydrogène manque ou est en excès. Quatre mécanismes principaux sont considérés : (1) l'ionisation suivant le taux k_{ion} ; (2) la recombinaison électronique dissociative des cations PAH_{+H}⁺ conduisant soit à la formation de H₂ (rapport de branchement a), soit à celle de H (rapport de branchement $1 - a$); (3) photodissociation avec éjection de H (taux k_{diss}) ou de H₂ (taux k'_{diss}); (4) réactivité avec H et H₂ par association radiative (k_{H} et k_{H_2}). Tiré de *Le Page et al. (2009)*.

basse température, les molécules formées ne parviennent pas s'évaporer. À trop haute température, les atomes d'hydrogène physisorbés s'évaporent trop rapidement pour rencontrer un autre atome. Cette limitation a été invoquée pour expliquer les difficultés à prédire les observations de l'émission ro-vibrationnelle de H₂ dans certaines régions chaudes (cf. Sec. 5.5).

Le mécanisme d'Eley-Rideal permet la formation de la molécule H₂ sur des grains plus chauds. Il repose sur la présence d'atomes chimisorbés, qui peuvent rester collés à la surface du grain jusqu'à des températures du grain de l'ordre de quelques centaines de K. L'absence de mobilité d'un tel atome est compensée en considérant que la collision d'un atome de la phase gazeuse avec l'atome chimisorbé peut conduire à la formation de la molécule H₂. Ce mécanisme n'est habituellement pas pris en compte dans les modèles de nuages interstellaires (cf. Sec. 5.5).

D'autres mécanismes ont été proposés, par exemple par *Bauschlicher (1998)*, *Pauzat et Ellinger (2001)* ou *Le Page et al. (2009)*, qui font intervenir explicitement les PAH et l'évolution de leur état de charge et d'hydrogénation. La figure 2.10 illustre le réseau proposé par *Le Page et al. (2009)*, basé sur la recombinaison électronique dissociative d'un PAH cation surhydrogéné. Cependant ces mécanismes restent incertains dans la mesure où la description de l'état de charge et d'hydrogénation des PAH n'est pas encore maîtrisée (cf. Partie III).

2.5 Les photons

Le milieu interstellaire est irradié par le champ interstellaire moyen (*interstellar radiation field*, ISRF) produit par l'ensemble des étoiles et des nuages moléculaires de la galaxie. La figure 2.11 représente ce champ de rayonnement tel qu'il est modélisé dans le code PDR de Meudon (cf. Chp. 5), pour être représentatif du champ qui règne dans le milieu diffus, au voisinage du Soleil. Quelques structures ressortent du spectre :

1. l'émission thermique à $\lambda \sim 10^3 \mu\text{m}$ qui correspond aux photons du fond diffus cosmologique à 3 K,

2. les bandes aromatiques entre 5 et 20 μm attribuées aux PAH,
3. l'émission au voisinage des longueurs d'onde visibles due à l'émission des étoiles de faible masse et de masse intermédiaire,
4. l'émission ultraviolette due aux étoiles massives chaudes.

Cette dernière population de photons joue un rôle majeur dans la physique et la chimie des régions irradiées, comme nous le verrons dans le prochain chapitre. Il a été proposé de quantifier le flux de photons UV par un paramètre unique, que nous noterons G_0 dans ce travail, afin de faciliter l'étude et la comparaison des régions irradiées. La définition de l'unité dite de Habing ([Habing, 1968](#)) peut être définie ainsi :

$$G_0 = \frac{1}{1.6 \times 10^{-3}} \int_{912}^{2400} J(\lambda) d\lambda = \frac{1}{5.6 \times 10^{-14}} \int_{912}^{2400} U(\lambda) d\lambda \quad (2.1)$$

où l'intensité moyenne $J(\lambda)$ est exprimée en $\text{erg s}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{\AA}^{-1}$, où la densité d'énergie $U(\lambda)$ en $\text{erg cm}^{-3} \text{\AA}^{-1}$, et la longueur d'onde λ en \AA .

La figure 2.11 représente également le champ de rayonnement à la surface d'un nuage moléculaire opaque. L'intensité du champ de rayonnement dans les domaines UV, visible et IR y est typiquement deux fois plus faible que dans le milieu diffus en raison de l'écrantage de la moitié de l'espace lié à la présence du nuage opaque. En revanche, l'énergie absorbée par la poussière du nuage lui permet de rayonner dans les domaines de l'IR lointain, du submillimétrique et du millimétrique, produisant la structure au voisinage de 300 μm .

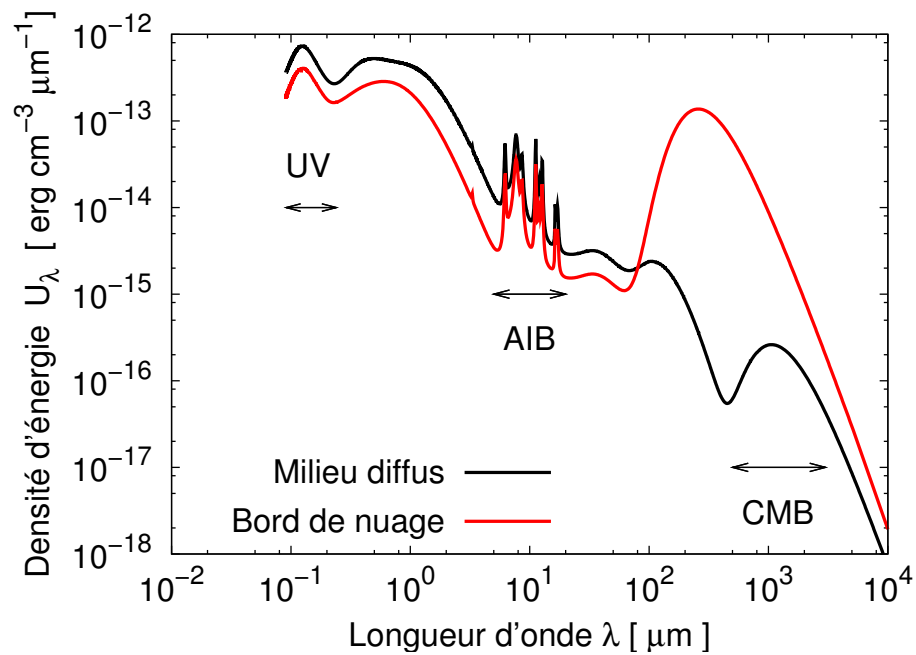


Figure 2.11: Spectre du champ de rayonnement interstellaire moyen dans le milieu diffus (noir) et à la surface d'un nuage moléculaire (rouge), tels qu'ils sont modélisés dans le code PDR de Meudon (cf. Chp. 5). Quelques structures dominent le spectre, parmi lesquelles l'émission UV due aux étoiles massives de la galaxie (UV), les bandes aromatiques infrarouges (AIB), ou le fond diffus cosmologique (CMB). Dans le cas de la surface du nuage, l'énergie absorbée par la poussière dans les domaines UV et visible est restituée à plus grandes longueurs d'onde par l'émission thermique des grains de poussière, visible ici au voisinage de $300 \mu\text{m}$.

Les régions de photodissociation



3.1	Généralités	28
3.1.1	Lieu privilégié de l'étude du MIS?	28
3.1.2	Stratification des PDR	28
3.1.3	Bilan thermique des PDR	29
3.1.4	Transport dans les PDR	31
3.2	Les diagnostics observationnels des bords chauds de PDR	31
3.2.1	À partir des raies de [CII] et [OI]	31
3.2.2	À partir des AIB	32
3.2.3	À partir des transition rotationnelles de H ₂	32
3.2.4	Considérations sur le bilan thermique	33
3.3	La nébuleuse par réflexion NGC 7023	33
3.3.1	Structures	33
3.3.2	L'étoile HD 200775	36

Les régions neutres du milieu interstellaire dans lesquelles le chauffage et la chimie sont déterminés par les photons UV sont appelées régions de photodissociation (*photodissociation regions*, PDR). Ces régions sont à l'origine de la majeure partie des émissions non stellaires infrarouges, submillimétriques et millimétriques en provenance des galaxies. Cette notion recouvre des environnements aussi variés que le milieu diffus, les nuages translucides (*translucent clouds*) et la surface des nuages moléculaires.

Dans ce chapitre, nous décrivons les caractéristiques des PDR et quelques-uns des processus qui gouvernent leur évolution. Nous proposons ensuite une rapide revue des diagnostics observationnels des bords chauds de PDR, avant d'introduire une région de photodissociation que nous étudierons en détail dans cette thèse : la nébuleuse par réflexion NGC 7023.

3.1 Généralités

3.1.1 Lieu privilégié de l'étude du MIS ?

Du fait de son excitation par les photons UV, la matière interstellaire des PDR rayonne abondamment et sur une vaste gamme de longueurs d'onde, depuis le domaine IR jusqu'au domaine radio (cf. Fig. 3.1(*Droite*)), couvrant un large éventail de processus incluant les transitions rotationnelles et vibrationnelles de molécules et les émissions thermiques et stochastiques des grains de poussière. Ces émissions représentent autant d'outils disponibles pour sonder la nature de la matière interstellaire et caractériser les processus qui déterminent son évolution.

Le cas des PDR en surface de nuages moléculaires denses éclairés par une ou plusieurs étoiles chaudes présente de plus l'avantage de rassembler sur de faibles échelles spatiales le panel des conditions physiques faisant la transition entre le milieu moléculaire dense à l'intérieur du nuage et le milieu atomique diffus au voisinage de l'étoile. De telles conditions sont favorables aux observations et à leur analyse grâce à la modélisation (cf. Chp. 6).

En contrepartie de cette richesse, ce type de PDR constitue un système complexe où l'évolution de la matière est déterminée par le couplage de processus divers. La dynamique turbulente du gaz induit des géométries complexes qui rendent l'interprétation des observations et leur comparaison aux modèles difficiles.

3.1.2 Stratification des PDR

Nous décrivons dans cette section la structure typique d'une PDR en surface d'un nuage moléculaire, comme elle est représentée sur la figure 3.1(*Gauche*). Elle est déterminée par la pénétration du champ UV au sein de la matière, qui relève des propriétés d'extinction de la poussière, ainsi que de l'épaisseur optique des raies de H_2 .

Le gaz est atomique (H) dans les couches les plus superficielles ($A_V \lesssim 1 - 2$, où A_V représente l'extinction du champ de rayonnement dans la bande photométrique V). Le champ de rayonnement y est suffisamment intense pour que la photodissociation de la molécule H_2 soit plus efficace que sa formation. Au-delà de $A_V \sim 1-2$, l'extinction atténuée

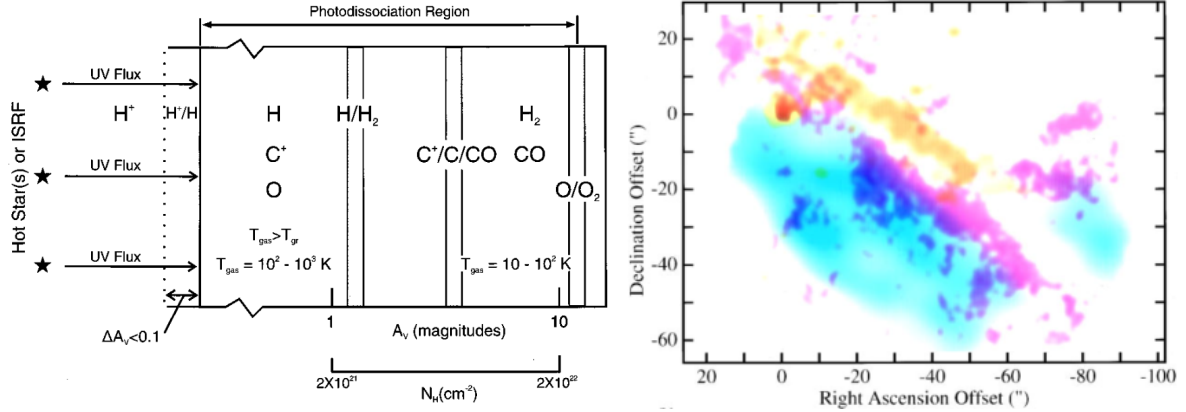


Figure 3.1: *Gauche* Schéma d'une région de photodissociation typique. La PDR est illuminée par la gauche et s'étend de la surface où la matière atomique domine jusqu'à la position où la photodissociation de O₂ devient négligeable ($A_V \sim 10$). *Droite* Carte de la Barre d'Orion tracée par la transition rotationnelle de CO $J = 1 - 0$ (cyan), la transition ro-vibrationnelle de H₂ 1-0 S(1) (magenta) et par la bande aromatique à 3.3 μm (jaune). La position (0;0) correspond à la position de l'étoile θ^2 A Ori, tandis que l'étoile source, θ^1 C Ori et le gaz ionisé sont situés au nord-ouest de la PDR (coin supérieur droit). *Figures tirées de Hollenbach et Tielens (1999).*

suffisamment le champ de rayonnement pour rendre la formation de H₂ prédominante, et le gaz devient moléculaire. L'émission rotationnelle et ro-vibrationnelle de H₂ dans le domaine IR proche et moyen permise par le pompage UV est largement dominée par les premières couches moléculaires qui présentent les conditions optimales en termes de nombres de molécules présentes et de flux de photons UV.

Le potentiel d'ionisation de l'atome de carbone (IP = 11.3 eV) est inférieur à celui de l'atome d'hydrogène (13.6 eV). Il est donc intuitif de trouver le carbone sous la forme de l'ion C⁺ dans les premières strates de la PDR. Il représente la principale source d'électrons libres dans ces régions. Le carbone devient neutre aux alentours de $A_V \sim 2-4$. Selon les conditions, le carbone atomique neutre peut dominer sur une mince couche à ces profondeurs. Dans tous les cas, la molécule CO devient rapidement largement prédominante aux plus grandes profondeurs ($A_V \gtrsim 4-5$). Il apparaît clairement que la raie de structure fine de C⁺ à 158 μm trace les couches les plus superficielles, tandis que les transitions rotationnelles à bas J de CO tracent les profondeurs de la PDR et/ou du nuage.

De la même manière l'oxygène présente une stratification, l'oxygène atomique neutre (transitions à 63 et 146 μm) traçant les couches telles que $A_V \lesssim 5-10$, alors que la molécule O₂ est attendue dans les régions plus protégées.

3.1.3 Bilan thermique des PDR

La température des PDR est déterminée par la compétition entre les processus de chauffage et de refroidissement.

Chauffage

Les photons incidents et les rayons cosmiques injectent de l'énergie dans le système par l'intermédiaire de nombreux processus. L'effet photoélectrique domine largement dans les couches superficielles ($A_V \lesssim 4$). Cet effet consiste en l'éjection d'un électron (photo-électron) suite à l'absorption d'un photon UV par un grain de poussière ou un PAH. L'énergie absorbée est répartie entre l'énergie d'ionisation, l'énergie interne du grain, et l'énergie cinétique de l'électron éjecté, qui chauffe le gaz par collision. Du fait de la courte longueur d'échappement du photo-électron (distance typique sur laquelle l'électron perd son énergie par collision avec les atomes du grain dont il provient, $\sim 10 \text{ \AA}$, [Bakes et Tielens, 1994](#)), ce sont les petits grains et les PAH qui contribuent majoritairement au chauffage du gaz. De plus, la charge des grains joue un rôle significatif via la valeur du potentiel d'ionisation pour les neutres et les cations, ou de l'affinité électronique pour les anions ([Bakes et Tielens, 1994](#)).

Dans les mêmes régions, la molécule H_2 peut contribuer au chauffage du gaz à hauteur de ~ 10 à 30% dans les conditions d'une PDR dense ($n_{\text{H}} \gtrsim 10^4 \text{ cm}^{-3}$) malgré le fait que l'hydrogène est très majoritairement sous forme atomique dans ces régions. En effet, suite à l'absorption d'un photon UV, la molécule retourne par fluorescence dans son état fondamental vibrationnellement excité. Dans seulement $10 - 15\%$ des cas elle atteint le continuum vibrationnel et dissocie. Dans les autres cas, si la densité est plus faible que la densité critique ($n_{\text{Hcr}} \sim 10^{4-5} \text{ cm}^{-3}$), la désexcitation par émission de photons infrarouges domine. Sinon, la molécule se désexcite collisionnellement, transmettant son énergie interne au gaz. Le bilan net des excitations (refroidissement du gaz) et désexcitations (chauffage du gaz) collisionnelles représente un terme de chauffage lorsque la molécule présente une inversion de population.

Il est également remarquable que les mécanismes de formation et de destruction de la molécule H_2 contribuent tous les deux au chauffage du gaz. Lors de la formation de H_2 , une partie de l'énergie de liaison ($\sim 4.5 \text{ eV}$) est emportée par la molécule sous forme cinétique. De même, lors de la photodissociation de la molécule, une partie de l'énergie du photon UV absorbée est convertie en énergie cinétique des atomes d'hydrogène. Ces processus contribuent plutôt dans les PDR à faible densité ($n_{\text{H}} \lesssim 10^4 \text{ cm}^{-3}$).

Le chauffage par les réactions chimiques exothermiques peut contribuer au chauffage à hauteur de $2-10\%$ au voisinage de $A_V \sim 2$, dans les premières couches de gaz moléculaire.

Les autres mécanismes, comme le chauffage par les rayons cosmiques, nous intéresseront moins car ils deviennent importants plus en profondeur dans le nuage où le champ de rayonnement incident est très éteint.

Refroidissement

Les raies d'émission de quelques espèces du gaz dominent le refroidissement. En bordure des PDR ($A_V \lesssim 1 - 2$) modérément excitées ($n_{\text{H}} \lesssim 10^5 \text{ cm}^{-3}$ et $G_0 \lesssim 10^5 \text{ Habing}$), le refroidissement est dominé par l'émission de structure fine de C^+ ($158 \mu\text{m}$) si le champ de rayonnement est inférieur à $\sim 10^3 \text{ Habing}$, et par les raies de structure fine de O (63 et $146 \mu\text{m}$) si le champ est plus élevé.

L'émission de CO domine le refroidissement plus en profondeur dans le nuage.

Le bilan des collisions de H_2 devient un terme de refroidissement comparable à C^+ dans les premières couches moléculaires ($A_V \sim 1 - 2$) où H_2 est modérément excité.

3.1.4 Transport dans les PDR

Nous avons vu (Sec. 1.2.1) que la matière interstellaire est transportée à différentes échelles, incluant l'échelle des PDR.

Les mouvements turbulents qui animent le gaz et la poussière affectent essentiellement le transfert de rayonnement via l'élargissement des raies d'émission par effet Doppler, et la chimie par au moins deux aspects. Le premier aspect est lié au mélange turbulent, généralement décrit comme un phénomène de diffusion dont l'efficacité dépend de la vitesse des mouvements turbulents. Il a pour effet de lisser les variations abruptes au sein de la PDR, et éventuellement de mélanger des espèces qui seraient restées séparées en l'absence de mouvement turbulent. Le second aspect est l'activation d'une chimie limitée par des barrières que l'énergie véhiculée par le mouvement turbulent permet de franchir.

Les processus de photoionisation et de photodissociation peuvent être assez loin de l'équilibre avec la reformation des atomes ou des molécules dissociées. Dans ce cas, la PDR consiste en un front d'ionisation ou de dissociation qui progresse vers l'intérieur du nuage (cf. Sec. 5.5.2). La matière dissociée peut être animée d'un mouvement d'expansion et induire en réaction un mouvement de « fuite » du nuage dans la direction opposée à la source lumineuse (*rocketing effect*).

3.2 Les diagnostics observationnels des bords chauds de PDR

Les conditions physiques des couches externes et chaudes des bords de PDR ($A_V \lesssim 1 - 2$) peuvent être déterminées par l'observation de divers traceurs. Nous détaillons ici l'information portée par l'émission ro-vibrationnelle de H_2 , par les AIB, et par les raies de structures fines du carbone atomique ([CII], $158 \mu\text{m}$) et de l'oxygène atomique ([OI], 63 et $146 \mu\text{m}$).

3.2.1 À partir des raies de [CII] et [OI]

Les densités critiques et les températures d'excitation des raies [CII] et [OI] s'étalent respectivement entre $\sim 3 \times 10^3$ et $\sim 3 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$, et entre ~ 100 et $\sim 300 \text{ K}$. Ces valeurs couvrent les valeurs typiques de la densité et de la température dans les bords chauds de PDR, faisant de ces observables des sondes efficaces des conditions physiques. De plus, l'épaisseur optique de l'émission de C^+ à $158 \mu\text{m}$ est en général faible à modérée ($\tau \lesssim 1$), ce qui permet d'estimer la quantité de matière le long de la ligne de visée. Les valeurs des abondances en phase gazeuse des éléments carbone et oxygène sont nécessaires à cette analyse, qui hérite des incertitudes les concernant.

La photoionisation de l'atome de carbone est la source principale d'électrons libres. La mesure de la densité de colonne¹ de l'ion C⁺ fournit donc une bonne approximation de la densité de colonne des électrons libres.

3.2.2 À partir des AIB

Nous avons vu en Sec. 2.3.2 que les variations des AIB traduisent les variations des propriétés des populations qui les émettent et des conditions physiques dans lesquelles elles baignent. En vertu des processus photophysiques présentés en Sec. 2.3.3, l'intensité locale spectralement intégrée des AIB est proportionnelle au champ de rayonnement UV qui excite les PAH. L'intégration des AIB observées fournit des valeurs relatives du champ de rayonnement UV, moyennées sur la ligne de visée. Afin d'obtenir des valeurs absolues, il est nécessaire d'estimer l'abondance des atomes de carbone inclus dans les PAH, ainsi que leur émissivité moyenne. Des hypothèses concernant la géométrie de la PDR observée sont nécessaires pour remonter aux valeurs locales, et constituent une autre source d'incertitude (cf. Sec. 6.2, 10.2.1).

Si le champ de rayonnement UV est connu, l'émission AIB intégrée permet de remonter à la densité de colonne sur la ligne de visée (cf. Sec. 6.1.2).

Une approche plus fine consiste à analyser les variations de l'allure du spectre AIB. Le rapport des intensités des bandes à 7.7 et 11.3 μm fournit une estimation qualitative du rapport entre PAH neutres et PAH ionisés. La technique développée par [Rapacioli et al. \(2005b\)](#) puis par [Berné et al. \(2007\)](#) permet de quantifier l'intensité des émissions attribuées en moyenne aux différentes populations, PAH⁺, PAH⁰ (neutres), et très petits grains (cf. Sec. 4.1). Cette analyse permet d'étudier la population des PAH elle-même, et peut également être mise en perspective avec les conditions du milieu. [Bakes et Tielens \(1994\)](#) ont montré que le rapport des populations PAH⁺ / PAH⁰ est proportionnel à la quantité $G_0\sqrt{T}/n_e$, où G_0 désigne l'intensité du champ de rayonnement UV entre 912 et 2400Å, T est la température cinétique du gaz, et n_e est la densité des électrons libres. Cette relation entre trois grandeurs caractéristiques de la PDR permet d'assurer un contrôle de la cohérence des estimations issues de différentes méthodes.

3.2.3 À partir des transition rotationnelles de H₂

Les densités de colonne des molécules H₂ rotationnellement excitées peuvent être déterminées à partir des raies rotationnelles observées dans le domaine IR moyen. Les températures d'excitation se déduisent des rapports d'intensité des mêmes raies, fournissant une première estimation de la température du gaz. Cependant, les températures d'excitation peuvent être différentes de la température cinétique du gaz. Il faut tenir compte de nombreux processus pour décrire l'excitation de H₂, ce qui rend une modélisation du nuage indispensable. Or, [Habart et al. \(2011\)](#) ont montré que les modèles actuels ne permettent pas de rendre compte des intensités observées pour les

1. La densité de colonne représente la densité volumique intégrée sur la ligne de visée, et est donc homogène à un nombre de particules par unité de surface.

raies de rotation $J \gtrsim 3$, spécialement dans les PDR modérément excitées ($G_0 \lesssim 10^3$, cf. Sec. 5.5.1).

3.2.4 Considérations sur le bilan thermique

Le bilan thermique des bords chauds de PDR se résume en bonne approximation à l'équilibre entre le chauffage par effet photoélectrique et le refroidissement par les raies de [CII] et [OI]. Par ailleurs, si on fait abstraction des processus de photodissociation, l'énergie du champ de rayonnement UV absorbée par les PAH et les très petits grains est soit réémise dans le domaine IR moyen sous forme de bandes aromatiques, soit utilisée pour l'effet photoélectrique. La première contribution peut être évaluée par l'observation des AIB tandis que la seconde se déduit de la somme des intensités des raies de structure fine du carbone et de l'oxygène atomiques.

Ces relations ont été utilisées pour déterminer l'efficacité photoélectrique, c'est-à-dire la fraction de l'énergie absorbée qui est utilisée pour l'effet photoélectrique. Une valeur typique de 0.1 - 3% est rapportée par [Hollenbach et Tielens \(1999\)](#) d'après les mesures sur plusieurs objets. [Habart et al. \(2001\)](#) et [Habart et al. \(2003a\)](#) présentent des valeurs autour de 3% pour plusieurs objets.

En se donnant une valeur de l'efficacité photoélectrique, cette relation peut être inversée pour déterminer par exemple le champ de rayonnement, la densité ou la fraction d'atomes de carbone inclus dans les grains de poussière en fonction des contraintes dont on dispose au préalable. Une bonne compréhension de l'effet photoélectrique est indispensable pour limiter l'incertitude issue de ce type de méthodes (cf. Sec. 6.3).

3.3 La nébuleuse par réflexion NGC 7023

Dans cette section, nous présentons la nébuleuse par réflexion NGC 7023, et l'état des connaissances sur sa structure. Le spectre et l'intensité du champ de rayonnement qui l'irradie est ensuite discuté en détail.

NGC 7023, ou nébuleuse de l'Iris, est une nébuleuse par réflexion au sein d'un complexe moléculaire relativement proche (~ 430 pc) situé à l'ouest de la constellation de Céphée (cf. Fig. 3.2). L'étoile double HD 200775, de type spectral B2-5Ve, s'y serait formée il y a moins d'un million d'années ([Alecian et al., 2008](#)), creusant une cavité évoquant la forme d'un papillon. La lumière riche en UV des deux composantes de l'étoile est diffusée, absorbée et réémise par le gaz environnant, ce qui a valu à la région d'être abondamment observée dans toutes les gammes spectrales.

3.3.1 Structures

De nombreuses observations de raies du gaz (CO, C⁺, C, HCO⁺, H, [Gerin et al., 1998](#); [Fuente et al., 1996](#), ainsi que les références incluses) ont permis d'identifier diverses structures au sein de la nébuleuse NGC 7023 (cf. Fig. 3.4). Une cavité de faible densité ($n_{\text{H}} \sim 100 \text{ cm}^{-3}$) et emplie de gaz atomique sépare l'étoile HD 200775 du nuage moléculaire alentour dont la densité moyenne avoisine $n_{\text{H}} \sim 10^4 \text{ cm}^{-3}$, et notamment à

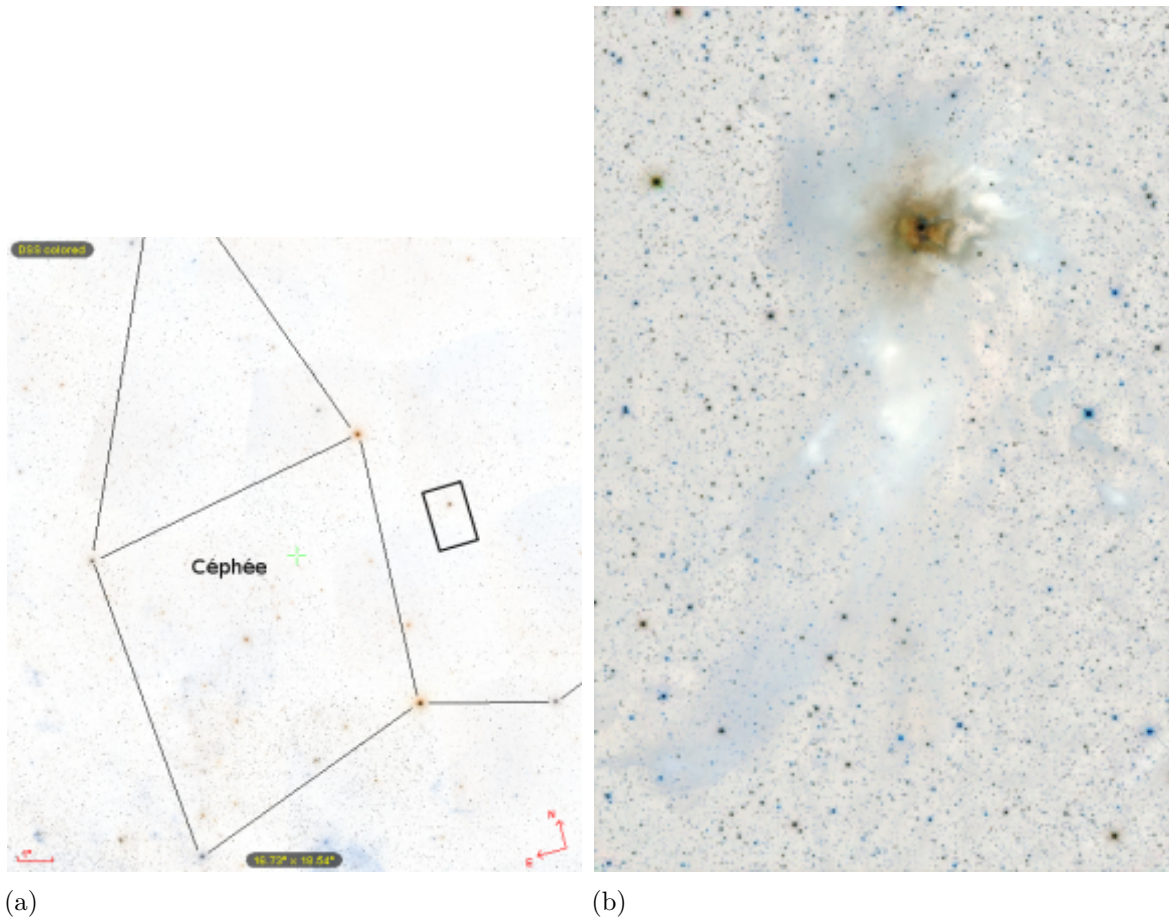


Figure 3.2: (a) Image (négatif) de la constellation de Céphée obtenue avec l'applet Aladin (<http://aladin.u-strasbg.fr/>) du Centre de Données Astronomiques de Strasbourg. La nébuleuse par réflexion NGC 7023 se situe à l'ouest de l'image dans le cadre représentant le champ couvert par l'image (b). (b) Cette image (négatif, $1.21^\circ \times 1.83^\circ$) en lumière visible réalisée par Thomas V. Davis (<http://tvdavisastropics.com/>) montre que la nébuleuse de l'IRIS (NGC 7023) est une partie d'un petit complexe moléculaire, illuminée par une étoile (HD 200775) s'y étant récemment formée.

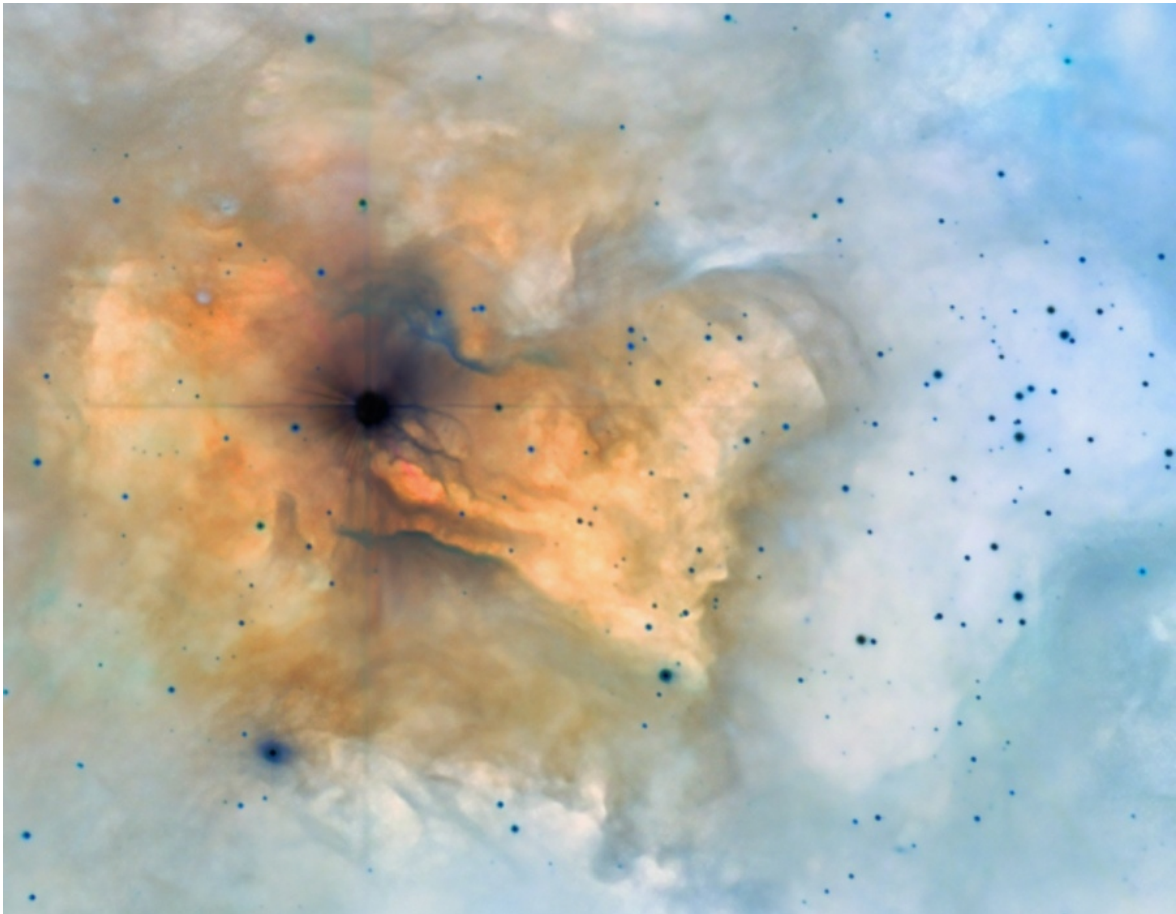


Figure 3.3: Image (négatif) réalisée par Daniel Lopez avec le télescope IAC des îles Canaries. La cavité creusée par l'étoile binaire centrale HD 200775 apparaît ici orangée, laissant clairement entrevoir la structure filamenteuse du bord du nuage.

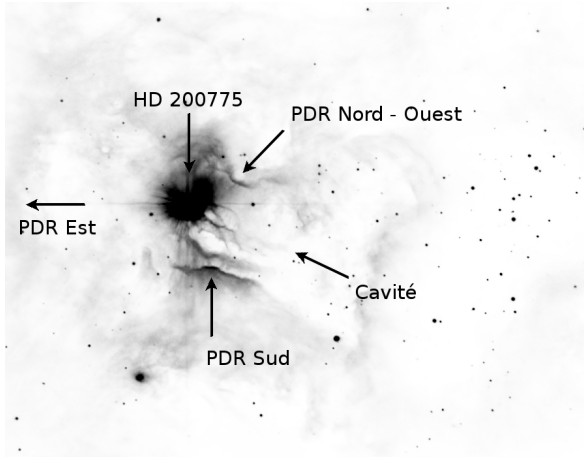


Figure 3.4: Même image que celle de la Fig. 3.3 avec indication des structures. La densité couvre plusieurs ordres de grandeurs, de $n_{\text{H}} \sim 100 \text{ cm}^{-3}$ dans la cavité à $n_{\text{H}} \sim 10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-3}$ dans les filaments des PDR, tandis que le nuage moléculaire alentour présente une densité moyenne intermédiaire $n_{\text{H}} \sim 10^4 \text{ cm}^{-3}$.

la surface duquel trois régions de photodissociation sont visibles, l'une au nord-ouest (notée NGC 7023-NW dans la suite), l'autre au sud (NGC 7023-S) et la dernière, moins brillante, à l'est (NGC 7023-E).

Des structures plus denses ($n_{\text{H}} \sim 10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-3}$), comme des filaments le long des PDR nord et sud et une condensation (*clump*) dans la PDR nord, ont été mises en évidence par l'observation de traceurs comme HCO^+ (Fuente *et al.*, 1996) ou CS (Pilleri, 2010). Elles coïncident avec des structures visibles à d'autres longueurs d'onde, par exemple dans l'émission rovibrationnelle de H_2 à $2.12 \mu\text{m}$ (Sellgren *et al.*, 1992) ou dans l'émission rouge étendue entre ~ 540 et 900 nm (ERE, Witt *et al.*, 2006; Berné *et al.*, 2008).

Cependant la géométrie de la nébuleuse est mal contrainte, essentiellement en raison du peu d'information disponible concernant la troisième dimension, le long de la ligne de visée. Par exemple, on ignore si l'étoile et le bord de la PDR nord se trouvent sensiblement dans un même plan perpendiculaire à la ligne de visée, ou si un décalage substantiel dans cette direction devrait être pris en compte.

Nous ferons régulièrement référence à ces structures dans la suite de ce travail, et tâcherons d'apporter de nouvelles contraintes sur la région et sa structure. La PDR nord jouera un rôle de premier plan (cf. Sec. 6.2, Chp. 9, 10 et 13).

3.3.2 L'étoile HD 200775

C'est le champ de rayonnement de l'étoile HD 200775 qui pilote l'évolution de la nébuleuse qui l'entoure, depuis sa dynamique jusqu'à ses propriétés spectrales, en passant par son évolution chimique. Il est donc souhaitable de contraindre autant que possible l'intensité et le spectre de l'étoile. Malgré les nombreuses études publiées, beaucoup d'incertitude subsiste.

Le type spectral de l'étoile reste sujet à caution. Entre l'étude photométrique de Racine (1968) qui la classe B5e* ($T \sim 15200 \text{ K}$) et celle de Witt *et al.* (2006) qui préfère un type B3 Ve ($T \sim 18800 \text{ K}$), il est possible de trouver diverses prescriptions à ce sujet. Alecian *et al.* (2008) proposent une évaluation de la température de surface, de la luminosité et du rayon des deux composantes en se basant sur le profil de quelques

raies. Ils obtiennent que les deux composantes sont sensiblement identiques, avec des températures de surface égales à 18600 ± 2000 K, des luminosités entre 6000 et 9000 fois celle du Soleil, et des rayons de 10 et 8 rayons solaires.

Il nous a semblé intéressant d'exploiter les données disponibles dans les bases de données, dans l'ultraviolet avec les spectres IUE², dans le visible avec la base de données de Mermilliod *et al.* (1997)³, et dans l'infrarouge proche avec la base 2MASS (Skrutskie *et al.*, 2006)⁴.

Dans un premier temps, nous avons cherché à modéliser l'émission observée à l'aide d'un spectre synthétique d'atmosphère stellaire tiré de la base de données de Castelli et Kurucz (2004)⁵ corrigé de l'extinction par la matière sur la ligne de visée. Il est donc nécessaire de disposer d'une mesure de l'extinction, qui présente elle aussi une certaine dispersion : $E(B - V) = 0.38 \pm 0.02$ selon Racine (1968), 0.63 selon Steenman et The (1991), et $1.92/R_V$ pour van den Ancker *et al.* (1997). L'extinction a été modélisée à l'aide des courbes d'extinction de Weingartner et Draine (2001a) pour $R_V=3.1, 4.0$ et 5.5. Après avoir fait varier les différents paramètres, nous avons choisi un rayon de 10 rayons solaires, $E(B - V) = 0.55$, une distance à la Terre de 430 pc (van den Ancker *et al.*, 1997), une température de surface de 15000 K et un rapport R_V égal à 4.0. L'intensité obtenue a été doublée pour tenir compte de la binarité de l'étoile. Le résultat, présenté Fig. 3.5, n'est pourtant pas entièrement satisfaisant dans la mesure où l'absorption du *bump* à 2200Å et les points photométriques 2MASS sont mal reproduits. Bien que différents de ceux de Alecian *et al.* (2008), ces résultats sont cohérents avec l'éventail des valeurs disponibles dans la littérature. Dans la suite de ce travail, le spectre d'émission de HD 200775 sera donc modélisé par le spectre synthétique de deux étoiles à 15000 K et de 10 rayons solaires.

Dans un second temps, inspirés par la méthode de l'extinction sans standard (*Extinction without Standards*, Fitzpatrick et Massa, 2005), nous avons développé une routine IDL qui ajuste automatiquement l'émission calculée par un modèle similaire à celui présenté ci-dessus, à l'émission observée, avec quelques différences. La courbe d'extinction a été remplacée par celle de Fitzpatrick et Massa (2005) qui est paramétrée par 6 valeurs c_1, c_2, c_3, c_4, x_0 et γ :

$$k(\lambda - V) = c_1 + c_2x + c_3D(x, x_0, \gamma) + c_4F(x) \quad (3.1)$$

où

$$D(x, x_0, \gamma) = \frac{x^2}{(x^2 - x_0^2)^2 + x^2\gamma^2} \quad (3.2)$$

2. <http://archive.stsci.edu/iue/>

3. <http://obswww.unige.ch/gcpd/system.html>,
<http://obswww.unige.ch/gcpd/cgi-bin/photoSys.cgi>

4. <http://irsa.ipac.caltech.edu/Missions/2mass.html>,
http://www.ipac.caltech.edu/2mass/releases/allsky/doc/sec6_4a.html

5. <http://www.stsci.edu/hst/observatory/cdb/k93models.html>

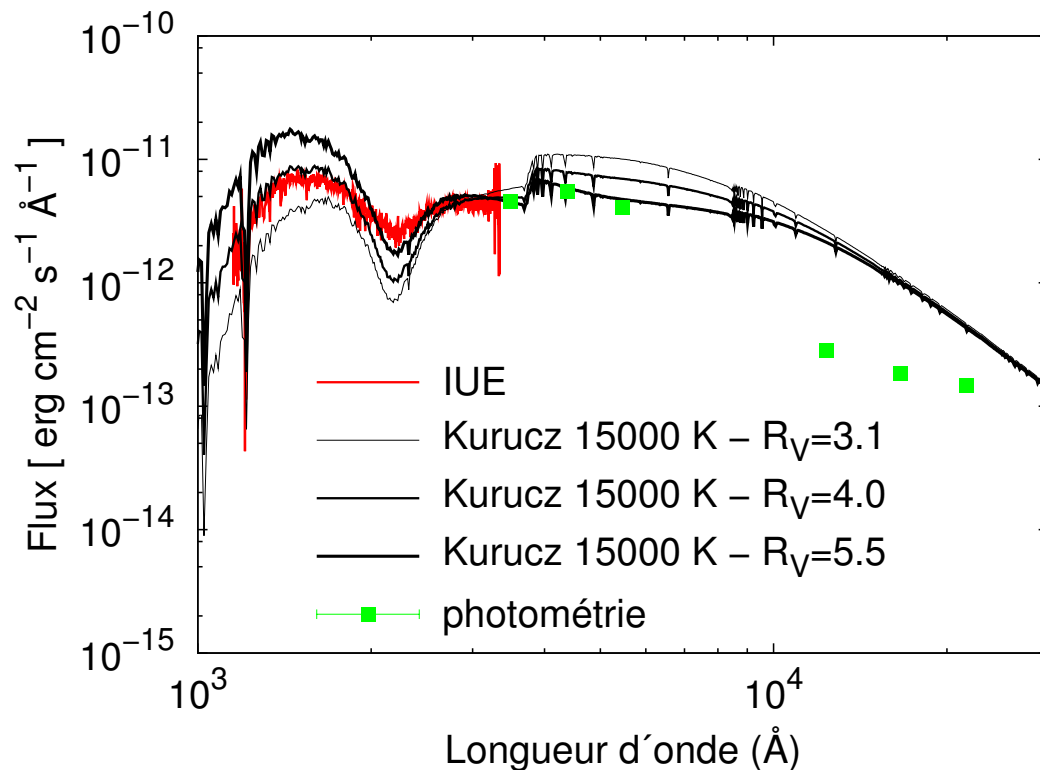


Figure 3.5: Émission de l'étoile double HD 200775 observée par le satellite IUE (courbe rouge), et dans les bandes photométriques U, B, V, J, H, Ks (points verts). Les courbes noires représentent les résultats d'un modèle basé sur un spectre synthétique d'atmosphère stellaire de [Castelli et Kurucz \(2004\)](#) à 15000 K et sur les courbes d'extinction de [Weingartner et Draine \(2001a\)](#) pour différentes valeurs de R_V .

et

$$F(x) = \begin{cases} 0.5392(x - 5.9)^2 + 0.05644(x - 5.9)^3 & x > 5.9 \\ 0 & x \leq 5.9 \end{cases}$$

où $x = \lambda^{-1}$ doit être exprimé en μm^{-1} . Il reste alors les paramètres R_V , $E(B - V)$, θ (rapport du rayon sur la distance à la Terre de l'étoile) pour faire le lien entre un spectre synthétique d'atmosphère stellaire F_λ et le spectre observé f_λ :

$$f_\lambda = F_\lambda \theta^2 10^{-0.4E(B-V)[k(\lambda-V)+R_V]} \quad (3.3)$$

L'avantage de cette méthode est d'une part qu'elle est nettement plus flexible que la précédente, et d'autre part que tous les paramètres sont ajustés. Les données de la littérature ont pu être utilisées comme simples valeurs initiales. La procédure d'ajustement est basée sur la bibliothèque MPFIT développée par C. Markwardt⁶. Afin de pouvoir tenir compte de données photométriques, à chaque itération de la procédure, la magnitude du spectre du modèle est calculée dans chaque bande à partir des courbes de transmission des filtres correspondants. Les meilleurs ajustements ont été calculés pour des spectres stellaires ayant des températures entre 9000 et 20000 K. L'évolution du χ^2 et des neuf paramètres avec la température de surface de l'étoile est présentée en Fig. 3.6. Nous avons constaté que les points photométriques dans les bandes infrarouges étaient difficilement reproduits par le modèle, quelle que soit la valeur de la température de l'étoile. Dans l'hypothèse où cette difficulté proviendrait d'une contamination des mesures photométriques par l'émission de la nébuleuse pour les plus grandes longueurs d'onde, la procédure a également été menée en retirant les bandes H ($1.7 \mu\text{m}$) et Ks ($2.2 \mu\text{m}$).

L'interprétation des résultats exige de ne pas se fier uniquement aux valeurs du coefficient χ^2 qui indiquerait *a priori* des températures de 17000 et 15000 K respectivement avec (série de modèles 1) et sans (série de modèles 2) les bandes H et Ks. Un examen visuel de l'écart entre les données et le modèle (Fig. 3.7) indique pourtant que pour la série 1, au delà de 14000 K, la région entre 0.2 et 0.3 μm et la raie d'absorption Lyman α à 0.1216 μm sont mal reproduites. Il sera également instructif de comparer les valeurs obtenues pour divers paramètres aux valeurs reportées par [Fitzpatrick et Massa \(2005\)](#) pour une série d'étoiles de type spectral B. Voici une série d'arguments qui permet de contraindre la température de surface de HD 200775.

1. La valeur de χ^2 augmente rapidement lorsque la température descend plus bas que 11000 K. Ce comportement se retrouve sans conteste sur la Fig. 3.7 pour les deux séries de modèles, ce qui permet d'exclure les températures en deçà de 11000 K.
2. Selon [Fitzpatrick et Massa \(2005\)](#), le paramètre x_0 évolue entre 4.53 et 4.64, ce qui élimine les modèles de la série 1 dont la température excède ou vaut 15000 K, mais ne pose aucune contrainte sur la série 2.
3. De même le paramètre γ devrait évoluer typiquement entre 0.84 et 1.35. Cette dernière valeur est atteinte pour dès 14000 K pour la série 1 et 15000 K pour la série 2.

6. <http://www.physics.wisc.edu/~craigm/idl/idl.html>

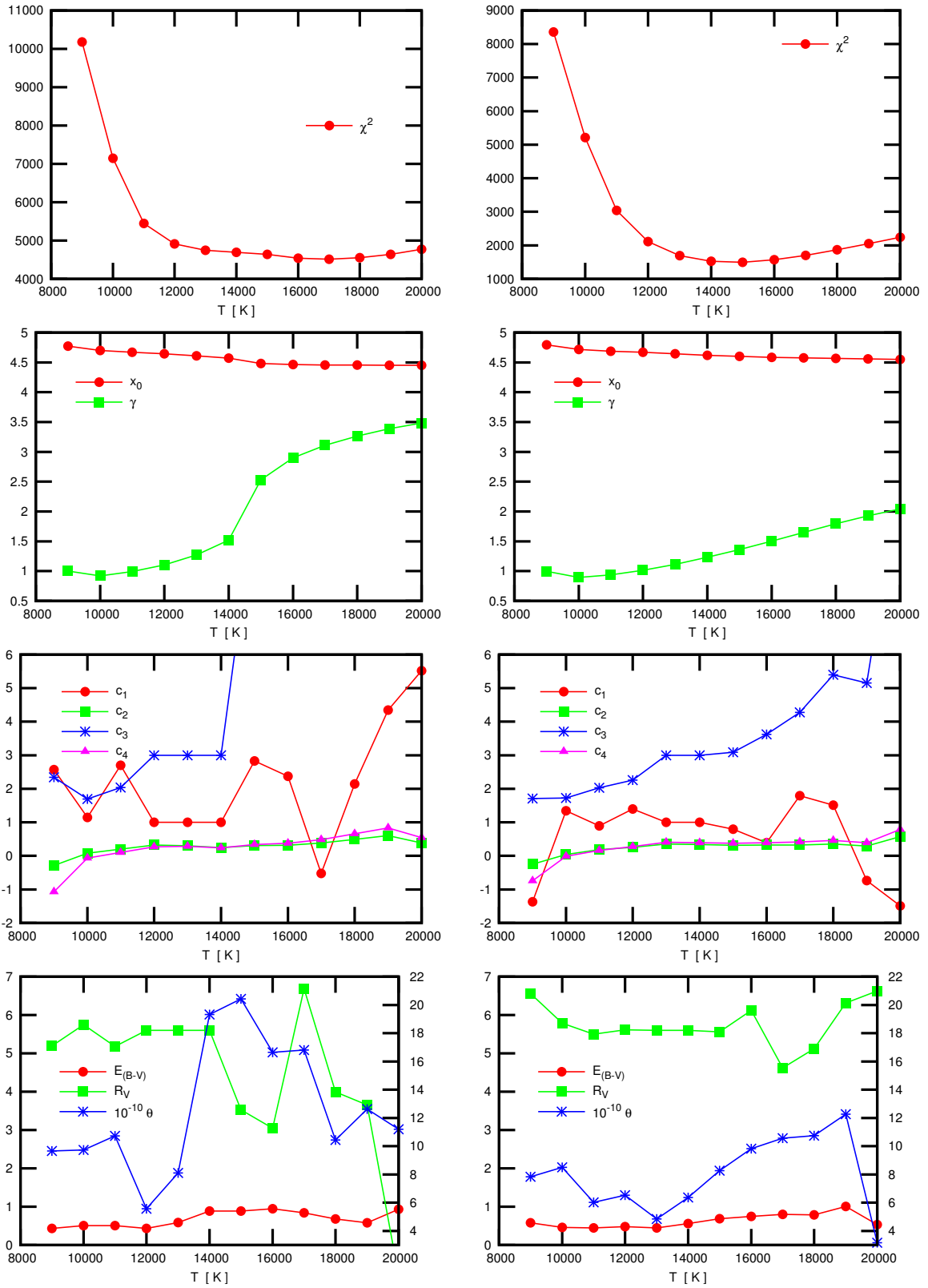


Figure 3.6: Évolution du coefficient χ^2 et des neuf paramètres du modèle d'extinction (cf. Eq. 3.3) avec la température de la surface de l'étoile. À gauche, toutes les bandes photométriques sont utilisées, tandis que les bandes H (1.7 μm) et Ks (2.2 μm) ont été retirées pour la planche de droite. Dans les cadrans du bas, le rapport θ doit être lu sur l'axe de droite.

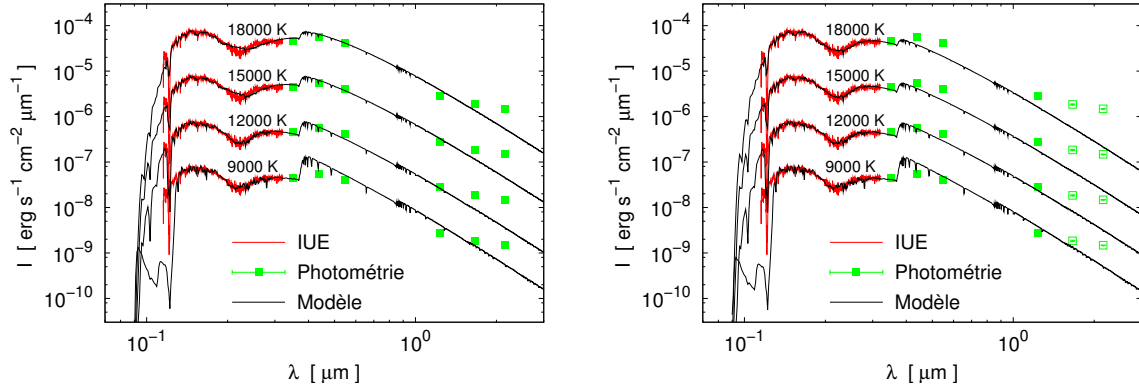


Figure 3.7: Même chose que pour la Fig. 3.5 avec le modèle basé sur la méthode de [Fitzpatrick et Massa \(2005\)](#) et pour différentes températures de surface. Les bandes photométriques U, B, V, J, H et Ks ont été utilisées pour les modèles représentés à gauche, et seulement les bandes U, B, V, et J pour ceux représentés à droite. Les modèles à 18000, 15000, 12000 et 9000 K sont décalés respectivement des facteurs 1000, 100, 10 et 1 pour améliorer la lisibilité.

Table 3.1: Valeurs des paramètres de la courbe d’extinction de Fitzpatrick et Massa déterminés pour quelques températures de surface de HD 200775, pour la seconde série de modèles (sans les bandes H et Ks).

T [K]	x_0	γ	c_1	c_2	c_3	c_4	R_V	E(B-V)
12000	4.67	1.01	1.40	0.26	2.26	0.28	5.62	0.48
13000	4.64	1.11	1.00	0.36	3.00	0.40	5.60	0.44
14000	4.62	1.23	1.00	0.34	3.00	0.39	5.60	0.56
15000	4.60	1.36	0.80	0.32	3.09	0.37	5.56	0.69

L’analyse des autres paramètres donne des contraintes équivalentes, qui permettent d’encadrer la température de l’étoile entre 12000 et 14000 ou 15000 K. Notons qu’une valeur de 16000 K n’est pas absolument exclue puisqu’il est possible que la série de modèles 1 soit perturbée par les bandes H et Ks, et que les valeurs des paramètres obtenues à cette température pour la série de modèles 2 sont certes marginales, mais pas inconcevables.

Dans l’ensemble, les résultats de cette seconde méthode contrastent avec le reste des valeurs données dans la littérature qui tend plutôt à indiquer 15000 K comme une limite inférieure, alors qu’elle est plutôt ici une limite supérieure. Dans la suite, nous garderons la valeur de 15000 K déjà déterminée avec notre première méthode, et profiterons d’avoir utilisé cette deuxième méthode pour disposer des coefficients de Fitzpatrick et Massa pour la ligne de visée vers HD 200775, déterminée avec la seconde série de modèles (cf. Tab. 3.1).

Intensité du champ de rayonnement

Le spectre du champ de rayonnement de l'étoile HD 200775 étant déterminé, il reste à caractériser son intensité au niveau des régions de photodissociation. Avec le champ de rayonnement déterminé ci-dessus et en supposant un rayon stellaire de 10 rayons solaires pour chacune des deux composantes de HD 200775, on obtient une intensité du champ de rayonnement UV à $42''$ de l'étoile de ~ 5000 Habing. Cette distance correspond à la distance entre le bord de la PDR nord et l'étoile dans le plan du ciel. Si l'étoile et la PDR nord ne sont pas à la même distance de la Terre, leur distance relative est plus grande que $42''$ et le champ de rayonnement à la surface de la PDR est plus faible.

Par ailleurs, on ignore l'origine de l'extinction observée le long de la ligne de visée. Il est envisageable qu'elle provienne de l'environnement proche de l'étoile, et qu'une extinction comparable ait lieu sur la ligne étoile - PDR. Si on applique la même extinction visuelle $A_V \sim 2$ que celle observée le long de la ligne de visée, le champ de rayonnement est atténué d'un facteur proche de 10.

Face à ces incertitudes, nous avons choisi d'appliquer un facteur d'échelle sur le champ de rayonnement déterminé à la section précédente, de sorte à obtenir une intensité du champ de rayonnement UV de 2600 Habing à $42''$ de l'étoile. Nous verrons que cette valeur permet de prédire correctement les intensités émises par plusieurs traceurs (cf. Chp. 6, 10).

Scénario d'évolution des PAH



4.1	Le scénario	44
4.2	Objectifs de cette thèse	45
4.2.1	Caractériser l'environnement des PAH	46
4.2.2	Caractériser l'évolution des PAH	46

De nombreuses études observationnelles indiquent que les PAH et les espèces qui leur sont associées présentent des propriétés différentes en fonction des régions où ils sont observés. Ces différences ont été intégrées de manière cohérente dans un scénario d'évolution des PAH dans les régions de photodissociation ([Rapacioli *et al.*, 2005b](#); [Berné *et al.*, 2007](#)). Dans ce chapitre, je présente ce scénario et positionne mon travail de thèse dans ce contexte.

4.1 Le scénario

Décomposition des AIB en spectres élémentaires

Rapacioli *et al.* (2005b) puis Berné *et al.* (2007) ont analysé l'émission des bandes aromatiques infrarouges (AIB) à l'aide de méthodes de décomposition globale. Ces méthodes permettent de décomposer un signal en un minimum de composantes. Dans ces études, trois méthodes indépendantes ont été appliquées pour l'analyse de l'émission AIB de quatre PDR différentes, fournissant des résultats très proches. La figure 4.1(a) représente les trois spectres élémentaires déterminés par une méthode de séparation aveugle de sources (Berné *et al.*, 2007) dans la PDR nord de NGC 7023.

Les trois spectres élémentaires ont été attribués en fonction de leurs caractéristiques. Le rapport des bandes à $7.7\ \mu\text{m}$ et $11.3\ \mu\text{m}$ est nettement plus grand pour le spectre du signal 3 que pour celui du signal 2 (cf. Fig. 4.1(a)), ce qui a motivé leur attribution respective aux PAH^+ et PAH^0 (neutres). Le spectre du signal 1 présente en plus des bandes un continuum, contrairement aux deux autres signaux, et a été attribué à des espèces de plus grande taille, assimilées à de très petits grains (VSG).

Distribution spatiale des populations

Un résultat important de ce travail est le fait que les trois composantes, PAH^+ , PAH^0 et VSG ne soient pas distribuées uniformément au sein des PDR. La figure 4.1(b) montre sur l'exemple de la PDR NGC 7023-NW que la population PAH^+ domine l'émission des AIB dans les régions les plus proches de l'étoile, correspondant à la cavité de la nébuleuse. Les PAH^0 dominent plus loin, dans une région correspondant plutôt à l'interface entre la cavité et le filament de la PDR. Enfin, les VSG dominent au niveau du filament.

Les positions des trois populations, mises en perspective avec l'évolution des conditions physiques dans la région, suggèrent un scénario d'évolution dans lequel les VSG s'évaporent sous l'effet du champ de rayonnement UV, donnant naissance à des PAH libres neutres (PAH^0). De même, sous l'action des photons UV, les PAH^0 sont photoionisés, donnant naissance aux PAH^+ .

La nature des très petits grains en cours d'évaporation

La nature de la population VSG est incertaine. Rapacioli *et al.* (2005b) ont évalué qu'ils comportent au minimum ~ 400 atomes de carbone, mais leur lien avec la population habituellement notée VSG en référence au modèle de Désert *et al.* (1990) n'est pas clair. Dans la suite, nous préférons les considérer comme des « très petits grains en cours d'évaporation » (*evaporating very small grains*, eVSG).

Rapacioli *et al.* (2005b) ont proposé les agrégats de PAH comme modèle d'eVSG. Ils ont étudié la formation et l'évaporation de ces édifices dans les PDR sur l'exemple des agrégats de la molécule de coronène $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ contenant jusqu'à 13 molécules, soit 312 atomes de carbone. Ils concluent que dans des conditions typiques de PDR, ces espèces s'évaporent plus rapidement qu'elles ne sont formées, ce qui est en accord avec la limite inférieure de 400 atomes de carbone déduite des observations.

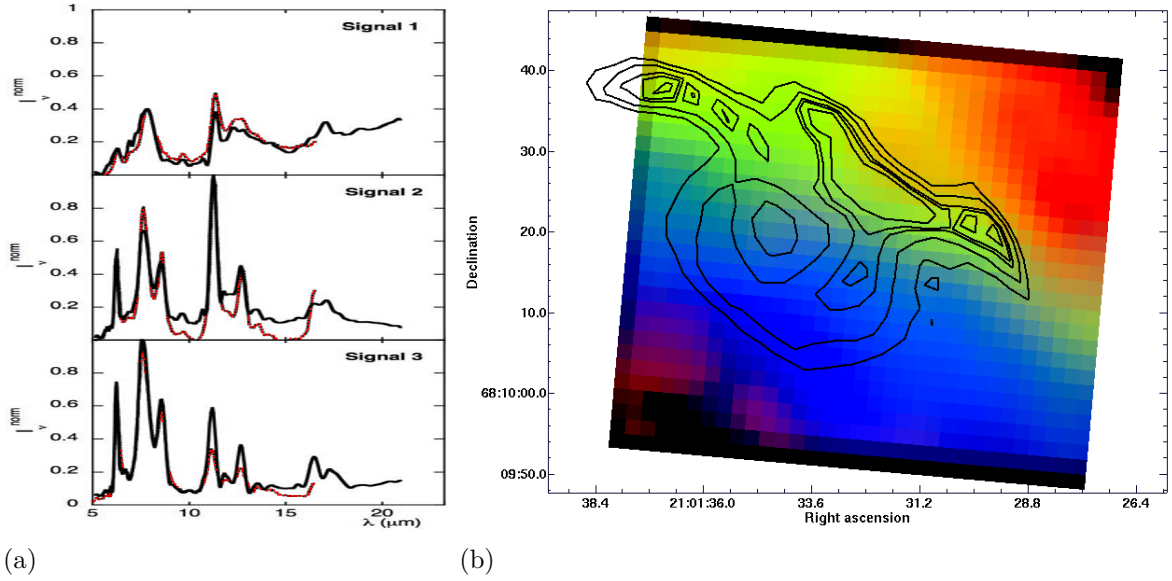


Figure 4.1: (a) Spectres élémentaires extraits par séparation aveugle de sources (traits pleins, [Berné et al., 2007](#)) pour la PDR nord de NGC 7023 (à partir des observations *Spitzer*), et par décomposition en valeurs singulières (pointillés, [Rapacioli et al., 2005b](#)) pour toute la région NGC 7023 (à partir des observations ISO). (b) Carte de la corrélation entre les spectres attribués aux PAH⁺ (bleu), PAH⁰ (vert) et VSG (rouge) d’une part, et le spectre observé d’autre part, pour NGC 7023-NW. *Figures adaptées de Berné et al. (2007).*

Par ailleurs, les complexes entre des éléments plus lourds, comme le silicium et le fer, et les PAH ont été proposés pour rendre compte de la déplétion de ces éléments dans le gaz interstellaire ([Marty et al., 1996](#)). Les complexes $[\text{Si-C}_{24}\text{H}_{12}]^+$ et $[\text{Fe}_x\text{-(C}_{24}\text{H}_{12})_y]^+$ ($x = 1 - 3$, $y = 1, 2$) ont fait l’objet de plusieurs études expérimentales et théoriques ([Joalland et al., 2009](#); [Simon et Joblin, 2009](#), par exemple), mais l’étude d’espèces plus grandes est nécessaire pour discuter de la stabilité de ce type d’édifices dans les conditions du milieu interstellaire.

4.2 Objectifs de cette thèse

Le travail de cette thèse s’articule autour de l’évolution des PAH dans les régions de photodissociation. En quoi l’émission des PAH permet-elle de caractériser le milieu dont elle provient et les espèces qui émettent ? Quelles informations peut-on tirer des variations de cette émission ? Pour apporter des éléments de réponse à ces questions, je me suis essentiellement appuyé sur l’outil de la modélisation : modélisation des régions de photodissociation, en support à l’analyse de données observationnelles ; modélisation de l’évolution physico-chimique des PAH dans des environnements typiques du milieu interstellaire ; enfin, modélisation de la microphysique des agrégats de PAH en amont de la modélisation de leur évolution en milieu astrophysique.

4.2.1 Caractériser l'environnement des PAH

Les modèles de PDR sont couramment utilisés pour prédire les conditions physiques dans les régions de photodissociation, ainsi que les émissions qu'on y observe. Au cours de cette thèse, j'ai utilisé et contribué au développement du code PDR de Meudon, que je présente dans le chapitre 5. J'y présente également les motivations observationnelles pour de nouveaux développements du code à la lumière des données du télescope spatial *Spitzer* et de l'observatoire spatial *Herschel*.

Dans le chapitre 6, je m'appuie sur le code PDR de Meudon pour analyser l'émission des AIB et de C^+ dans la nébuleuse par réflexion NGC 7023, afin d'en déduire de nouvelles contraintes sur la morphologie et l'énergétique de cette nébuleuse. J'utilise ces résultats pour montrer que la description de l'énergétique des bords chauds de PDR nécessite de décrire l'évolution des PAH dans les modèles de PDR.

4.2.2 Caractériser l'évolution des PAH

De nombreux travaux, théoriques et observationnels, montrent que les PAH évoluent en fonction de leur environnement. [Rapacioli *et al.* \(2005b\)](#) ont proposé un scénario d'évolution dans lequel de petits grains carbonés s'évaporent sous l'effet du champ de rayonnement, donnant naissance à des PAH libres neutres. À leur tour, les PAH neutres sont photoionisés donnant naissance à des PAH cations. Dans les parties III et IV de cette thèse, je développe plusieurs aspects relatifs à ce scénario.

4.2.2.1 Évolution physico-chimique des PAH libres

Dans la partie III de cette thèse, j'utilise les données théoriques et expérimentales actuellement disponibles notamment grâce aux résultats du dispositif PIRENEA (Piège à ions pour la recherche de nouvelles espèces astrochimiques [Joblin *et al.*, 2002a](#)) à l'IRAP afin de modéliser l'évolution de l'état de charge et d'hydrogénation des PAH. Je présente au chapitre 8 le modèle dédié à la prédiction de leur évolution dans un milieu astrophysique réaliste, que j'ai développé durant cette thèse. L'application de ce modèle au milieu diffus et à la PDR 7023-NW est discutée au chapitre 9.

4.2.2.2 La nature des petits grains carbonés

La partie IV de cette thèse étudie la nature des petits grains carbonés dont l'évaporation donne naissance à des PAH libres. Dans un premier temps, je chercherai à relier l'évaporation des petits grains carbonés aux conditions physiques locales en analysant les variations de l'émission AIB dans plusieurs PDR (Chp. 10).

[Rapacioli *et al.* \(2005b\)](#) ont proposé les agrégats de PAH comme modèle pour ces petits grains carbonés. Dans les chapitres 11 et 12, j'étudie les propriétés de ces édifices afin de caractériser leur évaporation. L'application de ces propriétés à l'évaporation des agrégats dans des conditions réalistes de PDR est discutée au chapitre 13.

Deuxième partie

**Modélisation des régions de
photodissociation**

Le modèle PDR de Meudon



5.1	Structure générale du code	50
5.1.1	Transfert radiatif dans l'ultraviolet	51
5.1.2	Équilibre chimique	51
5.1.3	Bilan thermique	52
5.1.4	Méthode itérative	53
5.2	Description de la poussière dans le code PDR de Meudon	54
5.2.1	Version standard	54
5.2.2	Couplage avec DustEM	56
5.3	Interface utilisateur	57
5.3.1	Entrées	57
5.3.2	Sorties	59
5.4	Passage des grandeurs locales aux observables astrophysiques	60
5.4.1	Intégration sur la couche plane-parallèle	60
5.4.2	Intégration sur des géométries sphériques	61
5.5	Évolutions dans la microphysique du code	65
5.5.1	L'excitation des molécules H ₂ et CO : de <i>Spitzer</i> à <i>Herschel</i>	65
5.5.2	Le processus d'advection	68

L'étude du milieu interstellaire (MIS) souffre de nombreuses contraintes. Sa complexité combinée aux conditions extrêmes qui y règnent interdisent de reproduire en laboratoire un « morceau » de milieu interstellaire, tandis que son inaccessibilité ne permet pas d'étude *in situ*. L'expérience numérique s'impose donc naturellement pour étudier comment de nombreux processus se couplent pour déterminer la structure physique et chimique du MIS.

De nombreux codes numériques ont été développés au cours des dernières décennies dans le but de modéliser les régions de photodissociation. Cependant, des choix différents ont été adoptés en fonction des objectifs spécifiques à chaque code. Par exemple, le code KOSMA- τ (Röllig *et al.*, 2006) s'intéresse au cas d'une assemblée de nuages interstellaires, tandis que le code COSTAR (Kamp et van Zadelhoff, 2001) focalise sur l'étude des disques circumstellaires. Parmi les codes les plus polyvalents et les plus complets en termes de processus physiques et chimiques décrits, on compte le code CLOUDY (Shaw *et al.*, 2005) qui a pour objectif de constituer un outil d'interprétation des observations du milieu interstellaire, en incluant les régions HII où l'hydrogène est ionisé. Dans ce code, il est possible de choisir de calculer l'évolution temporelle du système ou directement son état en régime permanent, de choisir parmi plusieurs géométries, ou encore d'introduire des champs de vitesse. Röllig *et al.* (2007), qui proposent une étude comparative d'une dizaine de code PDR différents, résument les possibilités offertes par chacun d'entre eux.

Dans ce travail, le choix a été fait de travailler avec le code PDR de Meudon¹ (Le Petit *et al.*, 2006), développé dans l'esprit d'expérience numérique. En regard des autres codes, il permet une plus grande souplesse dans la description de la chimie et du champ de rayonnement incident. Il décrit plus en détail de nombreux processus microphysiques impliqués dans la chimie en phase gazeuse et sur les grains, ainsi que le transfert de rayonnement UV. En revanche, les aspects dynamiques ou de transport de matière ne sont pas décrits.

L'objectif de ce chapitre est de présenter le code PDR de Meudon ainsi que ma contribution à son développement. Après avoir présenté la structure générale du code (Sec. 5.1), nous détaillerons la stratégie adoptée dans ce code pour décrire la poussière. Une rapide description de l'utilisation du code, sur le plan pratique, est proposée dans une troisième partie. La section 5.4 détaille les étapes de post-traitement permettant de calculer les quantités observables (intensité intégrée, densité de colonne) à partir des résultats du code, en insistant sur les aspects auxquels j'ai contribué. Enfin, dans la dernière section, nous proposons une mise en perspective des développements les plus récents du code avec les enjeux actuels de l'étude des bords chauds de PDR.

5.1 Structure générale du code

Dans le code PDR de Meudon, le système modélisé est une couche de matière (gaz et poussière) unidimensionnelle (1D), irradiée de part et d'autre par un champ de rayonnement visible-UV modélisant soit le champ interstellaire moyen, soit le champ provenant d'une étoile proche. Le transfert de rayonnement visible-UV, les équilibres

1. <http://pdr.obspm.fr/PDRcode.html>

chimique et thermique, et le transfert du rayonnement IR émis au sein du gaz sont calculés de manière itérative de sorte à converger vers une solution auto-cohérente du système en régime permanent.

5.1.1 Transfert radiatif dans l'ultraviolet

Le transfert de rayonnement des champs visible-UV incidents est traité par la méthode des harmoniques sphériques (Flannery *et al.*, 1980; Roberge, 1983), qui s'avère très efficace pour traiter ce problème dans le cas d'une couche plane-parallèle 1D, au sein de laquelle l'opacité du gaz est négligeable et les grains de poussière présentent des propriétés d'absorption et de diffusion uniformes. Elle permet également de prendre en compte la présence de sources enfouies dans le gaz. Afin de pouvoir décrire d'une part l'évolution des grains de poussière avec la profondeur et d'autre part l'opacité des raies du gaz, Goicoechea et Le Boulot (2007), ont étendu cette méthode en permettant aux coefficients de dépendre de la profondeur optique.

En outre, le fichier d'entrée du code permet de sélectionner le niveau de calcul requis pour le transfert dans les raies, le niveau le plus élevé permettant par exemple des comparaisons avec des observations spectroscopiques à très haute résolution. En pratique, dans le cadre de ce travail, nous n'avons eu recours qu'au niveau le plus élémentaire, qui permet déjà de décrire avec beaucoup de finesse le spectre local du champ de rayonnement. Nous n'avons pas non plus eu l'occasion de tirer parti de la possibilité de tenir compte de l'évolution des grains de poussière.

5.1.2 Équilibre chimique

Cette partie sera plus détaillée que les autres dans la mesure où elle nous sera nécessaire pour la compréhension de la suite de notre travail (cf. Anx. .1).

Des processus aussi nombreux et variés que la photoionisation, la photodissociation, la réactivité en phase gazeuse, ou pour certaines espèces, la réactivité sur les grains composent la vingtaine de types de processus micro-physiques programmés dans le code qui permettent de calculer l'abondance de chaque espèce chimique en régime permanent.

Du point de vue numérique, le problème est posé en termes de cinétique chimique ; il s'agit de faire le bilan des flux de matière d'une espèce à l'autre par l'intermédiaire des réactions chimiques :

$$\frac{dX_i}{dt} = P_i - L_i \quad (5.1)$$

où le terme de destruction L_i de l'espèce i se retranche à celui de production P_i pour donner le flux de production net de l'espèce i . Ces termes sont calculés en sommant les flux Φ_j des réactions formant i (pour P_i) ou détruisant i (pour L_i) exprimés sous la forme $\Phi_j = k_j X_1^{\alpha_1} \cdots X_n^{\alpha_n}$ où les espèces 1 à n sont les réactifs de la réaction intervenant avec leurs coefficients stoechiométriques α_1 à α_n . En pratique, étant données les dilutions extrêmes du milieu interstellaire, les réactions seront uni- ou bi-moléculaires, occasionnellement tri-moléculaires ($\alpha_i=1, 2$ ou 3). Les taux de réaction k_j sont des paramètres du modèle, tandis que les abondances des espèces en sont les variables, ce

qui fait du système (5.1) un système d'équations différentielles ordinaires non-linéaires couplées.

Cependant, le code a été construit pour déterminer la solution en régime permanent, ce qui amène à :

$$P_i - L_i = 0 \quad (5.2)$$

Le problème se ramène alors à la résolution d'un système non-linéaire de N équations à N inconnues, si N est le nombre d'espèces. Il est important de remarquer que ces équations sont liées par la conservation de la matière, de sorte que seulement $N - 1$ équations sont indépendantes. Dans le code, une équation est donc remplacée par l'équation de conservation d'un élément chimique. Le système est inversé par la méthode itérative de Newton-Raphson qui consiste à développer au premier ordre la fonction à N dimensions et N variables $\mathbf{F}(\mathbf{X})$ définie par le système $P_i - L_i = 0$:

$$\mathbf{F}(\mathbf{X} + \Delta\mathbf{X}) = \mathbf{F}(\mathbf{X}) + J(\mathbf{X})\Delta\mathbf{X} + o(\Delta\mathbf{X}) \quad (5.3)$$

où J est la matrice jacobienne du système et $\Delta\mathbf{X}$ est un faible accroissement de \mathbf{X} . On note \mathbf{X}_i le vecteur des abondances à l'itération i . On démarre à l'itération 0 avec une première estimation des abondances \mathbf{X}_0 , qui s'écarte de la solution en régime permanent \mathbf{X}_∞ par $\Delta\mathbf{X}_0 = \mathbf{X}_\infty - \mathbf{X}_0$, de sorte que :

$$\mathbf{F}(\mathbf{X}_0) = \mathbf{F}(\mathbf{X}_\infty) + J(\mathbf{X}_0)\Delta\mathbf{X}_0 + o(\Delta\mathbf{X}_0) \quad (5.4)$$

On se place au première ordre de sorte à négliger les termes $o(\Delta\mathbf{X}_0)$. On profite du fait que, par construction, $\mathbf{F}(\mathbf{X}_\infty) = 0$ pour en déduire une meilleure approximation \mathbf{X}_1 de \mathbf{X}_∞ :

$$\mathbf{X}_1 = J^{-1}(\mathbf{X}_0)\Delta\mathbf{X}_0 \quad (5.5)$$

qui diffère de \mathbf{X}_∞ par $\Delta\mathbf{X}_1 = \mathbf{X}_\infty - \mathbf{X}_1 = J^{-1}(o(\Delta\mathbf{X}_0))$ qui peut être inférieur à $\Delta\mathbf{X}_0$ si d'une part la topologie de l'hypersurface $\mathbf{F}(\mathbf{X} = 0)$ dans l'espace des N abondances ne présente pas de pathologie, et d'autre part si les conditions initiales ont été bien choisies. Ainsi, en réitérant la procédure, on peut déterminer $\Delta\mathbf{X}_1$ et converger vers \mathbf{X}_∞ .

En pratique, dans le fichier `chimie08.chi`, les conditions initiales sont choisies simplement en considérant que la totalité d'un élément chimique se trouve sous forme atomique neutre (He, O, N) ou cation (C^+ , S^+ , Si^+ , Fe^+), à l'exception de l'hydrogène dont 20% de la masse est prise moléculaire (H_2) et 80% atomique neutre (H). Pour chaque itération i , la routine USRFUN dans le fichier source `PXDR_CHEMISTRY.f90` calcule la matrice jacobienne $J(\mathbf{X}_i)$ et le résidu $\Delta\mathbf{X}_i$. À l'itération $i + 1$ les abondances \mathbf{X}_{i+1} sont alors évaluées suivant l'équation (5.5) à l'aide de la routine DGESV de la bibliothèque LAPACK. La procédure s'arrête lorsqu'un critère de convergence est rempli, dans la limite de quelques itérations. Dans les cas où la procédure ne converge pas, le système est modifié en choisissant l'équation de conservation d'un autre élément chimique.

5.1.3 Bilan thermique

Le bilan thermique permet notamment de calculer la température du gaz en s'assurant du respect de la conservation de l'énergie. Au sein du nuage, l'énergie transite par

plusieurs réservoirs d'énergie : l'énergie cinétique du gaz et l'énergie interne des espèces chimiques. Calculer la température du gaz revient à faire le bilan des flux d'énergie entrant et sortant du réservoir d'énergie cinétique.

Chauffage

Les processus par lesquels les photons incidents et les rayons cosmiques injectent de l'énergie dans le système sont décrits en Sec. 3.1.3.

Sur le plan numérique, l'effet photoélectrique est traité suivant le développement proposé par [Bakes et Tielens \(1994\)](#), en utilisant les valeurs du champ de rayonnement calculées par le transfert de rayonnement. Cette approche permet de déterminer conjointement la charge et la contribution au chauffage des grains en fonction de leur taille. Les hypothèses appliquées concernant les grains sont décrites plus en détail en Sec. 5.2.

Nous avons vu en Sec. 3.1.3 que H_2 contribue notablement au chauffage du gaz par sa formation et sa destruction, ainsi que par le bilan des excitations et désexcitations collisionnelles. Les populations des niveaux rotationnellement et vibrationnellement excités de H_2 sont calculées à partir d'un bilan détaillé des excitations et désexcitations. Le champ de rayonnement issu du calcul de transfert (cf. Sec. 5.1.1) est utilisé pour les transitions radiatives. Les collisions avec les espèces les plus abondantes (H , H_2 , He et H^+) sont décrites en fonction de la température et des niveaux d'excitation impliqués ([Le Bourlot *et al.*, 2002](#)). Si le bilan du transfert d'énergie de H_2 vers le gaz par les processus collisionnels est positif, il est comptabilisé dans le terme de chauffage du gaz.

Les autres processus sont décrits dans l'article de [Le Petit *et al.* \(2006\)](#).

Refroidissement

Les raies d'émission de quelques espèces du gaz dominant le refroidissement. De même que pour H_2 , les populations des espèces les plus impliquées dans le refroidissement sont calculées par un bilan détaillé des excitations et désexcitations. Si le transfert d'énergie de l'espèce considérée vers le gaz par les processus collisionnels est négatif, il est comptabilisé dans le terme de refroidissement du gaz.

La connaissance du champ de rayonnement local sur une large gamme spectrale allant de l'UV au domaine radio est nécessaire pour calculer correctement ce bilan. Depuis le travail de [Gonzalez Garcia *et al.* \(2008\)](#), le transfert de rayonnement de l'émission des grains de poussière est calculé de sorte à tenir compte du pompage par le rayonnement IR non local. Ces processus affectent significativement l'efficacité du refroidissement par les raies du gaz, et donc la température du gaz.

5.1.4 Méthode itérative

Les trois familles de processus discutées ci-dessus se couplent de manière complexe : l'absorption du champ de rayonnement dépend de l'abondance et de l'excitation des espèces chimiques, qui en retour dépendent de l'intensité du champ de rayonnement ainsi que de la température. De plus, bien que les phénomènes de transport ne soient pas pris en compte, un couplage spatial est exercé par les calculs de transfert de rayonnement

vers l'intérieur du nuage de par l'absorption par la poussière et le gaz, et vers la surface du nuage de par la rétrodiffusion.

Une méthode itérative a été adoptée sur plusieurs niveaux. En un point spatial `iopt` donné, les trois étapes (1-transfert de rayonnement, 2-équilibre chimique, 3-bilan thermique) sont calculées successivement dans une boucle sur une variable (`itenua`), jusqu'à convergence de l'état du système en ce point. Ceci permet d'assurer le couplage entre les trois familles de processus localement, en un point donné. La même procédure est alors appliquée au point spatial suivant, jusqu'à la fin de la couche de gaz. Ce calcul, depuis le premier point (`iopt=0`) jusqu'au dernier (`iopt=np0`), constitue une grande itération indexée par la variable `ifaf`. Typiquement, une vingtaine de grandes itérations (de `ifaf=1` à `ifaf=20`) est en général suffisante pour permettre d'observer la convergence globale de l'état du système. Ces grandes itérations permettent au couplage spatial entre les différentes couches du nuage de prendre effet.

Après convergence, le code permet d'obtenir une solution stationnaire autocohérente du système dynamique² constitué par une couche de gaz et de poussière éclairée de part et d'autre par un champ de rayonnement UV. Cette solution se présente sous la forme de profils unidimensionnels (1D) de grandeurs physiques (densité totale du gaz, température du gaz et des grains de poussière, intensité spectrale du champ de rayonnement, émissivités locales des espèces chimiques...) et chimiques (abondances des espèces chimiques, populations de leurs niveaux excités, leurs taux de formation ou de destruction...). Notons cependant que toutes ces grandeurs sont locales, alors que les observations fournissent des grandeurs intégrées sur la ligne de visée (intensités spécifiques, densités de colonne).

5.2 Description de la poussière dans le code PDR de Meudon

La poussière intervient à tous les niveaux de calcul du code PDR de Meudon : dans le transfert de rayonnement par l'absorption et la diffusion de la lumière, dans le bilan thermique, notamment par l'intermédiaire de l'effet photoélectrique, et dans la chimie, par les réactions se produisant à la surface des grains de poussière. Deux niveaux de description de la poussière sont disponibles dans le code, que nous détaillons séparément dans les deux sections à venir : une version standard qui permet une description relativement simple de la population des grains de poussière, et une version en couplage avec le code DustEM offrant plus de finesse dans le détail des populations de grains de poussière.

5.2.1 Version standard

Dans sa version standard, le code PDR de Meudon permet une description simple de la population des grains de poussière. Une distribution de taille est choisie et utilisée pour le transfert de rayonnement, le bilan thermique et la chimie sur les grains.

2. au sens général de la théorie des systèmes dynamiques (voir par exemple [Perko, 2001](#))

La distribution de taille des grains

La distribution de taille est modélisée par une loi de puissance à la façon de [Mathis et al. \(1977\)](#). Il incombe à l'utilisateur de fournir l'exposant de la loi de puissance, ainsi que les rayons minimal et maximal. En revanche, la géométrie, supposée sphérique, des grains ainsi que leur composition chimique (mélange de graphite et de silicates) sont fixées dans le code source, hors de portée d'un utilisateur standard.

Sur le plan numérique, la population de grains est discrétisée sur assez peu de tailles (maximum 12). Les quantités qui résultent d'une intégration sur la distribution de tailles des grains sont restituées par la méthode de quadrature de Gauss qui permet d'exprimer l'intégrale d'une fonction comme la somme de quelques valeurs prises par cette fonction, pondérées par des coefficients *bien choisis*.

Les grains et le transfert de rayonnement

Dans le calcul du transfert de rayonnement, la section efficace d'absorption des grains est calculée à partir des données³ de [Laor et Draine \(1993\)](#), qui ont été déterminées à partir de l'analyse des propriétés d'extinction de particules sphériques de graphite et de silicates de rayons compris entre 1 nm et 10 μm . Un mélange contenant 30% de silicates et 70% de graphite est considéré par la routine MIXGRSI (fichier PXDR_DRAINE_DUST.f90) pour calculer les grandeurs utiles au calcul de transfert de rayonnement (section efficace d'absorption Q_{abs} , section efficace de diffusion Q_{sca} et facteur d'anisotropie $g = \langle \cos\theta \rangle$) pour chaque taille de grain. C'est la variable `amix`, définie et allouée dans PXDR_PROFIL.f90 qui permet de régler la fraction de silicates.

L'émission de la poussière

La température des grains de poussière est calculée à l'aide du bilan énergétique pour un grain qui absorbe les photons UV incidents et IR produits localement, et émet dans les domaines IR et micro-ondes. Ce bilan utilise le champ de rayonnement calculé par le transfert de rayonnement et les sections efficaces d'absorption de [Laor et Draine \(1993\)](#) pour chaque taille de grain. L'émission est alors calculée pour chaque taille de grain par la loi de Kirchhoff pour un corps noir pondérée par la surface du grain, puis intégrée sur la distribution de taille par la méthode de quadrature de Gauss. Enfin, la courbe d'extinction de Fitzpatrick et Massa (e.g. [Fitzpatrick et Massa, 1990](#)) choisie par l'utilisateur (variable `los_ext`) est utilisée pour tenir compte de l'extinction locale par la poussière. Soulignons que l'extinction par la poussière n'est pas calculée de façon auto-cohérente, puisque la courbe d'extinction de Fitzpatrick et Massa n'est pas utilisée pour le calcul de transfert de rayonnement. L'émission, la diffusion et l'absorption par la poussière en chaque point du nuage sont stockées dans la variable `du_prop` et calculées dans la routine DUST_PROPERTIES du fichier PXDR_DUSTEM.f90⁴

3. On peut trouver ces données dans le fichier `data/Grains/gr_GS_85.dat`.

4. Le nom du fichier ne signifie pas que le programme DustEM y est utilisé, mais seulement que l'émission de la poussière y est calculée.

Les grains et l'effet photoélectrique

La charge des grains et leur contribution au chauffage du gaz par effet photoélectrique sont calculées par la routine FBTH dans le fichier `PXDR_CHEMISTRY.f90` suivant le modèle de [Bakes et Tielens \(1994\)](#). Pour chaque taille, le code PDR utilise un grain sphérique graphitique moyen contenant un nombre d'atomes de carbone déduit du rayon du grain et de sa masse volumique moyenne. Il ne tient pas directement compte du choix de la composition chimique (fraction de silicates `amix`), dans la mesure où la variable `amix` n'intervient que par l'intermédiaire de la masse volumique moyenne des grains, alors que l'effet photoélectrique sur les silicates diffère notablement de celui sur le graphite en raison notamment d'un potentiel d'ionisation plus élevé (*work function* ≈ 8 eV contre 4.4 eV pour un grain graphitique sphérique, [Weingartner et Draine, 2001b](#)).

Les grains et la chimie catalytique

Certaines réactions se déroulent à la surface des grains de poussière. Leur description implique de modéliser la physisorption ou la chimisorption d'atomes ou de molécules sur les grains. Le nombre de sites disponibles est un paramètre clef et dépend directement de la distribution de taille des grains et de la taille typique d'un site. Ce dernier paramètre est intégré au code source du modèle via la variable `dsite` et fixé à 2.6 Å, indépendamment de la nature du grain.

5.2.2 Couplage avec DustEM

Le modèle DustEM ([Compiègne et al., 2011](#)) est destiné au calcul de l'émission des grains de poussière de manière autocohérente avec la courbe d'extinction. L'utilisateur choisit une distribution de taille et de composition des grains par l'intermédiaire du fichier `DUSTEM_PDR/LES_DAT/GRAIN.DAT`. Il est possible de choisir autant de composantes qu'on le souhaite parmi des PAH neutres ou ionisés, des grains de carbone amorphe ou de silicates et de régler individuellement leur abondance et leur distribution suivant une loi analytique ou suivant une distribution fournie via un fichier d'entrée.

Le modèle s'inscrit dans la lignée du modèle de [Désert et al. \(1990\)](#). La distribution de température est calculée pour chaque type de grain à partir du champ de rayonnement issu du transfert de rayonnement du code PDR. Les émissivités sont calculées à partir des propriétés optiques spécifiques à chaque type (nature et taille) de grain tabulées dans les fichiers du répertoire `les_QABS`. Le détail de l'origine des propriétés des grains (capacité calorifique, sections efficaces d'absorption ou de diffusion) est discuté par [Compiègne et al. \(2011\)](#).

Le module DustEM couplé au code PDR de Meudon permet ainsi une description plus fine de l'émissivité et de l'extinction de la poussière. Cependant, pour le moment, les autres processus impliquant la poussière ne sont pas traités au même niveau de raffinement et conservent la description standard présentée à la section précédente. C'est le cas par exemple de l'effet photoélectrique ou des réactions chimiques à la surface des grains.

5.3 Interface utilisateur

Nous présentons ici les entrées et sorties du code PDR de Meudon, en privilégiant les aspects qui ont effectivement été utilisés dans ce travail.

5.3.1 Entrées

- pdr5.in -

C'est le principal fichier d'entrée, qui rassemble l'essentiel des informations requises pour mener un calcul avec le code PDR de Meudon. Un fichier type est présenté Tab. 5.1. On y trouve en particulier le nom du fichier de chimie, les options concernant le champ de rayonnement à la surface du nuage, le choix de la gestion de la température (température constante ou calculée par le bilan thermique) et de l'équation d'état (à densité constante = isochore, pression constante = isobare ou avec un profil de densité imposé), le niveau de raffinement des calculs de transfert de rayonnement ou les paramètres concernant les grains de poussière.

Les entrées `alb`, `gg` et `rhogr` sont désormais obsolètes. En revanche, les variables `rrr` (en fait `rrv` dans le code) et `cdunit` sont utilisées pour les conversions entre densité de colonne, extinction et distance physique. Le rapport des masses de la poussière et du gaz `gratio` intervient à plusieurs niveaux, comme le calcul du coefficient de normalisation des intégrations sur la distribution de taille par la méthode de quadrature de Gauss, ou le calcul du nombre total de sites d'adsorption pour les espèces du gaz. Les paramètres `alpgr`, `rgrmin` et `rgrmax` caractérisent la distribution de taille des grains suivant la description standard (cf. Sec. 5.2.1). L'entrée `F_dustem` permet d'activer le couplage avec le code DustEM. Notons que si le couplage avec DustEM est activé, les paramètres `alpgr`, `rgrmin` et `rgrmax` sont tout de même utilisés par le code, et qu'il revient à l'utilisateur de s'assurer de la cohérence entre les deux descriptions de la poussière.

- chimie08.chi -

Les espèces et réactions que l'utilisateur souhaite prendre en compte sont introduites par l'intermédiaire d'un fichier d'entrée dédié `***.chi`. Dans ce travail, nous utilisons le fichier `chimie08.chi` fourni avec le code, qui contient près d'une centaine d'espèces et typiquement 1500 réactions. Beaucoup de taux de réaction sont tirés des bases de données classiquement utilisées pour ce type de modèles⁵, tandis que d'autres sont issus de références spécifiques ou de l'expertise de certains membres de l'équipe PDR Meudon. Ce fichier permet également de gérer les abondances totales des éléments chimiques et leur distribution initiale parmi les espèces chimiques.

- F_RadField.txt -

Le code permet à l'utilisateur de choisir le spectre et l'intensité des champs incidents de part et d'autre du nuage. Le spectre interstellaire moyen (ISRF, pour *InterStellar Radiation Field*) peut être choisi et amplifié du facteur désiré. Le champ est alors

5. OSU : <http://www.physics.ohio-state.edu/~eric/research.html>
UMIST : <http://www.udfa.net/>

Table 5.1: Contenu du fichier `pdr5.in` dans la version 1.4.2 du code PDR Meudon. Les couleurs indiquent les entrées fréquemment, occasionnellement ou rarement utilisées dans ce travail.

ExampleDiffuse	1	!	modele	: Output files radix
chimie08.chi		!	chimie	: Chemistry file
10	00	!	ifafm	: Number of global iterations
1.00e+00		!	Avmax	: Integration limit (Av)
5.00e+02		!	densh	: Initial density
1		!	F_ISRF	: 1 = Mathis, 2 = Draine
1.00e+00	0	!	radm	: Radiation field intensity (Left - minus side)
1.00e+00	0	!	radp	: Radiation field intensity (Right - plus side)
none.txt		!	srcpp	: Additional radiation field source (Star //)
0.000e+00		!	d_sour	: Star distance (pc) - negative: left, positive: right
5.00e+00		!	fmrc	: Cosmic rays ionisation rate (10 ⁻¹⁷ s ⁻¹)
1		!	ieqth	: thermal Balance (1 : yes, 0 : no)
7.00e+01		!	tgaz	: Initial temperature
0		!	ifisob	: State equation (0: Cte nH, 1: interpolation, 2: isobaric)
none.pfl		!	fprofil	: Temperature-density profile file
1.00e+06		!	presse	: Initial Pressure
2.00e+00		!	vturb	: turbulent velocity (Doppler broadening only)
0	0	!	itrfer	: Transfer (0: FGK, 2: Full line)
0	0	!	jfgkh2	: Use FGK approximation for J >= jfgkh2
2		!	ichh2	: H + H2 collision rate model (2 is standard)
Galaxy		!	los_ext	: Line of sight extinction curve
3.1		!	rrr	: Rv = Av / E(B-V)
5.80e+21		!	cdunit	: NH / E(B-V) (in cm ⁻²) (Galaxy: 5.8e21)
4.20e-01		!	alb	: Dust albedo
6.00e-01		!	gg	: <cos(theta)> = g (diffusion anisotropy factor)
6.30e-03		!	gratio	: Mass ratio of grains / gas (Draine 2003 => 6.3e-3)
2.32e+00		!	rhogr	: grains mass density (g/cm3) (70% amC + 30% aSil => 2.32)
3.50e+00		!	alpgr	: grains distribution index (MRN)
3.00e-07		!	rgrmin	: Grains minimum radius
3.00e-05		!	rgrmax	: Grains maximum radius
0		!	F_dustem	: 1 - Activate DUSTEM / 0 - Without DUSTEM
0		!	iforh2	: H2 formation on grains model (0 is standard)
4		!	istic	: H2 sticking on grain model (4 is standard)

considéré isotrope dans le demi-espace vide face au nuage. Il est possible d'ajouter le champ de rayonnement d'une étoile spécifique à l'aide d'un fichier d'entrée dédié à cet usage contenant notamment le rayon de l'étoile et l'intensité spécifique à sa surface en fonction de la longueur d'onde. Ce rayonnement est alors non-isotrope, et perpendiculaire à la surface du nuage. Les résultats concernant la nébuleuse NGC 7023 présentés dans ce travail ont été obtenus à l'aide du fichier d'entrée `F_7023new4.txt` qui contient le champ de rayonnement d'une étoile double dont les deux composantes présentent une température effective égale à 15000 K, tiré de la base de données de [Castelli et Kurucz \(2004\)](#) (cf. Sec. 3.3).

- `profile.pfl` -

Il est possible de désactiver le calcul du bilan thermique. Cette option est surtout utile en phase de test du modèle. Pour de bons résultats astrophysiques, il faudra l'activer. Se pose alors la question de la gestion de l'équation d'état. La température étant déterminée par le bilan thermique, il reste un degré de liberté dans l'équation $P = n \times T$. Il est possible de choisir de mener un calcul à densité constante (`ifisob=0` dans `pdr5.in`), à pression constante (`ifisob=2`) ou d'imposer un profil de densité (`ifisob=1`). Il suffit alors de fournir un fichier `***.pfl` exprimant la densité en fonction de la profondeur optique en terme de τ (et non d' A_V).

5.3.2 Sorties

En sortie, le code fournit la majorité des résultats sous deux formats différents : pour chaque itération ii du code (cf. Sec. 5.1.4) des fichiers binaires `***.binii` et des fichiers `***_ii.fits` accompagnés par un `***_ii.xml`. Les fichiers binaires doivent être lus à l'aide du programme de post-traitement PREP avec des contraintes pratiques de faible portabilité⁶. Au contraire, les couples (`***_ii.xml` ; `***_ii.fits`) sont lisibles sur n'importe quelle machine équipée de l'application Java dédiée PDRANALYSER. Toutefois, cette deuxième option, qui est plus lourde à développer, souffre d'un retard sur les avancées du code.

De nombreuses grandeurs physiques et chimiques sont disponibles dans les fichiers de sortie. Citons la densité totale du gaz, sa température ainsi que celle des grains de poussière, l'abondance des espèces chimiques et pour de nombreuses espèces les populations de leurs niveaux excités et leurs émissivités locales. Concernant le bilan thermique, les taux de chauffage et de refroidissement totaux ainsi que le détail des différentes contributions (effet photoélectrique, rayons cosmiques, émissions de C^+ ou de O , ...) peuvent être extraits. Le détail du champ de rayonnement (spectre en fonction de la profondeur dans le nuage) est fourni à part, dans un fichier binaire `***.rf`. Il est écrasé par de nouvelles valeurs à chaque nouvelle itération globale et doit être lu à partir d'un troisième programme (`RF.f90`). Notons que j'ai ajouté un module à ce dernier programme de sorte à ce qu'il calcule le profil spatial du champ de rayonnement

6. PREP doit avoir été compilé avec les mêmes options et sur la même machine que le code lui-même, et être utilisé sur cette même machine.

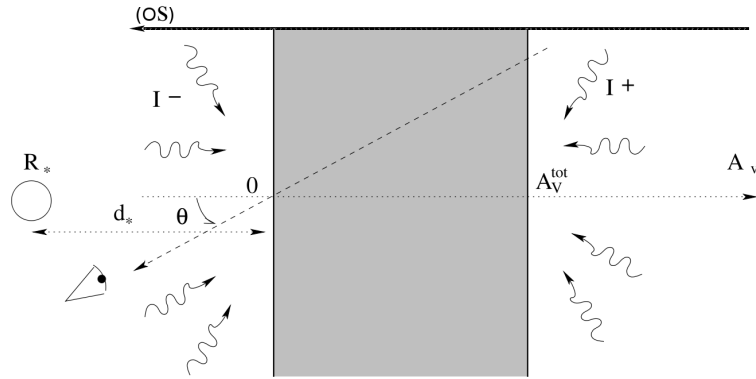


Figure 5.1: Illustration de la géométrie du système modélisé par le code PDR de Meudon et les conventions associées. Tiré de *Le Petit et al. (2006)*.

en unités de Habing. Ces informations ne sont disponibles ni avec PREP ni avec PDRANALYSER.

Des grandeurs intégrées (densités de colonne, intensités spécifiques) à partir des résultats locaux du code PDR peuvent être calculées en post-traitement à l'aide de PREP et PDRANALYSER. Nous discutons cette possibilité plus en détail en Sec. 5.4.

5.4 Passage des grandeurs locales aux observables astrophysiques

Les grandeurs locales du système modélisé par le code PDR de Meudon étant calculées, les grandeurs homogènes aux observables astronomiques habituelles (intensités spécifiques, densités de colonne) peuvent être obtenues par intégration le long de la ligne de visée. L'équipe PDR a développé un programme dédié à cet usage qui respecte la géométrie plane-parallèle du modèle PDR. Nous le présentons dans le prochain paragraphe, et tâchons d'en montrer les limites. Dans le paragraphe suivant, nous présenterons deux nouveaux programmes que j'ai développés en collaboration avec Jacques Le Bourlot permettant de contourner ces limites au prix de quelques approximations et de nouvelles limitations.

5.4.1 Intégration sur la couche plane-parallèle

La méthode la plus rigoureuse pour comparer les résultats du modèle PDR à des données observationnelles consiste à modéliser l'objet observé par une tranche de gaz plane-parallèle observée sous un angle à déterminer, θ . Pour calculer une densité de colonne, il suffit alors d'intégrer la densité volumique correspondante le long de la ligne de visée (ldv) en tenant compte de l'angle θ :

$$N_X(\theta) = \int_{ldv} ds n_X(s) / \cos(\theta) \quad (5.6)$$

en respectant les conventions proposées par [Le Petit *et al.* \(2006\)](#) dans la figure reproduite ici (Fig. 5.1). De même, l'intensité spécifique à une longueur d'onde donnée se déduit de l'intégration des émissivités le long de la ligne de visée, en tenant compte toutefois de l'absorption de la poussière et du gaz :

$$I_X(\theta, \lambda) = \int_{\text{ldv}} ds \epsilon(s, \lambda) / \cos(\theta) \exp(-\tau_\lambda(s)) \quad (5.7)$$

où $\epsilon(s, \lambda)$ est l'émissivité locale totale à l'abscisse s et à la longueur d'onde λ , tandis que $\tau_\lambda(s)$ est l'opacité à la longueur d'onde λ de la couche de matière comprise entre le point d'abscisse s et la surface du nuage du côté de l'observateur (point O sur la Fig. 5.1).

Ces calculs ont été programmés dans le programme PREP. Appliquer cette méthode soulève quelques difficultés. Les résultats dépendent de l'angle θ qu'il n'est pas évident de déterminer observationnellement. En pratique, on est le plus souvent confronté à deux cas de figure : des régions observées presque de face ($\theta \approx 0$) ou presque de profil ($\theta \approx \pi/2$). Dans le premier cas, la sensibilité à θ est faible (grâce au cosinus), et l'utilisation de PREP est utile pour calculer l'intensité émergente en tenant compte du détail de la répartition de l'émissivité locale au sein du nuage et des effets de réabsorption. Dans le second cas, les équations (5.6, 5.7) montrent que les quantités intégrées divergent pour $\theta \rightarrow \pi/2$, traduisant la trop grande simplicité du modèle qui ne tient pas compte de la taille finie du nuage dans les directions orthogonales à l'axe étoile - PDR (axe (Os) sur la Fig. 5.1). Utiliser PREP au voisinage de cet angle serait donc un non-sens.

Cependant, il semble peu probable qu'un nuage réel soit d'une part effectivement plan-parallèle, et d'autre part vu de profil. Il a été proposé dans le cas de la nébuleuse de la Tête de Cheval ([Habart *et al.*, 2005](#)) que la PDR observée, apparemment de profil, présente en fait une géométrie cylindrique. Dans le cas du filament observé dans ρ Oph, [Habart *et al.* \(2003a\)](#) proposent d'interpréter les observations par un modèle en coquille sphérique. [Goldsmith *et al.* \(2010\)](#) proposent des hypothèses comparables pour interpréter les observations du nuage moléculaire du Taureau, et vont plus loin en plaquant les résultats 1D du code PDR Meudon sur une géométrie cylindrique de grand rayon de courbure avant d'intégrer sur des lignes de visées traversant le bord du nuage.

Nous avons adopté la même démarche et développé des modules réalisant ces intégrations pour des géométries sphériques.

5.4.2 Intégration sur des géométries sphériques

Adopter des géométries sphériques permet de lever la difficulté liée à l'angle particulier $\theta = \pi/2$. Il convient cependant de rester prudent dans la mesure où seuls les calculs de post-traitement sont ici menés dans l'hypothèse de géométries sphériques, tandis que le code lui-même conserve sa géométrie plane-parallèle. Malgré tout, dans l'hypothèse de grands rayons de courbure, il semble raisonnable de supposer que les effets de courbure seront faibles.

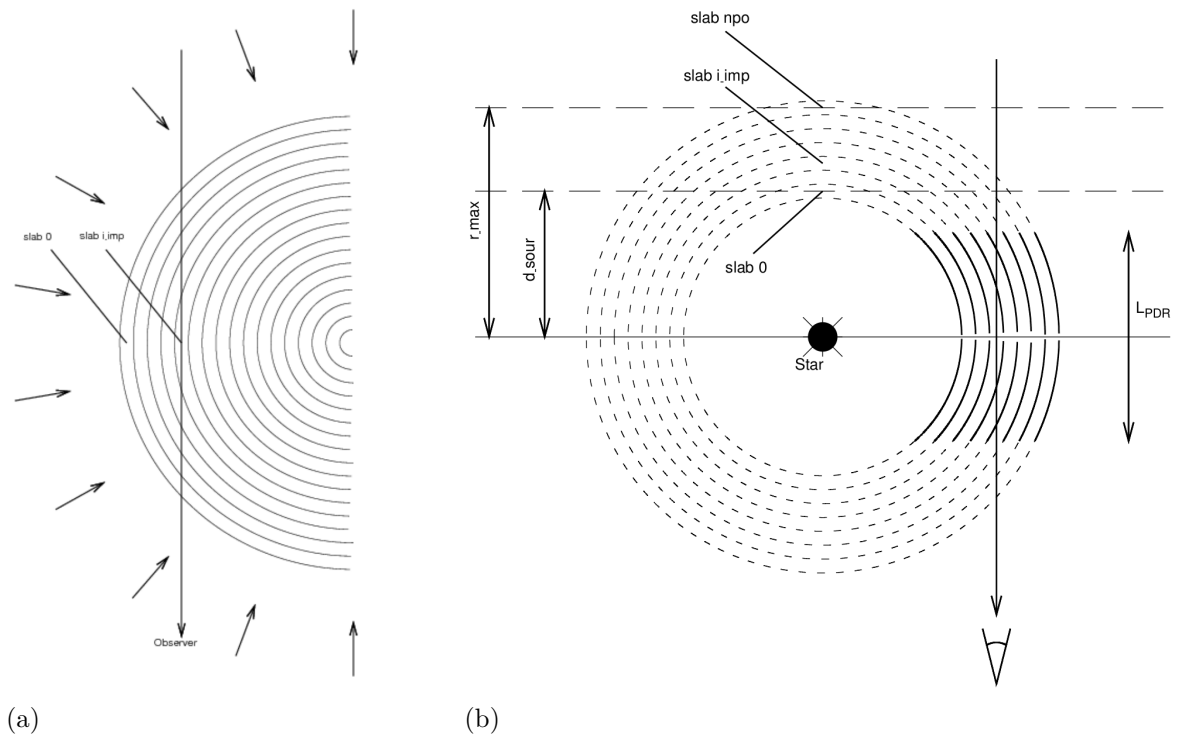


Figure 5.2: Schémas des modèles de géométries sphériques proposés en post-traitement du code PDR de Meudon. (a) Le nuage est supposé être une portion de sphère, éclairée de toute part. (b) Le nuage est supposé prendre la forme d'une portion de coquille sphérique centrée sur l'étoile. La longueur de la PDR le long de la ligne de visée est limitée à L_{PDR} , paramètre ajustable.

5.4.2.1 Globule sphérique

La géométrie que nous appellerons globule sphérique est représentée sur la Fig. 5.2(a) et consiste en un nuage sphérique convexe éclairé de toute part. Ce modèle pourrait convenir à la description d'une condensation (*clump*) sphérique dense immergée dans un milieu *inter-clump* plus ténu assurant l'irradiation du *clump* sous tous les angles par la diffusion d'un champ incident moins isotrope, à l'image du modèle KOSMA- τ (Cubick *et al.*, 2008). Il en va de même pour la description d'un filament cylindrique comme celui proposé par Habart *et al.* (2005) pour le filament de la Tête de Cheval, ou plus généralement pour n'importe quelle surface convexe de nuage qui serait observée sous incidence rasante.

Le calcul est conceptuellement assez simple : il suffit d'intégrer le long de la ligne de visée des grandeurs (densités, émissivités) connues en des positions discrètes (les couches *iopt* représentées sur la Fig. 5.2(a)). Une difficulté provient de ce que ces positions sont inégalement réparties le long de la ligne de visée du fait de la courbure du nuage. La stratégie adoptée par Jacques Le Bourlot, l'auteur de ce module⁷, consiste à calculer les positions s_{iopt} des couches *iopt* le long de la ligne de visée, puis à discrétiser l'intégration pour faire explicitement intervenir ces positions :

$$N_X(R_{imp}) = \int_{ldv} ds n_X(s) \simeq 2 \sum_0^{i_{imp}-1} \frac{1}{2} (n_X(s_{iopt}) + n_X(s_{iopt+1})) (s_{iopt+1} - s_{iopt}) \quad (5.8)$$

où R_{imp} désigne la distance projetée sur le ciel entre le bord de la sphère et la ligne de visée. Le coefficient 2 provient de la symétrie du système qui permet de n'intégrer que sur la moitié de la ligne de visée. Le coefficient 1/2 provient de la méthode d'intégration (méthode des trapèzes). Les $n_X(s_{iopt})$ sont connus puisque ce sont les résultats du code PDR. Il ne reste que les s_{iopt} à calculer. On les compte à partir du plan médian, orthogonal à la ligne de visée et contenant le centre de la sphère. On note R_{sph} le rayon de la sphère, et d_{iopt} la position de la couche *iopt* (fournie par le code PDR) comptée depuis la surface de la sphère. Le théorème de Pythagore permet d'écrire :

$$s_{iopt}^2 + (R_{sph} - R_{imp})^2 = (R_{sph} - d_{iopt})^2 \quad (5.9)$$

dont le réarrangement donne :

$$s_{iopt} = \sqrt{[2R_{sph} - (d_{iopt} + R_{imp})] (R_{imp} - d_{iopt})} \quad (5.10)$$

Le calcul des intensités spécifiques repose sur le même principe, avec toutefois quelques difficultés supplémentaires liées à la brisure de la symétrie du système par l'absorption le long de la ligne de visée.

Ce modèle géométrique présente certaines limites. Nous avons déjà mentionné qu'en toute rigueur, les résultats du code rapportant l'état d'un système plan-parallèle, il faudrait se limiter à des géométries où le rayon de courbure reste grand devant la profondeur maximale du nuage plan-parallèle 1D. Dans la perspective d'une application

⁷. sur ce module, ma participation s'est restreinte aux tests, à la correction de certaines erreurs et à étendre les conditions d'application à une couche de gaz courbe.

à un *clump* sphérique de faible rayon, cette condition n'est pas remplie. Toutefois, si les couches internes violent significativement cette hypothèse, ce n'est pas nécessairement le cas des couches les plus superficielles. L'étude des couches chaudes dans lesquelles on observe notamment les émissions de H₂ et CO rotationnellement excitées (comme il a été observé dans le cas de la Barre d'Orion avec l'instrument PACS sur *Herschel*, [Goicoechea et al., 2011](#)) et les bandes aromatiques peut donc être raisonnablement menée à l'aide de ce modèle.

Une autre limitation provient de la description du champ de rayonnement. L'utilisation d'un champ isotrope comme l'ISRF ne pose pas de problème particulier, puisqu'il reste isotrope lorsqu'on enroule la couche 1D sur une sphère. En revanche, la modélisation d'une irradiation par une étoile additionnelle s'avère gênante. Dans la géométrie plane-parallèle du code, ce rayonnement est unidirectionnel, perpendiculaire à la surface du nuage. Une fois enroulé autour d'un nuage sphérique, on obtient un champ qu'aucune situation astrophysique ne permet de générer. Il faut également remarquer qu'on ne pourra pas modéliser un nuage sphérique éclairé de côté.

5.4.2.2 Coquille sphérique

La figure 5.2(b) illustre ce que nous appelons une coquille sphérique, c'est-à-dire une couche de gaz à symétrie sphérique entourant une cavité sphérique supposée vide et centrée sur une étoile. Ce modèle pourrait convenir à la description d'une nébuleuse par réflexion comme NGC 7023.

Je me suis inspiré de la méthode développée pour le modèle de globule sphérique pour programmer les calculs du modèle en coquille sphérique. L'équation (5.8) et son équivalent pour l'intensité spécifique s'appliquent ici, à condition toutefois d'adapter la gestion des indices, puisque la ligne de visée traverse désormais les couches indexées par $i_{opt} = i_{imp}$ à $i_{opt} = n_{po}$ (les notations sont indiquées Fig. 5.2(b)). Il faut également adapter le calcul des abscisses $s_{i_{opt}}$:

$$s_{i_{opt}} = \sqrt{(d_{sour} + d_{i_{opt}})^2 - R_{imp}^2} \quad (5.11)$$

où d_{sour} est la distance entre la source et la surface du nuage, et R_{imp} est la distance entre l'étoile et la ligne de visée.

Cette géométrie présente des difficultés différentes de la précédente. On ne s'attend pas à être confronté à de faibles rayons de courbure. En revanche, il est rare d'observer des coquilles sphériques entières. On aurait donc plutôt intérêt à modéliser des portions de coquilles sphériques, ce qui soulève le problème des surfaces supplémentaires alors générées. Dans le cas d'émissions optiquement minces, ces problèmes de surface pourront être négligés, et on pourra supposer que le nuage présente une certaine profondeur L_{PDR} le long de la ligne de visée, en interrompant l'intégration aux frontières du modèle (cf. Fig. 5.2(b)).

La situation est plus contraignante dans le cas d'émissions optiquement épaisses, pour lesquelles l'émission sera largement dominée par la surface la plus proche de l'observateur. On est alors confronté à deux cas de figure. Soit l'émission de la surface sphérique face à l'étoile est négligeable par rapport à celle de la surface la plus proche de

l'observateur, auquel cas le modèle géométrique n'est pas adapté, soit il est nécessaire de décrire conjointement l'éclairement des deux surfaces et un véritable modèle 3D est nécessaire.

5.5 Évolutions dans la microphysique du code

Le code PDR de Meudon est un outil en évolution, dans lequel la description des processus est adaptée ou corrigée au fur et à mesure que de nouvelles contraintes issues d'expériences de laboratoire, de calculs théoriques ou d'observations sont disponibles. Dans cette section nous présentons les contraintes apportées à l'état d'excitation des molécules H₂ et CO grâce aux observations des satellites *Spitzer* et *Herschel*. Nous présentons également brièvement le travail que j'ai réalisé dans le but d'ajouter le processus d'advection au code PDR de Meudon.

5.5.1 L'excitation des molécules H₂ et CO : de *Spitzer* à *Herschel*

Les observations spectroscopiques de quelques régions de photodissociation modérément éclairées, obtenues avec le satellite *Spitzer*, ont été utilisées par [Habart et al. \(2011\)](#) pour déterminer les densités de colonne de la molécule H₂ dans ses premiers états rotationnellement excités. Les auteurs ont également utilisé le code PDR de Meudon pour calculer ces quantités, et ont montré que typiquement un ordre de grandeur sépare les prédictions des observations (cf. Fig. 5.3).

Ces résultats sont confortés par les récentes observations des raies rotationnellement excitées de la molécule CO dans la Barre d'Orion par les instruments SPIRE⁸ et PACS⁹ de l'observatoire spatial *Herschel*. La figure 5.4 montre les flux enregistrés pour les transitions $J = J_{\text{up}} - J_{\text{low}}$ avec J_{up} entre 1 et 21. Pour la première fois, l'intensité des transitions rotationnelles aux J élevés est observée, apportant des contraintes fortes sur l'état d'excitation de la molécule CO. De manière analogue aux résultats concernant l'excitation de la molécule H₂, les prédictions obtenues à l'aide du modèle PDR de Meudon dans la version présentée plus haut sous-estiment largement l'intensité des transitions à haut J .

[Habart et al. \(2011\)](#) proposent plusieurs pistes susceptibles d'expliquer ces écarts, dont une possible sous-estimation du taux de formation de H₂ calculé par le code PDR de Meudon, qui ne considère que le processus de Langmuir-Hinshelwood. Ce processus devient inefficace lorsque la température des grains dépasse ~ 20 K pouvant conduire à une sous-estimation du taux de formation de H₂ dans les bords chauds de PDR. Le processus d'Eley-Rideal, qui présente l'avantage de rester efficace pour des températures de grains plus élevées (cf. Sec. 2.4.2), a été incorporé au code PDR. Dans le cadre d'un groupe de travail réunissant des acteurs des programmes clés WADI et HEXOS de *Herschel*, j'ai participé à l'étude de la sensibilité des résultats du code PDR de Meudon aux paramètres du processus d'Eley-Rideal.

8. Données obtenues dans le cadre du programme de temps garanti SAG-4

9. Données obtenues dans le cadre du programme de temps garanti HEXOS

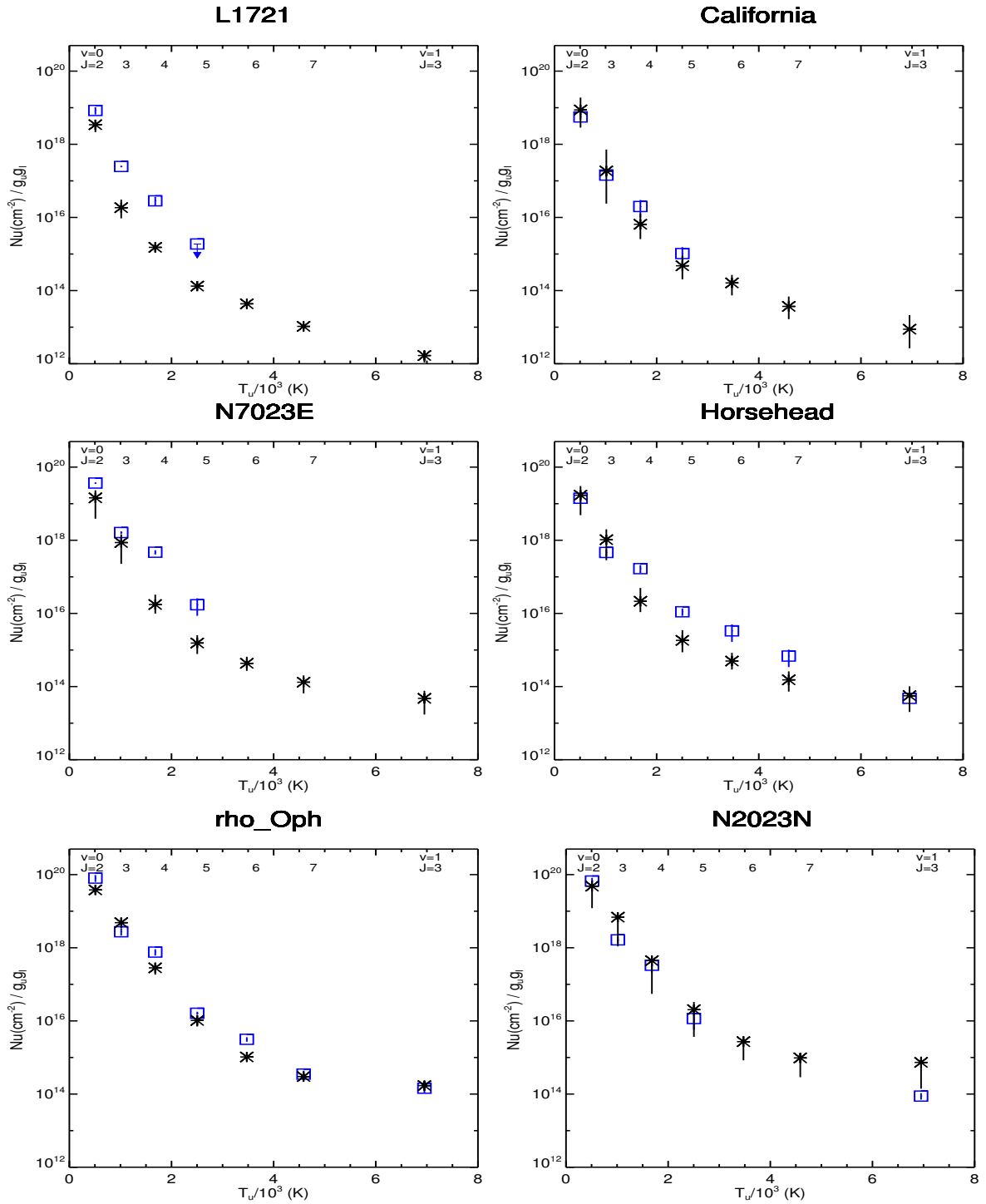


Figure 5.3: Diagrammes d'excitation de la molécule H_2 dans quelques régions de photodissociation modérément éclairées. N_u est la densité de colonne du niveau supérieur de la transition, g_u est son facteur de dégénérescence, et T_u son énergie exprimée en Kelvin. Les carrés représentent les données *Spitzer*. Les barres d'erreur sont petites par rapport aux symboles. Les flèches représentent des valeurs supérieures. Les étoiles indiquent les résultats du modèle PDR. Les traits verticaux représentent les barres d'erreur liées à l'estimation du champ de rayonnement UV incident. Pour comparer les prédictions aux observations, les intensités ont été intégrées dans le cas d'une géométrie plane-parallèle présentant un angle θ tel que $\cos(\theta) = 0.15$.

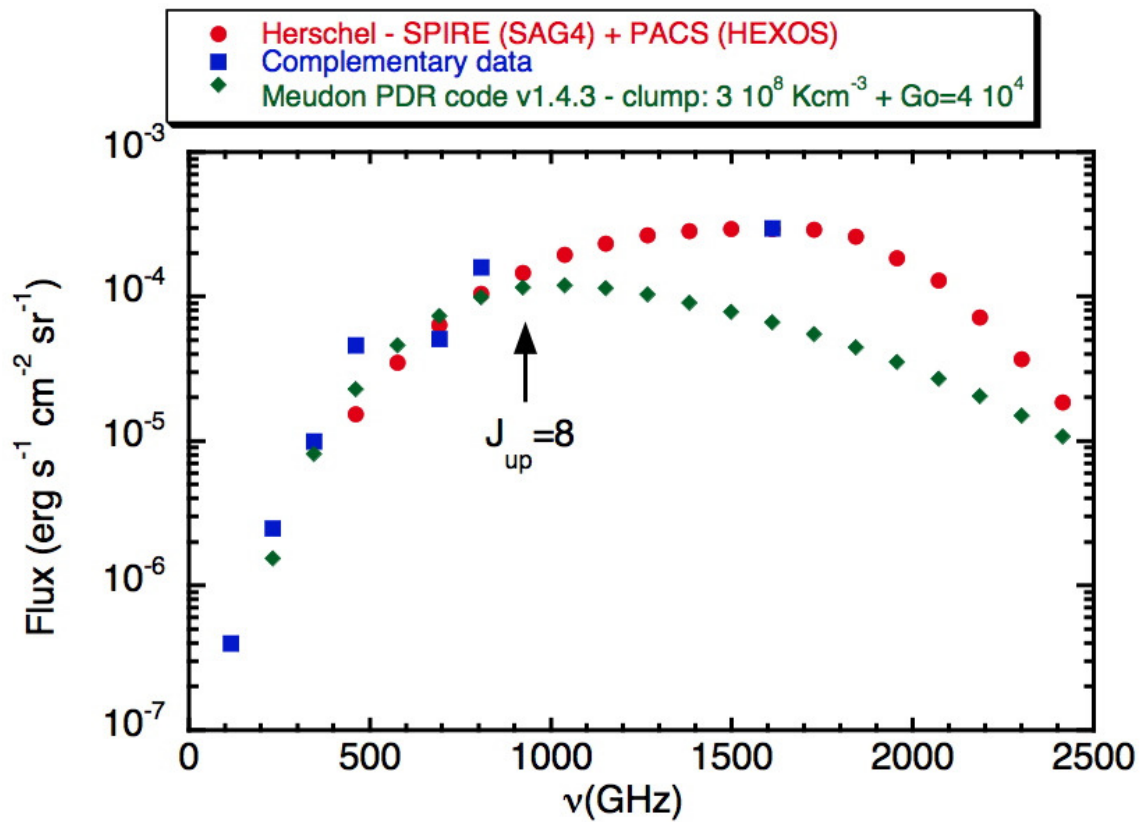


Figure 5.4: Flux des raies rotationnelles de la molécule CO dans la Barre d'Orion, mesurés par les instruments SPIRE et PACS de l'observatoire spatial *Herschel* (ronds rouges). Des données complémentaires provenant d'observations au sol sont également représentées (carrés bleus). Les prédictions du modèle PDR de Meudon (losanges verts), dans sa version 1.4.3 incluant le processus d'Eley-Rideal, sous-estime le flux des transitions pour $J_{\text{up}} \geq 8$. Tiré de Joblin et al., en préparation.

Dans cette nouvelle version, le code PDR a été utilisé pour prédire l'émission de CO rotationnellement excité, en supposant une pression élevée ($P = 3 \times 10^8 \text{ K cm}^{-3}$) favorable à l'excitation des molécules. Une géométrie sphérique (cf. Sec. 5.4.2.1), qui donne plus d'importance au bord chaud de la PDR que la géométrie plane-parallèle, a été utilisée en post-traitement. Malgré tout, les prédictions sous-estiment toujours l'émission rotationnelle de CO, dès $J_{\text{up}} > 8$ (voir Fig. 5.4).

Habart *et al.* (2011) proposent d'autres pistes susceptibles d'expliquer ces écarts, parmi lesquelles figurent des variations dans le processus de chauffage du gaz par effet photoélectrique, ainsi que le processus d'advection.

5.5.2 Le processus d'advection

Le modèle PDR de Meudon se base sur l'hypothèse que la PDR est à l'équilibre. Cependant, les mouvements turbulents de la matière ou la progression du front de photodissociation dans le nuage sont susceptibles de générer un afflux de matière depuis les zones protégées du nuage vers la source de champ de rayonnement UV. Cette matière pourrait rendre compte des excès des intensités de H_2 et CO dans les niveaux rotationnellement excités présentés dans la section précédente. Actuellement un tel processus n'est pas décrit par le modèle.

Stoerzer et Hollenbach (1998) ont développé un modèle de PDR hors-équilibre dépendant du temps avec lequel ils ont étudié les effets de la progression d'un front de photoionisation dans une PDR fortement excitée comme celle de la Barre d'Orion. Ils prédisent une augmentation de la densité de colonne de H_2 jusqu'à un facteur 3 et une augmentation de l'intensité des raies de H_2 pouvant atteindre deux ordres de grandeur au bord de la PDR. Cependant, les PDR modérément excitées n'ont pas été étudiées dans ce travail.

Un des projets de cette thèse a consisté à modifier le code PDR de Meudon de sorte à lui permettre de décrire le phénomène d'advection, dans le cas où il est lié à la progression du front de photodissociation dans le nuage. Je me suis heurté, dans une première approche, à des problèmes de stabilité du calcul, liés d'une part au calcul du gradient d'abondance des espèces, et d'autre part au choix des conditions aux limites de la PDR. Une seconde approche, basée sur une nouvelle formulation du calcul du gradient et de nouvelles conditions aux limites, est en cours de développement et n'a pas encore permis d'obtenir de résultats. Les équations et les détails de programmation sont présentés en annexe (cf. Anx. .1).

Dans la suite de cette partie, nous nous intéressons plutôt à l'énergétique des PDR sur l'exemple de la PDR nord de la nébuleuse NGC 7023, sur la base des observations des émissions des AIB et de C^+ obtenues respectivement avec les télescopes spatiaux *Spitzer* et *Herschel*.

Morphologie et énergétique de la PDR NGC 7023-NW



6.1	WADI : une vision observationnelle globale de la nébuleuse NGC 7023	70
6.1.1	Présentation des données observationnelles	70
6.1.2	Comparaison des émissions de C ⁺ et des PAH	71
6.2	Modélisation détaillée de l'interface du filament dans NGC 7023-NW	73
6.2.1	Première interprétation d'un profil AIB	73
6.2.2	Les géométries	75
6.2.3	Le profil de densité	77
6.2.4	Procédure d'ajustement	78
6.2.5	Résultats	79
6.2.6	Conclusion	83
6.3	Évolution de la poussière et conséquences sur l'effet photoélectrique	83
6.3.1	Modéliser l'émission de C ⁺	83
6.3.2	Discussion	85
6.4	Tenir compte de l'évolution des PAH au sein de la PDR	87

Nous avons présenté en Sec. 5.5 les difficultés rencontrées pour comprendre l'excitation des molécules H_2 et CO observées dans les bords chauds de PDR. Ces difficultés pourraient être liées à des défauts dans la compréhension de l'énergétique des PDR. L'émission à $158 \mu\text{m}$ de l'ion C^+ en provenance de la nébuleuse NGC 7023 a été observée par l'observatoire spatial *Herschel* et représente une opportunité d'étudier en détail les aspects énergétiques dans les bords chauds de PDR sur l'exemple de cette nébuleuse.

Les PAH jouent un rôle prépondérant dans le bilan thermique par l'intermédiaire de l'effet photoélectrique (cf. Sec. 3.1.3). Nous nous intéresserons donc également aux bandes infrarouges aromatiques (AIB) en provenance de NGC 7023, observées par les satellites ISO et *Spitzer*.

La finesse de l'étude énergétique que l'on pourra réaliser est limitée par notre connaissance de la géométrie de NGC 7023. Aussi chercherons nous, dans un premier temps, à repousser ces limites en analysant simultanément les émissions des PAH et de C^+ sur l'ensemble de la nébuleuse (Sec. 6.1). Une étude plus approfondie de l'émission AIB dans la PDR nord de la nébuleuse, présentée en Sec. 6.2, nous permettra de caractériser plus en détail la géométrie et les conditions physiques locales dans cette région de la nébuleuse, avec l'aide du code PDR de Meudon. Dans la section 6.3, l'émission de C^+ à $158 \mu\text{m}$ est analysée à l'aide du code PDR de Meudon. Les caractéristiques des grains de poussière dans le modèle sont comparées à celles des PAH déduites de l'analyse des AIB, et les conséquences sur l'analyse énergétique sont discutées. **Nous concluons sur la nécessité de tenir compte de l'évolution des grains de poussière dans les modèles de PDR.**

6.1 WADI : une vision observationnelle globale de la nébuleuse NGC 7023

6.1.1 Présentation des données observationnelles

La nébuleuse NGC 7023 a été observée dans le domaine infrarouge moyen à plusieurs reprises. Dans ce travail nous utilisons les données acquises par le spectro-imageur IRS (*Spitzer*, $1.8''$ / pixel) et celles d'ISOCAM (ISO, $6''$ / pixel).

La raie à $158 \mu\text{m}$ de l'ion C^+ a été observée dans le cadre du programme de temps garanti WADI (*Warm and dense interstellar medium*, P.I. : V. Ossenkopf) avec l'instrument HIFI. Les données, acquises avec le récepteur 7b en mode USB (*upper side band*) avec les spectromètres à large bande et à haute résolution, ont été réduites à l'aide du logiciel HIPE 3.0 (Ott, 2010). La nébuleuse a été observée le long de deux coupes (cf. Fig. 6.1) : La coupe étoile-NW, qui s'éloigne radialement de l'étoile et traverse la PDR nord, et la coupe S-NW qui traverse les PDR nord et sud, ainsi que la cavité qui les sépare. Ces données, ainsi que le travail présenté dans cette section, ont fait l'objet d'une lettre à l'éditeur de la revue *Astronomy & Astrophysics* (Joblin *et al.*, 2010) dans le cadre de l'édition spéciale dédiée aux premiers résultats de l'instrument HIFI.

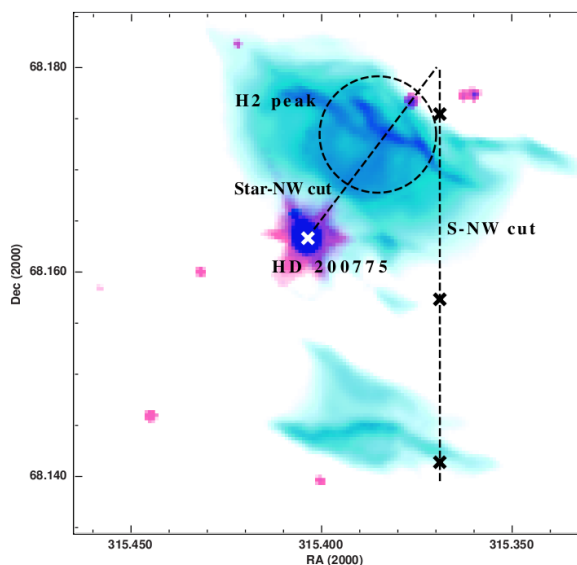


Figure 6.1: Les PDR Nord et Sud de la nébuleuse NGC 7023 observées par l'instrument IRAC du satellite *Spitzer* à $8\ \mu\text{m}$ (cyan) et à $3.6\ \mu\text{m}$ (magenta). Le cercle noir matérialise le lobe principal de l'instrument HIFI à 535 GHz ($41''$) en direction du pic d'émission H_2 . Les lignes pointillées indiquent les coupes le long desquelles l'émission de C^+ à $158\ \mu\text{m}$ a été observée par HIFI. La croix blanche montre la position de l'étoile HD 200775. *Adapté de Joblin et al. (2010).*

6.1.2 Comparaison des émissions de C^+ et des PAH

Nous comparons dans la Fig. 6.2 les profils d'intensité des AIB et de C^+ . La bonne corrélation entre les deux observables suggère fortement que les deux émissions sont produites dans les mêmes régions. Notons que les données ISOCAM, à plus faible résolution spatiale que les données *Spitzer* ($6''$ contre $1.8''$) corréleront mieux avec l'émission de C^+ ($11''$). Les écarts entre les deux courbes pourraient donc être essentiellement liés aux différences de résolution spatiale.

Nous avons développé un outil d'analyse de l'émission AIB, que nous décrivons en détail plus loin (cf. Sec. 10.1), qui repose sur un ajustement du spectre des AIB à partir de quelques composantes représentant les différentes populations de grains aromatiques (PAH^+ , PAH^0 , VSG). Par le biais de cet outil, nous disposons de deux méthodes indépendantes pour évaluer la densité de colonne le long de la ligne de visée en un pixel donné.

La première méthode repose sur le fait que l'extinction dans le domaine IR moyen (essentiellement due aux silicates) est prise en compte dans la procédure d'ajustement via l'optimisation de la densité de colonne N_{H} (cf. Eq. 10.1). Elle n'est précise que pour des densités de colonnes assez élevées ($N_{\text{H}} > 10^{22}\ \text{cm}^{-2}$), sans quoi la déformation de l'allure du spectre par l'extinction n'est pas suffisamment significative.

La seconde méthode se base sur l'idée que du fait du mécanisme d'excitation, l'intensité des PAH est proportionnelle au flux du champ de rayonnement UV, G_0 , et à leur densité de colonne $N_{\text{AIB}}^{\text{C}}$. En supposant que le rapport des densités de colonne $N_{\text{AIB}}^{\text{C}}/N_{\text{H}}$ est constant à la surface des PDR, il suffit de connaître le champ de rayonnement UV pour en déduire N_{H} , au prix de deux difficultés. D'abord, le champ de rayonnement est mal contraint. Partant de la valeur de 2600 Habing à $42''$ de l'étoile, nous avons évalué le champ en chaque point des coupes en supposant une dilution géométrique basée sur les distances projetées sur le plan du ciel. Cette méthode approximative introduit des erreurs probablement plus fortes pour les points de la carte qui semblent plus proches de l'étoile. Ayant constaté que l'émission des points à moins de $16''$ de

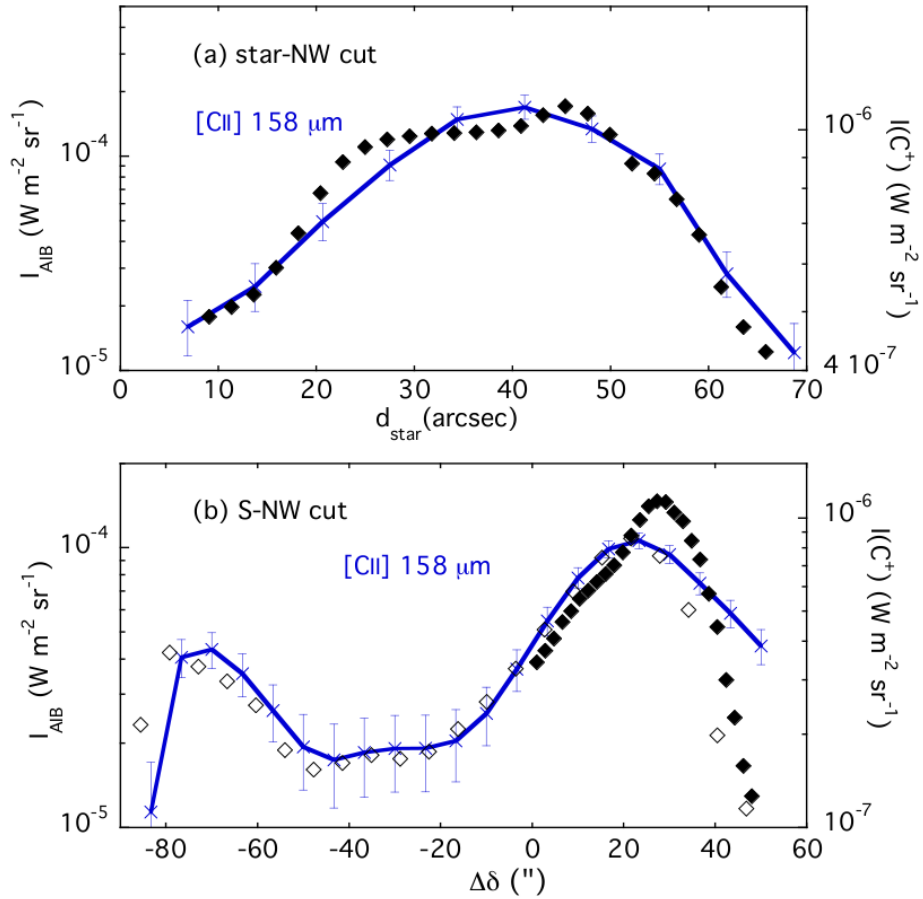


Figure 6.2: Comparaison du flux dans la raie d'émission de C^+ à $158 \mu\text{m}$ (trait plein) mesuré avec HIFI à une résolution angulaire de $11''$ et du flux des bandes aromatiques (AIB, intégré entre 5.5 et $14 \mu\text{m}$) le long des coupes étoile-NW (a) et S-NW (b). Les barres d'erreur sur le flux de C^+ représentent une dispersion à 1σ . Le flux AIB a été déterminé à partir d'un outil d'ajustement dédié (cf. Sec. 10.1). Les losanges pleins représentent les données *Spitzer* ($1.8''$ / pixel), tandis que les données ISOCAM ($6''$ / pixel) sont représentées par les losanges vides. Tiré de *Joblin et al. (2010)*.

l'étoile est sensiblement constante, nous avons supposé qu'ils sont spécialement affectés par les effets de projection, et avons postulé un champ de rayonnement constant égal à la valeur à $16''$. La deuxième difficulté provient de la méconnaissance de l'émissivité des porteurs des AIB. Nous avons utilisé la valeur obtenue avec la première méthode à $42''$ de l'étoile pour calibrer cette seconde méthode.

Dans l'ensemble, les densités de colonnes déduites de ces méthodes corrèlent assez bien avec l'intensité de l'émission de C^+ , comme le montre la Fig. 6.3.

Nous avons analysé ici la morphologie de la nébuleuse par réflexion NGC 7023 suivant une démarche inductive, ce qui nous a permis de caractériser des grandeurs intégrées sur la ligne de visée. Afin de déterminer les conditions physiques locales, nous suivrons dans la section suivante une démarche déductive fondée sur la modélisation de la géométrie d'une partie de la nébuleuse, le filament de la PDR nord.

6.2 Modélisation détaillée de l'interface du filament dans NGC 7023-NW

Dans cette section, nous modélisons en détail les conditions physiques locales et la géométrie de l'interface entre la cavité et le filament de la PDR nord de NGC 7023. Le code PDR de Meudon est utilisé pour calculer les grandeurs locales et plusieurs hypothèses de géométrie sont proposées pour prédire l'émission observée des AIB, sous la contrainte de reproduire le profil d'émission des AIB observé par le télescope spatial *Spitzer* le long de la coupe étoile-NW présenté dans la section précédente.

La méthode développée ici servira de nouveau au Chp. 10.

6.2.1 Première interprétation d'un profil AIB

Le satellite *Spitzer* a observé NGC 7023-NW à l'aide du spectro-imageur IRS produisant un cube de données (une carte à deux dimensions dont chaque pixel est résolu spectralement entre les longueurs d'onde 5.5 et $14 \mu\text{m}$). Ces données ont été analysées par une procédure d'ajustement que nous présentons en détails en Sec. 10.1, développée par [Pilleri et al.](#) (soumis). Nous avons ainsi extrait, sur une ligne s'éloignant radialement de l'étoile et coupant la PDR nord, un profil d'intensité des AIB, intégré spectralement sur la plage $5.5 - 14 \mu\text{m}$. Cette procédure permet en outre de corriger l'intensité de l'extinction au sein de la couche de matière qui émet, le long de la ligne de visée. Dans nos modèles, il ne sera donc pas nécessaire de tenir compte de cette extinction.

Nous avons représenté en Fig. 6.4 le profil obtenu, qui présente une allure en cloche. On l'interprète en considérant le mécanisme d'émission des porteurs des AIB (cf. Sec. 2.3.3) : l'absorption d'un photon UV donne lieu à une cascade d'émission IR de sorte que l'énergie totale émise égale l'énergie absorbée. L'émission IR est donc proportionnelle à la quantité de photons UV incidents et de molécules présentes pour les absorber. L'allure en forme de cloche résulte vraisemblablement de la compétition de deux effets. L'augmentation de l'intensité quand on s'éloigne de l'étoile ($0 < d < 5''$

carré

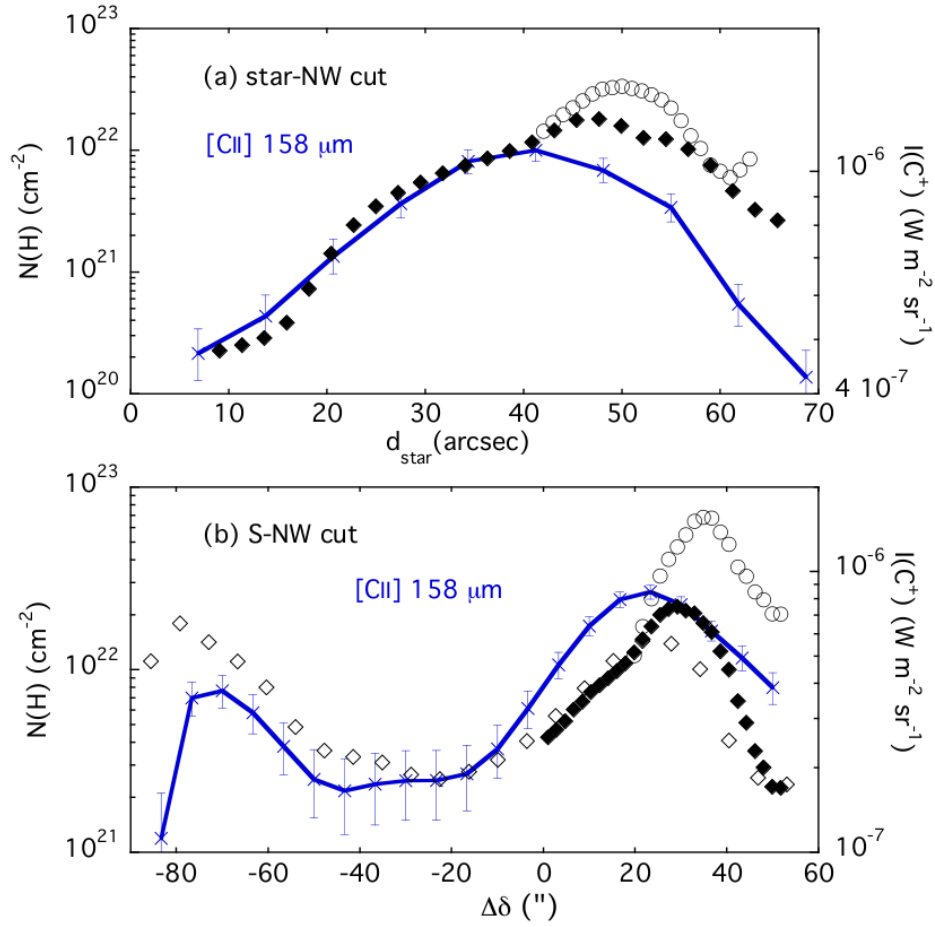


Figure 6.3: Comparaison du flux dans la raie d'émission de C^+ à $158 \mu\text{m}$ (trait plein) mesuré avec HIFI à une résolution angulaire de $11''$ et la densité de colonne N_{H} sur la ligne de visée, pour chaque point des coupes étoile-NW et S-NW. N_{H} a été tiré (i) du flux des AIB (carrés) et (ii) de l'extinction dans le domaine IR moyen. Les carrés pleins et les cercles proviennent des données *Spitzer* ($1.8''$ / pixel), tandis que les données ISO-CAM ($6''$ / pixel) sont représentées par les carrés vides. Tiré de *Joblin et al. (2010)*.

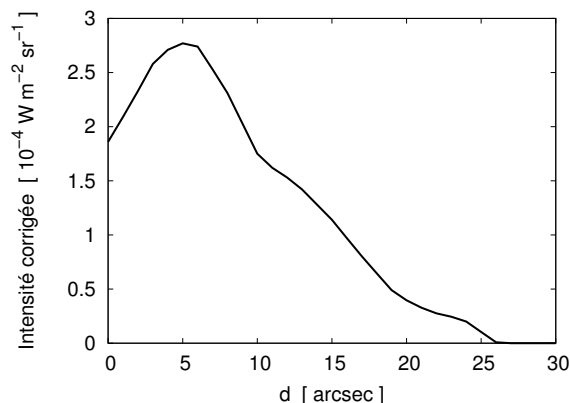


Figure 6.4: Profil d'émission des AIB le long de la coupe étoile-PDR Nord (cf. Fig. 6.1). La position d représente la distance depuis le front de la PDR (à $42''$ de l'étoile) et croît en s'éloignant de l'étoile. L'intensité est intégrée sur le domaine spectral $5.5 - 14 \mu\text{m}$ et a été corrigée de l'extinction locale.

sur la Fig. 6.4) est liée à l'augmentation de la densité locale au fur et à mesure que l'on progresse de la cavité vers le nuage moléculaire. La décroissance au-delà du maximum $d > 5''$ provient de l'extinction du champ de rayonnement UV lorsqu'on pénètre dans le nuage. La figure 10.7 illustre cet effet.

Outre la géométrie globale (plane-parallèle, ...), il est donc nécessaire de déterminer l'allure du profil de densité locale, ainsi que le transfert de rayonnement qui en découle.

6.2.2 Les géométries

On se propose de comparer les résultats des trois géométries déjà évoquées en Sec. 5.4 : plane-parallèle, coquille sphérique, et sphère convexe. L'émission des AIB trace la surface irradiée du nuage. Cependant, la faible opacité du gaz et de la poussière dans l'infrarouge moyen implique que l'émission des AIB peut-être observée par transparence à travers le nuage, et que les effets de surface ont peu d'impact sur les quantités observées. Ceci permet une certaine souplesse dans la modélisation de la géométrie dont nous profiterons pour lever certaines des contraintes que nous avons dues respecter en Sec. 5.4.

Plan - parallèle

L'approche la plus simple consiste à supposer une géométrie plane-parallèle vue sous un angle α proche d'une vue de profil (*edge-on*). Le schéma de la Fig. 6.5 illustre cette géométrie. Nous avons évoqué en Sec. 5.4 que l'intégration de l'émission sur la ligne de visée pose problème dans cette géométrie, d'une part en raison de la question de la longueur de la PDR le long de la ligne de visée, et d'autre part pour la question de la modélisation de la surface d'entrée de la ligne de visée dans la PDR, du point de vue de l'observateur (surface (2) sur le schéma de la Fig. 6.5).

La première difficulté peut être réglée simplement en tronquant la couche de gaz pour qu'elle ait une longueur L_{PDR} le long de la ligne de visée.

La seconde difficulté est particulièrement gênante pour la modélisation d'une émission optiquement épaisse, pour laquelle la première surface rencontrée par la ligne de visée domine l'émission. Or l'extinction dans le domaine IR moyen étant plutôt faible, l'émission des AIB devrait être dominée par l'émission de la surface la plus irradiée,

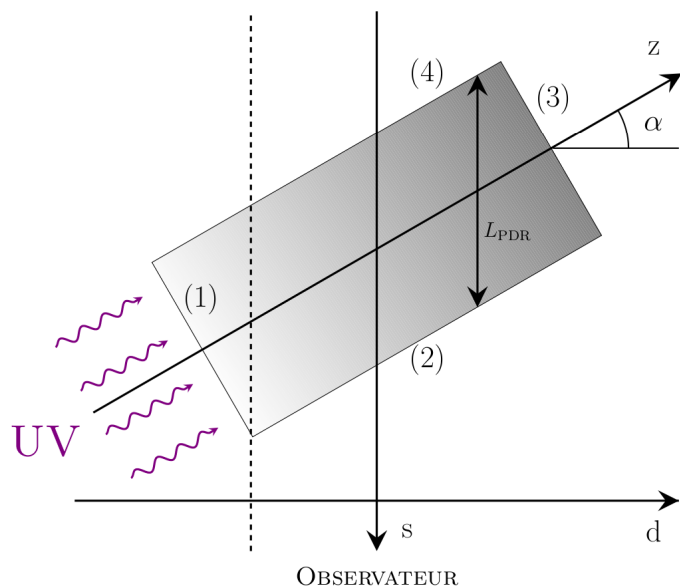


Figure 6.5: Schéma d'une PDR en géométrie plane-parallèle, inclinée sur la ligne de visée d'un angle α . La partie à gauche des pointillés n'est pas prise en compte dans le calcul car elle ne respecte pas la contrainte de profondeur de la PDR le long de la ligne de visée. Pour chaque point d du profil, l'intensité des AIB est calculée en intégrant leur émissivité locale le long de la ligne de visée s .

même si ce n'est pas la première surface rencontrée par la ligne de visée. Ici, c'est la surface exposée au champ de rayonnement de l'étoile (surface (1) sur le schéma Fig. 6.5) qui domine, tandis que les autres surfaces (surfaces (2), (3) et (4)), qui sont essentiellement exposées au champ interstellaire moyen (ISRF), devraient marginalement contribuer à l'émission totale et seront négligées dans la suite.

La géométrie est ici paramétrée par l'angle d'observation α et la longueur de la PDR le long de la ligne de visée L_{PDR} . Nous avons ajouté un paramètre de translation z_{offset} dans le plan du ciel le long de l'axe étoile-PDR (axe d) en raison du caractère arbitraire du choix du début du profil de référence à $42''$ de l'étoile, ce qui porte à trois le nombre de paramètres libres.

Coquille sphérique

Une autre géométrie intuitive pour ce type d'objet est la géométrie en coquille sphérique, qui correspond à la forme que prendrait un nuage idéal en l'absence de toute inhomogénéité et instabilité, sculpté par le champ de rayonnement de l'étoile centrale. Nous renvoyons à la Fig. 5.2(b) pour la géométrie adoptée ici, qui est similaire à celle appliquée dans la routine présentée en Sec. 5.4.2.2. Les remarques énoncées au paragraphe précédent concernant l'extinction dans le domaine IR moyen et la troncature de la géométrie pour que la PDR ait une longueur L_{PDR} le long de la ligne de visée s'appliquent ici.

Cette géométrie est également caractérisée par trois paramètres, dont la longueur L_{PDR} et le décalage z_{offset} . L'angle α est analogue à celui présenté pour la géométrie plane-parallèle et permet que la portion de coquille sphérique ne soit pas nécessairement symétrique par rapport à l'axe étoile-PDR. La courbure ne représente pas ici un degré de liberté supplémentaire puisqu'elle est contrainte par le fait que l'étoile occupe le centre de la coquille sphérique.

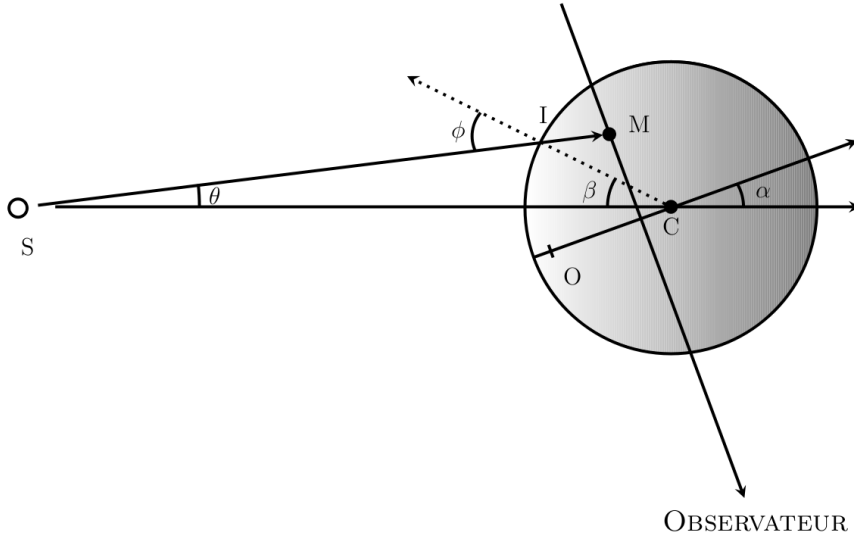


Figure 6.6: Schéma du modèle de géométrie sphérique.

Sphère

Enfin, considérant que la structure observée pourrait être un filament ou plus généralement une partie convexe du nuage moléculaire, nous examinerons le cas d'une géométrie sphérique¹. La figure Fig. 6.6 en est une illustration.

Nous retrouvons ici le paramètre α caractérisant l'angle d'observation ainsi que z_{offset} pour la position du bord du nuage par rapport à l'étoile. En revanche, la profondeur de la PDR le long de la ligne de visée est désormais déduite du rayon de la sphère, ce qui maintient à trois le nombre de paramètres.

6.2.3 Le profil de densité

Il est nécessaire de modéliser l'évolution de la densité depuis la cavité jusque dans le filament. Utilisé en mode isobare, le code PDR de Meudon permet de calculer des profils de densité. En injectant ces profils dans notre modèle de géométrie, il sera possible de juger de leur compatibilité avec les profils d'AIB observés. Par ailleurs, [Habart et al. \(2003a, 2005\)](#) utilisent des profils en loi de puissance pour décrire la transition entre une densité constante faible dans un milieu diffus équivalent à la cavité de NGC 7023, vers un autre milieu à densité constante élevée, équivalent au filament de la PDR nord (de tels profils sont utilisés au Chp. 10). Nous proposons d'essayer également une allure de type arctangente (atan), qui évoque assez bien la forme d'un front de photodissociation tel que le code PDR de Meudon les calcule en mode isobare.

Les nombreuses observations de la région ont permis de fixer des contraintes sur les valeurs des densités dans la cavité ($n_{\text{H}} \sim 100 \text{ cm}^{-3}$) et dans le filament ($n_{\text{H}} \sim 10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-3}$), ainsi que sur la largeur typique du front ($\Delta d \lesssim 10'' \approx 2 \times 10^{-2} \text{ pc}$) faisant l'interface entre les deux régions.

1. L'étude étant menée dans un plan, il serait plus correct de parler de géométrie circulaire. Le résultat peut *a posteriori* être interprété en termes de section de cylindre pour un filament ou de section de sphère pour un nuage sphérique.

Afin de déterminer les meilleures valeurs des paramètres libres pour reproduire le profil d'émission des AIB, nous avons procédé à un ajustement par la méthode des moindres carrés, que nous présentons dans la prochaine section.

6.2.4 Procédure d'ajustement

Pour procéder à l'ajustement du profil AIB, on se donne soit (i) un profil de densité calculé avec le code PDR de Meudon en mode isobare, soit (ii) un profil en loi de puissance :

$$n_{\text{H}}(z) = \begin{cases} n_{\text{H}}^0 + (n_{\text{H}}^{\text{pl}} - n_{\text{H}}^0) \left(\frac{z}{z_0}\right)^\gamma & z < z_0 \\ n_{\text{H}}^{\text{pl}} & z \geq z_0 \end{cases} \quad (6.1)$$

où z est la distance depuis le bord de la PDR, n_{H}^0 et n_{H}^{pl} sont respectivement la densité dans la cavité et la densité d'un plateau modélisant l'intérieur du filament, z_0 est une distance à déterminer, soit (iii) un profil en atan :

$$n_{\text{H}}(z) = \begin{cases} n_{\text{H}}^0 + (n_{\text{H}}^{\text{pl}} - n_{\text{H}}^0) \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \text{atan} \left(\frac{z-z_c}{\delta} \right) \right] & z < z_0 \\ n_{\text{H}}^{\text{pl}} & z \geq z_0 \end{cases} \quad (6.2)$$

où z , z_0 , n_{H}^0 et n_{H}^{pl} ont les mêmes significations que précédemment, z_c marque le point de symétrie de la fonction atan et δ sa largeur caractéristique. Ces deux dernières approches ajoutent trois paramètres libres. Dans le cas où l'on choisit d'utiliser un profil isobare issu du code PDR de Meudon, une grille de profils à différentes pressions a été calculée où le seul paramètre est la pression.

On se donne également une valeur G_0^{imp} de l'intensité du champ de rayonnement incident UV en unités de Habing, dont on calcule le transfert par une loi *ad hoc* simple paramétrée par la densité de colonne :

$$G_0(z) = G_0^{\text{imp}} \times \left(e^{-1.72 \times 10^{-21} N_{\text{H}}} + 4.78 \times 10^{-17} N_{\text{H}}^{0.753} e^{-3.29 \times 10^{-21} N_{\text{H}}} \right) \quad (6.3)$$

Cette loi a été ajustée sur un profil de champ de rayonnement calculé à l'aide du code PDR de Meudon. Dans les cas des géométries plane-parallèle et en coquille sphérique, le champ de rayonnement pénètre le nuage perpendiculairement à sa surface, de façon cohérente avec le calcul effectué dans le code PDR de Meudon. En revanche, dans le cas de la sphère, le champ pénètre avec un angle (Φ sur la Fig. 6.6) qui dépend à la fois de la position de la ligne de visée (d), et de l'abscisse sur la ligne de visée (s). Nous avons tenu compte de l'effet de cet angle en appliquant un facteur $\cos(\Phi)$ sur l'intensité du champ de rayonnement au point d'incidence I. Il est clair que cette approche souffre d'un manque de cohérence dans la mesure où le profil de densité est supposé être à symétrie sphérique alors qu'on décrit des effets de transfert de rayonnement qui rompent cette symétrie. Malgré tout, tant que la région responsable de l'émission AIB ne représente qu'une portion relativement superficielle de la sphère le modèle reste raisonnable en première approche.

Les valeurs locales du champ de rayonnement $G_0(z)$ et de la densité $n_{\text{H}}(z)$ étant alors connues en tout point du nuage, la puissance d'émission locale des AIB est calculée suivant :

$$P^{\text{em}}(z) = \epsilon \times G_0(z) \times n_{\text{H}}(z) \quad (6.4)$$

où $\epsilon = 5 \times 10^{-32} \text{ W/H}$. Le détail du calcul de cette valeur est présenté en Sec. 10.2.1.

Il ne reste plus qu'à intégrer sur la ligne de visée. Ce calcul est d'autant plus simple qu'il ne faut pas tenir compte de l'extinction le long de la ligne de visée, puisque le profil de référence (Fig. 6.4) a été corrigé de l'extinction (cf. Sec. 10.1).

6.2.5 Résultats

6.2.5.1 Résultats en géométrie plane-parallèle

Profils analytiques

En géométrie plane-parallèle, les deux profils de densité analytiques, en loi de puissance et en atan, permettent au modèle de parvenir à reconstruire le profil des AIB entre $d = 0$ et $d = 10''$ (cf. Fig. 6.7(a)). Dans la suite de ce chapitre, nous nous concentrerons sur le profil en atan. L'angle sous lequel l'observateur voit la PDR influe peu sur la qualité de l'ajustement tant qu'il est compris entre -10° et 10° . Si l'angle est laissé comme paramètre libre, on obtient pour valeur optimale $\sim 10^\circ$, ce qui reste compatible avec l'idée d'une PDR vue par la tranche.

Le profil de densité obtenu respecte les contraintes énumérées en Sec. 6.2.3 dans la mesure où la densité à $z = 0$ excède celle de la cavité $n_{\text{H}}(z = 0) \sim 10^3 \text{ cm}^{-3}$ pour atteindre $n_{\text{H}} \sim 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ en profondeur. En fixant la position z_0 du milieu du front de densité, on obtient de bons ajustements pour $z_0 > 11''$. En la laissant libre, le meilleur ajustement est donné par $z_0 \approx 17''$, ce qui peut sembler un peu long par rapport à la largeur typique de $5''$ annoncée en Sec. 6.2.3. Dans le cas du profil en loi de puissance, les distances caractéristiques sont plus longues, d'où notre préférence pour l'allure atan.

La profondeur optimale de la PDR L_{PDR} converge vers $\sim 0.1 \text{ pc}$. C'est la distance typique entre l'étoile et le front de la PDR. C'est aussi environ 4 fois la largeur du profil d'émission des AIB dans le plan du ciel.

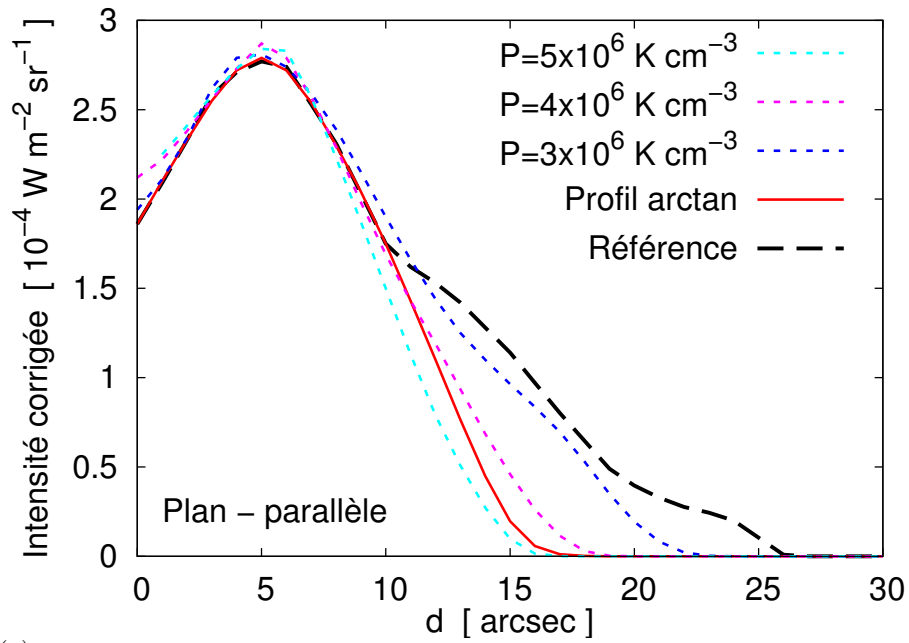
Profils isobares

Les profils de densité isobares calculés avec le code PDR de Meudon permettent de bons ajustements du profil de référence pour des pressions entre 3 et $5 \times 10^6 \text{ K cm}^{-3}$ (cf. Fig. 6.7(a)). À $3 \times 10^6 \text{ K cm}^{-3}$ l'ajustement est satisfaisant jusqu'à $d = 20''$, mais la densité atteinte en cette position n'est que de $\sim 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ et la profondeur de la PDR le long de la ligne de visée L_{PDR} est presque deux fois plus élevée que pour les autres résultats ($L_{\text{PDR}} \sim 0.18 \text{ pc}$ contre 0.13 et 0.11 pc). En revanche, avec 4 et $5 \times 10^6 \text{ K cm}^{-3}$, les ajustements ne sont satisfaisants qu'entre 0 et $10''$, mais des densités de $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ sont atteintes entre 15 et $20''$.

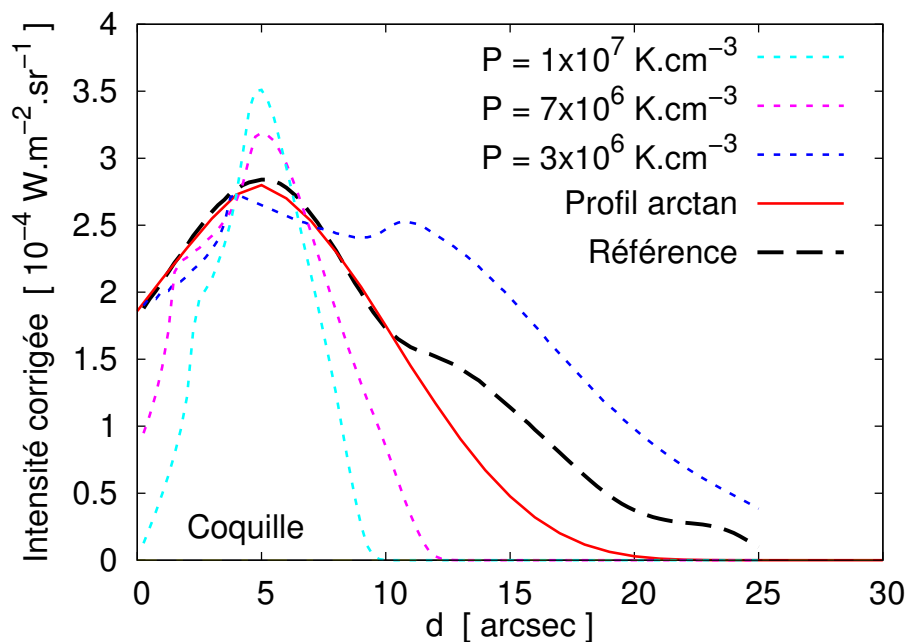
6.2.5.2 Résultats en géométrie de type coquille sphérique

Profils analytiques

À profil de densité locale égal, l'effet de la courbure est d'élargir le profil observé des AIB, ce qui permet de raccourcir la distance typique d'évolution des profils de densité. On obtient des ajustements acceptables pour des positions du milieu du front (en profil

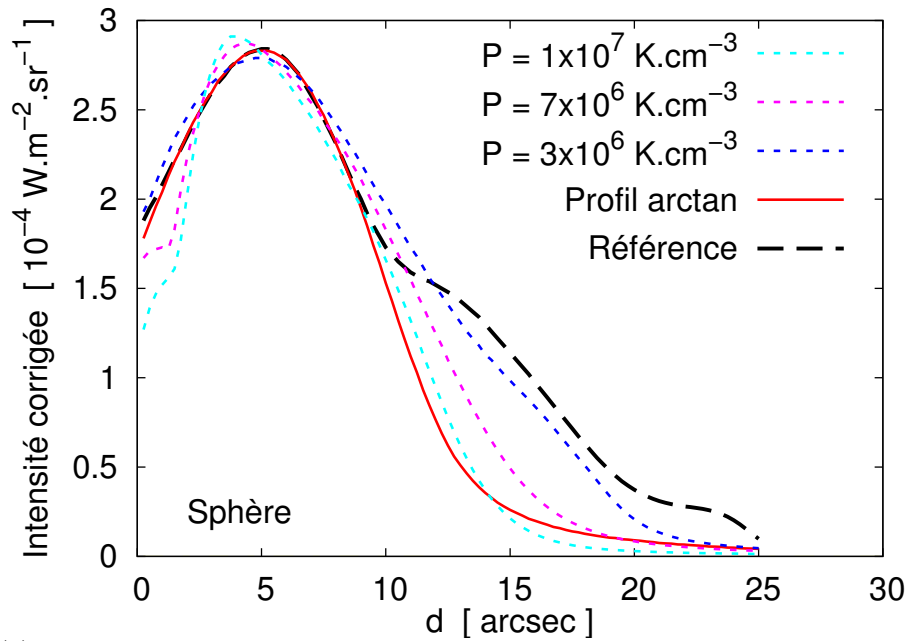


(a)

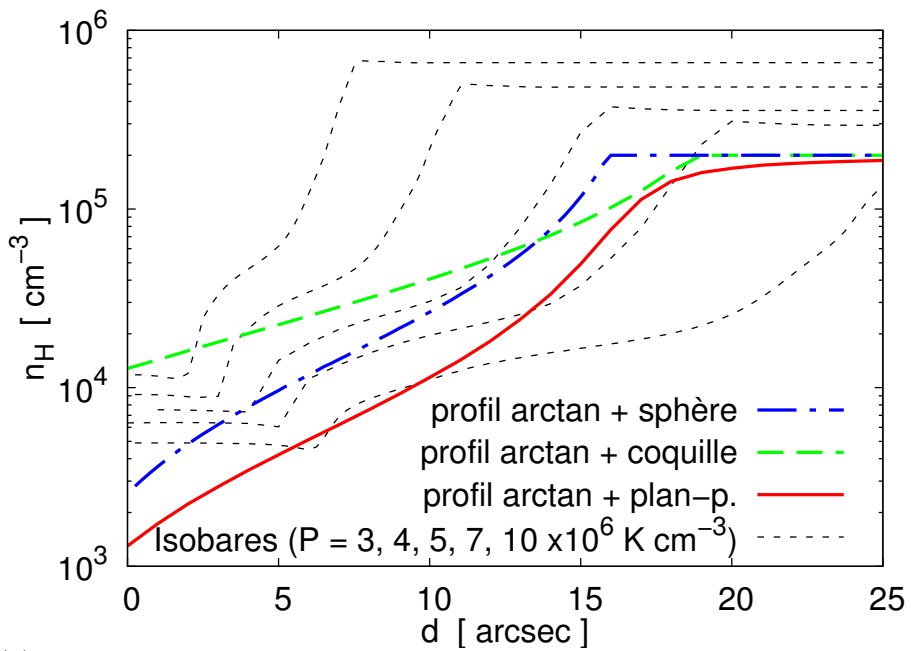


(b)

Figure 6.7: Résultats de l'ajustement des profils modélisés au profil de référence présenté en Sec. 6.2.1, pour une géométrie plane-parallèle (a), ou en coquille sphérique (b).



(a)



(b)

Figure 6.8: (a) Même chose que pour la figure 6.7 en géométrie sphérique convexe. La figure (b) montre la comparaison des profils de densité locale de noyaux d'hydrogène obtenus avec la loi arctan aux profils isobares calculés avec le code PDR de Meudon pour quelques pressions (la densité croît quand la pression croît).

atan) aussi basses que $z_0 \sim 8''$. Lorsqu'on la laisse libre, cette valeur tend à converger vers $z_0 \approx 21''$. Le gain correspondant pour la valeur de χ^2 est relativement faible (un rapport 5 entre les valeurs de χ^2 pour $z_0 = 8''$ et $21''$, et 20% pour $z_0 = 13''$ et $21''$), et est essentiellement lié à une meilleure reproduction de l'allure du profil au-delà de $d = 10''$.

Par ailleurs, la valeur de la densité en $z = 0$ converge invariablement vers $1.3 - 1.4 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$. Cette valeur peut sembler élevée en comparaison avec la valeur évaluée dans la cavité, et l'allure du profil de densité qui en résulte s'éloigne significativement d'un profil isobare.

Profils isobares

Dans cette géométrie, les résultats obtenus avec les profils isobares contrastent nettement avec les précédents. Je ne suis pas parvenu à trouver un jeu de paramètres géométriques permettant un ajustement acceptable. Les courbes présentées en Fig. 6.7(b) représentent les meilleurs ajustements obtenus « à l'oeil », la routine d'ajustement conduisant invariablement à des résultats aberrants. Ces difficultés sont liées au fait que dans cette géométrie, la ligne de visée traverse une portion plus importante des couches chaudes (faible densité, proches de l'étoile) que des couches froides (plus loin de l'étoile). Cette pondération en faveur des couches chaudes et peu denses tend à générer de faibles intensités pour les lignes de visées à $d < 5''$, ce qui explique que les résultats en profil atan conduisent à des densités importantes dans ces couches. De même, le fait que le profil atan coupe les courbes de densités isobares à 5 et $10 \times 10^6 \text{ K cm}^{-3}$ en l'espace de $\sim 10''$ indique qu'un profil isobare ne pourra pas conduire à de bons ajustements.

6.2.5.3 Résultats en géométrie de type sphère convexe

Profils analytiques

De bons ajustements sont obtenus avec un modèle en géométrie sphérique pour des angles d'observation (α sur la Fig. 6.6) entre 5 et 10° et des rayons de courbure de l'ordre de 0.22 pc ($\approx 92''$). Il est clair ici que le modèle doit être interprété comme une portion convexe de nuage, et non comme une condensation sphérique ou un filament cylindrique pour lesquels on attendrait des dimensions typiquement 5 ou 10 fois plus petites. Compte-tenu du décalage z_{offset} , un tel rayon correspond à une profondeur L_{PDR} de l'ordre de 0.19 pc , typiquement deux fois plus importante que celles obtenues avec les autres géométries.

L'ajustement est satisfaisant pour les lignes de visée entre $d = 0$ et $d = 10''$ et au-delà s'écarte significativement du profil de référence. Les densités sont typiquement deux fois plus élevées que dans le cas de la géométrie plane-parallèle et présentent un accord comparable avec les profils isobares.

Profils isobares

Les résultats sont proches de ceux obtenus en géométrie plane-parallèle. La principale différence avec ces derniers est visible sur la Fig. 6.8(a) pour les lignes de visées $d < 3''$, où le modèle tend à sous-estimer l'intensité des AIB. On retrouve que le profil à

$3 \times 10^6 \text{ K cm}^{-3}$ présente un accord sur une plus large gamme de valeurs de d que les modèles à plus hautes pressions.

6.2.6 Conclusion

Tous les résultats obtenus ici confirment que **la PDR nord de NGC 7023 est observée de profil** à typiquement 10° près. La géométrie en coquille sphérique se révèle incompatible avec les profils de densité isobares, même si des profils d'émission AIB réalistes peuvent être obtenus avec des profils analytiques. Les géométries plane-parallèle et en portion convexe de sphère fournissent des résultats comparables dans l'ensemble, sauf pour les dimensions du nuage le long de la ligne de visée qui sont typiquement deux fois plus grandes dans le cas de la sphère. C'est donc **la géométrie plane-parallèle qui présente conjointement les résultats physiquement les plus satisfaisants et le plus de simplicité.**

Il est intéressant de constater que l'épaule du profil de référence entre $d = 10''$ et $d = 20''$ est systématiquement mal reproduit par les modèles isobares pour les pressions supérieures à $4 \times 10^6 \text{ K cm}^{-3}$, qui sont pourtant nécessaires pour obtenir des densités de l'ordre de $\sim 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ vers $d \sim 15 - 20''$. Ceci suggère que **la PDR serait mieux décrite par une structure à deux composantes.**

Enfin, cette étude nous a permis d'estimer une **plage de valeurs de la pression** ($4 \times 10^6 < P < 7 \times 10^6 \text{ K cm}^{-3}$) compatibles avec l'observation des bandes infrarouges aromatiques.

Les contraintes apportées ici sur les conditions physiques de NGC 7023-NW seront utilisées aux Chp. 9 et 13. La méthode d'évaluation des grandeurs physiques locales servira au Chp. 10.

6.3 Évolution de la poussière et conséquences sur l'effet photoélectrique

Nous avons vu dans les sections précédentes comment l'analyse de l'émission des PAH peut permettre d'apporter des contraintes sur la morphologie d'une région de photodissociation. Nous avons également remarqué la bonne corrélation des AIB avec l'émission de C^+ , et conclu que les mêmes couches pourraient être responsables des deux émissions.

À l'inverse, dans ce chapitre, nous allons montrer comment, moyennant des hypothèses sur la géométrie de NGC 7023, l'analyse de l'émission de C^+ à l'aide du code PDR de Meudon permet de donner des indications sur l'évolution de la poussière dans la PDR.

6.3.1 Modéliser l'émission de C^+

Nous avons présenté en Sec. 6.1.1 les données de l'émission de C^+ dans NCG 7023, acquises avec l'observatoire *Herschel*. Nous cherchons ici à comparer les émissions

prédites par le modèle PDR de Meudon aux émissions observées.

Nous nous intéressons à cinq positions le long de la coupe S-NW (cf. Fig. 6.1), dont 3 se situent dans la PDR nord, et 2 dans la PDR sud. Précédemment (voir Sec. 6.1.2), nous avons interprété les variations d'intensité des émissions AIB et de C⁺ le long de cette coupe par la variation de l'intensité du champ de rayonnement du fait de la dilution géométrique. Nous conservons ici cette approche. Pour chacune des cinq positions, j'ai calculé la structure physique et chimique de la PDR à l'aide du code PDR de Meudon dans sa version 1.4, qui n'inclut pas le processus d'Eley-Rideal, en supposant une irradiation par le champ UV présenté en Sec. 3.3.2 avec une intensité mise à l'échelle de la distance entre la position et l'étoile dans le plan du ciel, de la même manière qu'en Sec. 6.1.2. J'ai utilisé la description standard des grains de poussière avec $a_{\min} = 15 \text{ \AA}$, $a_{\max} = 3000 \text{ \AA}$ et une loi de puissance d'exposant -3.5. Le mode isochore a été utilisé, et les calculs ont été menés pour deux valeurs de la densité : $n_{\text{H}} = 7 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$, plutôt proche de la valeur attendue dans les premières couches de matière (typiquement vers la position $d = 5''$ sur les figures 6.7 et 6.8), et $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ plutôt caractéristique des dernières couches contribuant à l'émission AIB (typiquement vers la position $d = 10''$ sur les figures 6.7 et 6.8). Dans la suite, seules les valeurs en surface de chacun des modèles sont utilisées et comparées entre elles.

La ligne de visée est considérée ici perpendiculaire à l'axe étoile-PDR. Nous ne pouvons donc pas utiliser le programme PREP (cf. Sec. 5.3.2) pour calculer l'intensité intégrée de l'émission [CII] le long de la ligne de visée. À cette fin, nous modélisons l'ion C⁺ par un système à deux niveaux : un niveau haut (1) $^2\text{P}_{3/2}$ et un niveau bas (0) $^2\text{P}_{1/2}$, séparés par une énergie $E_{01} = 7.84 \times 10^{-3} \text{ eV}$, soit $158 \mu\text{m}$. En négligeant l'effet du champ de rayonnement à $158 \mu\text{m}$, le rapport des populations des deux niveaux s'écrit (cf. Anx. .2) :

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{g_1}{g_0} \exp\left(-\frac{E_{01}}{k_{\text{B}}T}\right) \frac{1}{1 + A_{10}/(k_{10}n_{\text{H}})} \quad (6.5)$$

où $g_1/g_0 = 2$ est le rapport des poids statistiques des deux niveaux, k_{B} est la constante de Boltzmann, $A_{01} = 2.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ est le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée, et $k_{10} = 8.86 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ est le coefficient de désexcitation collisionnelle pour la collision C⁺ + H. Nous déduisons l'intensité de la raie en intégrant le long de la ligne de visée, c'est-à-dire perpendiculairement à l'axe 1D du modèle, dans l'hypothèse où les conditions sont uniformes le long de cette ligne. Les longueurs de PDR sur la ligne de visée conduisent à des épaisseurs optiques dans cette raie de l'ordre de $\tau \sim 1$. Les effets de transfert de rayonnement doivent donc être pris en compte. L'uniformité postulée pour l'excitation et les propriétés du gaz permet d'écrire :

$$\tau = \left(\frac{g_1}{g_0}n_0 - n_1\right) \frac{c^2}{8\pi\Delta\nu_D\nu_0^2} A_{10} \frac{N_{\text{H}}}{n_{\text{H}}} \quad (6.6)$$

où c est la vitesse de la lumière, $\Delta\nu_D$ est la largeur de la raie due à l'effet Doppler, et ν_0 est la fréquence centrale de la raie. On en déduit l'intensité de la raie :

$$I = \frac{2h\nu_0^3}{c^2} (1 - e^{-\tau}) \Delta\nu_D \left(\frac{g_1n_0}{g_0n_1} - 1\right)^{-1} \quad (6.7)$$

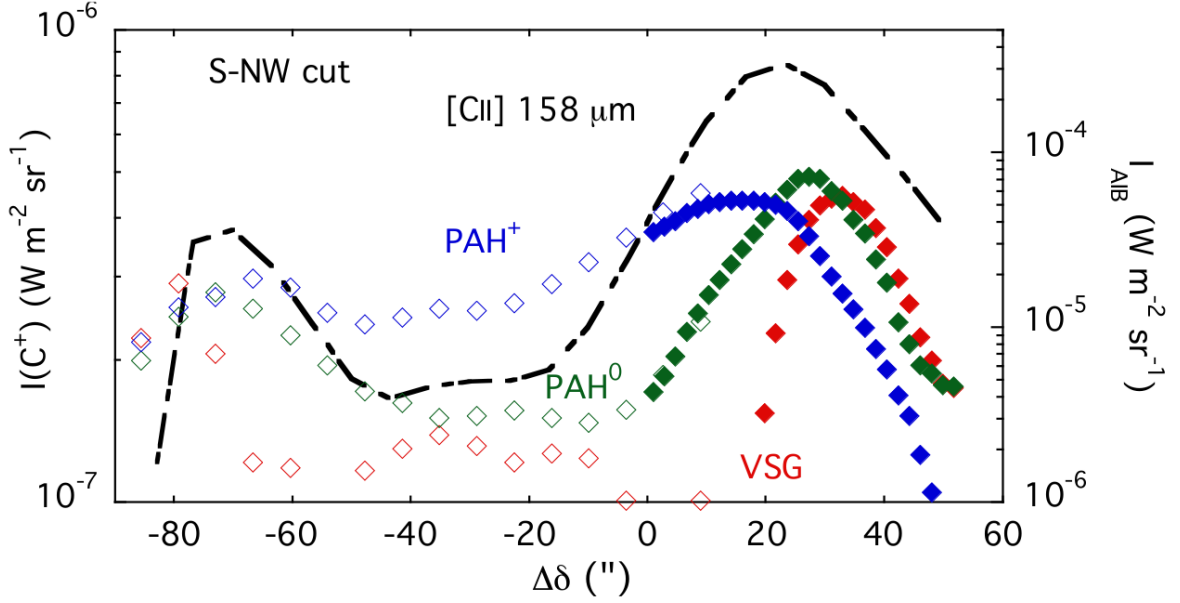


Figure 6.9: Émission de la raie [CII] mesurée par HIFI avec un lobe de $11''$ le long de la coupe S-NW (courbe noire tiretée). Les émissions des PAH^+ (bleu), des PAH^0 (vert) et des VSG (rouge), déduites des AIB à l'aide de l'outil d'analyse de Pilleri *et al.* (soumis), sont également représentées. Les carrés pleins représentent les données *Spitzer* ($1.8''$ par pixel), tandis que les carrés creux représentent les données ISO-CAM ($6''$ par pixel). Tiré de Joblin *et al.* (2010).

La température T du gaz est connue par le code PDR de Meudon, tandis que la densité de colonne a été déterminée à la Sec. 6.1.2 à l'aide de l'outil d'analyse des AIB de Pilleri *et al.* (soumis). Les valeurs obtenues pour chacune des cinq positions sont rassemblées dans la table 6.1. Nous les discutons dans la prochaine section.

6.3.2 Discussion

Nous discutons ici les résultats obtenus par la modélisation décrite à la section précédente.

L'accord entre les flux calculés et observés pour la raie [CII] est très bon pour une densité de noyaux d'hydrogène $n_{\text{H}} = 7 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$, avec, dans la PDR nord, des rapports égaux à 1.0 pour NW3 et NW2, et à 1.4 pour NW1. Dans la PDR sud, ce rapport vaut 2.3 pour les deux positions, suggérant que l'écart entre les flux calculés et observés provienne d'erreurs systématiques. La table 6.1 montre clairement que l'émissivité locale est pilotée par la densité, le champ de rayonnement jouant un rôle mineur et ne pouvant donc être responsable de ces erreurs. L'erreur sur les valeurs même des densités de colonne liée à notre méthode d'évaluation devrait être la même pour toutes les positions. Par contre, nous faisons l'hypothèse que l'abondance de C^+ est proportionnelle à celle des PAH dans les régions considérées, ce qui n'est sûrement qu'une approximation. Une autre source d'erreur provient de l'utilisation des températures des couches de surface, qui ne coïncident pas exactement avec les couches où C^+ émet.

Pour aller plus loin, il serait intéressant d'étudier l'effet de la charge des grains

Table 6.1: Résumé des quantités utiles à l'analyse de l'émission de C⁺ à 158 μm (CII) à l'aide du code PDR de Meudon.

Pos.(Δδ)	d_{proj}	Champ UV	T	PAH ⁺ /PAH ⁰	Paramètre	$N(\text{H})$	émissivité locale	flux de [CII]
["]	["]	[Habing]	[K]		d'ionisation (γ) ^b	[10 ²¹ cm ⁻²]	de [CII] ^b	HIFI
					[10 ³ Habing K ^{1/2} cm ³]		[10 ⁻²¹ W m ⁻³]	[10 ⁻⁷ W m ⁻² sr ⁻¹]
NW3(16)	50	1873	337 / 333	1.9	11.0 / 29.5	10.5	4.4 / 1.4	8.0
NW2(12)	48	1975	342 / 333	2.7	11.7 / 31.1	8.1	4.4 / 1.4	6.9
NW1(-3)	47	2100	348 / 333	9.6	12.6 / 33.0	3.9	4.4 / 1.4	3.3
S1(-63)	79	747	248 / 320	1.7	3.8 / 11.8	8.7	4.2 / 1.4	3.1
S2(-73)	87	607	230 / 312	0.96	3.0 / 9.5	14.5	4.1 / 1.4	3.7

^a Calculé selon les distances projetées sur le ciel et en supposant un champ de 2600 Habing à 42'' de l'étoile.

^b D'après le modèle PDR avec $n_{\text{H}} = 2 \times 10^4 / 3 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$, respectivement.

^c Rapport des intensités telles qu'elles sont montrées sur la figure 6.9.

^d Selon l'analyse des AIB avec l'outil de [Pilleri et al.](#) (soumis).

sur l'efficacité du chauffage par effet photoélectrique. L'outil d'analyse des AIB de [Pilleri *et al.*](#) (soumis) présenté au Chp. 10 permet d'évaluer les contributions des PAH^+ , PAH^0 et de très petits grains (VSG)² à l'émission des AIB. La figure 6.9 compare les intensités de chacune de ces populations à celle de la raie [CII]. Les intensités relatives des trois populations varient significativement le long de la coupe S-NW. Les régions correspondant à la cavité sont majoritairement peuplées de PAH^+ (position NW1 dans la table 6.1), dont le potentiel d'ionisation est considérablement plus élevé que celui des PAH neutres (respectivement ~ 10 eV et ~ 6 eV [Mallocci *et al.*, 2007](#), et Fig. 7.3). Les PAH cations contribuent donc moins au chauffage par effet photoélectrique, et on pourrait s'attendre à en observer l'effet par l'intermédiaire de l'émission des principales raies responsables du refroidissement, celles de C^+ et O.

La table 6.1 compare le rapport des émissions $\text{PAH}^+/\text{PAH}^0$, qui trace la charge des molécules PAH, au paramètre d'ionisation $\gamma = G_0\sqrt{T}/n_e$, qui trace la charge des très petits grains graphitiques et des PAH (cf. [Bakes et Tielens, 1994](#), leur Eq. (37)), calculé avec les résultats du modèle. Les variations des deux quantités sont certes corrélées, mais γ ne varie que de quelques pourcents sur la PDR nord alors que le rapport $\text{PAH}^+/\text{PAH}^0$ varie d'un facteur 5. Ces différences ne sont pas étonnantes dans la mesure où dans la version standard du code PDR de Meudon, le détail de la nature chimique des grains n'est pas pris en compte pour calculer l'effet photoélectrique, même en utilisant le module DustEM. En particulier, même en menant un calcul avec une distribution de taille incluant des grains de 6 Å (soit 50 atomes de carbone, taille typique d'un PAH), le modèle calcule l'effet photoélectrique pour un grain sphérique graphitique. Un travail de développement s'avère donc nécessaire pour permettre de tenir compte de l'évolution de la charge des PAH.

6.4 Tenir compte de l'évolution des PAH au sein de la PDR

À la section précédente, nous avons mis en évidence, par l'étude énergétique de la nébuleuse NCG 7023, le besoin d'une modélisation fine de la population des grains de poussière, c'est-à-dire une modélisation qui tienne compte de leur distribution de taille et des variations de leur nature chimique avec la taille. D'autres aspects motivent également l'étude de l'évolution de la poussière, et en particulier des PAH, dans les régions de photodissociation.

Transfert de rayonnement

[Goicoechea et Le Bourlot \(2007\)](#) ont montré que l'hypothèse de propriétés uniformes de la poussière dans une PDR a des conséquences sur la pénétration du champ de rayonnement UV et impacte la structure tant physique (température et densité) que chimique (abondances des espèces) du nuage. Les PAH jouent ici un rôle de premier plan dans la mesure où leurs propriétés optiques évoluent avec leur taille ainsi que leur état de charge et d'hydrogénation ([Mallocci *et al.*, 2004, 2008](#)).

2. La question de la nature de cette dernière population sera discutée plus en détail au Chp. 10

Formation du dihydrogène

Les problèmes relatifs à la formation de la molécule H_2 ont motivé l'étude du rôle des PAH dans cette formation. Par exemple, [Pauzat et Ellinger \(2001\)](#) et [Bauschlicher \(1998\)](#) ont proposé des mécanismes impliquant des PAH cations dans lesquels l'état d'hydrogénation est de première importance. [Le Page *et al.* \(2009\)](#) proposent un mécanisme différent basé sur la recombinaison électronique dissociative de cations PAH sur-hydrogénés.

Chimie des nuages denses

L'influence de la présence des PAH sur la chimie des nuages denses pourrait être majeure [Wakelam et Herbst \(2008\)](#). Dans les régions où le champ de rayonnement est suffisamment éteint, les électrons libres sont efficacement captés par les PAH pour former les anions PAH^- , modifiant significativement la quantité d'électrons disponibles et donc l'état de charge des autres espèces. L'évaluation de l'abondance des autres espèces en phase gazeuse pourrait être largement affectée. Cependant, il n'est pas clair que les PAH soient en phase gazeuse dans ces environnements.

Les PAH et les très petits grains de poussière

[Rapacioli *et al.* \(2005b\)](#) ont proposé un scénario d'évolution dans lequel l'évaporation de très petits grains carbonés, compris comme une sous population des grains classiquement nommés VSG, donne naissance à des PAH libres neutres et cations. Les résultats montrés à la Fig. 6.9 et discutés plus abondamment dans la partie IV de ce travail étayaient ce scénario. Les différentes propriétés physiques de ces populations suggèrent qu'ils contribuent différemment à l'effet photoélectrique ou au transfert de rayonnement. Tenir compte de cette évolution dans les modèles de PDR pourrait s'avérer crucial.

Le développement d'un module d'évolution des PAH dans le code PDR de Meudon dépasse les objectifs de ce travail. En amont d'un tel développement, il est nécessaire de caractériser les propriétés d'évolution des PAH dans les conditions du milieu interstellaire.

Troisième partie

Modèle d'évolution des PAH dans les PDR

Les processus régissant l'état des PAH



7.1	Modéliser l'évolution des PAH dans le milieu interstellaire	92
7.2	Description des processus	94
7.2.1	Section efficace d'absorption UV-visible	94
7.2.2	Refroidissement par émission de photons IR	94
7.2.3	Photodissociation	95
7.2.4	Compétition entre k_{IR} et k_{diss}	99
7.2.5	Ionisation	100
7.2.6	Recombinaison électronique	102
7.2.7	Réactivité	103

Les PAH jouent un rôle de premier plan dans l'évolution physique et chimique du milieu interstellaire notamment par le chauffage par effet photoélectrique et par leur participation à la courbe d'extinction. Nous avons mis en évidence au chapitre 6.3 l'évolution de la charge des grains de poussière à travers les différentes structures de la nébuleuse NGC 7023, et souligné le besoin de mieux caractériser la nature et l'état de charge des PAH pour permettre une modélisation fine de l'énergétique de la PDR.

D'autres auteurs concluent au même besoin de connaître l'état de charge des PAH, et notamment de leurs anions, pour mieux contraindre leur influence sur le degré d'ionisation et la chimie des régions denses (Wakelam et Herbst, 2008; Goicoechea *et al.*, 2009). Quant à l'évolution de leur état d'hydrogénation, elle pourrait être couplée à la formation de la molécule H₂ (Le Page *et al.*, 2009). En regard de ces besoins, les outils disponibles pour la modélisation des PDR ou de la poussière ne permettent pas de décrire conjointement l'évolution des PAH et des processus associés.

Avant de considérer le développement d'un modèle décrivant de façon auto-cohérente l'évolution des PAH et des conditions physiques des PDR, un approfondissement de la compréhension de l'évolution des PAH dans le milieu interstellaire sans considérer la rétroaction des PAH sur ce milieu est nécessaire. Nous présentons dans la première section de ce chapitre les efforts déjà déployés dans ce sens et comment notre travail s'articule par rapport aux modèles développés par le passé. La suite de ce chapitre fait l'inventaire des processus régissant l'évolution des PAH et explique les choix que nous avons été amenés à faire pour permettre le développement d'un modèle. Le modèle numérique et ses résultats sont présentés dans les chapitres suivants (Chp. 8, 9).

7.1 Modéliser l'évolution des PAH dans le milieu interstellaire

L'évolution des PAH dans le milieu interstellaire est pilotée par une collection de processus, les uns liés à l'absorption de photons UV, les autres à la réactivité vis-à-vis des espèces rencontrées dans le gaz interstellaire.

Le processus de photodissociation est intimement lié à l'histoire de l'hypothèse PAH. En effet, c'est en partie en remarquant que contrairement aux silicates, des matériaux de type graphitique de petites tailles pourraient survivre aux hautes températures requises pour émettre dans le domaine de l'infrarouge moyen, que Léger et Puget (1984) ont émis cette hypothèse. Il est donc apparu rapidement qu'une bonne compréhension des processus de dissociation dans le milieu interstellaire serait nécessaire pour tester l'hypothèse PAH et mieux caractériser la nature des espèces présentes.

Léger *et al.* (1989) proposent que la photo-destruction des PAH puisse résulter de deux processus : la photo-dissociation directe (PD) et la photo-thermo-dissociation (PTD). Dans le premier cas, l'absorption d'un photon UV conduit directement la molécule dans un état électroniquement excité dissociatif. Dans le second (cf. Sec. 2.3.3), l'absorption du photon UV conduit la molécule dans un état électroniquement excité non-dissociatif. L'énergie ainsi acquise est alors rapidement transférée vers un état vibrationnellement excité de l'état électronique fondamental (processus dit de conversion interne, cf. Sec. 2.3.3). Au cours de la cascade depuis les états électroniques excités, il

peut y avoir émission de photons visibles (fluorescence, phosphorescence). Une fois dans son état électronique fondamental, la molécule peut perdre de l'énergie en émettant des photons IR, tandis que la distribution de l'énergie parmi les modes vibrationnels évolue au cours du temps (redistribution vibrationnelle interne). S'il advient que suffisamment d'énergie se trouve rassemblée dans un mode vibrationnel dissociatif, la molécule peut perdre un atome ou un groupe d'atomes. Ce dernier processus se prête bien à un traitement statistique.

Jochims *et al.* (1994) ont mené une série d'expériences de photoionisation du benzène (C_6H_6) au coronène ($C_{24}H_{12}$) avec des photons UV aussi énergétiques que 21 eV, qui conduisent à l'ionisation et à la dissociation de l'espèce. Ils sont parvenus à interpréter leurs résultats par une théorie statistique de la dissociation (RRK, voir Sec. 12.2.3) et ont montré que le processus de photodissociation directe est négligeable. À la suite de leurs travaux, tous les modèles de PAH se sont concentrés sur une description statistique de la photodissociation.

Allain *et al.* (1996a) sont les premiers à proposer une comparaison systématique des taux des divers processus faisant suite à l'absorption d'un photon UV par un PAH isolé, pour une série de molécules incluant le benzène C_6H_6 , le naphthalène $C_{10}H_8$, l'anthracène $C_{14}H_{10}$, le pyrène $C_{16}H_{10}$ et le coronène $C_{24}H_{12}$. Ils montrent en particulier que les processus de phosphorescence et fluorescence sont presque toujours minoritaires, sauf pour une étroite gamme d'énergies au voisinage de 4 eV. L'émission de photons IR domine très largement aux basses énergies, tandis que l'ionisation et la dissociation sont en compétition aux hautes énergies. L'énergie délimitant les deux régimes augmente avec la taille du PAH considéré, tandis que la photodissociation devient de moins en moins probable.

Le modèle présenté par Allain *et al.* (1996a) faisait suite aux résultats expérimentaux de Jochims *et al.* (1994) sur la photodissociation. Il est donc naturel que ces auteurs se soient intéressés plus particulièrement à la question de la destruction des PAH. Ils concluent toutefois à la nécessité d'engager de nouvelles études permettant de caractériser la réactivité des PAH avec diverses espèces, comme l'hydrogène atomique et moléculaire ou le carbone.

À la fin des années 1990, une série de travaux expérimentaux (Le Page *et al.*, 1997; Herbst et Le Page, 1999; Le Page *et al.*, 1999a,b; Keheyhan, 2001) a permis de mieux connaître la réactivité des PAH en vue d'applications astrophysiques. Le Page *et al.* (2001) ont alors proposé un modèle plus complet que celui de Allain *et al.* (1996a), incluant à la fois une description statistique du processus de dissociation et les processus d'hydrogénation pour des molécules contenant de 6 à 200 atomes de carbone. Ils ont également su tirer parti des résultats expérimentaux obtenus notamment par l'équipe de B. R. Rowe à Rennes (Abouelaziz *et al.*, 1993; Moustefaoui *et al.*, 1998) pour décrire l'évolution de la charge des PAH. Au final, ce modèle leur a permis de prédire de manière systématique l'état de charge et d'hydrogénation des PAH interstellaires pour une série de conditions physiques typiques du milieu diffus.

Le travail que nous exposons ici s'inscrit en partie dans la lignée de ces travaux. Près de dix années se sont écoulées depuis les résultats de Le Page *et al.* (2003) pendant lesquelles de nouvelles données ont été acquises concernant la recombinaison électronique (Novotny *et al.*, 2005; Biennier *et al.*, 2006), les sections efficaces d'absorption (Mallocci

et al., 2004), la photodissociation et la réactivité de certaines espèces (expériences avec le dispositif PIRENEA à l'IRAP). Nous nous proposons ici d'étudier l'état de charge et d'hydrogénation de trois PAH, le coronène $C_{24}H_{12}$, le circumcoronène $C_{54}H_{18}$ et le circumcircumcoronène $C_{96}H_{24}$, dans différents environnements, dont la PDR nord de la nébuleuse par réflexion NGC 7023. On s'intéressera aux états d'hydrogénation depuis les espèces totalement déshydrogénées (par exemple C_{24}), jusqu'aux espèces une fois surhydrogénées (par exemple $C_{24}H_{13}$) et dans deux états de charge, neutres ou cations.

Dans ce chapitre, nous présentons les processus que nous souhaitons inclure dans notre modèle. En particulier, suite aux travaux de *Jochims et al.* (1994) et *Allain et al.* (1996a), nous excluons les processus de photodissociation directe, de fluorescence et de phosphorescence. Le modèle numérique que nous utiliserons pour étudier ces processus et les résultats sont présentés dans les chapitres suivants.

7.2 Description des processus

7.2.1 Section efficace d'absorption UV-visible

La section efficace d'absorption traduit la probabilité qu'un photon soit absorbé. Des mesures expérimentales jusqu'à l'UV lointain ont été réalisées pour quelques PAH dont le pyrène $C_{16}H_{10}$, le coronène $C_{24}H_{12}$ et l'ovalène $C_{32}H_{14}$ (*Joblin et al.*, 1992) qui permettent déjà de se rendre compte que, ramenée au nombre d'atomes de carbone de la molécule, l'allure de la section efficace dans l'UV lointain varie peu d'une molécule à l'autre. Des calculs systématiques de sections efficaces pour une série de PAH depuis le naphthalène $C_{10}H_8$ jusqu'au circumovalène $C_{66}H_{20}$ dans plusieurs états de charge (-1, 0, +1, +2) et pour certains PAH dans plusieurs états d'hydrogénation, ont été menés. Ils sont librement accessibles sur une base de donnée théorique en ligne¹, et ont fait l'objet de plusieurs publications (*Malloci et al.*, 2004, 2005, 2007, 2008).

Dans la suite, nous utiliserons les données de cette base de données. Pour les espèces dont les sections efficaces ne figurent pas dans la base de données, nous procéderons à des interpolations ou des extrapolations. En particulier, pour les agrégats de PAH, la section efficace totale sera considérée égale à la somme des sections efficaces des molécules qu'il contient. Pour une molécule comme le circumcircumcoronène $C_{96}H_{24}$, nous utiliserons une mise à l'échelle du spectre d'absorption du plus grand PAH de la base de données présentant les mêmes symétries, le circumcoronène $C_{54}H_{18}$ en nous basant sur le nombre d'atomes de carbone.

7.2.2 Refroidissement par émission de photons IR

L'émission infrarouge des PAH est liée aux mouvements de vibration des atomes de la molécule. *Joblin et al.* (2002b) ont calculé, à partir des fréquences de vibration et des coefficients d'Einstein associés, le taux effectif k_{IR} d'émission de photons IR en fonction de l'énergie interne de la molécule. Leur modèle suppose que les vibrations

1. <http://astrochemistry.ca.astro.it/database/>

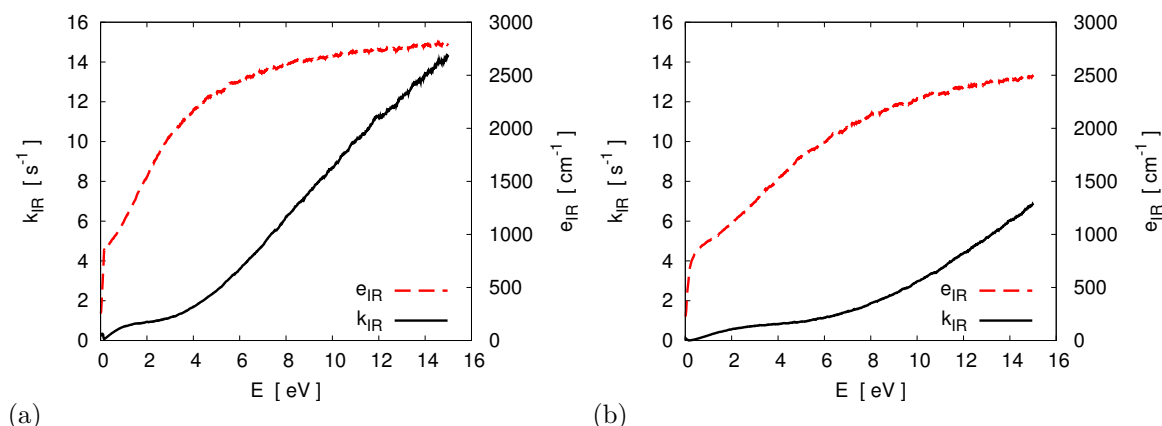


Figure 7.1: Taux d'émission de photons IR et énergie moyenne des photons IR émis pour les molécules de coronène $C_{24}H_{12}$ (gauche) et de circumcoronène $C_{54}H_{18}$ (droite).

sont harmoniques, ce qui peut affecter la qualité des résultats aux hautes énergies. Nous verrons cependant en Sec. 7.2.4 que les résultats dépendent très faiblement des valeurs prises par k_{IR} . Par la suite, nous utiliserons les taux k_{IR} issus de cette méthode.

Par ailleurs, pour un taux d'émission donné, l'efficacité du refroidissement dépend de l'énergie des photons émis. Nous avons donc également extrait, lors du calcul des taux k_{IR} , l'énergie moyenne e_{IR} des photons IR émis, en fonction de l'énergie interne de la molécule. Le refroidissement par émission IR est alors caractérisé par un couple de courbes (k_{IR}, e_{IR}) , qui permet de calculer le taux moyen de refroidissement en fonction de l'énergie interne de la molécule par :

$$\frac{dE}{dt}(E) = k_{IR}(E) \times e_{IR}(E) \quad (7.1)$$

où E représente l'énergie interne de la molécule.

Pour la suite de ce travail, nous utilisons les couples (k_{IR}, e_{IR}) calculés à partir des fréquences harmoniques et des coefficients d'Einstein associés disponibles dans la base de données de Mallocci *et al.* (2004) pour les molécules de coronène $C_{24}H_{12}$ et de circumcoronène $C_{54}H_{18}$. Les quatre courbes sont représentées sur la Fig. 7.1.

Compte-tenu (i) de la longueur du calcul nécessaire à l'obtention de ces grandeurs et (ii) de la faible sensibilité des résultats à ces grandeurs, nous utiliserons les données (k_{IR}, e_{IR}) de la molécule de coronène pour toutes les espèces dérivées du coronène $C_{24}H_N^{q+}$ avec $N = 0, 13$ et $q = 0, 1$. De même, les données du circumcoronène $C_{54}H_{18}$ seront utilisées pour toutes les espèces dérivées du circumcoronène $C_{54}H_N^{q+}$ avec $N = 0, 19$ et $q = 0, 1$, ainsi que pour le circumcircumcoronène et ses dérivés.

7.2.3 Photodissociation

La photodissociation des PAH a été étudiée par plusieurs équipes, sur les plans théoriques et expérimentaux. Certains travaux caractérisent qualitativement l'évolution

de la photostabilité des PAH avec leur taille et leur géométrie (Ekern *et al.*, 1997, 1998), indiquant de manière générale une plus grande stabilité des espèces plus grandes et/ou plus compactes. La même équipe s'est intéressée à déterminer expérimentalement et théoriquement les rapports de branchement des voies de photodissociation du fluorène ($C_{13}H_{10}^+$) et a démontré que la perte successive d'atomes d'hydrogène est la voie dominante pour cette espèce (Dibben *et al.*, 2001; Szczepanski *et al.*, 2001), au détriment de la perte de H_2 ou de C_2H_2 . Les travaux de Ekern *et al.* (1998) suggèrent que ce comportement caractérise également des espèces de plus grande taille, comme le coronène ($C_{24}H_{12}^+$), sans distinguer cependant les pertes de H et de H_2 . Banisaukas *et al.* (2004) ont montré que ces deux types de déshydrogénation coexistent dans le cas du benzofluorène ($C_{17}H_{12}^+$). Les taux de photodissociation du naphthalène ($C_{10}H_8^+$), de l'anthracène ($C_{14}H_{10}^+$), du phénanthrène ($C_{14}H_{10}^+$) et du pyrène ($C_{16}H_{10}^+$) ont été déterminés quantitativement par l'équipe de Lifshitz (Ho *et al.*, 1995; Ling *et al.*, 1995; Ling et Lifshitz, 1998) en combinant des résultats expérimentaux à une théorie statistique dite RRKM (pour Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus, voir Sec. 12.2.3), confirmant notamment les résultats de Jochims *et al.* (1994) qui indiquent que la photodissociation des PAH se prête bien à une description statistique. Enfin les études réalisées dans notre équipe (Joblin *et al.* en préparation et Joblin *et al.* également en préparation) ont permis de mesurer expérimentalement les taux de photodissociation du coronène ($C_{24}H_{12}^+$) et de ses dérivés déshydrogénés ($C_{24}H_n^+$, $n=1,11$), tout en démontrant que la cascade de déshydrogénation de cette espèce consiste en la perte d'hydrogène atomique uniquement.

Le tableau 7.1 résume de façon non exhaustive les résultats de ces études. Notons que les tendances dégagées par ces études privilégient les espèces plus compactes, comme les molécules de géométrie D_{6h} que nous avons choisies d'étudier ici, et que la principale voie de fragmentation de ces espèces devrait être la perte successive d'atomes d'hydrogène.

Léger *et al.* (1989) ont proposé pour modéliser le processus de photodissociation de partir de la loi d'Arrhénius qui décrit convenablement, en fonction de la température, la grande majorité des réactions unimoléculaires d'espèces en équilibre avec un thermostat (ensemble canonique). Les PAH interstellaires étant isolés (Omont, 1986), ils se prêtent mieux à une description en termes d'énergie interne (ensemble microcanonique). La transformée de Laplace est l'outil mathématique permettant d'obtenir les grandeurs canoniques à partir des grandeurs microcanoniques. Il est donc naturel d'utiliser la transformée de Laplace inverse pour tirer le taux de dissociation de l'espèce isolée à partir de la loi d'Arrhenius :

$$k_{\text{diss}}(E) = A_{\text{diss}} \frac{\rho(E - E_0)}{\rho(E)} \quad (7.2)$$

où $\rho(E)$ est la densité d'états vibrationnels de la molécule non dissociée. Cette expression de k_{diss} présente l'avantage de n'être déterminée que par deux paramètres, le coefficient préexponentiel A_{diss} et l'énergie de dissociation E_0 . Barker (1983) a montré que cette formulation est en bon accord avec l'approche RRKM, pourtant plus élaborée. Le calcul des taux de photodissociation repose donc sur la détermination pour chaque espèce, d'une part des couples (A_{diss}, E_0) , et d'autre part des fréquences des modes de vibration afin de calculer les densités d'états vibrationnels.

Table 7.1: Résumé non exhaustif des études expérimentales et théoriques de la photodissociation des PAH et du benzène dans la littérature. TPIMS : time-resolved photoionization mass spectroscopy; FT : fourier transform; ICR : ion cyclotron resonance; TRPD : time resolved photodissociation; RRKM : Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus; QET : quasi-equilibrium theory; DFT : density functional theory; SM : spectrométrie de masse.

Famille	Formule	Fragment	Méthode expérimentale	Méthode théorique	E_0 [eV]	$\Delta S_{1000K}^\ddagger$ [cal K ⁻¹ mol ⁻¹]	Temps caractéristique	Réf.
benzène	C ₆ H ₆ ⁺	H	SM	RRK	-	Énergie interne à k=10 ⁴ s ⁻¹ : 4.62 eV	4.62 eV	(a)
naphthalène	C ₁₀ H ₈ ⁺	H	SM	RRK	4.48 ± 0.1	Énergie interne à k=10 ⁴ s ⁻¹ : 7.40 eV	7.40 eV	(a)
			TRPD-ICR	RRKM/QET	5.6 ± 2	4 - 6 s	(b)	
fluorène	C ₁₃ H ₁₀ ⁺	H	FT-ICR	DFT	-	-	-	(c,d)
anthracène	C ₁₄ H ₁₀ ⁺	H	SM	RRK	4.55 ± 0.2	Énergie interne à k=10 ⁴ s ⁻¹ : 8.20 eV	8.20 eV	(a)
			TPIMS	RRKM/QET	+2.9 ± 2	24 μs - 5 ms	(e)	
			TPIMS	RRKM/QET	+5.9 ± 1	24 μs - 5 ms	(e)	
			TPIMS	RRKM/QET	-2.0 ± 2	24 μs - 5 ms	(e)	
			TPIMS	RRKM/QET	-14.0 ± 2	24 μs - 5 ms	(e)	
depuis anthr.	C ₁₂ H ₈ ⁺	H	SM	RRK	Énergie interne à k=10 ⁴ s ⁻¹ : 7.64 eV	7.64 eV	(a)	
phénanthrène	C ₁₄ H ₁₀ ⁺	H	TPIMS	RRKM/QET	3.92 ± 0.1	+4.4 ± 1	24 μs - 5 ms	(e)
			TPIMS	RRKM/QET	2.91 ± 0.2	+2.5 ± 2	24 μs - 5 ms	(e)
			TPIMS	RRKM/QET	3.62 ± 0.2	+3.1 ± 2	24 μs - 5 ms	(e)
depuis phéna.	C ₁₂ H ₈ ⁺	H	TPIMS	RRKM/QET	3.62 ± 0.2	+3.1 ± 2	24 μs - 5 ms	(e)
pyrène	C ₁₆ H ₁₀ ⁺	H	SM	RRK	Énergie interne à k=10 ⁴ s ⁻¹ : 9.06 eV	9.06 eV	(a)	
			TPIMS	RRKM/QET	3.52	-12.7	24 μs - 10 ms	(f)
			TPIMS	RRKM/QET	4.60	+10.7	24 μs - 10 ms	(f)
			TPIMS	RRKM/QET	4.10	+13.3	24 μs - 10 ms	(f)
benzofluorène	C ₁₇ H ₁₂ ⁺	H ₂	FT-ICR	Voies de fragmentation (1.8%)	-	Voies de fragmentation (1.8%)	~10 s	(g)
			FT-ICR	Voies de fragmentation (96.7%)	-	Voies de fragmentation (96.7%)	~10 s	(g)
coronène	C ₂₄ H ₁₂ ⁺	H	SM	RRK	Énergie interne à k=10 ⁴ s ⁻¹ : 12.05 eV	12.05 eV	(a)	
			FT-ICR	Perte de H uniquement	-	-	(h)	

(a) Jochims *et al.* (1994) (b) Ho *et al.* (1995) (c) Dibben *et al.* (2001) (d) Szczepanski *et al.* (2001) (e) Ling et Lifshitz (1998)

(f) Ling *et al.* (1995) (g) Banisaukas *et al.* (2004) (h) Joblin *et al.*, en préparation

Chaque paramètre est source de variabilité. Les densités d'états varient essentiellement en raison du nombre de degrés de liberté, et donc en fonction de la taille de la molécule. Pour une énergie donnée, plus une molécule est grande, moins il est probable de concentrer dans un mode dissociatif suffisamment d'énergie pour dissocier et donc les valeurs prises par k_{diss} diminuent avec la taille de la molécule. La valeur de l'énergie de dissociation E_0 détermine l'énergie au delà de laquelle k_{diss} est non nul ($k_{\text{diss}}(E < E_0) = 0$). Elle traduit la différence d'énergie entre le réactif et l'état de transition, qui est majoritairement affectée par la structure électronique du réactif (couche fermée, couche ouverte, carbone sp^2 ou sp^3) et donc par l'état de charge et d'hydrogénation de l'espèce. En revanche, la taille de la molécule devrait assez peu affecter cette valeur. Enfin, le facteur préexponentiel A_{diss} détermine le taux maximal de dissociation vers lequel tend la courbe $k_{\text{diss}}(E)$ aux hautes énergies. D'après [Forst \(2003\)](#), il dépend de la différence d'entropie entre l'état de transition (\ddagger) et le réactif à $T=1000$ K selon :

$$A_{\text{diss}} \propto \exp(\Delta S_{1000K}^\ddagger/R) \quad (7.3)$$

où $\Delta S_{1000K}^\ddagger$ peut être comprise comme une quantification de la différence entre les structures de l'état de transition et du réactif.

La photodissociation de quelques PAH a été étudiée au sein de notre équipe à l'aide du dispositif PIRENEA. Il a pu être confirmé que la principale voie de fragmentation du coronène consiste en la perte successive de ses atomes d'hydrogène ([Joblin *et al.*](#), en préparation). Les densités d'états vibrationnels ont été calculées par la méthode de Beyer-Swinehart ([Stein et Rabinovitch, 1973](#)), à partir des fréquences de vibration disponibles sur la base de données de [Mallocci *et al.* \(2004\)](#). La comparaison des résultats expérimentaux à ceux d'un modèle photo-physique ([Joblin *et al.*](#), en préparation) décrivant l'absorption de photons visibles-UV, l'émission de photons IR et la dissociation, a permis de déduire de la cascade de photodissociation des valeurs de A_{diss} et E_0 pour les espèces $C_{24}H_p^+$ ($p \leq 12$). Accéder à ces valeurs est relativement complexe et un affinement de l'analyse des résultats est en cours. Pour les valeurs que nous utilisons ici, la valeur $E_0 = 4.8$ eV est une valeur typique calculée par la méthode DFT (cf. Sec. 11.1.2, voir aussi [Pino *et al.*, 2007](#)). La valeur de A_{diss} a été déduite alors des mesures de [Jochims *et al.* \(1994\)](#) et supposée être la même pour toutes les espèces $C_{24}H_p^+$. La valeur de E_0 pour les espèces à p impair a été déduite de l'analyse des mesures de PIRENEA.

Les densités d'états vibrationnels sont calculées par l'algorithme de Beyer-Swinehart ([Stein et Rabinovitch, 1973](#)) à partir des fréquences disponibles dans la base de données de [Mallocci *et al.* \(2004\)](#) pour $C_{24}H_{12}^{+/0}$ et $C_{54}H_{18}^{+/0}$. Pour $C_{96}H_{24}$ nous avons utilisé les fréquences calculées par [Bauschlicher *et al.* \(2008\)](#) pour la molécule neutre. Afin de tenir compte de l'évolution du nombre de degrés de liberté avec le nombre d'atomes d'hydrogène liés au PAH, trois fréquences ont été enlevées par atome manquant, l'une vers 3000 cm^{-1} correspondant aux élongations C-H, une deuxième vers 1500 cm^{-1} pour les modes de pliage C-H dans le plan de la molécule, et une troisième vers 1000 cm^{-1} pour les modes de pliage C-H hors du plan de la molécule. Nous avons vérifié empiriquement que le choix des fréquences supprimées influe très peu sur l'allure de la densité d'états et de k_{diss} , le point important étant le nombre de fréquences prises en compte.

La photodissociation des PAH surhydrogénés est mal contrainte. Une étude expérimentale du cation $C_{24}H_{13}^+$ menée à l'aide du dispositif PIRENEA montre que sa

Table 7.2: Valeurs de l'énergie de dissociation et du préfacteur utilisés dans notre modèle pour calculer les taux de photodissociation suivant l'Eq. (7.2). N_H^0 désigne le nombre normal d'atomes d'hydrogène (e.g. 12 pour le coronène). Les valeurs marquées du symbole * conduisent à une limite inférieure du taux de dissociation. Aucune distinction n'est faite selon la charge du PAH.

	$N_H \text{ pair} \leq N_H^0$	$N_H \text{ impair} \leq N_H^0$	$N_H = N_H^0 + 1$
E_0 [eV]	4.8	3.2	3.2*
A_{diss} [s^{-1}]	6.8×10^{17}	6.8×10^{17}	$6.8 \times 10^{17*}$

dissociation est significativement plus rapide que celle des cations $C_{24}H_{12}^+$ et $C_{24}H_{11}^+$. Des valeurs numériques pour les paramètres A_{diss} et E_0 n'ont cependant pas encore été déterminées. Par ailleurs, la perte d'un atome d'hydrogène par un PAH surhydrogéné conduit à un changement de structure significatif au niveau de l'atome de carbone qui passe d'une hybridation sp^3 à sp^2 . On s'attend donc à des valeurs assez différentes de $\Delta S_{1000K}^\ddagger$ par rapport au cas des PAH normalement hydrogénés ou partiellement déshydrogénés. [Le Page et al. \(2001\)](#) proposent des évaluations de cette grandeur en se basant sur les calculs de [Mebel et al. \(1997\)](#) pour des dérivés du benzène ($\Delta S_{1000K}^\ddagger=0$ pour les surhydrogénés contre $5 \text{ cal/K} = 20.92 \text{ J/K}$ pour les autres). Cependant, il n'est pas clair si les caractéristiques du benzène sont généralisables aux grands PAH. Nous limiterons notre étude aux PAH déshydrogénés, normalement hydrogénés et une fois surhydrogénés. Nous attribuons aux PAH une fois surhydrogénés le même taux de dissociation que le cation une fois déshydrogéné en guise de limite inférieure.

Les valeurs utilisées dans notre modèle sont résumées dans la Tab. 7.2.

7.2.4 Compétition entre k_{IR} et k_{diss}

Suivant [Le Page et al. \(2001\)](#), nous avons choisi de simplifier le mécanisme de photodissociation à la compétition entre l'émission de photons IR et la photodissociation. Il est remarquable que pour un PAH typique, le taux de dissociation couvre plusieurs ordres de grandeurs lorsque le taux d'émission IR varie de moins d'un ordre de grandeur sur la même gamme d'énergie interne (cf. Fig. 7.2). Le système peut adopter ainsi deux régimes de fonctionnement selon son énergie interne : à basse énergie le refroidissement par émission de photons IR prédomine, tandis qu'à plus haute énergie, la dissociation est plus rapide que l'émission IR. La transition entre les deux régimes se produit à l'énergie seuil E_S pour laquelle $k_{\text{diss}} = k_{\text{IR}}$, et au voisinage de laquelle les deux processus ont des taux comparables.

Notons que la dissociation du système est en premier lieu pilotée par la valeur de l'énergie seuil E_S . Une première conséquence est que les résultats dépendront assez faiblement des valeurs de k_{IR} , dans la mesure où E_S y est peu sensible. Une seconde conséquence provient des valeurs prises par E_S pour les plus grandes espèces, qui peuvent être supérieures à 13.6 eV, plus haute énergie portée par les photons UV dans les régions de photodissociation. Ceci implique que plusieurs photons devront être absorbés successivement pour permettre à la dissociation d'avoir lieu. On parle alors de

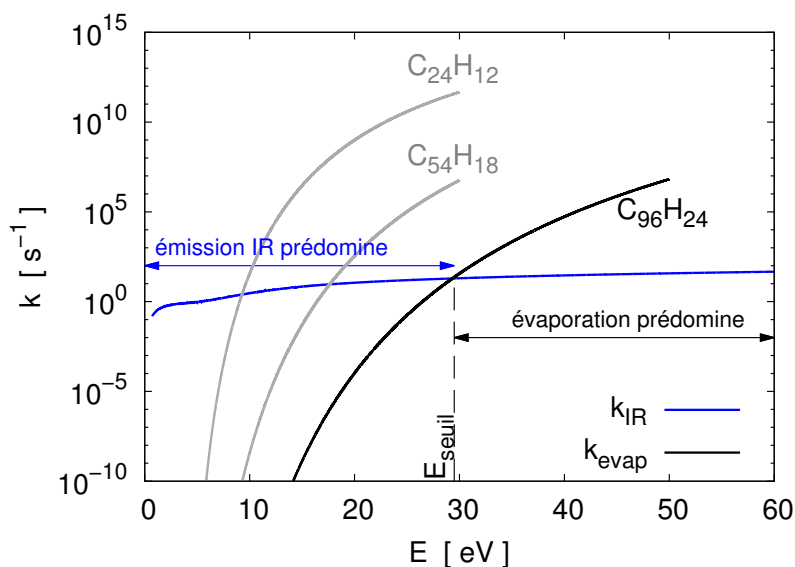


Figure 7.2: Taux d'émission IR (bleu) et de dissociation (noir) du $\text{C}_{96}\text{H}_{24}$. Les taux de dissociation de $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ et $\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ sont également représentés (gris) à titre de comparaison. Leurs taux d'émission IR n'ont pas été tracés pour une meilleure lisibilité de la figure, leurs valeurs étant proches de celui de $\text{C}_{96}\text{H}_{24}$. L'énergie seuil de $\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ et $\text{C}_{96}\text{H}_{24}$ est supérieure à la limite de Lyman (13.6 eV).

dissociation « au seuil », c'est-à-dire qu'elle se produit le plus souvent pour une énergie interne voisine de E_S .

7.2.5 Ionisation

L'ionisation des PAH repose en premier lieu sur la valeur du potentiel d'ionisation. Des mesures expérimentales des potentiels de première et seconde ionisation sont disponibles pour des espèces contenant jusqu'à 40 et 24 atomes de carbone respectivement. Malloci *et al.* (2007) ont étudié théoriquement ces potentiels pour 40 espèces contenant jusqu'à 66 atomes de carbone. La figure 7.3 résume ces résultats.

La photoionisation du pyrène et du coronène a été étudiée expérimentalement par Verstraete *et al.* (1990). Ils ont montré que la section efficace de photoionisation est sensiblement proportionnelle au nombre d'atomes de carbone dans les molécules, tout comme la section efficace d'absorption. Le rapport de branchement d'ionisation Y_{ion} serait donc sensiblement le même pour les deux molécules. Ceci est cohérent avec le fait que leurs potentiels d'ionisation sont très proches (7.426 et 7.29 eV pour le pyrène et coronène respectivement²).

Le Page *et al.* (2001) proposent de paramétrer l'allure de la courbe $Y_{\text{ion}}(E)$ par :

$$Y_{\text{ion}}(E) = a \times \exp(-b \times [c(E - d)]^4) \quad (7.4)$$

où $a = 0.8$ est une constante qui permet d'obtenir le rapport de branchement désiré à la

2. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C191071&Units=SI&Mask=20#Ion-Energetics>

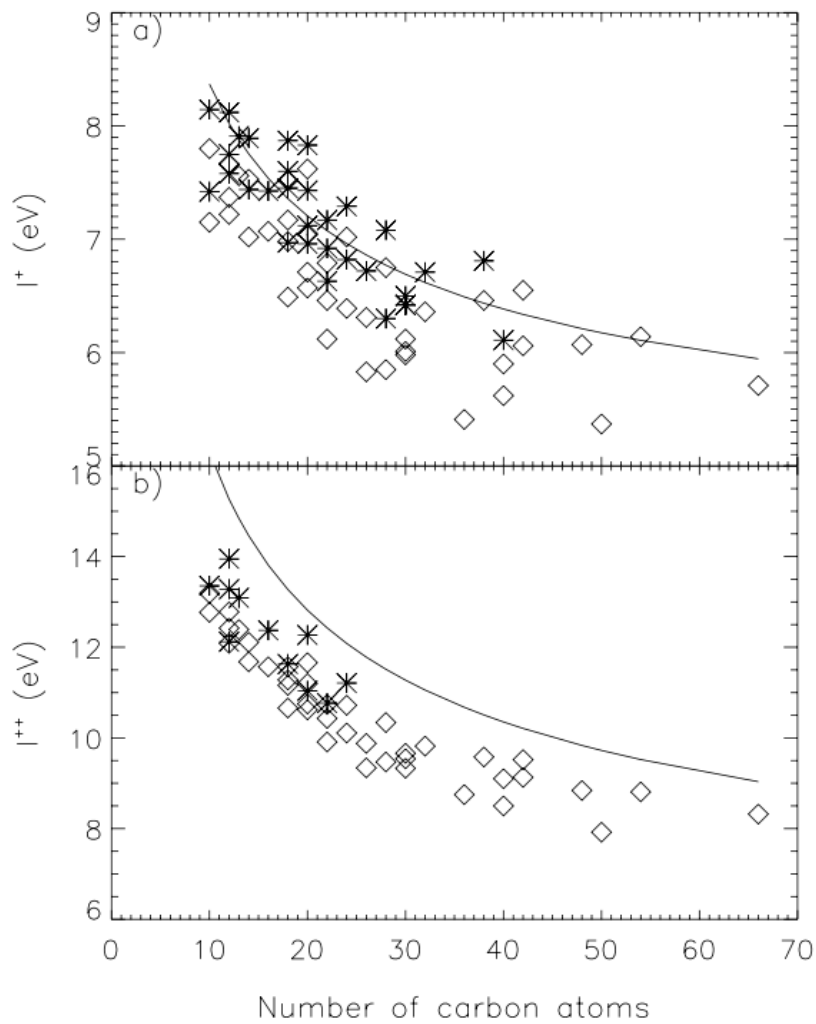


Figure 7.3: Comparaison entre les potentiels de première a) et seconde b) ionisation, expérimentaux (étoiles) et calculés (losanges). La courbe est une estimation empirique (Tielens, 2006). Tiré de Mallocci et al. (2007).

Table 7.3: Taux de recombinaison électronique adoptés pour quelques espèces.

espèces	$C_{24}H_n^+$	$C_{54}H_n^+$	$C_{96}H_n^+$
$\alpha [10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$	1.0 ± 0.6	1.4 ± 1.0	1.85 ± 1.5

limite de Lyman ; $b = 0.00128$ est une constante ; $c = (12 - IP_{\text{coronene}})/(12 - IP_{\text{PAH}})$ avec IP_{PAH} le potentiel d'ionisation de l'espèce « PAH » exprimée en μm^{-1} ; $d = 12 \mu\text{m}^{-1}$ est l'énergie approximative pour laquelle le rapport de branchement maximal est atteint. Cette paramétrisation a l'avantage de rendre compte des principales caractéristiques observées, comme la stabilité de la valeur de Y_{ion} à la limite de Lyman ou de la position de son maximum vers $700 \text{ \AA} \approx 12 \mu\text{m}^{-1}$ tout en tenant compte de l'évolution avec le potentiel d'ionisation.

Dans la suite nous utilisons cette paramétrisation indépendamment de l'état d'hydrogénation des PAH étudiés.

7.2.6 Recombinaison électronique

La recombinaison électronique est habituellement paramétrée par un coefficient α qui n'est autre que le taux de la réaction de recombinaison électronique :

$$\frac{d[\text{PAH}^+]}{dt} = -\alpha n_e [\text{PAH}^+] \quad (7.5)$$

où $[\text{PAH}^+]$ est la concentration en PAH cations et n_e celle en électrons libres. La recombinaison électronique d'au moins une douzaine d'hydrocarbures, dont huit PAH, a été étudiée expérimentalement (Biennier *et al.*, 2006, et les références incluses). La figure 7.4 résume ces résultats qui sont difficiles à interpréter théoriquement. Tielens (2006) rappelle que pour des molécules de grande taille, on s'attend à retrouver le comportement d'un disque métallique chargé décrit par la loi de Spitzer :

$$\alpha(N_C) = 4.1 \times 10^{-5} \sqrt{\frac{N_C}{50}} \sqrt{\frac{100}{T}} \quad (7.6)$$

Cependant, les données expérimentales ne sont disponibles que jusqu'à $N_C = 16$ et se situent typiquement un ordre de grandeur en dessous de la loi classique de l'Eq. (7.6). Les approches habituellement proposées (Verstraete *et al.*, 1990; Tielens, 2006) reviennent à appliquer un coefficient de collage ou une mise à l'échelle de la loi de Spitzer qui permet de se rapprocher des points expérimentaux. Malgré tout, à notre connaissance, aucune ne parvient à rendre compte de l'évolution du rapport entre les points expérimentaux et la loi classique avec le nombre d'atomes de carbone.

Une tendance claire peut pourtant être mise en évidence : la croissance du taux α avec le nombre d'atomes de carbone dans la molécule. Cette tendance est particulièrement nette si on ne considère que les PAH contenant uniquement des cycles à 6 atomes. Dans la suite, nous considérons le taux de recombinaison électronique du pyrène comme une borne inférieure, et la loi de Spitzer comme une borne supérieure aux taux des molécules

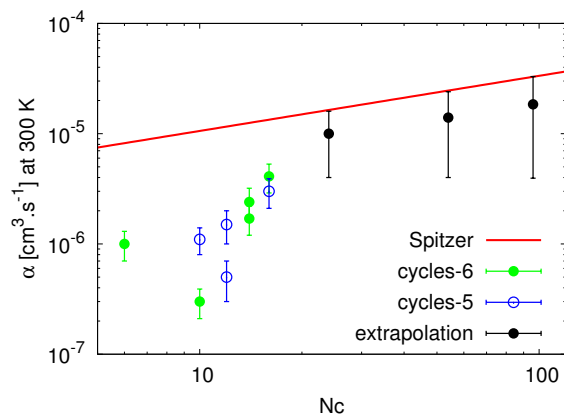


Figure 7.4: Taux de recombinaison électronique expérimentaux pour quelques PAH et pour le benzène. La loi classique de Spitzer est représentée par la courbe rouge. Nous distinguons les PAH contenant un cycle à cinq atomes de ceux ne contenant que des cycles à six atomes. Les points à $N_C=24$, 54 et 96 sont des extrapolations.

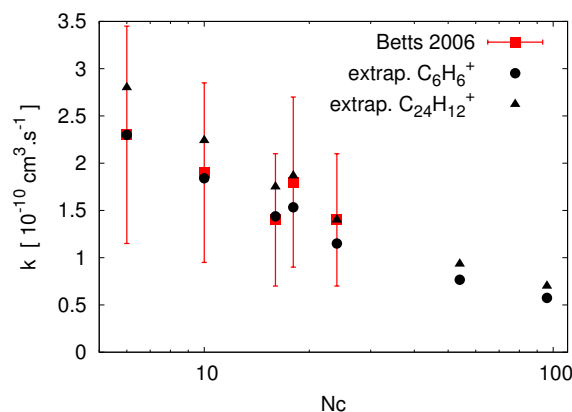


Figure 7.5: Taux de réaction des PAH cations normalement hydrogénés avec l'hydrogène atomique selon les mesures de [Betts *et al.* \(2006\)](#) (carrés) et par extrapolation selon le modèle géométrique proposé par [Le Page *et al.* \(2001\)](#) en se basant sur la valeur expérimentale du benzène (ronds) ou du coronène (triangles).

contenant plus de 16 atomes de carbone. Les valeurs effectives seront prises au centre de ces intervalles.

Notons que, lorsque [Le Page *et al.* \(2001\)](#) ont développé leur modèle, seules les valeurs pour les espèces plus petites que le naphthalène $C_{10}H_8$ étaient connues. Ils ont alors fait l'hypothèse d'un taux de recombinaison électronique constant, égal à $\alpha = 10^{-6} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ à 300 K. Ce choix diffère notablement du nôtre (cf. Fig. 7.4).

Enfin, la recombinaison électronique des dications PAH n'a jamais été étudiée à notre connaissance. Pour cette raison, nous avons préféré exclure les dications de notre modèle.

7.2.7 Réactivité

Dans le milieu interstellaire, les espèces les plus fréquemment rencontrées par un PAH libre sont l'hydrogène atomique et moléculaire, le carbone atomique, l'oxygène atomique et l'azote atomique. Les études se sont donc concentrées sur la réactivité des PAH vis-à-vis de ces espèces. Cependant, les taux de collision avec l'hydrogène sont typiquement 10000 fois plus élevés qu'avec les autres espèces du fait de leurs abondances relatives, alors que les taux de réactions sont au mieux du même ordre de grandeur. Le régime permanent de la dynamique de l'état de charge et d'hydrogénation des PAH est donc atteint sur des temps bien plus courts que les temps caractéristiques liés à l'accrétion d'atomes plus lourds. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons uniquement aux réactions avec l'hydrogène atomique ou moléculaire.

L'état de charge et d'hydrogénation des PAH joue sur leur réactivité. Les réactions neutre-cation sont en général nettement plus rapides que les réactions neutre-neutre, tandis que les radicaux (dernière couche électronique incomplète) sont plus réactifs

que les espèces à couche fermée (tous les niveaux électroniques sont complets) avec l'hydrogène atomique et inversement avec l'hydrogène moléculaire. Ainsi nous serons amenés à distinguer les réactivités des PAH cations et neutres, surhydrogénés, et déshydrogénés avec un nombre pair ou impair d'atomes d'hydrogène périphériques. [Le Page *et al.* \(2001\)](#) rappellent que l'addition d'un hydrogène sur le benzène neutre est très lente en raison d'une barrière d'activation et que plus généralement il faut s'attendre à une faible réactivité de la part des PAH neutres à couche fermée. Selon eux, la seule réaction envisageable impliquant des PAH neutres serait entre les radicaux neutres et l'hydrogène atomique. Cependant, même en supposant un taux de réaction de $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, ils trouvent que l'influence de la réactivité des neutres sur l'état de charge et d'hydrogénation reste négligeable. Dans la suite, nous négligerons donc la réactivité de tous les neutres, radicaux y compris.

Les taux de réaction dépendent également de la température. Pour une section efficace de réaction indépendante de la température, le taux de réaction entre deux espèces neutres évolue comme son taux de collision, c'est-à-dire proportionnellement à la racine de la température : $k \propto \sqrt{T}$. En revanche, pour la réaction entre un ion et une molécule neutre apolaire, le taux de réaction suit le plus souvent l'expression du taux de Langevin :

$$k_{\text{ion-mol}} = 2\pi e \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}} \quad (7.7)$$

où $e = 4.8032 \times 10^{-10}$ franklin est la charge élémentaire en unités cgs, α est la polarisabilité de la molécule, et μ est la masse réduite des réactifs. Cette expression provient de l'interaction attractive à longue portée charge-dipole induit. La validité du taux de Langevin a pu être confirmée expérimentalement pour certains systèmes ([Herbst, 2001](#)) jusqu'à des températures aussi basses que 10 K. Dans le cas des réactions $\text{PAH}^+ + \text{H}$, l'espèce neutre est un atome et donc extrêmement peu polarisable. Malgré tout, dans leur étude numérique de la réaction $\text{C}_6\text{H}_6^+ + \text{H}$, [Herbst et Le Page \(1999\)](#) rapportent une influence plutôt faible de la température sur le taux de réaction, même si la valeur est différente de celle obtenue avec le taux de Langevin. Dans la suite, nous ne considérerons pas de dépendance des taux de réaction ion-neutre avec la température.

PAH + H₂

[Betts *et al.* \(2006\)](#) rapportent les valeurs expérimentales obtenues par l'équipe de T. Snow et V. Bierbaum pour les réactions $\text{PAH} + \text{H}$, et $+ \text{H}_2$, impliquant les cations d'espèces aromatiques depuis le benzène jusqu'au coronène. Les réactions $\text{PAH} + \text{H}_2$ pour les cations normalement hydrogénés n'ont pas été observées, conduisant à des valeurs supérieures pour les taux de réaction de $5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, indépendamment de la taille du PAH étudié. La réactivité des cations une fois déshydrogénés a été étudiée pour le benzène ([Ausloos *et al.*, 1989](#)) et le naphthalène ([Le Page *et al.*, 1997, 1999b](#)), conduisant respectivement aux taux de réaction $1.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et $2.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, suggérant une augmentation du taux de réaction avec la taille de l'espèce. Pourtant, l'étude de la réactivité de $\text{C}_{24}\text{H}_{11}^+$ et H_2 à l'aide du dispositif PIRENEA n'a pas permis d'observer la réaction, conduisant à une limite supérieure du taux de $4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, nettement inférieure au taux $5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ proposé par [Le Page *et al.* \(2001\)](#). Nous ne

considérons donc aucune réactivité des PAH vis-à-vis de l'hydrogène moléculaire dans ce travail.

PAH + H

Les taux des réactions PAH + H ont été mesurés (Betts *et al.*, 2006) dans le cas des cations normalement hydrogénés du benzène ($2.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$), du naphthalène ($1.9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$), du pyrène ($1.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$), du chrysène ($1.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) et du coronène ($1.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$), avec des barres d'erreurs estimées à $\pm 50\%$. Le Page *et al.* (2001) proposent une interprétation géométrique de l'évolution de ce taux avec la taille du cation. Ils commencent par remarquer que l'orbitale moléculaire haute occupée (HOMO, pour l'anglais *highest occupied molecular orbital*) ne contient, dans le cas d'un cation normalement hydrogéné, qu'un seul électron non apparié, et est distribuée sur tout le squelette carboné du PAH. Ils considèrent que l'atome d'hydrogène incident interagit préférentiellement avec cette HOMO, et que la réaction a lieu uniquement si l'atome d'hydrogène incident arrive directement sur un atome de carbone périphérique. Une mise à l'échelle du taux de réaction est alors possible en dénombrant les atomes de carbone périphériques (y) et totaux (x) suivant $k_{x,y} = k_{\text{benzene}} \times y/x$, ou $k_{x,y} = (24/12) \times k_{\text{coronene}} \times y/x$. La figure 7.5 illustre l'efficacité de ce modèle. De plus, Le Page *et al.* (2001) remarquent que les réactivités des cations doublement déshydrogénés sont proches de celles des cations normalement hydrogénés et proposent d'étendre les taux obtenus pour ces derniers à tous les PAH cations auxquels il manque un nombre pair d'atomes d'hydrogène.

Parallèlement, le taux de réaction des PAH cations déshydrogénés ayant un nombre impair d'atomes d'hydrogène seront décrits par le même taux que l'ion une fois déshydrogéné. S'appuyant sur les résultats expérimentaux obtenus dans le cas de $\text{C}_{10}\text{H}_7^+$, Le Page *et al.* (2001) proposent la valeur $5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Notons qu'ils n'appliquent pas ici leur raisonnement sur le rapport du nombre d'atomes périphériques au nombre total d'atomes de carbone présenté au paragraphe précédent. Nous suivons ici ce choix.

PAHH

La sur-hydrogénation des PAH implique de rompre l'aromaticité d'une partie de la molécule, puisqu'un carbone d'hybridation sp^2 est alors converti en carbone sp^3 . Dans le travail de Le Page *et al.* (2001), seuls les atomes de carbone périphériques sont supposés pouvoir accueillir un atome d'hydrogène supplémentaire. Les travaux théoriques de Rauls et Hornekær (2008) montrent qu'il est possible d'hydrogéner la totalité des atomes de carbone d'une molécule neutre de coronène, résultat confirmé expérimentalement par la suite (Thrower *et al.*, 2011). Dans le cas du coronène, les calculs indiquent que l'addition d'un premier atome d'hydrogène est limitée par une barrière comprise entre 0.05 et 0.35 eV selon le site. Une fois qu'un atome a été ajouté, certains atomes de carbone voisins, dont des atomes non périphériques, présentent des barrières faibles ou nulles.

Ayant étudié expérimentalement la réactivité des cations C_6H_6^+ , $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ et $\text{C}_{16}\text{H}_{10}^+$ vis-à-vis de l'hydrogène atomique, Snow *et al.* (1998) rapportent une réactivité de l'ordre de $\sim 1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ dans leurs états surhydrogénés. L'absence de barrière dans la

Table 7.4: Taux de réaction des PAH cations avec l'hydrogène atomique et moléculaire, selon la littérature et employés dans nos modèles « standards ». Les espèces normalement hydrogénées ou déshydrogénées ayant un nombre pair (resp. impair) d'atomes d'hydrogène sont marquées par l'indice $2n$ (resp. $2n + 1$). Les PAH surhydrogénés sont repérés par l'indice $N_{\text{H}}^0 + n$ où N_{H}^0 est le nombre d'atomes d'hydrogène de l'espèce normalement hydrogénée.

Réaction	Littérature [$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$]	Ref.	Modèle standard [$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$]
$\text{C}_{24}\text{H}_{2n}^+ + \text{H}$	1.4×10^{-10}	(a)	1.4×10^{-10}
$\text{C}_{24}\text{H}_{2n+1}^+ + \text{H}$	$\sim 5 \times 10^{-11}$	(b)	5.0×10^{-11}
$\text{C}_{24}\text{H}_{12+n}^+ + \text{H}$	$\sim 10^{-12}$	(c)	-
$\text{C}_{54}\text{H}_{2n}^+ + \text{H}$	-	-	9.3×10^{-11}
$\text{C}_{54}\text{H}_{2n+1}^+ + \text{H}$	-	-	5.0×10^{-11}
$\text{C}_{54}\text{H}_{18+n}^+ + \text{H}$	-	-	-
$\text{C}_{96}\text{H}_{2n}^+ + \text{H}$	-	-	7.0×10^{-11}
$\text{C}_{96}\text{H}_{2n+1}^+ + \text{H}$	-	-	5.0×10^{-11}
$\text{C}_{96}\text{H}_{24+n}^+ + \text{H}$	-	-	-
$\text{C}_{24}\text{H}_{2n}^+ + \text{H}_2$	$< 5 \times 10^{-13}$	(a)	0
$\text{C}_{24}\text{H}_{2n+1}^+ + \text{H}_2$	$< 4 \times 10^{-12}$	(d)	0
$\text{C}_{24}\text{H}_{12+n}^+ + \text{H}_2$	-	-	0

(a) [Betts et al. \(2006\)](#);

(b) [Le Page et al. \(2001\)](#);

(c) [Snow et al. \(1998\)](#);

(d) C. Joblin, expérience en cours.

réactivité des PAH cations vis-à-vis de l'hydrogène atomique suggère que ce taux ne dépend pas du nombre d'atomes d'hydrogène supplémentaires, ce qui semble confirmé par les calculs théoriques ([Ricca et al., 2007](#)).

Cependant, en raison du manque de données concernant la photodissociation des PAH surhydrogénés, nous avons fait le choix en Sec. 7.2.3 de limiter notre étude aux espèces contenant jusqu'à un seul atome d'hydrogène en plus de la couverture normale.

Nous avons choisi de modéliser l'évolution des PAH dans les régions de photodissociation en nous concentrant sur l'exemple de trois espèces : le coronène $C_{24}H_{12}$, le circumcoronène $C_{54}H_{18}$ et le circumcircumcoronène $C_{96}H_{24}$. Désormais dotés de jeux de données permettant de décrire les processus qui régissent leur état de charge et d'hydrogénation dans la limite des espèces neutres ou cationiques portant N_H atomes d'hydrogène ($N_H = 0, \dots, N_H^0 + 1$ où N_H^0 est le nombre d'atomes d'hydrogène du PAH normalement hydrogéné), il nous reste à déterminer la stratégie à déployer pour utiliser ces jeux de données. Le prochain chapitre présente cette stratégie et détaille les techniques numériques mises en oeuvre pour développer un modèle d'évolution des PAH dans les régions de photodissociation. Les résultats seront présentés plus tard, au Chp. 9.

Développement d'un modèle d'évolution des PAH



8.1	Méthode de résolution	110
8.1.1	Stratégie	110
8.1.2	Les espèces et leur énergie interne	110
8.1.3	Formulation du problème de cinétique chimique local (0D)	111
8.1.4	Modélisation des processus photophysiques	112
8.1.5	Modélisation des processus chimiques	115
8.1.6	Détermination de profils de densité (1D)	117
8.2	Validation du modèle	117
8.2.1	Validation de la cinétique	118
8.2.2	Validation de la description de l'énergie interne	118
8.2.3	Validation de la diffusion	121

Au chapitre précédent, nous avons discuté le choix des espèces et des processus que nous souhaitons intégrer dans notre modèle d'évolution des PAH. Nous exposons ici la stratégie adoptée pour le développement de notre modèle, sur le plan numérique. Dans une première partie, nous présentons comment les grandeurs numériques effectivement utilisées dans le code sont construites à partir des grandeurs physiques. Trois tests effectués dans le but d'évaluer l'exactitude du code sont présentés dans la deuxième partie.

8.1 Méthode de résolution

8.1.1 Stratégie

L'objectif étant d'étudier l'évolution, dans des conditions réalistes, de l'état d'un PAH donné, nous avons choisi de fixer les conditions astrophysiques. Ces conditions pourront, par exemple, être déterminées à l'aide du code PDR de Meudon.

Le calcul de l'évolution de l'état d'un PAH se ramène à un problème de cinétique chimique. Essentiellement deux types d'approches sont envisageables : une approche statistique basée sur un calcul Monte-Carlo, ou une approche déterministe basée sur la résolution d'un système d'équations différentielles. La première a été utilisée par exemple par [Rapacioli *et al.* \(2006\)](#) pour décrire l'évolution temporelle d'agrégats de PAH en tenant compte de l'évolution de son énergie interne. Cependant la rapidité de cette méthode n'est pas suffisante pour décrire une assemblée d'espèces comme nous en avons besoin. Nous avons donc opté pour une méthode déterministe.

En outre, nous avons choisi de décrire l'évolution temporelle des espèces, afin de pouvoir comparer les temps caractéristiques d'évolution des PAH aux autres temps caractéristiques d'évolution du milieu.

8.1.2 Les espèces et leur énergie interne

Nous avons vu au chapitre 7 que l'évolution des PAH est régie, en partie, par le déroulement de processus qui dépendent de l'énergie interne des molécules. En particulier, une fois une certaine énergie acquise, par exemple par l'absorption d'un photon visible-UV, plusieurs processus sont en compétition. Nous avons discuté en Sec. 7.1, les raisons qui poussent à se limiter à considérer la dissociation et l'émission d'un photon IR. La proportion de molécules qui suivra chacun des deux processus est alors déterminée par les rapports de branchement $k_{\text{IR}}/(k_{\text{IR}} + k_{\text{diss}})$ et $k_{\text{diss}}/(k_{\text{IR}} + k_{\text{diss}})$ qui dépendent fortement de l'énergie interne de l'espèce considérée. [Herbst et Le Page \(1999\)](#) proposent un calcul qui permet de déterminer directement le taux effectif de photodissociation en tenant compte de la section efficace d'absorption, du flux du champ de rayonnement, puis des taux de dissociation et d'émission IR. Cette approche ne permet pas de rendre compte du détail de l'énergie interne des molécules, ce qui interdit de décrire des processus comme l'absorption successive de plusieurs photons ou l'existence d'une énergie résiduelle dans une espèce à la suite d'une dissociation ou d'une ionisation.

Pourtant, plusieurs raisons rendent la description de ces processus nécessaire. L'absorption successive de plusieurs photons avant que le PAH n'ait eu le temps d'évacuer la totalité de son énergie interne (phénomène désigné ci-après par « absorption multiple ») est un phénomène courant en présence d'un champ de rayonnement intense ($\gtrsim 10^3$ Habing pour un PAH contenant 30 atomes de carbone Visser *et al.*, 2007). Certaines espèces nécessitent pour dissocier une énergie interne supérieure à l'énergie maximale d'un photon UV (souvent 13.6 eV du fait de l'écrantage par photoionisation de l'hydrogène). Rapacioli *et al.* (2006) ont montré l'importance de ce phénomène dans le cas de l'agrégat moléculaire $(C_{24}H_{12})_{13}$ dans le champ de rayonnement de NGC 7023. De même, nous discuterons en Sec. 12.2.7 de la nécessité de tenir compte de l'énergie interne résiduelle dans les fragments issus de l'évaporation d'un agrégat de PAH dans la mesure où elle peut suffire à conduire à une nouvelle évaporation.

Nous prenons donc le parti de chercher à décrire, pour certaines espèces chimiques du modèle, leur énergie interne. On considère N_I espèces dont on ne cherchera pas à connaître l'énergie interne et N_{II} espèces dont l'énergie interne nous intéresse¹. Chacune de ces N_{II} espèces X est subdivisée en $N_{\text{bin}} + 1$ sous-espèces X_i correspondant à l'espèce X avec une énergie interne E_i comprise entre $i \times \Delta E_{\text{bin}}$ et $(i + 1) \times \Delta E_{\text{bin}}$ tel que $i \in \llbracket 0; N_{\text{bin}} \rrbracket$. Le système chimique étudié est alors équivalent à une assemblée de $N_I + (N_{\text{bin}} + 1) \times N_{II}$ espèces.

Par ailleurs, on souhaite pouvoir calculer des profils spatiaux d'abondances des espèces chimiques, éventuellement en tenant compte du transport lié à la diffusion. L'étude est limitée à une seule dimension spatiale par souci de simplicité et dans la perspective de faciliter l'utilisation des résultats du code PDR de Meudon comme paramètres d'entrée de notre modèle. Le long d'un profil spatial, chaque cellule contient les espèces précédemment dénombrées, ce qui porte à $N_Z \times (N_I + (N_{\text{bin}} + 1) \times N_{II})$ le nombre effectif d'espèces décrites, N_Z étant le nombre de points modélisés le long d'un profil. On présentera ici le code en deux temps, le premier étant consacré aux phénomènes chimiques et photo-physiques pour une cellule donnée (0D), puis le second présentant les aspects spatiaux et le phénomène de diffusion.

8.1.3 Formulation du problème de cinétique chimique local (0D)

On cherche à calculer l'évolution temporelle et spatiale de l'assemblée des $N_I + (N_{\text{bin}} + 1) \times N_{II}$ espèces définies à la section précédente. Chaque espèce X est caractérisée par sa densité volumique n_X qui obéit à l'équation de continuité ou de conservation de la matière :

$$\frac{\partial n_X}{\partial t} = P_X - L_X \quad (8.1)$$

P_X (respectivement L_X) désigne le terme de production (respectivement destruction) locale de l'espèce X , lié aux transformations chimiques (cf. Sec. 8.1.5), à l'absorption d'un photon visible-UV (cf. Sec. 8.1.4), ou à l'émission d'un photon IR (cf. Sec. 8.1.4). Chaque réaction chimique (au sens large, puisqu'on y inclut les processus photophysiques) dont

1. Dans la suite de ce travail, seules les espèces pour lesquelles aucun processus de dissociation n'est pris en compte comptent parmi les N_I espèces dont on ne décrit pas l'énergie interne, comme par exemple C_{24} au chapitre 9, ou les monomères au chapitre 13

X est un produit (respectivement réactif) contribue à P_X (respectivement L_X) selon le terme $k_j n_{X_1} \dots n_{X_n}$, où k est le taux de la réaction j , et les X_i ($i = 1, \dots, n$) sont les n réactifs de la réaction. En pratique, toutes les réactions seront soit unimoléculaires (photo- et thermo-dissociation, photoionisation, absorption UV et émission IR), soit bimoléculaires (réactivité, recombinaison électronique), les collisions à trois corps étant en général négligeables aux densités du milieu interstellaire.

Toute l'information sur les propriétés physico-chimiques des espèces considérées est contenue dans les taux k . Les sections suivantes détaillent comment nous construisons les taux effectivement utilisés dans le calcul numérique à partir des taux théoriques ou expérimentaux.

Du point de vue numérique, le système d'équation est un système « raide » (*stiff* en anglais), dans le sens où les temps caractéristiques des diverses réactions s'étalent sur de nombreux ordres de grandeur. Il n'est donc pas envisageable d'intégrer simplement le système². On utilisera donc plutôt la routine DVODE³, spécialement dédiée à l'intégration de systèmes raides.

En pratique, il suffit de construire une routine FEX qui calcule le second membre $P_X - L_X$ de l'équation (8.1) à partir des densités n_X . À chaque pas d'intégration, DVODE appelle cette routine et s'occupe de construire le jacobien du système. L'utilisateur a la charge de définir les conditions initiales $n_X(t = 0)$, la grille temporelle qu'il est conseillé de choisir logarithmique, les tolérances relatives et absolues vis-à-vis des erreurs commises, et le nombre maximal de pas MXSTEP par appel à DVODE. Étant donné les ordres de grandeurs très variés des densités des espèces considérées ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-3}$ pour l'hydrogène contre $\ll 10^{-5} \text{ cm}^{-3}$ pour un état particulier d'un PAH particulier), nous avons choisi une tolérance absolue exigeante (10^{-50} cm^{-3}) et une tolérance relative comparable à la précision machine en simple précision (10^{-8})⁴. Cette routine, qui intègre un système de quelques dizaines d'espèces sur des milliards d'années en quelques secondes, fait preuve d'une grande efficacité. Malgré tout, les nombres d'espèces effectives et de réactions associées explosent lorsqu'on tient compte de l'énergie interne (plusieurs dizaines de milliers d'espèces et plusieurs centaines de milliers de réactions pour certains systèmes) de sorte que nous avons dû augmenter MXSTEP à 10^6 , et que plusieurs heures ou plusieurs jours de calculs peuvent être nécessaires.

8.1.4 Modélisation des processus photophysiques

Chacune des N_{II} espèces pour lesquelles on souhaite pouvoir décrire l'absorption successive de plusieurs photons a été subdivisée en N_{bin} espèces correspondantes à autant de valeurs discrètes ou canaux⁵ de son énergie interne. Absorber ou émettre un photon revient alors à changer de canal, et se traduit du point de vue numérique par

2. les processus les plus rapides imposeraient un pas temporel correspondant à 10^{-12} s alors qu'on cherche à calculer une évolution sur des temps d'au moins plusieurs milliers d'années (10^{10} s), ce qui porterait à plus de 10^{22} le nombre de pas...

3. <http://www.radford.edu/~thompson/vodef90web/vodef90source/misc.html>

4. Une tolérance de type double précision 10^{-15} augmente le temps de calcul de façon spectaculaire et tout-à-fait dissuasive.

5. au sens d'un histogramme

une réaction « chimique » effective où une espèce est détruite et une autre formée. Par ailleurs, l'absorption d'un photon UV est également susceptible d'être ionisante. Nous décrivons ici comment notre modèle s'accommode de ces processus du point de vue numérique.

8.1.4.1 Photo-ionisation

Nous avons vu au Chp. 7 qu'une partie des photons UV absorbés peut conduire à l'ionisation de l'espèce qui absorbe, selon le rapport de branchement $Y_{\text{ion}}(E)$, où E est l'énergie du photon absorbé. Par souci de simplicité, nous avons choisi de ne pas tenir compte de l'énergie initiale de l'espèce avant photoionisation. Ainsi, chaque espèce et sous-espèce pouvant être photo-ionisée l'est suivant le taux :

$$k_{\text{ion}} = \int Y_{\text{ion}}(h\nu) \sigma_{\text{abs}}(h\nu) \mathcal{F}(h\nu) d(h\nu) \quad (8.2)$$

où $\sigma_{\text{abs}}(h\nu)$ et $\mathcal{F}(h\nu)$ sont la section efficace d'absorption (cm^2) et la densité spectrale du flux de photons (photons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{eV}^{-1}$) à l'énergie $h\nu$. L'intégration porte sur tout le spectre du champ de rayonnement local. Les photons qui n'auront pas conduit à l'éjection d'un électron contribueront à augmenter l'énergie interne de l'espèce.

8.1.4.2 Chauffage par absorption de photons visibles et UV

On considère l'espèce numérique X_j , qui représente l'ensemble des molécules de l'espèce chimique X dont l'énergie E vérifie $j\Delta E_{\text{bin}} < E \leq (j+1)\Delta E_{\text{bin}}$. L'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$, si elle ne conduit pas à son ionisation, lui permet de se transformer en l'espèce numérique $X_{j'}$ ($j' > j$) à condition que l'énergie du photon vérifie :

$$(j' - j - 1) \leq h\nu/\Delta E_{\text{bin}} \leq (j' - j + 1) \quad (8.3)$$

De plus, la probabilité qu'un photon vérifiant cette condition permette effectivement d'obtenir $X_{j'}$ suit une loi triangulaire⁶ $\mathcal{P}_{j,j'}(h\nu)$, nulle en $h\nu = (j' - j - 1)\Delta E_{\text{bin}}$, maximale en $h\nu = (j' - j)\Delta E_{\text{bin}}$, puis de nouveau nulle en $h\nu = (j' - j + 1)\Delta E_{\text{bin}}$, comme l'illustre le schéma Fig. 8.1. Au total, le taux effectif de la réaction $X_j \rightarrow X_{j'}$ s'écrit :

$$k_{\text{abs}}^{j,j'} = \int_{E_{j'-1}-E_j}^{E_{j'}-E_{j-1}} \mathcal{P}_{j,j'}(h\nu) (1 - Y_{\text{ion}}(h\nu)) \sigma_{\text{abs}}(h\nu) \mathcal{F}(h\nu) d(h\nu) \quad (8.4)$$

où $\sigma_{\text{abs}}(h\nu)$ et $\mathcal{F}(h\nu)$ sont la section efficace d'absorption (cm^2) et la densité spectrale du flux de photons (photons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{eV}^{-1}$) à l'énergie $h\nu$. Le facteur $(1 - Y_{\text{ion}}(h\nu))$ tient compte de la possibilité que l'absorption d'un photon conduise à l'ionisation de l'espèce plutôt qu'à l'augmentation de son énergie interne.

Notons que seule la moitié des photons absorbés vérifiant la condition donnée par l'Eq. (8.3) participent effectivement à la réaction $X_j \rightarrow X_{j'}$, un quart participant plutôt

6. On peut calculer ces lois de probabilité par le produit de convolution des distributions décrivant les canaux d'énergie interne. La convolution de deux distributions uniformes résulte bien en une distribution triangulaire.

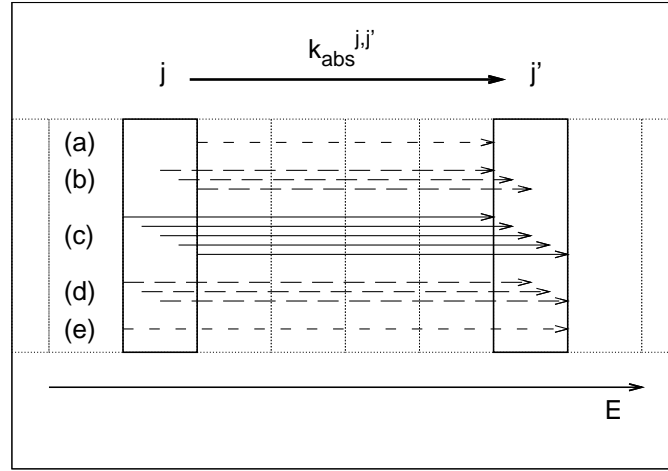


Figure 8.1: Schéma du processus d'absorption UV du point de vue numérique, selon l'énergie du photon absorbé, représentée par la longueur des flèches. (a) Le photon possède exactement l'énergie représentant l'écart entre les canaux j et j' . La probabilité que l'absorption d'un tel photon permette de passer du canal j au canal j' est nulle. (b) Pour une énergie légèrement plus grande, la probabilité est plus importante. (c) Pour une énergie $(j' - j)\Delta E_{\text{bin}}$, tous les photons permettent de passer de j à j' . La situation est symétrique pour les plus grandes valeurs de l'énergie du photon (d,e).

à $X_j \rightarrow X_{j'-1}$, et le dernier quart à $X_j \rightarrow X_{j'+1}$. Se pose alors le problème du cas $j' = j + 1$ (canaux successifs), pour lequel un quart des photons absorbés et vérifiant l'équation (8.3) restent dans le canal d'origine. Sur le plan physique, cela revient à dire qu'on a négligé la dynamique de la population à l'intérieur du canal. Si ΔE_{bin} est « assez petit », cette approximation est acceptable⁷. Nous discuterons plus en détail le choix de la largeur des canaux en Sec. 8.2.2.

8.1.4.3 Refroidissement par émission IR

On décrit le refroidissement des espèces par l'émission de photons IR à l'aide de deux données introduites en Sec. 7 : le taux d'émission IR k_{IR} et l'énergie moyenne des photons IR émis e_{IR} , tous deux en fonction de l'énergie interne de l'espèce. L'objet de ce paragraphe est de montrer comment on peut utiliser ces données pour calculer le taux effectif $k_{\text{IR}}^{j',j}$ de passage d'un canal j' à un canal de plus basse énergie j par l'émission de photons IR.

On s'appuie sur la quantité conservée : le flux $\Phi_{\text{IR}}^{j',j}$ d'espèces passant du canal j' au canal j par émission IR :

$$k_{\text{IR}}^{j',j} N_{j'} \hat{=} \Phi_{\text{IR}}^{j',j} = \int_{E_{j'-1}}^{E_{j'}} \delta_{j,j'}(E) k_{\text{IR}}(E) \times n(E) dE \quad (8.5)$$

où $N_{j'}$ est la quantité d'espèces dans le canal j' , $n(E)dE$ est la quantité d'espèces dont

7. Le nombre de paires de canaux voisins évolue comme $N_{\text{bin}} - 1$, alors que le nombre total de paires de canaux évolue comme $N_{\text{bin}}(N_{\text{bin}} - 1)/2$

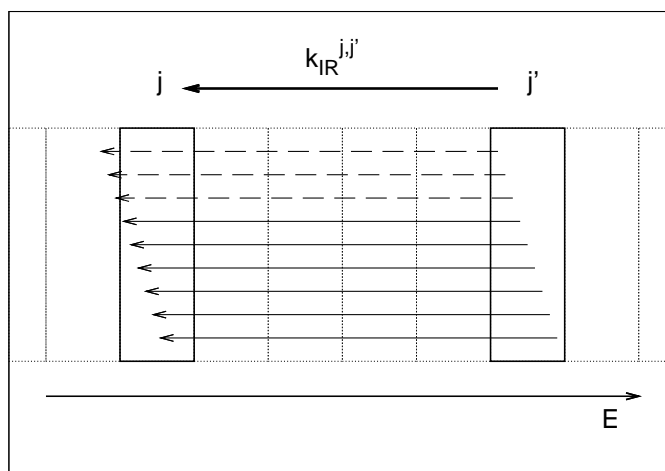


Figure 8.2: Schéma du processus de refroidissement par émission d'un photon IR, du point de vue numérique. Tous les photons IR émis depuis le canal j' ne permettent pas d'atteindre le canal j .

l'énergie interne est comprise entre E et $E + dE$, et $\delta_{j,j'}(E)$ vaut 1 si l'énergie moyenne du photon émis $e_{\text{IR}}(E)$ permet d'arriver dans le canal j , et 0 sinon. Dans l'hypothèse où les canaux sont fins (ΔE_{bin} « assez petit »), on peut négliger les variations de $n(E)$ avec E et considérer que $n(E)\Delta E_{\text{bin}} = N_{j'}$. On obtient alors $k_{\text{IR}}^{j',j}$ comme une moyenne des $k_{\text{IR}}(E)$ du canal j' , pondérés par une fonction « porte » traduisant la probabilité que le photon IR émis conduise dans le canal inférieur j :

$$k_{\text{IR}}^{j',j} = \int_{E_{j'-1}}^{E_{j'}} \delta_{j,j'}(E) k_{\text{IR}}(E) dE \quad (8.6)$$

La figure 8.2 schématise ce résultat.

8.1.5 Modélisation des processus chimiques

Les processus que nous avons classés parmi les processus photophysiques pilotent essentiellement les distributions d'énergie interne des espèces, mais ne donnent pas directement lieu à des transformations chimiques. C'est l'objet de cette section que de décrire comment nous modélisons les processus de transformation chimique comme la réactivité, la dissociation ou la recombinaison électronique.

8.1.5.1 Réactivité

La réactivité n'est prise en compte que pour des réactions bimoléculaires. Nous avons muni le modèle d'un type de réaction que nous qualifierons de neutre-neutre, destiné à être utilisé pour les réactions $\text{PAH}^0 + \text{H}$ et $\text{PAH}^0 + \text{H}_2$. Il sera également utile au Chp. 13 pour la formation des agrégats neutres par collision de PAH. Pour ce type

de réaction, l'utilisateur doit fournir la section efficace de réaction σ_0 . Le taux de la réaction est calculé selon :

$$k_{n-n}(T) = \sigma_0 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \quad (8.7)$$

où μ est la masse réduite des réactifs, k_B est la constante de Planck, et T est la température cinétique du gaz⁸. Étant donné que les espèces passent la grande majorité du temps avec une énergie interne nulle, la plupart des collisions se font avec une espèce sans énergie interne. Dans le cas où un des réactifs X fait partie des N_{II} espèces dont on décrit l'énergie interne, on affecte ce taux à chacune des espèces X_i , indépendamment de l'énergie interne E_i qu'elle représente. Cette approximation poserait problème si on souhaitait considérer une réaction impliquant une énergie d'activation grande devant l'énergie cinétique correspondante à la température T du gaz, ce qui ne sera pas le cas dans ce travail.

Le modèle a également été muni d'un type de réaction qualifié de neutre-cation, destiné à la modélisation des réactions $\text{PAH}^{++} + \text{H}$ et $\text{PAH}^{++} + \text{H}_2$. Ce type de réaction ne présente pas de dépendance avec la température du gaz. L'utilisateur entre directement la valeur du taux de la réaction. De la même façon que pour le type neutre-neutre, le type neutre-cation ne tient pas compte de l'énergie interne des réactifs.

Nous n'avons pas eu à décrire de réaction impliquant des anions dans ce travail.

Même si nous n'avons pas exploré cette piste dans ce travail, il serait envisageable de prendre en compte une réaction présentant une barrière d'activation importante que l'énergie interne élevée d'un réactif permettrait de franchir. Il suffirait alors de considérer un taux de réaction dépendant de l'énergie interne d'un ou des deux réactifs.

8.1.5.2 Dissociation

La dissociation d'une *espèce chimique* X est décrite par une courbe $k_{\text{diss}}(E)$ (cf. Sec. 7.2.3) où E est l'énergie interne de l'espèce. Nous mettons ici à profit la description de l'énergie interne des espèces permise par notre modèle. Pour l'*espèce numérique* X_i (au sens défini en Sec. 8.1.4.2), nous prenons pour taux de dissociation le taux moyen sur la largeur du canal i :

$$k_{\text{diss}}^i = \int_{i\Delta E_{\text{bin}}}^{(i+1)\Delta E_{\text{bin}}} k_{\text{diss}}(E) dE / \Delta E_{\text{bin}} \quad (8.8)$$

Cette équation suppose que le canal est uniformément peuplé sur toute sa largeur, ce qui ne pose pas de problème si ΔE_{bin} est « assez petite ».

A priori, nous supposons que les produits de la dissociation ne possèdent pas d'énergie interne. Cependant, nous avons laissé la possibilité de tenir compte de l'énergie résiduelle dans un des produits de la réaction, à condition de fournir les paramètres pour calculer la valeur moyenne de cette énergie résiduelle à partir de l'énergie de l'espèce parent au moment de la dissociation. Dans ce cas, sur le plan numérique, la réaction a pour *produit numérique* une des sous-espèces du *produit chimique* correspondant au

8. Cette température, fixée en amont du modèle, n'entretient pas de rapport direct avec l'énergie interne des PAH considérée dans notre modèle

canal d'énergie interne qui contient cette énergie moyenne. Cette fonctionnalité est mise en oeuvre dans le cas de l'évaporation des agrégats à la section 13.1.2.

8.1.5.3 Recombinaison électronique

Ici encore, aucune distinction n'est faite au niveau de l'énergie du cation. Son taux de recombinaison électronique est donc calculé directement à partir des valeurs discutées au Chp. 7. En revanche, lorsque le produit neutre fait partie des N_{II} espèces dont on décrit l'énergie interne, le modèle considère qu'elle est formée avec une énergie interne correspondante au potentiel d'ionisation.

8.1.6 Détermination de profils de densité (1D)

Nous sommes intéressés par l'évolution spatiale de l'état des PAH au sein d'une région de photodissociation. L'approche la plus élémentaire consiste à juxtaposer des cellules 0D en faisant varier les conditions physiques d'une cellule à l'autre. Ce sera la solution adoptée pour la plupart des calculs présentés dans ce travail, en utilisant les profils calculés à l'aide du code PDR de Meudon comme conditions physiques de l'environnement dans lequel évoluent les PAH.

Cependant, nous avons également cherché à estimer l'effet du mélange par les processus de diffusion sur la chimie des PAH, ce qui nous a amené à reconsidérer l'équation de continuité :

$$\frac{\partial n_X}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{\Phi}_X = P_X - L_X \quad (8.9)$$

où Φ_X représente le flux de l'espèce X , en termes de transport. Nous limitons ici les phénomènes de transport à la diffusion, ce qui conduit via la loi de Fick à $\vec{\nabla} \cdot \vec{\Phi}_X = -D_X \Delta n_X$, où D_X est le coefficient de diffusion. Pour une seule dimension spatiale z , il vient :

$$\frac{\partial n_X}{\partial t} = P_X - L_X + D_X \frac{\partial^2 n_X}{\partial z^2} \quad (8.10)$$

Le terme de diffusion apparaît donc comme un terme de production ou de perte, du point de vue d'une espèce dans une cellule spatiale donnée. On peut donc ramener ce problème 1D à un problème 0D en considérant non plus $N_{\text{I}} + (N_{\text{bin}} + 1) \times N_{\text{II}}$ espèces, mais $(N_{\text{I}} + (N_{\text{bin}} + 1) \times N_{\text{II}}) \times N_Z$ espèces, où N_Z est le nombre de cellules le long du profil. Cette méthode a l'inconvénient de générer un grand nombre de variables et le processus de diffusion sera donc utilisé avec parcimonie.

8.2 Validation du modèle

Nous avons pratiqué divers tests afin de nous assurer de la fiabilité de notre modèle sur le plan numérique. Les principaux sont présentés ici, en commençant par vérifier son exactitude sur un exemple de problème cinétique simple pour lequel la solution analytique est connue. Nous nous pencherons alors sur la question de la description de l'énergie interne et des processus qui en dépendent en comparant les résultats du

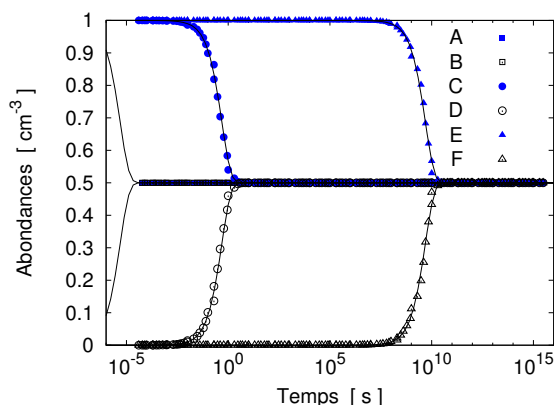
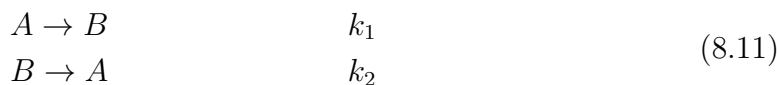


Figure 8.3: Évolution temporelle du système présenté par l'Eq. (8.11), pour $k_1 = k_2 = 10^5 \text{ s}^{-1}$ (A, B), $k_1 = k_2 = 1 \text{ s}^{-1}$ (C, D) et $k_1 = k_2 = 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ (E, F). Les points représentent les résultats du modèle, tandis que les courbes représentent les résultats analytiques.

modèle à des simulations Monte-Carlo. Enfin, nous vérifierons le bon comportement du modèle lorsque le processus de diffusion est activé.

8.2.1 Validation de la cinétique

Le premier test que nous présentons consiste à valider l'utilisation de la méthode numérique utilisée pour intégrer le système d'équations différentielles de l'Eq. (8.10) en comparant les résultats du modèle aux solutions d'un système suffisamment simple pour être résolu analytiquement. Considérons le système suivant :



qui conduit à l'évolution temporelle suivante :

$$\begin{aligned} [A](t) &= \frac{k_2}{k_1 + k_2} [(A_0 + B_0) - (B_0 - A_0 \frac{k_1}{k_2}) e^{-t/\tau}] \\ [B](t) &= \frac{k_1}{k_1 + k_2} [(A_0 + B_0) - (A_0 - B_0 \frac{k_2}{k_1}) e^{-t/\tau}] \end{aligned} \quad (8.12)$$

où A_0 et B_0 sont respectivement les concentrations des espèces A et B à l'instant initial. On calcule alors numériquement l'évolution de ce système pour $A_0 = 1$ et $B_0 = 0$ et $k_1 = k_2 = 10^5 \text{ s}^{-1}$. Afin d'illustrer la capacité du code à intégrer simultanément des systèmes aux temps caractéristiques très variés, nous ajoutons les systèmes d'espèces (C, D) et (E, F) liées de façon analogue à (A, B) avec respectivement $k_1 = k_2 = 1 \text{ s}^{-1}$ et $k_1 = k_2 = 10^{-10} \text{ s}^{-1}$. Les résultats, représentés figure 8.3, présentent un excellent accord avec les prédictions malgré la plage couverte par les temps caractéristiques. Notons en particulier que même dans le cas où le temps caractéristique d'évolution est plus court que le premier pas temporel du calcul, le régime permanent est efficacement déterminé.

8.2.2 Validation de la description de l'énergie interne

Dans cette partie nous cherchons à valider notre méthode de description de l'énergie interne des espèces. Nous choisissons comme système de test le tétramère de circumcoronène ($C_{54}H_{18}$)₄, dont la dissociation, régie par la compétition entre les processus

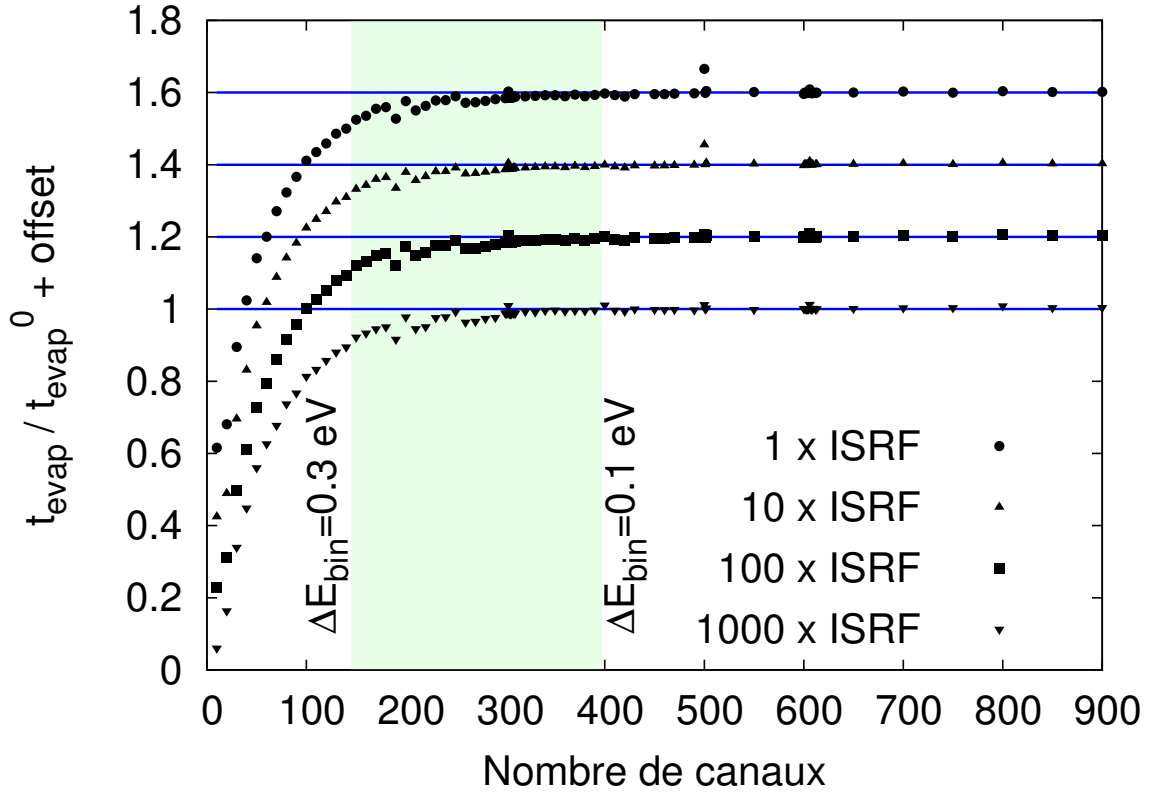


Figure 8.4: Influence de la largeur des canaux d'énergie interne sur la valeur du temps d'évaporation t_{evap} calculée par notre modèle pour plusieurs intensités du champ de rayonnement. La bande verte indique les valeurs typiques de l'énergie d'un photon IR émis. t_{evap}^0 représente la valeur asymptotique de t_{evap} lorsque N_{bin} tend vers l'infini, matérialisée par les droites horizontales bleues.

de dissociation et de refroidissement par émission de photons IR, requiert l'absorption successive de plusieurs photons (cf. Chp. 12). Nous décrivons son énergie interne entre 0 et 40 eV en subdivisant l'espèce en $N_{\text{bin}} + 1$ sous-espèces ou canaux d'énergie interne. L'espèce est exposée au champ de rayonnement interstellaire moyen (ISRF) amplifié d'un facteur entre 10 et 1000 et on calcule à l'aide de notre modèle son évolution temporelle. Nous ne considérons aucun autre processus que la dissociation et l'émission de photon IR, ce qui permet d'obtenir une population en décroissance exponentielle dont l'ajustement par $\exp(-t/t_{\text{evap}})$ fournit une mesure du temps caractéristique d'évaporation t_{evap} . Pour chaque champ de rayonnement, nous avons calculé t_{evap} pour une série de valeurs de $N_{\text{bin}} + 1$ entre 1 et 900, c'est-à-dire pour une série de valeurs de la largeur des canaux d'énergie interne ΔE_{bin} entre 0.044 et 40 eV. La figure 8.4 résume ces résultats.

Comme on peut s'y attendre, c'est l'énergie typique d'un photon IR (~ 0.1 à 0.3 eV) qui fait la transition entre le régime des « grands » canaux, dans lequel le résultat dépend fortement de ΔE_{bin} , et des « petits » canaux, dans lequel le résultat est indépendant de ΔE_{bin} . Une valeur $\Delta E_{\text{bin}} = 0.15$ eV s'avère suffisante pour obtenir un résultat à moins

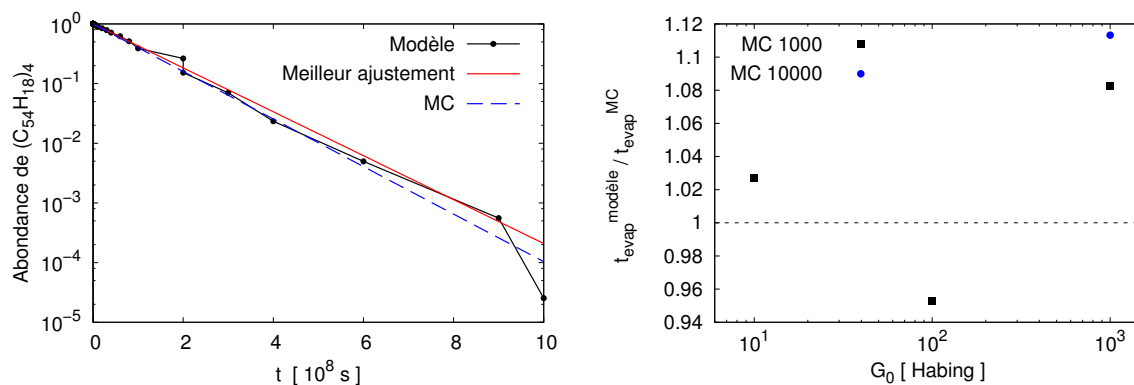


Figure 8.5: (*Gauche*) Évolution temporelle de l'espèce $(C_{54}H_{18})_4$ soumise à un champ de rayonnement UV d'une intensité de $G_0 = 1000$ Habing, calculée avec notre modèle avec des canaux de largeur $\Delta E_{\text{bin}} = 0.1$ eV (points noirs). Le meilleur ajustement de ces valeurs par une loi exponentielle est représenté par la courbe en trait plein rouge. La courbe en pointillés bleus indique le résultat déduit de simulations Monte-Carlo avec 10000 trajectoires, et présente un accord satisfaisant avec les résultats de notre modèle. (*Droite*) Rapport entre les temps caractéristiques d'évaporation calculés avec notre modèle $t_{\text{evap}}^{\text{modèle}}$ et avec le modèle Monte-Carlo $t_{\text{evap}}^{\text{MC}}$. Les valeurs s'accordent à typiquement 10% près.

de 5% de la valeur asymptotique. Comme le temps de calcul évolue comme le carré du nombre d'espèces ou de N_{bin} , il pourra parfois être intéressant de se contenter de $\Delta E_{\text{bin}} = 0.4$ eV qui donne déjà des résultats à 20% de la valeur asymptotique.

Notons que dans le régime des grands canaux, le temps d'évaporation est systématiquement sous-estimé. Ceci résulte du fait que pour $\Delta E_{\text{bin}} \gg e_{\text{IR}}$, peu de photons IR parviennent au canal inférieur, ce qui conduit à sous-estimer l'efficacité du refroidissement IR.

La figure 8.5 montre un résultat typique de notre modèle pour l'évolution temporelle de l'abondance de l'espèce détruite $(C_{54}H_{18})_4$. La méthode d'intégration conduit à une certaine irrégularité de cette évolution qui se traduit par une incertitude sur l'évaluation du temps caractéristique d'évaporation de l'ordre de 10%.

Par ailleurs, à partir des mêmes données photo-physiques (k_{evap} et k_{IR}), des calculs Monte-Carlo (MC) basés sur le modèle présenté par [Rapacioli et al. \(2006\)](#) ont permis d'évaluer de manière indépendante, du point de vue du calcul numérique, la valeur du temps caractéristique d'évaporation du même système $(C_{54}H_{18})_4$ exposé aux mêmes champs de rayonnement. Les calculs Monte-Carlo ont été menés pour 1000 trajectoires pour chaque valeur du champ de rayonnement. Un calcul additionnel avec 10000 trajectoires pour $G_0 = 1000$ Habing présente un écart de $\sim 3\%$ avec le calcul contenant 1000 trajectoires, fournissant une estimation de l'incertitude liée à cette méthode. Les valeurs déterminées par les deux méthodes s'accordent à typiquement 10% près (cf. Fig. 8.5), une valeur cohérente avec les incertitudes inhérentes aux deux méthodes.

Les calculs Monte-Carlo permettent par ailleurs de tracer un histogramme de l'énergie interne de l'espèce juste avant la dissociation, ce qui permet d'évaluer la probabilité de dissociation en fonction de l'énergie interne de l'espèce considérée. Avec notre modèle, la même quantité peut être évaluée à partir du flux de la réaction de dissociation Φ_{diss}

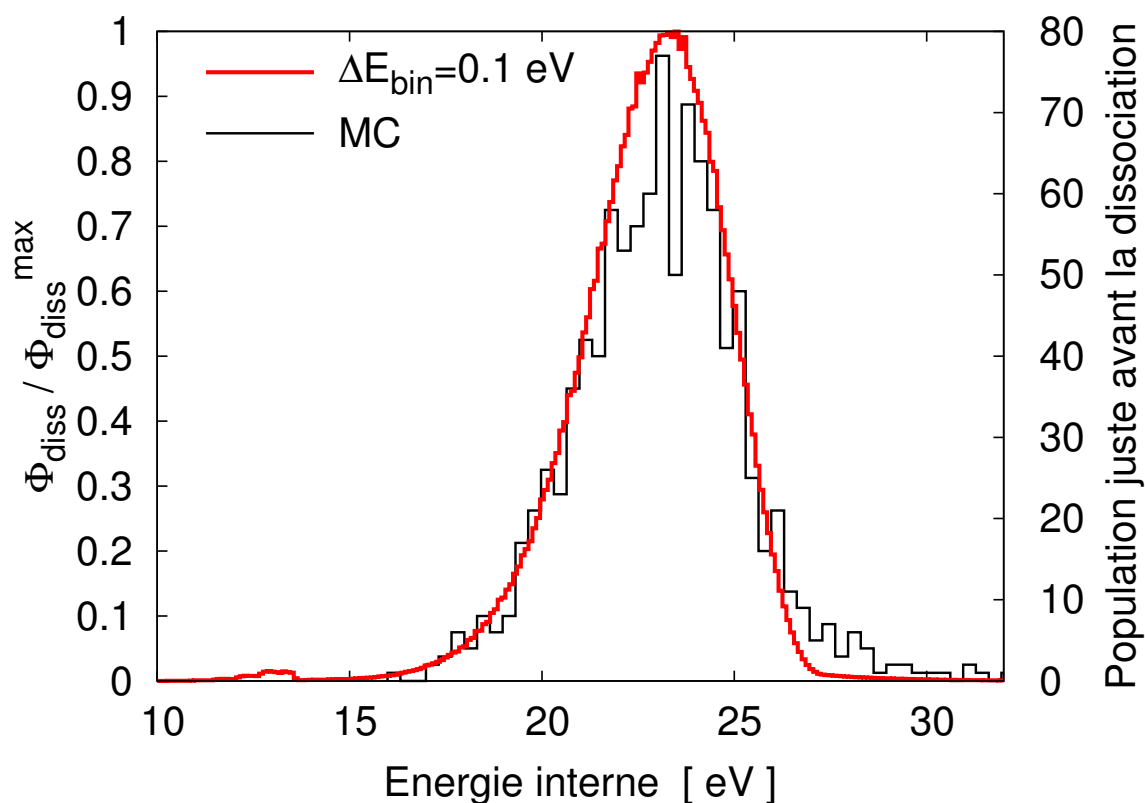


Figure 8.6: Probabilité de dissociation en fonction de l'énergie interne sur l'exemple du $(C_{54}H_{18})_4$ exposé à 100 fois l'ISRF, calculée par notre modèle à partir du flux des réactions de dissociation avec une largeur de canal $\Delta E_{\text{bin}} = 0.1$ eV (axe de gauche), ou calculée par un modèle Monte-Carlo (MC, axe de droite) en relevant l'énergie interne juste avant la dissociation.

pour chaque énergie interne. La figure 8.6 compare ces deux évaluations de la probabilité d'évaporation en fonction de l'énergie interne dans le cas d'un champ de rayonnement égale à 100 fois l'ISRF. Les courbes présentent des allures très proches, en forme de cloche. L'accord est satisfaisant en termes de position des *maxima* et de rapport hauteur sur largeur.

Tous ces résultats indiquent que la méthode utilisée dans notre modèle est fiable et quantitative, que ce soit pour prédire l'évolution temporelle des espèces ou leur distribution d'énergie interne au cours du temps. Une incertitude typique de 10% sur les résultats de notre modèle devra être prise en compte.

8.2.3 Validation de la diffusion

Afin de nous assurer de la fiabilité du modèle au niveau de sa description du phénomène de diffusion, nous avons suivi l'évolution d'une distribution gaussienne de matière au cours du temps, en l'absence de toute réaction chimique. Cette forme de distribution est connue pour être invariante par le phénomène de diffusion 1D, son

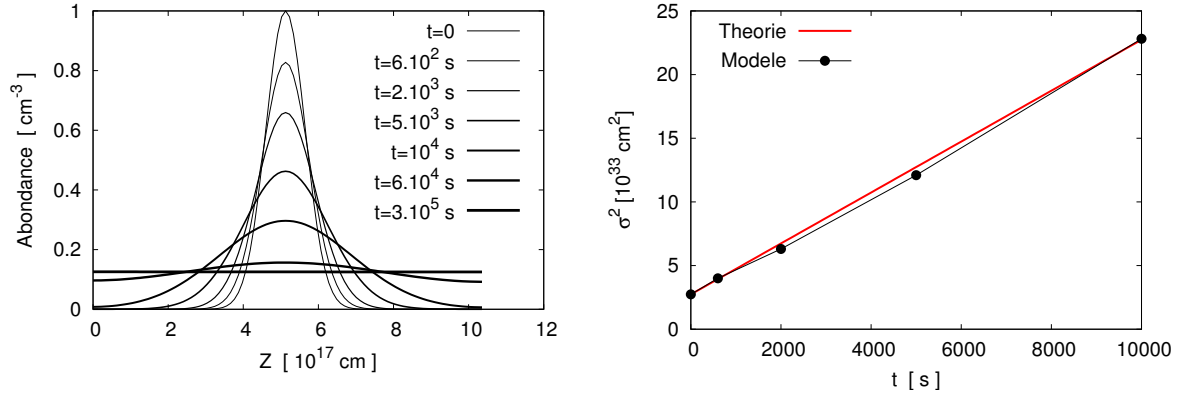


Figure 8.7: (*Gauche*) Évolution temporelle de la distribution spatiale d'une densité d'allure gaussienne soumise au seul processus de diffusion telle qu'elle est prédite par notre modèle pour un coefficient de diffusion $D = 10^{30} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. (*Droite*) Évolution au cours du temps de l'écart-type de la distribution présentée à gauche d'après le calcul analytique (droite rouge) et prédite par notre modèle (points noirs).

écart-type évoluant en \sqrt{t} avec le temps t . Plus précisément, on définit la distribution initiale par :

$$[X](z, t = 0) = [X]_0 \exp \left[-\frac{(z - z_0)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (8.13)$$

On peut montrer que son écart-type σ vérifie $\sigma^2 = 2D(t - t_0)$, où D est le coefficient de diffusion. Nous avons donc mesuré les écart-types des distributions calculées par notre modèle au cours du temps et tracé σ^2 en fonction du temps (cf. Fig. 8.7). Les calculs ont été menés pour un coefficient $D = 10^{30} \text{ cm}^2/\text{s}$ et conduisent effectivement à une pente proche de $2 \times 10^{30} \text{ cm}^2/\text{s}$. On observe un décrochement aux temps longs, lorsque la largeur de la distribution devient comparable à celle de la couche de gaz modélisée, laissant les effets de bords perturber l'allure et donc le comportement de la distribution.

Dans ce chapitre, nous avons présenté les aspects numériques du développement de notre modèle d'évolution des PAH. Nous avons montré qu'il permet de décrire quantitativement l'évolution temporelle et spatiale de l'abondance et de l'énergie interne des espèces. Nous appliquons ce modèle à plusieurs PAH dans diverses conditions astrophysiques dans le prochain chapitre.

État de charge et d'hydrogénation des PAH dans les PDR



9.1	Résultats	124
9.1.1	État de charge et d'hydrogénation dans le milieu diffus .	124
9.1.2	État de charge et d'hydrogénation dans NGC 7023-NW .	125
9.2	Conséquences astrophysiques	132
9.2.1	État d'hydrogénation	132
9.2.2	État de charge	133
9.3	Sensibilité aux paramètres	134
9.3.1	Recombinaison électronique	135
9.3.2	Réactivité des PAH neutres	135
9.4	Perspectives	136

Les processus régissant l'état des PAH ont été présentés au chapitre 7, tandis que le chapitre précédent (Chp. 8) expose les aspects numériques du développement de notre modèle d'évolution des PAH. Nous appliquons ici ce modèle au coronène ($C_{24}H_{12}$), au circumcoronène ($C_{54}H_{18}$) et au circumcircumcoronène ($C_{96}H_{24}$) afin de déterminer l'évolution de leur état de charge et d'hydrogénation en fonction des conditions physiques. Deux types d'environnements sont décrits : le milieu interstellaire diffus, et la PDR nord de la nébuleuse NGC 7023. Les résultats pour le milieu diffus sont présentés en regard de ceux du modèle de [Le Page *et al.* \(2003\)](#), tandis que les résultats dans NGC 7023 sont comparés aux données déduites de l'analyse des bandes aromatiques infrarouges.

Notons que l'énergie interne de chaque espèce est décrite suivant la méthode présentée au chapitre précédent, à l'exception de celles pour lesquelles aucune voie de fragmentation n'est décrite ($C_{24}^{(+)}$, $C_{54}^{(+)}$ et $C_{96}^{(+)}$).

9.1 Résultats

9.1.1 État de charge et d'hydrogénation dans le milieu diffus

Les états de charge et d'hydrogénation des PAH dans le milieu diffus ont été modélisés par [Le Page *et al.* \(2003\)](#). Afin de comparer nos résultats aux leurs, nous avons choisi de décrire le milieu diffus avec les mêmes conditions que dans leur étude : la fraction d'hydrogène moléculaire $f = 2n(H_2)/n_H$ est prise égale à 0.5, la densité d'électrons est déduite de l'abondance du carbone avec la valeur $n_e = 1.4 \times 10^{-4} \times n_H$, la température est prise égale à 100 K et le champ de rayonnement est tiré de [Dartois et D'Hendecourt \(1997\)](#). Les espèces modélisées par [Le Page *et al.* \(2003\)](#) les plus proches de celles que nous étudions ici comportent 24 et 50 atomes de carbone, et nous les comparerons au coronène et au circumcoronène.

Coronène

La figure 9.1 représente les poids relatifs des états de charge et d'hydrogénation du coronène $C_{24}H_{12}$ dans un milieu diffus de densité n_H comprise entre 0.1 et 1000 cm^{-3} éclairé par le champ interstellaire moyen. Nous prédisons que cette espèce est totalement déshydrogénée pour toutes ces conditions physiques. Les cations dominent à faible densité et les neutres à haute densité en raison de l'évolution du nombre d'électrons libres.

J'ai également calculé l'état de charge et d'hydrogénation du coronène en fixant la densité à $n_H = 100 cm^{-3}$ et en faisant varier l'intensité du champ de rayonnement entre $G_0 = 0.1$ et 1000 fois le champ interstellaire moyen, ce qui conduit aux mêmes rapports G_0/n_H que dans le paragraphe précédent. Pour une même valeur de ce rapport, les résultats sont identiques, ce qui indique que c'est ici le rapport G_0/n_H qui pilote l'état de charge et d'hydrogénation du coronène. Pour l'état de charge, ceci se comprend en remarquant que l'état de charge est déterminé par le rapport entre le taux de photoionisation, proportionnel à G_0 , et le taux de recombinaison électronique, proportionnel à la densité d'électrons libres. Pour l'état d'hydrogénation, la réactivité avec l'hydrogène est effectivement proportionnelle à la densité. Nos résultats indiquent

donc que, pour le coronène, la photodissociation est proportionnelle à l'intensité du champ de rayonnement, ce qui se comprend en remarquant que l'énergie seuil, pour laquelle le taux de dissociation égale le taux d'émission IR ($k_{\text{diss}} = k_{\text{IR}}$) est inférieure à la limite de Lyman (13.6 eV). La photodissociation est donc dominée par l'absorption d'un unique photon.

Les différences avec les résultats de [Le Page *et al.* \(2003\)](#) concernant l'état d'hydrogénation proviennent des valeurs utilisées pour les taux de dissociation. Les taux que nous utilisons pour le coronène, déterminés à partir de l'expérience PIRENEA, s'avèrent être plus élevés que les prédictions de [Le Page *et al.* \(2001\)](#). Quant à l'état de charge, la plus grande abondance des neutres provient du choix des valeurs de taux de recombinaison électronique plus élevée dans notre modèle que dans celui de [Le Page *et al.* \(2003\)](#).

Circumcoronène

L'état de charge et d'hydrogénation du circumcoronène a été modélisé pour une densité comprise entre $n_{\text{H}} = 1$ et 100 cm^{-3} et exposé au champ interstellaire moyen. Une évolution plus complexe que dans le cas du coronène est observée (cf. Fig. 9.2). L'état neutre normalement hydrogéné domine pour $n_{\text{H}} = 100 \text{ cm}^{-3}$. Pour $n_{\text{H}} = 10 \text{ cm}^{-3}$, l'état de charge neutre domine, et environ 20% des espèces sont totalement déshydrogénées. Pour $n_{\text{H}} = 1 \text{ cm}^{-3}$, les molécules sont de nouveau totalement hydrogénées et même légèrement surhydrogénées, mais sous forme de cations.

Il peut sembler paradoxal d'obtenir des états plus hydrogénés pour de plus faibles densités. Cependant ce comportement se comprend bien en remarquant que dans notre modèle, seuls les cations réagissent avec l'hydrogène. L'état de charge influence donc fortement l'état d'hydrogénation.

Un calcul additionnel a été mené pour une densité de $n_{\text{H}} = 100 \text{ cm}^{-3}$ et un champ de rayonnement 100 fois plus intense que le champ interstellaire moyen, ce qui conduit au même rapport G_0/n_{H} que dans le paragraphe précédent avec $n_{\text{H}} = 1 \text{ cm}^{-3}$. Le résultat indexé par une étoile sur la figure 9.2, indique que le circumcoronène est alors totalement déshydrogéné et donc que l'état de charge et d'hydrogénation du circumcoronène n'est pas piloté par le rapport G_0/n_{H} . Ce résultat est cohérent avec le fait que l'énergie seuil de $\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ est supérieure à 13.6 eV, et que par conséquent, l'absorption successive de plusieurs photons est nécessaire pour dissocier (cf. Fig. 9.6). Le taux effectif de photodissociation n'est donc pas proportionnel au champ de rayonnement.

Remarquons que pour les espèces considérées jusqu'ici, les molécules une fois surhydrogénées ne sont représentées qu'à hauteur de quelques pourcents, ce qui valide l'absence de description des états plus hydrogénés.

9.1.2 État de charge et d'hydrogénation dans NGC 7023-NW

Nous nous proposons ici d'utiliser notre modèle pour évaluer l'état de charge et d'hydrogénation du coronène, du circumcoronène et du circumcircumcoronène dans la PDR Nord de NGC 7023. Le code PDR de Meudon a été utilisé pour calculer les valeurs prises par les paramètres astrophysiques du modèle : $n(\text{H})$, $n(\text{H}_2)$, $n(\text{e})$, T et

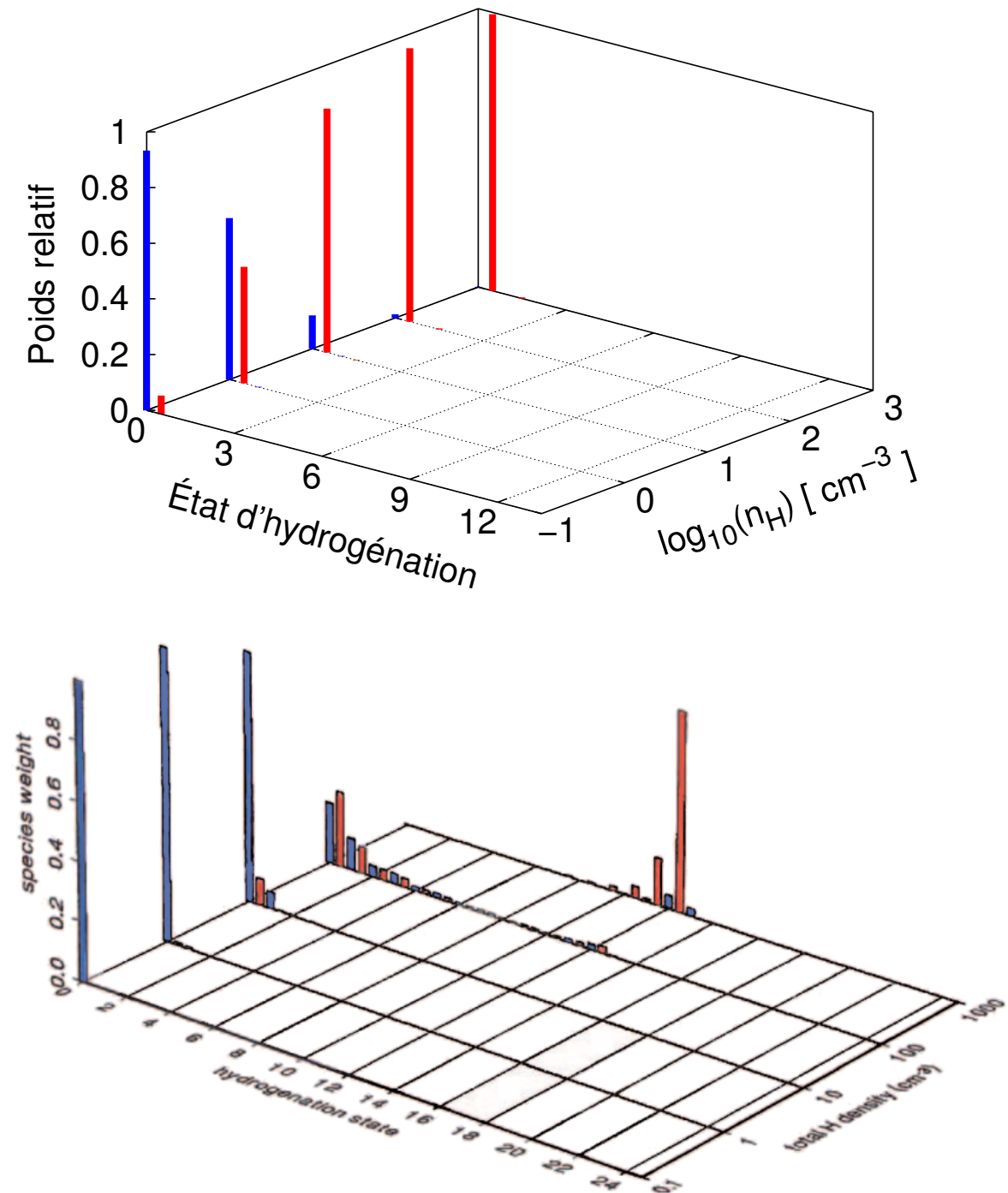


Figure 9.1: (*Haut*) État d'hydrogénation et de charge du coronène $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ dans un milieu diffus dont la densité de noyaux d'hydrogène est dans la gamme $n_{\text{H}} = 0.1 - 1000 \text{ cm}^{-3}$, illuminé par le champ interstellaire moyen. Les cations sont en bleu, les neutres sont en rouge. L'état totalement déshydrogéné domine largement pour toutes les conditions représentées ici. (*Bas*) Mêmes résultats mais obtenus avec le modèle de [Le Page et al. \(2003\)](#). Dans ce modèle, l'état normalement hydrogéné devient prédominant pour des densités de $n_{\text{H}} = 1000 \text{ cm}^{-3}$.

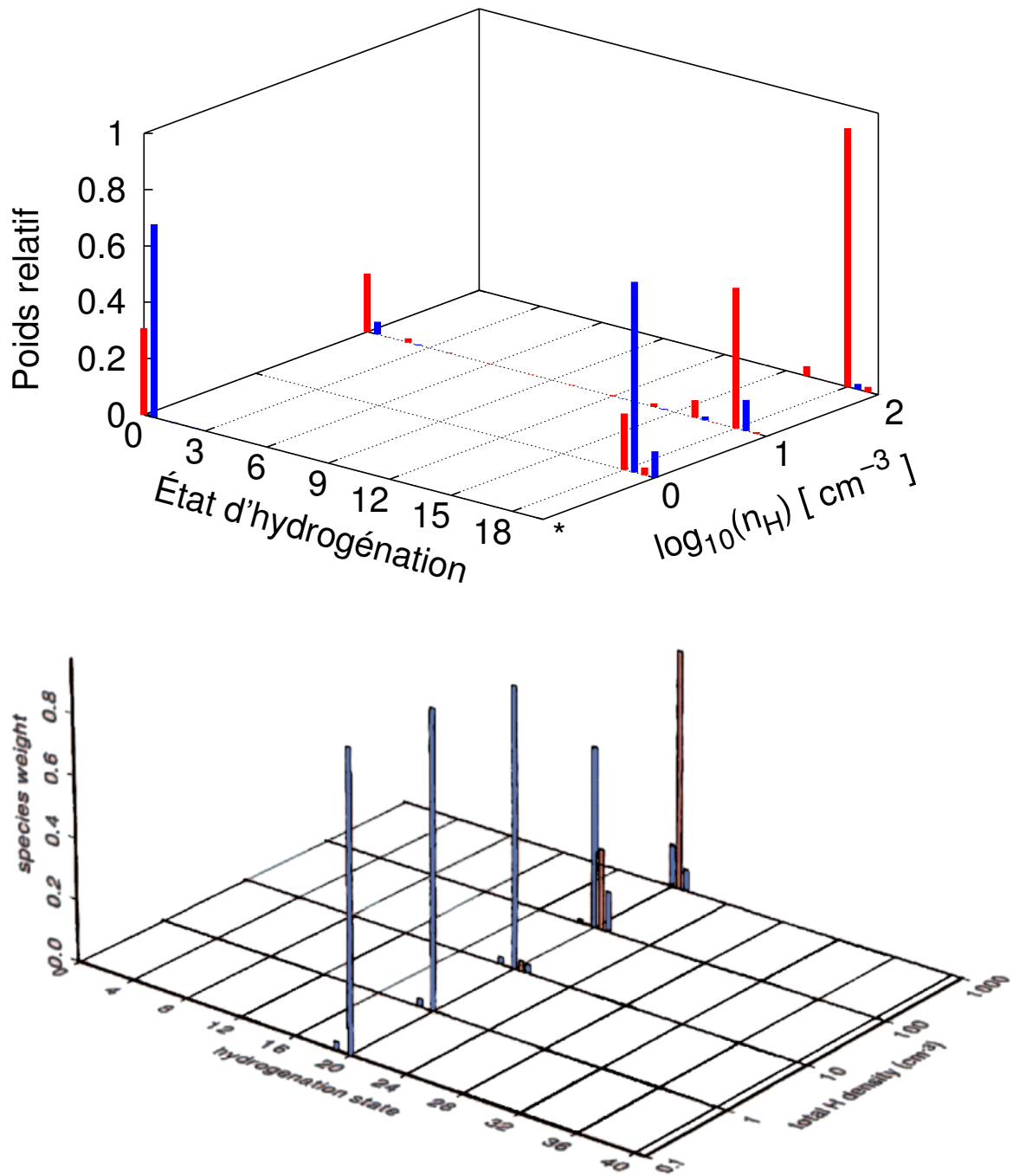


Figure 9.2: (*Haut*) État d'hydrogénation et de charge du circumcoronène $C_{54}H_{18}$ dans un milieu diffus dont la densité de noyaux d'hydrogène vaut $n_H=1, 10,$ ou 100 cm^{-3} , illuminé par le champ interstellaire moyen. Les cations sont en bleu, les neutres sont en rouge. Le modèle repéré par une étoile correspond à une densité de 100 cm^{-3} et un champ de rayonnement 100 fois supérieur au champ interstellaire moyen et indique que le rapport G_0/n_H ne suffit pas à paramétrer l'état d'hydrogénation des PAH. (*Bas*) État d'hydrogénation et de charge de $C_{50}H_{20}$ calculé par [Le Page et al. \(2003\)](#), avec le même code de couleur. Le même champ de rayonnement est utilisé. Dans ce modèle, pour une densité $n_H = 100 \text{ cm}^{-3}$, l'état cation et normalement hydrogéné domine, et l'état neutre correspondant contribue significativement.

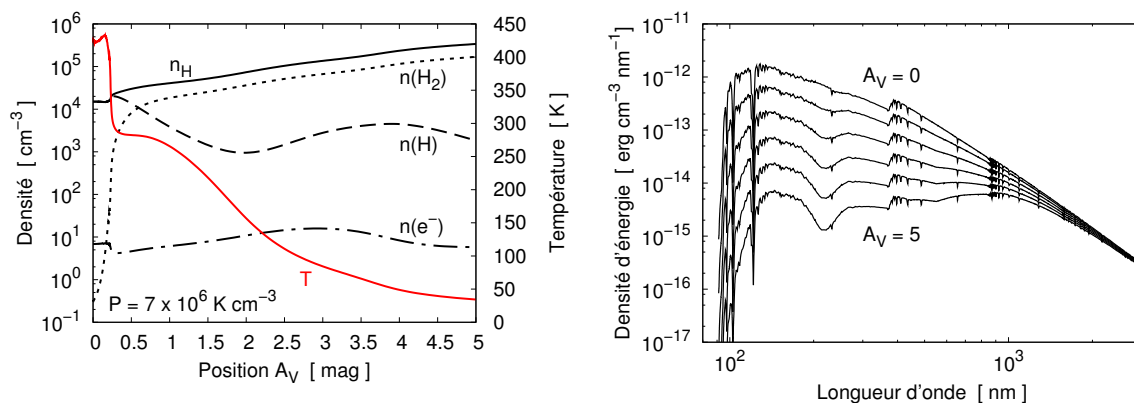


Figure 9.3: (*Gauche*) Conditions physiques locales dans la PDR NGC 7023-NW calculées avec le code PDR de Meudon en mode isobare avec une pression de $P = 7 \times 10^6 \text{ K cm}^{-3}$. (*Droite*) Spectre du champ de rayonnement UV dans la PDR 7023-NW calculé avec le code PDR de Meudon aux profondeurs $A_V = 0, 1, 2, 3, 4$ et 5 .

le spectre du champ de rayonnement UV local. Une pression de $P = 7 \times 10^6 \text{ K cm}^{-3}$ a été adoptée suivant les résultats de la section 6.2. Le champ de rayonnement incident est celui décrit en Sec. 3.3, avec une intensité au bord de la PDR de 2600 Habing. Les conditions sont représentées sur la figure 9.3. Elles sont significativement différentes de celles du milieu diffus, et évoluent considérablement à travers la PDR.

La figure 9.4 présente les résultats obtenus pour le coronène et le circumcoronène. Les résultats pour le circumcircumcoronène sont présentés par la figure 9.5. Le coronène est totalement déshydrogéné dans les couches superficielles et jusqu'à $A_V \sim 4$, ce qui couvre la zone qui contribue à l'émission AIB. À $A_V \sim 5$, les états totalement déshydrogéné et normalement hydrogéné coexistent.

Le circumcoronène est également totalement déshydrogéné en surface du nuage, et jusqu'à une profondeur de $A_V \sim 3$, ce qui, là aussi, inclut la région d'émission des AIB. La figure 9.6 représente la distribution d'énergie interne de $C_{54}H_{18}$ et $C_{54}H_{19}$ juste avant de dissocier, pour $A_V = 0$. Des valeurs supérieures à 13.6 eV apparaissent pour $C_{54}H_{18}$, indiquant que plusieurs photons ont été absorbés avant que la molécule n'ait eu le temps de refroidir par émission de photons IR. Ces énergies permettent à l'espèce de dissocier ($E_{\text{seuil}} \sim 17 \text{ eV}$). La prise en compte de ces absorptions multiples est donc indispensable pour décrire l'évolution des PAH dans les régions modérément excitées comme NCG 7023.

Le circumcircumcoronène reste totalement hydrogéné dans les couches les plus superficielles de la PDR, et présente même une fraction significative d'espèces surhydrogénées. La modélisation des états surhydrogénés s'avère donc nécessaire pour les grands PAH.

Ces résultats indiquent que seuls des PAH contenant plus de 54 atomes de carbone peuvent rester hydrogénés dans les premières couches de la PDR.

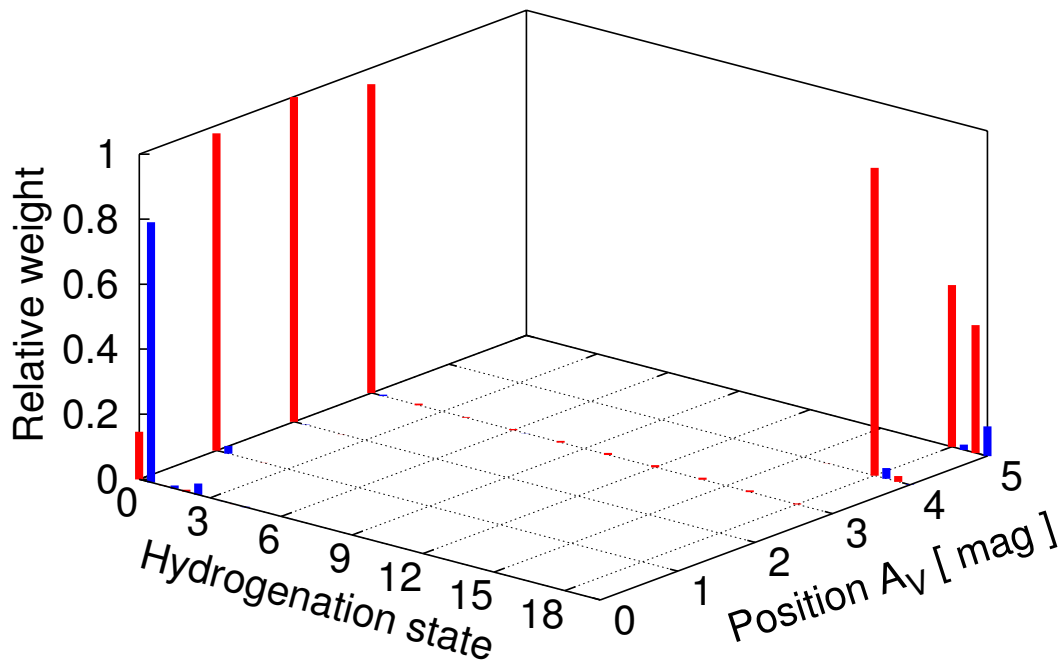
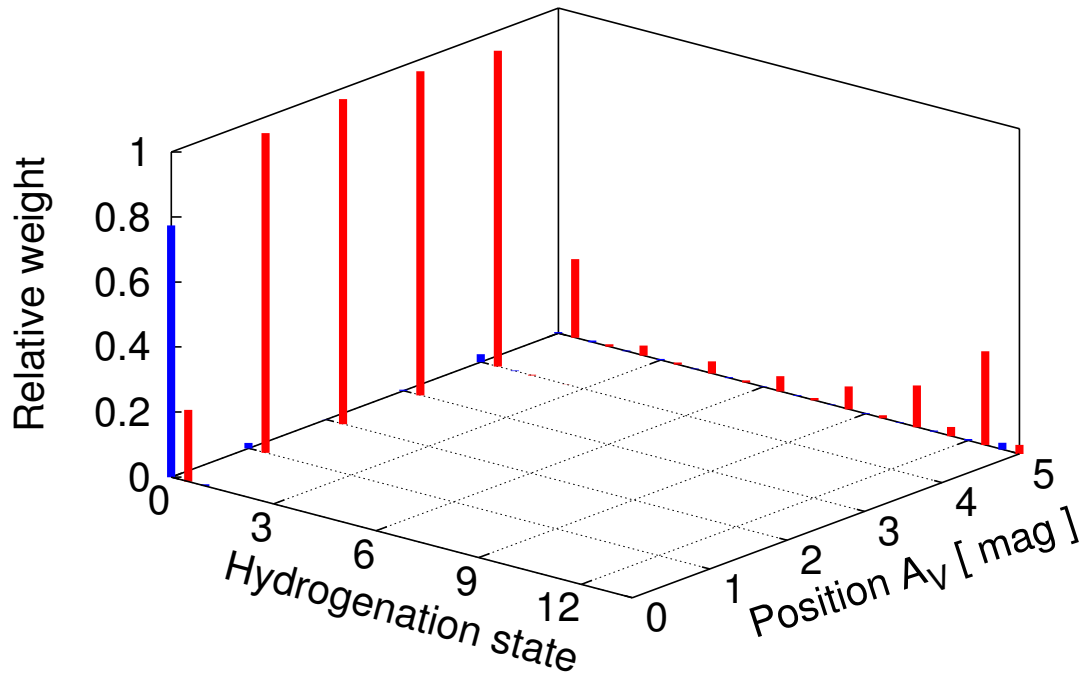


Figure 9.4: État de charge et d'hydrogénation du coronène (haut) et du circumcoronène (bas) en fonction de la profondeur dans la PDR nord de NGC 7023. Les cations sont représentés en bleu, et les neutres en rouge.

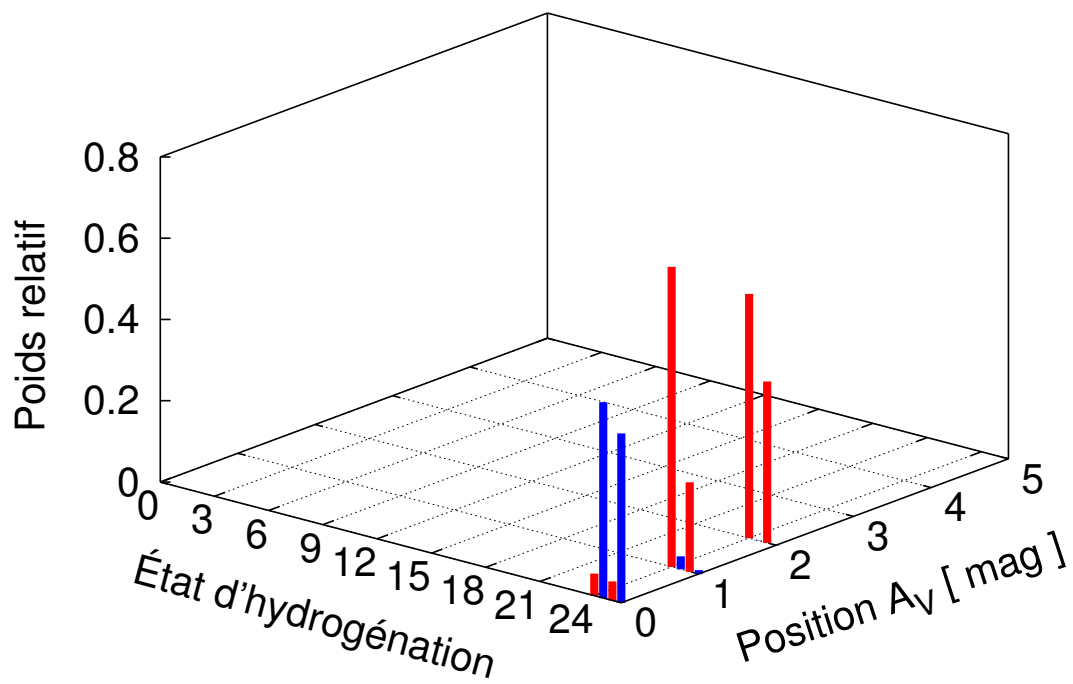


Figure 9.5: État de charge et d'hydrogénation du circumcoronène en fonction de la profondeur dans la PDR nord de NGC 7023. Les cations sont représentés en bleu, et les neutres en rouge. Les espèces surhydrogénées $C_{96}H_{25}^{(+)}$ sont fortement représentées dès $A_V = 0$, indiquant que pour les PAH de cette taille, il est nécessaire de décrire les états surhydrogénés.

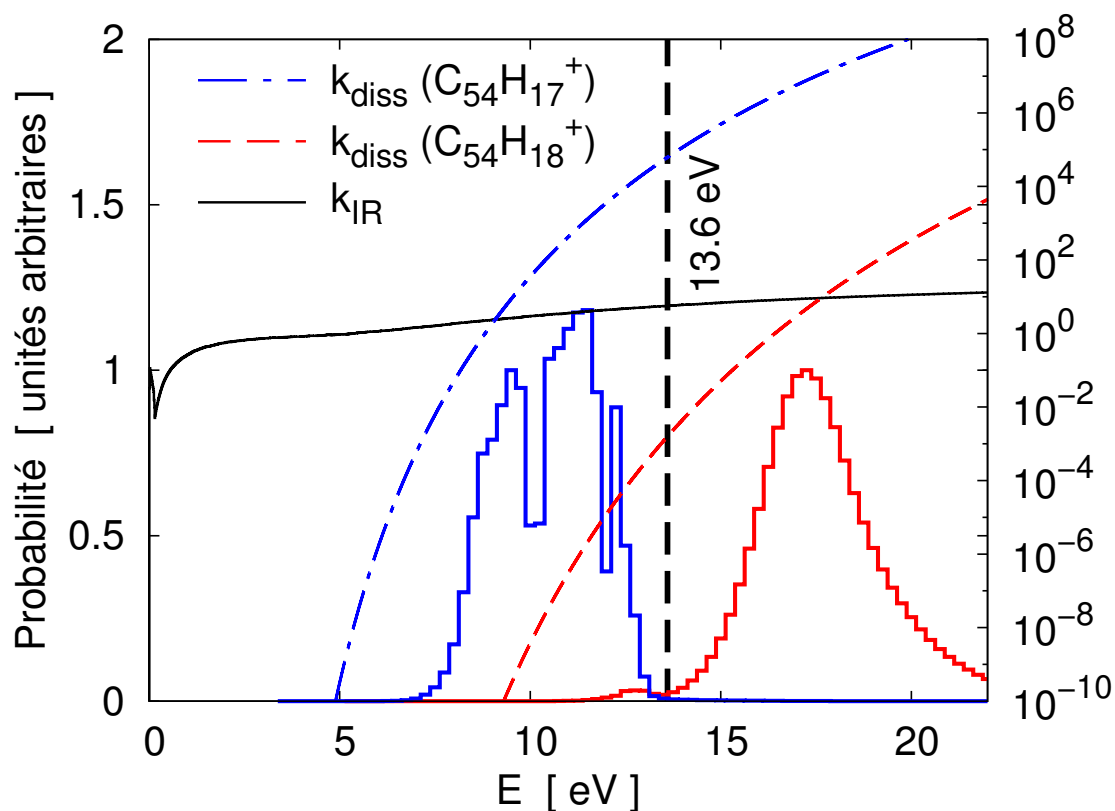


Figure 9.6: Distribution d'énergie interne de $C_{54}H_{18}^+$ et $C_{54}H_{17}^+$ juste avant de dissocier, pour $A_V = 0$. Leurs taux de dissociation k_{diss} et d'émission de photon IR k_{IR} sont également représentés sur l'axe de droite, en s^{-1} . Les distributions d'énergie interne sont sensiblement centrées autour des énergies seuils, auxquelles $k_{\text{diss}} = k_{\text{IR}}$. Des énergies supérieures à 13.6 eV sont calculées dans le cas de $C_{54}H_{18}^+$, indiquant que plusieurs photons ont été absorbés avant que la molécule n'ait eu le temps de refroidir. Les raies d'absorption Lyman α (1216 Å, ~ 10 eV) et β (1025 Å, ~ 12 eV) dans le spectre du champ de rayonnement incident sont clairement visibles dans la distribution d'énergie interne de $C_{54}H_{17}^+$.

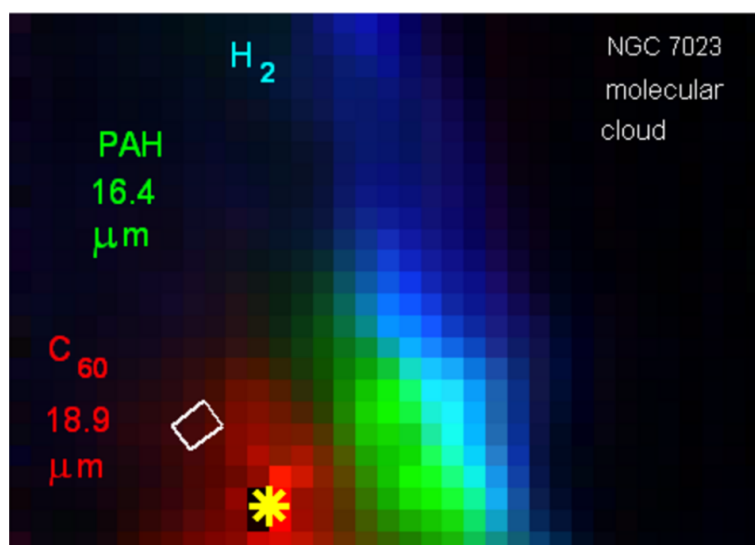


Figure 9.7: Image de la partie nord de la nébuleuse NGC 7023 vue par l'émission de C_{60} à $18.9 \mu\text{m}$ (rouge), des PAH à $16.4 \mu\text{m}$ (vert) et de H_2 à $17.0 \mu\text{m}$.

9.2 Conséquences astrophysiques

9.2.1 État d'hydrogénation

Dans l'ensemble, on constate que les PAH adoptent essentiellement deux états : soit l'état normalement hydrogéné, soit l'état totalement déshydrogéné. Les états partiellement déshydrogénés sont toujours minoritaires. Sur le plan de la modélisation des PAH, ce résultat laisse entrevoir la possibilité d'une simplification considérable de la description de leur état d'hydrogénation. Sur le plan astrophysique, ces résultats indiquent qu'il est nécessaire de s'intéresser aux propriétés des espèces totalement déshydrogénées, les agrégats carbonés.

Agrégats carbonés

Il est intéressant de mettre en perspective notre prédiction que le circumcoronène ($C_{54}H_{18}$) devrait évoluer vers la forme d'un agrégat carboné (C_{54}) en surface de la PDR nord de NGC 7023 avec la récente identification spectroscopique du fullerène C_{60} dans le même objet par [Sellgren *et al.* \(2010\)](#). La figure 9.7 montre que la position relative des émissions AIB et de C_{60} est compatible avec une prolongation du scénario d'évolution présenté au Chp. 4, consistant à ajouter une étape de photodestruction des PAH pour former des agrégats carbonés.

Les propriétés des agrégats carbonés ne peuvent pas être directement déduites de celles des PAH. Des études sont nécessaires pour caractériser la stabilité de ces espèces dans les divers environnements du milieu interstellaire, et leur spectroscopie pour permettre l'identification d'espèces spécifiques.

Par ailleurs, si ces espèces sont stables dans les PDR, leur contribution au chauffage par effet photoélectrique et à la courbe d'extinction mérite d'être étudiée.

La taille des PAH

Les agrégats carbonés n'étant pas des PAH, la déshydrogénation totale des PAH représente une perte pour la population PAH. La borne inférieure de la distribution de taille des PAH peut donc être évaluée pour un environnement donné à partir de notre modèle. Dans le cas de la PDR NGC 7023 NW, nous prédisons une borne inférieure comprise entre 54 et 96 atomes de carbone dans la zone où les AIB sont émises.

9.2.2 État de charge

Nos résultats indiquent que la fraction de PAH ionisés augmente avec la taille des PAH. Ce résultat est cohérent avec le fait que les taux de recombinaison électronique que nous avons choisis augmentent sensiblement comme $\sqrt{N_C}$ (cf. Sec. 7.6) alors que le taux d'ionisation augmente plus vite que N_C . Cependant, les écarts entre les différents PAH restent faibles, et les résultats pour une taille de PAH constituent une prédiction raisonnable de l'état de charge d'un PAH plus grand. De plus, nous avons utilisé les mêmes propriétés de photoionisation et de recombinaison électronique pour les différents états d'hydrogénation d'un même PAH, ainsi que pour l'agrégat carboné correspondant (par exemple C_{54} pour $C_{54}H_{18}$). Dans notre modèle, l'état de charge d'une espèce est donc indépendant de son état d'hydrogénation (l'inverse n'est pas vrai). Ainsi, dans la suite de cette section, nous référons aux espèces par leur nombre d'atomes de carbone, prises comme la somme de leurs différents états d'hydrogénation.

Nous prédisons une forte abondance de cations au bord de la PDR. Étant donné que le potentiel d'ionisation des cations est inférieur à 13.6 eV (cf. double ionisation dans la Sec. 7.2.5), ce résultat indique que la présence d'une fraction appréciable de dications est probable. Nous ne les avons pas inclus en raison de l'absence de données concernant la recombinaison électronique des dications.

La figure 9.8 compare les profils spatiaux des espèces ionisées prédites par notre modèle pour les dérivés du coronène et du circumcoronène, à la fraction des PAH ionisés déduite des observations à l'aide de l'outil d'analyse des AIB présenté au chapitre suivant (cf. Sec. 10.1). Les valeurs prédites pour la fraction de PAH ionisés, et la distance typique de leur évolution sont comparables aux données observationnelles. Cependant un décalage important sépare les deux évolutions, qui peut être vu soit comme un décalage spatial de typiquement $10''$, soit comme un facteur d'échelle de l'ordre de 2 sur la fraction de cations.

Une interprétation en termes de décalage spatial n'est pas immédiate dans la mesure où les résultats de notre modèle sont des quantités locales, alors que les observations sont intégrées sur la ligne de visée, et une modélisation de la géométrie du nuage comme celle proposée en Sec. 6.2 pourrait permettre une comparaison plus pertinente. Une autre difficulté provient du fait qu'une partie de la transition PAH^+/PAH^0 est observée dans la cavité (positions entre -10 et $0''$ sur la figure 9.8), partie que nous n'avons pas considérée dans notre modélisation avec le code PDR de Meudon.

L'interprétation en termes de facteur d'échelle implique de remettre en question soit l'intensité du champ de rayonnement UV incident, soit la densité des électrons libres, soit les valeurs utilisées pour les coefficients de recombinaison électronique. Nous

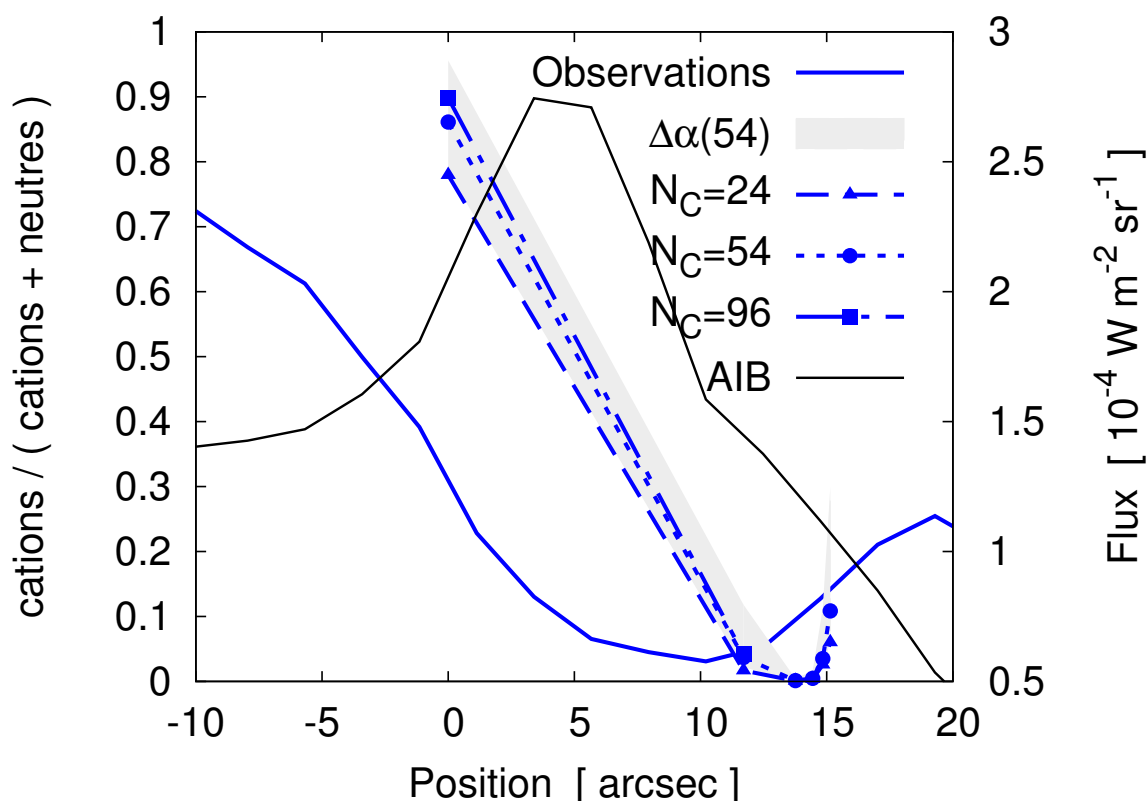


Figure 9.8: Profil spatial de la fraction d'espèces (PAH + agrégats carbonés) ionisées prédit par notre modèle dans la PDR nord de NGC 7023 pour les espèces contenant $N_C = 24$ (pointillés longs), 54 (pointillés courts) et 96 (tirets courts et longs alternés) atomes de carbone. La zone grisée représente la dispersion des résultats pour $N_C = 54$ due à l'incertitude $\Delta\alpha$ sur le coefficient de recombinaison électronique. Les données issues de l'analyse de l'émission AIB sont représentées en traits pleins bleus. La courbe noire représente le flux de AIB intégré sur le domaine spectral 5.5 - 14 μm . Le profil spatial est le même que celui discuté au Chp. 6. La position 0 se trouve à $42''$ de l'étoile et correspond au bord de la PDR dans le modèle.

discutons la sensibilité des résultats à ce coefficient dans la prochaine section.

9.3 Sensibilité aux paramètres

Afin de mieux caractériser l'influence des taux des processus physico-chimiques du modèle, j'ai calculé de nouveau l'état de charge et d'hydrogénation du circumcoronène dans les conditions du milieu diffus telles qu'elles sont présentées en Sec. 9.1.1, avec $n_H = 100 \text{ cm}^{-3}$, en variant la valeur de quelques paramètres. Les résultats sont comparés à ceux présentés sur la figure 9.2, obtenus avec les valeurs standards des paramètres physico-chimiques, telles qu'elles sont discutées en Sec. 7. La figure 9.9 résume cette étude de sensibilité.

9.3.1 Recombinaison électronique

Nous avons déjà discuté en Sec. 7.2.6 l'origine des incertitudes concernant la valeur du taux de recombinaison électronique pour les espèces plus grandes que le pyrène ($C_{16}H_{10}$). Un calcul a été mené pour une valeur de ce paramètre de $\alpha = 2.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$, qui correspond à la valeur prédite par la loi classique de Spitzer (cf. Eq. 7.6). Le rapport d'abondance des cations sur les neutres évolue comme le rapport des valeurs prises pour α :

$$\frac{[C_{54}H_{18}^+]}{[C_{54}H_{18}]} \Big|_{\alpha_{\text{sup}}} = \frac{\alpha_{\text{sup}}}{\alpha_{\text{standard}}} \times \frac{[C_{54}H_{18}^+]}{[C_{54}H_{18}]} \Big|_{\text{standard}} \quad (9.1)$$

En utilisant cette relation, nous avons aussi évalué l'impact de l'incertitude du coefficient de recombinaison électronique sur la fraction ionisée dans la PDR NGC 7023-NW (Fig. 9.8) pour les espèces contenant 54 atomes de carbone. La dispersion obtenue reste faible devant l'écart aux données observationnelles, ce qui indique que cet écart n'est pas dominé par l'incertitude sur les données fondamentales.

Un second effet plus fin se manifeste : les états déshydrogénés sont favorisés par les grandes valeurs de α . Cet effet se comprend en remarquant que dans notre modèle, seuls les cations réagissent avec l'hydrogène. En augmentant α , la proportion de cations diminue, et le taux de réaction du circumcoronène, considéré globalement, avec l'hydrogène atomique diminue. Cet effet implique que les incertitudes sur le taux de recombinaison électronique se répercutent sur leur état d'hydrogénation.

9.3.2 Réactivité des PAH neutres

Jusqu'ici, la réactivité des PAH neutres a été négligée. [Le Page *et al.* \(2003\)](#) indiquent qu'ils ont vérifié qu'en considérant que les PAH neutres radicaux (nombre impair d'atomes d'hydrogène) réagissent avec l'hydrogène atomique avec un taux de $10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ les résultats ne sont pas significativement affectés. Nous avons conduit un test similaire en supposant que les radicaux neutres réagissent avec H suivant un taux de $5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ à 300 K. Ce taux est 10 fois plus lent que celui des cations de même état d'hydrogénation, et décroît lorsque la température diminue suivant \sqrt{T} alors que le taux des cations est pris constant.

La figure 9.9 indique effectivement de faibles variations par rapport au modèle standard. Ce résultat est prévisible dans la mesure où dans le modèle standard, le circumcoronène est déjà normalement hydrogéné. Ainsi, en incluant la réactivité des radicaux neutres vis-à-vis de l'hydrogène atomique, on n'affecte pas la réactivité de l'espèce la plus représentée, qui est neutre et à couche fermée.

Nous avons également exploré le comportement du système lorsqu'on considère que les espèces neutres et à couche fermée (nombre pair d'atomes d'hydrogène, ce qui inclut l'état normalement hydrogéné) réagissent avec l'hydrogène atomique. Nous avons considéré un taux de réaction de 10 fois plus faible à 300 K que celui des cations de même état d'hydrogénation, soit $k_{+H} = 9.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$.

Avec ces valeurs, l'état principal est l'état une fois surhydrogéné qui prédomine l'état normalement hydrogéné par plusieurs ordres de grandeurs. Ceci indique que si

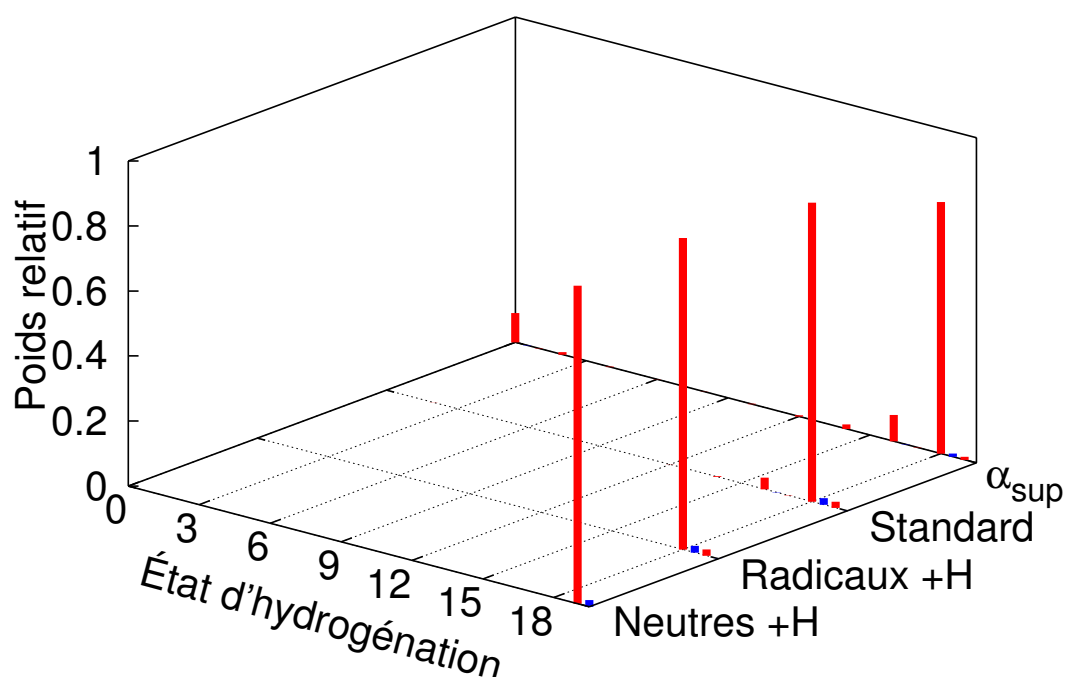


Figure 9.9: État de charge et d'hydrogénation du circumcoronène $C_{54}H_{18}$ dans les mêmes conditions de milieu diffus qu'en Fig. 9.2, pour des valeurs différentes de certains paramètres physico-chimiques. Le modèle α_{sup} a été conduit pour une valeur du taux de recombinaison électronique $\alpha = 2.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; le modèle « Radicaux +H » inclut la réactivité des radicaux neutres (nombre impair d'atomes d'hydrogène) avec l'hydrogène atomique avec un taux de $5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 300 K; le modèle « Neutres +H » inclut de plus la réactivité des PAH neutres à couche fermée (nombre pair d'atomes d'hydrogène) avec l'hydrogène atomique avec un taux de $9.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 300 K.

les PAH neutres normalement hydrogénés réagissent avec l'hydrogène atomique, même avec un taux suffisamment faible pour rendre les mesures expérimentales difficiles, la description des états surhydrogénés serait indispensable.

9.4 Perspectives

À la lumière des résultats ci-dessus, nous proposons quelques perspectives pour ce travail.

1. Sur le plan de la modélisation de la PDR nord de NGC 7023, un travail de modélisation de la géométrie de la région, comparable à celui présenté à la Sec. 6.2 mais focalisé sur les lignes de visées plus proches de l'étoile (positions -10 à 0'') permettrait de discuter plus en détail les résultats de notre modèle d'évolution des PAH dans cette région.

2. Une évaluation des taux de recombinaison électronique pour les dications permettrait d'améliorer la prédiction de l'état de charge des PAH, et en particulier de tester l'effet de la présence des dications sur le chauffage par effet photoélectrique.
3. La présence significative d'espèces surhydrogénés dans nos résultats pour les PAH de grande taille implique que les PAH surhydrogénés pourraient être largement présents dans le milieu interstellaire. Outre les mesures de taux de réaction du coronène avec l'hydrogène atomique, en cours à Aarhus au Danemark ([Thrower et al., 2011](#)), il sera nécessaire de caractériser le taux de photodissociation de ces espèces. Des mesures sont en cours sur le dispositif PIRENEA pour l'espèce $C_{24}H_{13}^+$.
4. Nos résultats indiquent que les PAH de petites tailles ($N_C \lesssim 54$ dans NGC 7023-NW) sont efficacement déshydrogénés donnant naissance à des agrégats carbonés. L'étude de leur stabilité en présence d'un champ de rayonnement UV et de leur réactivité, en particulier vis-à-vis de l'hydrogène, sera nécessaire pour déterminer si ces espèces peuvent jouer un rôle dans la physique des PDR.

Dans cette partie de ma thèse, je me suis intéressé à la modélisation des processus liant les PAH^+ aux PAH^0 , dans les régions les plus superficielles des PDR. Dans le cadre du scénario d'évolution des PAH proposé par [Rapacioli et al. \(2005b\)](#) et [Berné et al. \(2007\)](#), les régions légèrement plus profondes des PDR sont le lieu de l'évolution de petits grains carbonés dont la nature reste incertaine, et dont l'évaporation donnerait naissance à des PAH libres. Dans la partie suivante, je propose une étude de la nature et des propriétés de ces petits grains carbonés.

Quatrième partie

Évaporation des agrégats de PAH dans les PDR

Les agrégats dans le scénario d'évolution des PAH



10.1	Reconstruire le spectre AIB	142
10.1.1	Les spectres élémentaires	142
10.1.2	Procédure d'ajustement	144
10.1.3	Résultats	144
10.2	Évaluation de la fraction de PAH agrégés	145
10.2.1	Bilan énergétique	146
10.2.2	Utilisation du spectre AIB	150
10.3	Corrélation avec le champ de rayonnement UV	151

Dans la partie précédente, nous avons étudié l'évolution des molécules PAH dans les régions de photodissociation en termes d'état de charge et d'hydrogénation. Un autre aspect important de l'évolution des PAH tient en leur lien avec les très petits grains carbonés comme discuté dans la section 4.1. De nombreux auteurs se sont penchés sur la question du point de vue observationnel, proposant un scénario d'évaporation de ces très petits grains pour produire des PAH libres. En revanche, peu d'auteurs ont proposé une modélisation de l'évaporation de ces grains.

Dans cette partie, nous chercherons à apporter des contraintes sur les propriétés et la nature des petits grains carbonés. Ce chapitre présente une approche observationnelle à partir de laquelle l'évaporation des petits grains est étudiée en fonction des conditions physiques dans lesquelles ils évoluent. Cette approche est complétée dans les chapitres suivants par une étude des propriétés des agrégats de PAH, proposés comme modèles de petits grains carbonés. La partie se termine par l'application des propriétés des agrégats de PAH à la modélisation de leur évolution dans des conditions typiques du milieu interstellaire, en regard des contraintes observationnelles apportées dans ce chapitre.

Dans ce chapitre, je présente un outil développé à l'IRAP permettant d'analyser l'émission des bandes infrarouges aromatiques. Cet outil est utilisé pour déterminer la fraction d'atomes de carbone dans les PAH et dans les très petits grains en cours d'évaporation (eVSG), dont l'évolution est discutée en regard des conditions physiques des objets étudiés. Ce travail fait l'objet d'une publication soumise à la revue *Astronomy & Astrophysics* (Pilleri *et al.*, soumis).

10.1 Reconstruire le spectre AIB

Nous avons vu à la section 4.1 que des méthodes de décomposition globale ont été appliquées par Rapacioli *et al.* (2005b) et Berné *et al.* (2007) aux AIB, et que trois populations, PAH⁺, PAH⁰ et eVSG ont été identifiées. Nous avons continué cet effort en adoptant l'approche employée par Joblin *et al.* (2008) qui consiste à se donner une base de spectres élémentaires et à construire un modèle de spectre dépendant de peu de paramètres que l'on ajuste aux spectres observés. Dans cette section, nous appliquons cette procédure à des régions de photodissociation liées à des nuages moléculaires.

10.1.1 Les spectres élémentaires

Une base de trois spectres élémentaires a été déterminée en moyennant les spectres extraits par Rapacioli *et al.* (2005b) et Berné *et al.* (2007) pour les nébuleuses NGC 7023, Ced 201 et ρ Oph, et attribués aux PAH⁺, PAH⁰ et eVSG (cf. Sec. 4.1). Cette base s'étant révélée insuffisante pour reproduire les spectres de nébuleuses planétaires, ou plus généralement les spectres issus d'environnement très irradiés, une composante supplémentaire a été ajoutée, telle qu'elle est introduite dans Joblin *et al.* (2008). Nommée PAH^x, elle est associée à de grands PAH ionisés.

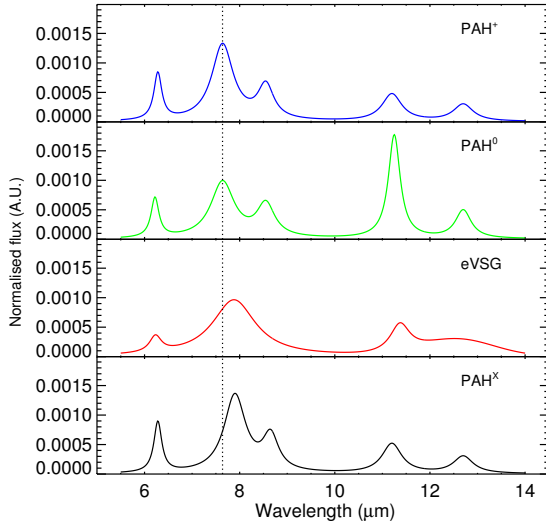


Figure 10.1: Base de spectres élémentaires utilisée dans notre travail, provenant de [Joblin et al. \(2008\)](#). Le continuum a été éliminé à l'aide d'un ajustement linéaire, et le spectre eVSG a été légèrement modifié par un plateau entre 12 et 14 μm . Tiré de [Pilleri et al.](#), soumis.

Ayant pour objectif de pouvoir utiliser cette base pour étudier des objets aussi fortement irradiés que la Barre d'Orion ($G_0 \sim 4 \times 10^4$ Habing), nous avons dû apporter un soin particulier au traitement du continuum. En effet, pour un objet fortement éclairé, la température des gros grains peut être suffisamment élevée pour que leur émission thermique contamine le spectre entre 15 et 35 μm . Pour autant, déterminer quantitativement pour chaque longueur d'onde la proportion du continuum provenant des gros grains et la proportion provenant des VSG n'est pas immédiat. Dans un premier temps, nous éliminons donc simplement tout continuum des spectres élémentaires à l'aide d'un ajustement linéaire. Ainsi, il est nécessaire d'ajouter à la base un spectre de continuum linéaire ou éventuellement bilinéaire. La base de spectres élémentaires est présentée sur la Fig. 10.1.

Notons que des structures mineures sont adjointes à la base de spectres qui n'influent que marginalement sur la qualité des résultats. Elles comprennent de petites bandes aromatiques à 6.7, 11.55 et 13.5 μm représentées par des lorentziennes de largeurs à mi-hauteur 0.2, 0.4 et 0.25 μm , ainsi que quelques raies du gaz (voir [Pilleri et al.](#), soumis).

Enfin, les spectres observés sont déformés par l'absorption des grains silicatés autour de 9 μm . Nous tâchons d'en tenir compte à l'aide d'un modèle simple de transfert de rayonnement dans lequel nous supposons que les matières émettrice et absorbante sont mélangées. Suivant [Disney et al. \(1989\)](#), nous obtenons un facteur de correction $[1 - \exp(-\tau_\lambda)]/\tau_\lambda$ où l'épaisseur optique τ_λ est liée à la densité de colonne par $\tau_\lambda = C_{\text{ext}}(\lambda)N_{\text{H}}$. Nous utilisons les valeurs de section efficace d'extinction par noyau d'hydrogène $C_{\text{ext}}(\lambda)$ calculées par [Weingartner et Draine \(2001a\)](#) pour $R_V=5.5$, ce qui ne laisse plus que la densité de colonne N_{H} comme paramètre libre. Notons que par la suite nous évoquerons indifféremment la densité de colonne N_{H} et l'extinction visible A_V qui lui est liée par $N_{\text{H}} = 1.8 \times 10^{21} \times A_V$.

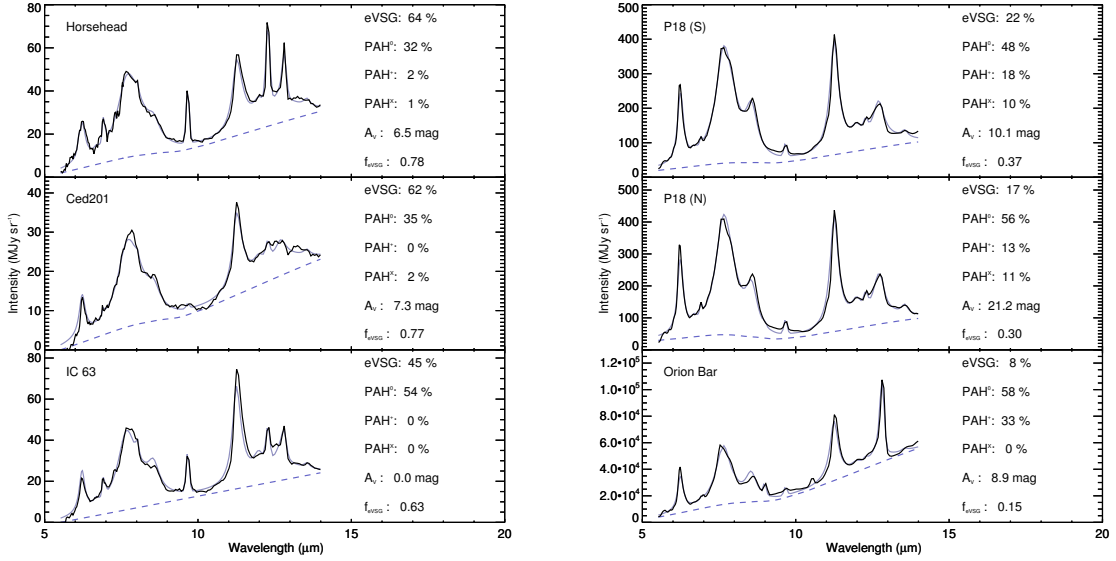


Figure 10.2: Spectres obtenus avec l'instrument IRS sur le satellite *Spitzer* (noir) et le résultat de l'ajustement ($I_{\text{mod}}(\lambda)$, bleu) pour les six régions non résolues spatialement. Pour chaque spectre, sont mentionnés les contributions des populations de PAH^{+/0/x} et de eVSG (bandes uniquement), les extinctions le long de la ligne de visée, et le rapport $f_{\text{eVSG}} = I_{\text{eVSG}}/I_0$. Les lignes pointillées représentent le continuum évalué par l'ajustement et multiplié par la correction pour l'extinction. Tiré de *Pilleri et al., soumis*.

10.1.2 Procédure d'ajustement

Pour un spectre observé $I_{\text{obs}}(\lambda)$, nous tâchons de déterminer les paramètres permettant d'y ajuster au mieux le spectre modèle suivant :

$$I_{\text{mod}}(\lambda) = (I_{\text{continuum}} + I_{\text{eVSG}}^{\text{bandes}} + I_{\text{PAH}^0} + I_{\text{PAH}^+} + I_{\text{PAH}^x} + I_{\text{minorPAH}} + I_{\text{gaz}}) \times \frac{1 - e^{-\tau\lambda}}{\tau\lambda} \quad (10.1)$$

où l'on dénombre 18 (ou 19) paramètres libres : 2 (ou 3) pour le continuum (bi-)linéaire, 1 pour la composante eVSG, 1 pour la composante PAH⁰, 1 pour la composante PAH⁺, 1 pour la composante PAH^x, 3 pour les petites bandes aromatiques (*minor PAH*), 8 pour les raies du gaz et 1 pour la densité de colonne. En pratique, dans la plupart des objets, seuls 6 d'entre eux jouent un rôle notable.

10.1.3 Résultats

La procédure a été appliquée à une série d'objets résolus spatialement (NGC 7023-NW, -S, -E, NGC 2023-N, -S, et le filament de ρ Oph) et non résolus (la nébuleuse de la Tête de Cheval, Ced 201, IC 63, Parsamyan 18 S et N, et la Barre d'Orion), fournissant pour les uns des cartes des contributions de chaque population à l'émission (cf. Fig. 10.3), et pour les autres un bilan global de ces mêmes contributions (cf. Fig. 10.2).

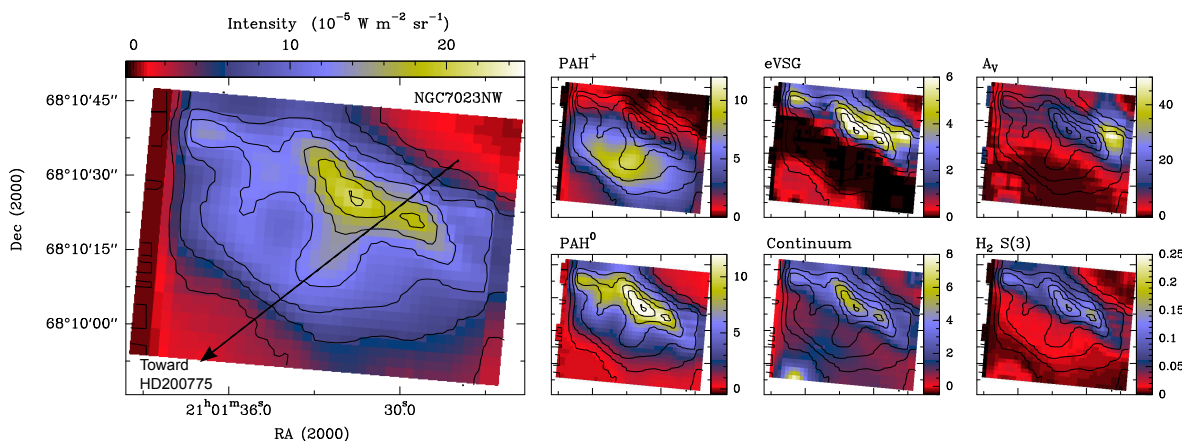


Figure 10.3: Résultat de l'ajustement du cube spectral observé par l'instrument IRS sur le satellite *Spitzer* pour la région NGC 7023-NW. Les cartes montrent l'intensité intégrée sur le domaine spectral 5.5 - 14 μm pour I_{mod} (à gauche), ainsi que pour six paramètres de l'ajustement (les six petites cartes à droite). À titre de repère, les contours de l'émission totale observée dans la bande 5.5 - 14 μm sont représentés par pas de $3 \times 10^{-5} \text{ W m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Des cartes similaires pour d'autres régions sont représentées dans [Pilleri et al.](#), soumis. Tiré de [Pilleri et al.](#), soumis.

La méthode permet de reproduire de façon convaincante les spectres observés, et les cartes de contributions des différentes composantes à l'émission entre 5.5 et 14 μm sont en bon accord avec les résultats antérieurs de [Rapacioli et al. \(2005b\)](#) et [Berné et al. \(2007\)](#) lorsque la comparaison est possible. La sensibilité des résultats principaux, notamment les contributions des $\text{PAH}^{+/0/x}$ et des eVSG (bandes uniquement), à des variations du poids relatif donné aux bandes et au continuum reste faible. Comme on s'intéresse plutôt ici à l'émission des bandes, un poids plus important leur a été donné. Notons également que la contribution des PAH^x est toujours faible ($\lesssim 10\%$), et que le fait de la supprimer affecte peu les autres résultats. Dans la suite, la population des PAH^x est négligée.

Il est intéressant de noter que l'évolution des contributions des différentes populations à l'émission dans l'IR moyen (eVSG aux faibles champ de rayonnement et PAH^+ aux forts champs de rayonnement) observée d'une partie à l'autre d'un même objet se retrouve également lorsqu'on considère une série d'objets différents. La figure 10.2 montre en effet que la part d'émission des eVSG décroît avec le champ de rayonnement, au profit des $\text{PAH}^{0/+}$. Nous y reviendrons en détail en Sec. 10.3.

Tous les éléments sont rassemblés pour aller plus loin dans l'analyse de la corrélation entre l'évolution des populations et le champ de rayonnement. Dans la section suivante, nous montrons comment utiliser les informations tirées de notre outil d'ajustement pour évaluer la fraction de carbone inclus dans les différentes populations.

10.2 Évaluation de la fraction de PAH agrégés

Dans cette section, nous cherchons à utiliser les informations tirées de l'outils d'ajustement présenté dans la section précédente pour accéder non plus à des rapports

Table 10.1: Paramètres d'observation *Spitzer* IRS et paramètres physiques utilisés dans notre travail pour les PDR non résolues spatialement.

Objet	Position [$\alpha_{2000}, \delta_{2000}$]	Ouverture	G_0 [Habing]	n_H [cm^{-3}]	Ref.
Tête de Cheval	(05 :40 :53 ; -02 :28 :00)	9'' \times 7''	100	2×10^5	(a)
Ced 201	(22 :13 :25 ; 70 :15 :03)	22'' \times 22''	300	4×10^2	(b)
IC 63	(00 :59 :01 ; 60 :53 :19)	30'' \times 40''	1100	1×10^5	(c)
Parsamyan 18 S	(06 :59 :41 ; -07 :46 :45)	9'' \times 8''	3500	1×10^4	(d)
Parsamyan 18 N	(06 :59 :41 ; -07 :46 :12)	4'' \times 8''	5000	1×10^4	(d)
Orion Bar	(05 :35 :21 ; -05 :25 :15)	4'' \times 8''	40000	2×10^5	(e)

- (a) Habart *et al.* (2005) (c) Gerin *et al.* (2003) (e) Tauber *et al.* (1994)
(b) Young Owl *et al.* (2002) (d) Ryder *et al.* (1998)

d'intensités, mais à des rapports de quantités de matière. Nous montrons que moyennant certaines hypothèses, il est possible d'évaluer la fraction d'atomes de carbone contenus dans les PAH et les eVSG.

10.2.1 Bilan énergétique

L'idée de considérer le bilan énergétique des PAH pour quantifier la quantité de carbone qu'ils contiennent est aussi vieille que l'hypothèse PAH elle-même puisqu'on la trouve déjà chez Léger et Puget (1984) pour montrer que quelques pourcents du carbone cosmique suffisent à justifier la puissance des bandes aujourd'hui appelées AIB. On retrouve régulièrement la même démarche dans la littérature jusqu'à nos jours (voir par exemple Joblin *et al.*, 1992; Habart *et al.*, 2003b), et nous en proposons une application supplémentaire, avec cette fois l'avantage de disposer en amont des résultats présentés en Sec. 10.1.3, et donc avec la possibilité de distinguer le bilan énergétique pour chaque population. Nous allons prendre le temps de détailler l'ensemble de la démarche afin de mettre en évidence les différentes hypothèses utilisées et leur rôle dans notre analyse.

La puissance absorbée par unité de volume (W m^{-3}) par une espèce X dans un certain champ de rayonnement s'écrit :

$$P_X^{\text{abs}} = \int_{\lambda_{\text{min}}}^{\lambda_{\text{max}}} n_X^{\text{C}} \sigma_X^{\text{C}}(\lambda) \mathcal{F}(\lambda) d\lambda \quad (10.2)$$

où \mathcal{F} est le flux du champ de rayonnement (eg. en $\text{W m}^{-2} \text{nm}^{-1}$), σ_X^{C} est la section efficace d'absorption par atome de carbone de l'espèce X (m^2) et n_X^{C} est la densité volumique d'atomes de carbone inclus dans l'espèce X (m^{-3}). Les bornes de l'intégration devraient idéalement couvrir tout le spectre. En pratique, dans les objets étudiés, le flux du champ de rayonnement est nul aux longueurs d'ondes plus courtes que la coupure de Lyman (91.2 nm ou 13.6 eV). Aux grandes longueurs d'onde, le champ n'est pas nul, mais les photons sont moins énergétiques, et la section efficace d'absorption est plus

Table 10.2: Paramètres observationnels des PDR étudiées dans notre travail pour lesquelles la transition PAH⁺ / PAH⁰ / eVSG est spatialement résolue.

Objet	Étoile	Distance [pc] ^(a)	Type spectral	Spectre Kurucz* [K]	Rayon * [R _☉]	d _{front} ["]	G ₀ (d _{front}) [Habing]	Instrument
NGC 7023 NW								
NGC 7023 S	HD 200775	430	B3Ve — B5 ^(b,c,d)	2 × 15000 ^(e)	10	42	2600	Spitzer IRS-SL
NGC 7023 E						55	1500	ISO-CAM cvf
						155	250	ISO-CAM cvf
NGC 2023 N	HD 37903	470	B1.5V ^f	24000	6	164	400	Spitzer IRS-SL
NGC 2023 S						67	4000	Spitzer IRS-SL
ρ-Oph filament	HD 147889	118	B2III — B2V	22000	5	610	520	ISO-CAM cvf

* Dédit du type spectral.

(a) van den Ancker *et al.* (1997)

(d) Witt *et al.* (2006)

(b) Racine (1968)

(e) Alecian *et al.* (2008)

(c) Finkenzeller (1985)

(f) Diplias et Savage (1994)

faible qu'à plus courte longueur d'onde. Quelques tests nous ont permis de constater que prendre $\lambda_{\min} = 1000$ nm est un bon compromis dans la mesure où l'absorption de photons visibles peut représenter ~ 10 -20% de l'énergie absorbée, alors que les photons plus mous représentent une part négligeable.

On accède à la puissance rayonnée par l'observation :

$$I_X = \frac{1}{4\pi} \int_0^L P_X^{\text{em}} dL \quad (10.3)$$

où I_X est l'intensité spectralement intégrée de l'espèce X ($\text{W m}^{-2} \text{sr}^{-1}$), 4π est en stéradians, P_X^{em} est la puissance émise par unité de volume (W m^{-3}), L est la longueur de la PDR le long de la ligne de visée.

La conservation de l'énergie impose que $P_X^{\text{em}} < P_X^{\text{abs}}$. La part d'énergie manquante peut avoir été investie dans l'ionisation ou la dissociation d'une espèce, mais reste négligeable devant la part d'énergie réémise. On prendra donc $P_X^{\text{em}} = P_X^{\text{abs}}$, ce qui permet de remplacer P_X^{em} par P_X^{abs} dans l'équation (10.3). La nature exacte des PAH et des eVSG ainsi que leurs distributions de tailles restant inconnues, nous sommes amenés à approximer les sections efficaces d'absorption. Nous avons déjà remarqué (cf. Sec. 7.2.1) que la section efficace d'absorption des PAH est sensiblement proportionnelle au nombre d'atomes de carbone dans la molécule, ce qui permet de prendre une valeur moyenne pour $\sigma_X^{\text{C}}(\lambda)$ avec une bonne approximation.

On peut se poser la question pour le cas des eVSG. Nous nous fions aux conclusions de [Rapacioli et al. \(2005b\)](#) et supposons que les eVSG sont essentiellement constitués d'atomes de carbone aromatiques, de quelques centaines à quelques milliers d'atomes. Les sections efficaces d'absorption des atomes de carbone aromatiques sont suffisamment faibles pour que les effets d'opacité soient négligeables à l'échelle d'un grain. Nous utiliserons donc les mêmes sections efficaces par atome de carbone que pour les PAH :

$$\sigma_{\text{PAH}^+}^{\text{C}}(\lambda) = \sigma_{\text{PAH}^0}^{\text{C}}(\lambda) = \sigma_{\text{eVSG}}^{\text{C}}(\lambda) = \sigma^{\text{C}}(\lambda) \quad (10.4)$$

Cette dernière égalité présente l'avantage que le rapport $P_X^{\text{abs}}/n_X^{\text{C}}$ ne dépend plus de l'espèce X . Il dépend cependant encore de la forme du spectre du champ de rayonnement, c'est-à-dire de sa dureté. En pratique, nous avons calculé le rapport $P_X^{\text{abs}}/n_X^{\text{C}}$ pour tous les champs de rayonnement des objets étudiés en Sec. 10.1.3, et en utilisant les $\sigma^{\text{C}}(\lambda)$ déduits de chacun des 40 PAH étudiés par [Mallocci et al. \(2004\)](#), neutres et cations. Nos résultats montrent que les valeurs du rapport $P_X^{\text{abs}}/n_X^{\text{C}}$ dépendent peu de la dureté du champ de rayonnement tant que l'on considère des étoiles de type O-B, et que, toutes variations confondues, les valeurs du rapport $P_X^{\text{abs}}/n_X^{\text{C}}$ se dispersent sur 10 ou 20 % autour d'une valeur moyenne. Il est donc raisonnable de définir une constante d'émissivité ϵ^{C} par atome de carbone inclus dans la population X et par unité de champ de rayonnement (en unité de Habing) :

$$\epsilon^{\text{C}} = \frac{P_X^{\text{abs}}}{n_X^{\text{C}} \times G_0} = \frac{1}{G_0} \int_{91.2\text{nm}}^{1000\text{nm}} \sigma^{\text{C}}(\lambda) \mathcal{F}(\lambda) d\lambda \quad (10.5)$$

où G_0 représente l'intensité du champ de rayonnement en unités de Habing. Cette constante représente la puissance totale rayonnée sur tout le spectre, par la population X , par atome de carbone et par unité de champ de rayonnement ($\text{W Habing}^{-1} / \text{C}$).

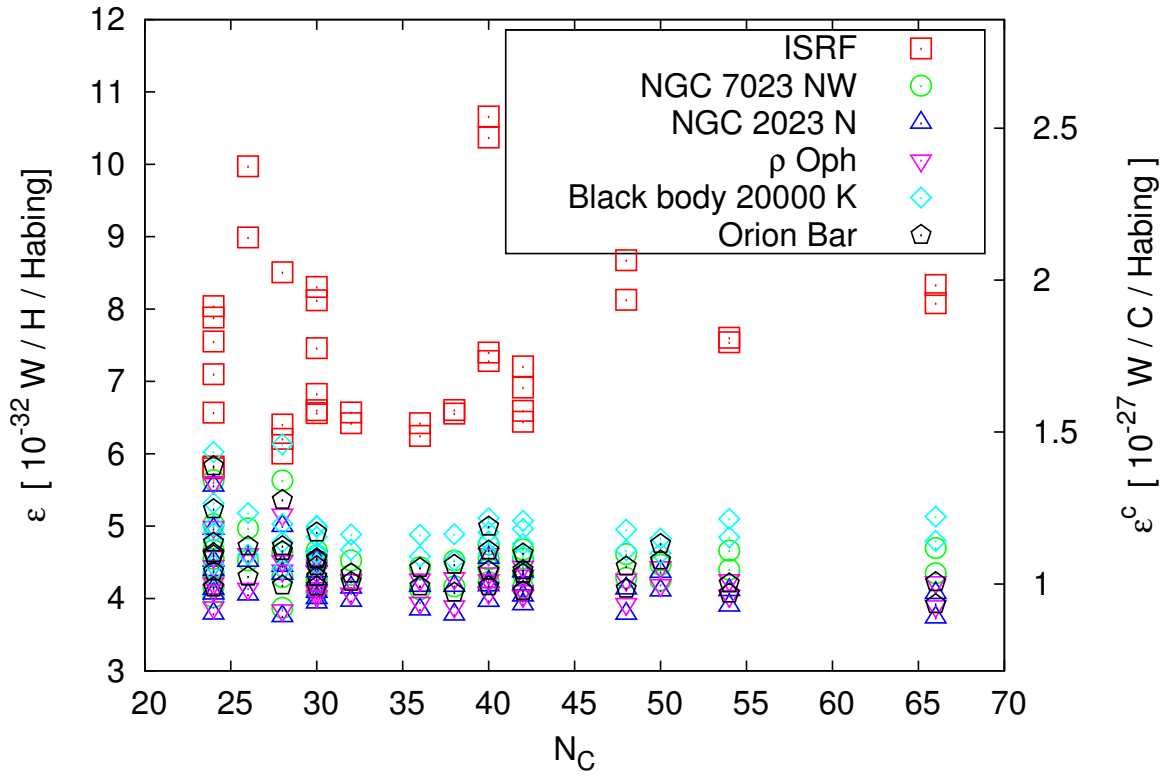


Figure 10.4: Valeur de l'émissivité par noyau d'hydrogène et par Habing en fonction du nombre d'atomes de carbone du PAH utilisé pour la calculer, et pour plusieurs champs de rayonnement.

Ainsi, l'intensité observée se ramène à la quantité d'atomes de carbone inclus dans chaque population :

$$I_X = \frac{\epsilon^C}{4\pi} \int_0^L n_X^C G_0 dL \quad (10.6)$$

Si on note I_0 l'intensité émise conjointement par toute les populations responsables des émissions AIB ($\text{PAH}^{0/+}$ et eVSG), il vient :

$$I_0 = I_{\text{PAH}^+} + I_{\text{PAH}^0} + I_{\text{eVSG}} = \frac{\epsilon^C}{4\pi} \int_0^L (n_{\text{PAH}^+}^C + n_{\text{PAH}^0}^C + n_{\text{eVSG}}^C) G_0 dL \quad (10.7)$$

Si on suppose que la quantité de matière carbonée aromatique est sensiblement conservée, alors la somme $n_{\text{PAH}^+}^C + n_{\text{PAH}^0}^C + n_{\text{eVSG}}^C$ est constante. Nous la noterons n_0 . Cette hypothèse est cohérente avec le modèle des agrégats de PAH, dans la mesure où, aux énergies accessibles dans les milieux considérés, l'évaporation d'une molécule est beaucoup plus probable que la dissociation par perte d'un atome ou d'un groupe d'atomes de carbone par rupture de liaisons covalentes¹. Il est alors possible de factoriser

1. À ce sujet, [Schmidt et al. \(2006\)](#) ont montré que les plages de températures auxquelles l'évapora-

l'abondance totale des atomes de carbone aromatiques $x_0 = n_0/n_H$:

$$I_0 = x_0 \frac{\epsilon^C}{4\pi} \int_0^L n_H G_0 dL \quad (10.8)$$

ce qui permet de définir l'émissivité totale des populations responsables des émissions AIB par noyau d'hydrogène :

$$\epsilon = \epsilon^C \times x_0 \quad (10.9)$$

qui prend typiquement la valeur $\sim 5 \times 10^{-32}$ W Habing $^{-1}$ H $^{-1}$ en choisissant $x_0 = 4.2 \times 10^{-5}$ (Draine, 2003, , pour $R_V = 5.5$).

Ainsi, le rapport f_X de l'intensité de la population X à l'intensité totale des trois populations se ramène à :

$$f_X = \frac{I_X}{I_0} = \frac{1}{x_0} \int_0^L x_X \frac{n_H G_0}{\int_0^L n_H G_0} dL = \frac{\langle x_X \rangle}{x_0} \quad (10.10)$$

où $\langle x_X \rangle$ désigne la moyenne de l'abondance d'atomes de carbone inclus dans la population X pondérée par le produit densité \times champ de rayonnement. Pour des conditions uniformes le long de la ligne de visée, le rapport f_X est donc proportionnel à la fraction de carbone inclus dans la population X .

10.2.2 Utilisation du spectre AIB

On souhaite utiliser l'équation (10.10) pour évaluer l'évolution des populations PAH $^{+/0}$ et eVSG dans les objets étudiés en Sec. 10.1, en utilisant les résultats de notre outil d'ajustement. Quelques hypothèses supplémentaires sont alors nécessaires.

D'abord, les intensités de l'équation (10.10) sont intégrées sur tout le spectre, alors que nous ne disposons que des spectres sur la bande 5.5 - 14 μm . Malgré tout, nous avons évoqué en Sec. 7.1 les résultats de Allain *et al.* (1996b) qui présentent les rapports de branchement des divers processus faisant suite à l'absorption d'un photon UV. L'émission de photons IR domine largement. Une part de l'énergie est évacuée par les processus de dissociation, et une faible part sous forme d'émission au voisinage du domaine visible, par fluorescence et phosphorescence. Enfin, une partie est rayonnée sous forme rotationnelle autour de 30 GHz, qui ne représente qu'une part infime à faible de l'énergie rayonnée (voir, par exemple, Ysard et Verstraete, 2010). L'émission AIB est donc une bonne approximation de l'intensité émise sur tout le spectre.

Une seconde difficulté provient de ce que nous avons extrait uniquement les intensités de bandes des différentes populations (cf. Sec. 4.1), alors que nous avons vu que les eVSG émettent également sous forme de continuum. Nous avons cherché à pallier ce problème en examinant pour chaque pixel des cartes IRS des objets de la table 10.2 la corrélation entre l'émission totale du continuum entre 5.5 et 14 μm , et l'émission des bandes des eVSG. Le résultat est reporté sur la Fig. 10.5. Les points se distribuent

tion d'un agrégat ($T \sim 500$ K) et la dissociation d'une molécule ($T \sim 2000$ K) ont lieu sont largement disjointes. Cela se retrouve également dans les énergies de liaisons mises en jeu : E_0 3 – 5 eV pour une liaison C-H et E_0 1 eV pour un agrégat de coronène.

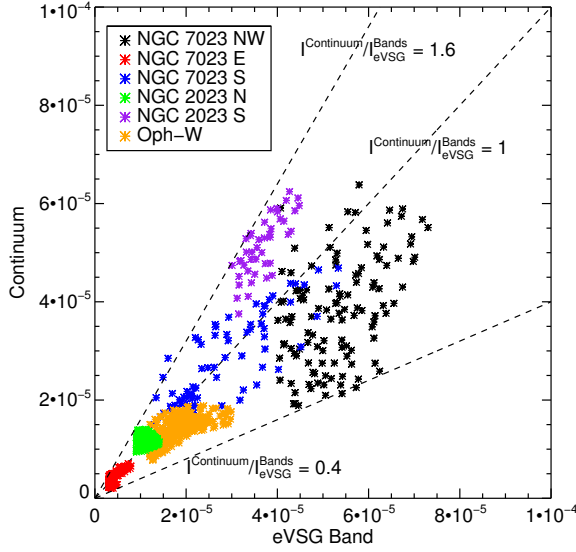


Figure 10.5: Corrélation des composantes $I_{\text{eVSG}}^{\text{bandes}}$ et $I_{\text{continuum}}$ pour chaque pixel des cartes des PDR résolues. Des masques ont été appliqués de sorte à ne laisser apparaître que les pixels les plus brillants, ie. proches du front de la PDR.

selon un nuage compris entre les droites de pentes 1.6 et 0.4, et sensiblement allongé autour d'une droite de pente 1. Dans la suite, nous supposons donc que l'émission totale des eVSG I_{eVSG} se déduit de leur émission dans les bandes $I_{\text{eVSG}}^{\text{bandes}}$ par :

$$I_{\text{eVSG}} = I_{\text{eVSG}}^{\text{bandes}} \times (2.0 \pm 0.6) \quad (10.11)$$

Nous disposons donc de tous les éléments permettant, à partir de la seule observation du spectre AIB d'une région, d'en déduire les quantités de carbone relatives et absolues des trois populations PAH^{+/0} et eVSG. Dans le cadre de l'hypothèse de [Rapacioli et al. \(2005b\)](#), la fraction de carbone inclus dans les eVSG est interprétée comme la fraction de PAH agrégés.

10.3 Corrélation avec le champ de rayonnement UV

Nous nous intéressons dans cette partie à la corrélation entre le champ de rayonnement et la répartition du carbone entre les trois populations PAH^{+/0} et eVSG.

Pour les objets non résolus, la détermination de la fraction de carbone dans chaque population est immédiate d'après l'équation (10.10), en tenant compte de l'Eq. (10.11). Les champs de rayonnement correspondants ont été tirés de la littérature (cf. références dans la Tab. 10.2). Nous avons reporté la fraction f_{eVSG} de carbone inclus dans les eVSG en fonction champ de rayonnement dans la Fig. 10.6. La figure laisse entrevoir une corrélation linéaire entre les deux grandeurs, en accord avec les résultats antérieurs à l'origine du scénario d'évolution liant les eVSG et les PAH. À faible champ de rayonnement ($G_0 \sim 100$ Habing), 80% du carbone des espèces responsables de l'émission AIB se trouvent sous forme de eVSG, les 20% restant étant sous forme de PAH, essentiellement neutres. Aux forts champs de rayonnement, les proportions s'inversent avec 20% seulement du carbone subsistant dans les eVSG pour la Barre d'Orion, 80% du carbone étant sous forme de PAH^{0/+}.

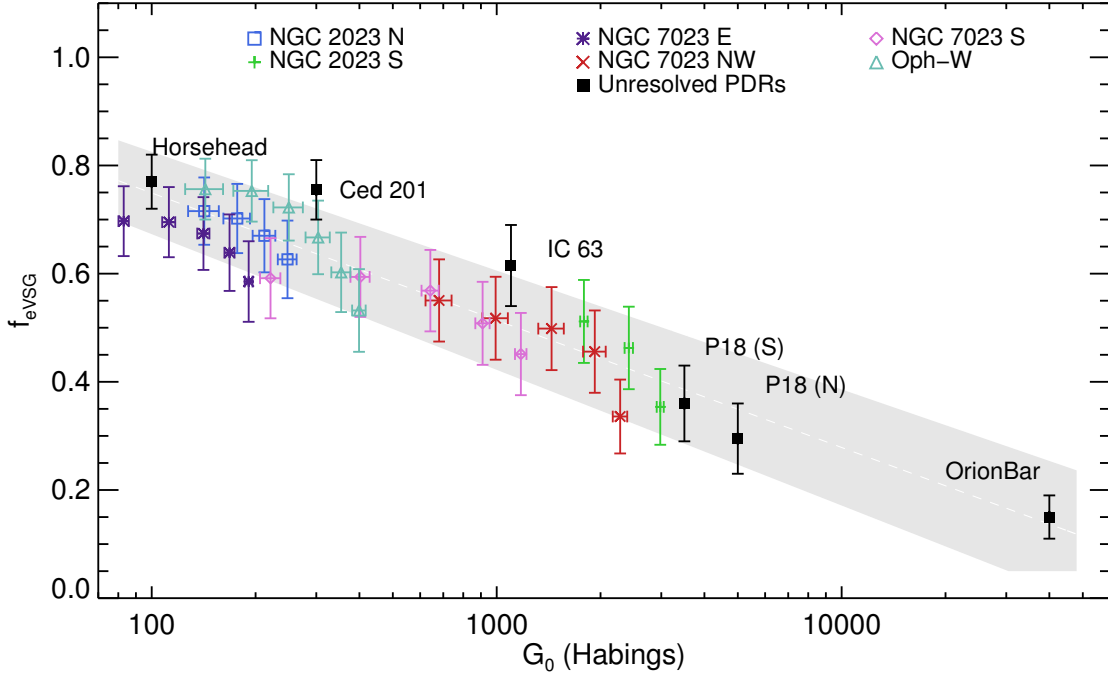


Figure 10.6: Fraction du carbone inclus dans les eVSG par rapport au total du carbone dans les porteurs des AIB en fonction de l'intensité du champ de rayonnement local. Les barres d'erreur horizontales et verticales sont déduites de l'incertitude sur la détermination du continuum associé aux eVSG. Tiré de *Pillari et al., soumis*.

Pour les objets résolus, nous avons cherché à suivre l'évolution de f_{eVSG} en fonction du champ de rayonnement local, le long de coupes s'éloignant radialement de l'étoile (voir la flèche noire sur la carte principale de la Fig. 10.3). Pour y parvenir, notre méthode a été appliquée à chaque point le long d'une coupe, fournissant un profil de la fraction f_{eVSG} . Le champ de rayonnement local a été évalué à l'aide du modèle en coquille sphérique présenté en Sec. 6.2.2.

Dans ce modèle, le nuage est supposé prendre la forme d'une portion de coquille sphérique centrée sur l'étoile et observée de profil. Le champ de radiation incident à la surface du nuage G_0^{imp} et la densité dans la partie protégée du nuage $n_{\text{H}}^{\text{plateau}}$ (loin de l'étoile) sont fixés à partir des valeurs de la littérature. Nous avons choisi pour le profil de densité une allure en loi de puissance tronquée à la valeur $n_{\text{H}}^{\text{plateau}}$, dont la puissance α et la valeur initiale n_{H}^0 sont laissées libres :

$$n_{\text{H}}(r) = n_{\text{H}}^0 + (n_{\text{H}}^{\text{plateau}} - n_{\text{H}}^0) \left[\frac{r - d_{\text{front}}}{d_0} \right]^\alpha \quad (10.12)$$

pour $r < d_0$, et $n_{\text{H}}(r) = n_{\text{H}}^{\text{plateau}}$ sinon. La distance d_{front} entre l'étoile et le front de la PDR a été évaluée à partir des cartes. La longueur de la PDR le long de la ligne de visée L est un paramètre libre. Le transfert du champ de rayonnement est calculé par une simple loi d'extinction $G_0(r) = G_0^{\text{imp}} \times \exp(-\tau(r))$ avec $\tau(r) = \sigma_{\text{UV}} \int_0^r n_{\text{H}}(r) dr$

avec $\sigma_{UV} = 1.5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ H}^{-1}$ (section efficace d'extinction de la poussière à 1000 \AA , Weingartner et Draine, 2001a). La densité locale et l'intensité du champ de rayonnement sont donc connus en tout point d'un profil.

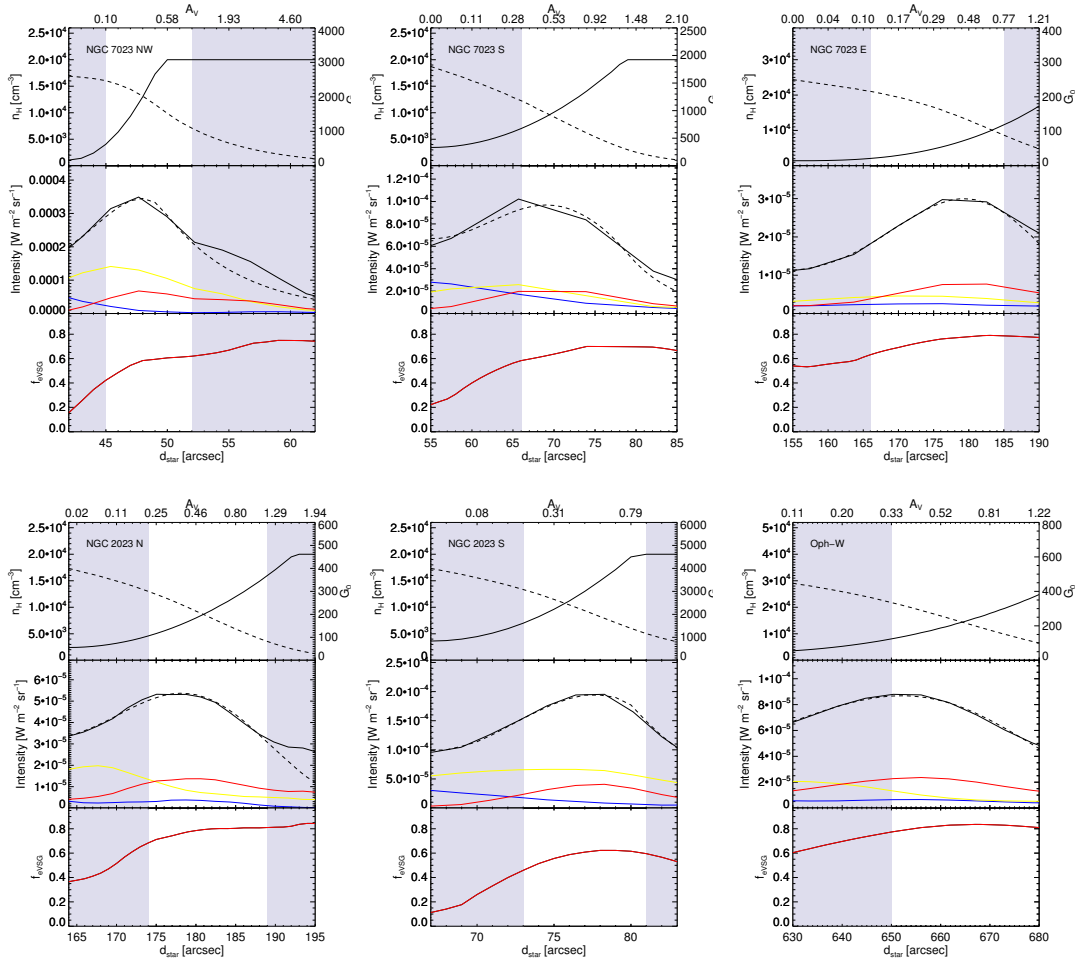


Figure 10.7: *Haut* Pour chaque coupe, la densité locale et l'intensité du champ de rayonnement UV sont tracées en fonction de la distance à l'étoile. *Milieu* Les contributions des PAH^+ (bleu), PAH^0 (jaune) et des eVSG (rouge) sont tracées telles qu'elles sont calculées par la procédure d'ajustement (Eq. 10.1). Les traits noirs représentent l'émission dans l'IR moyen corrigée de l'extinction (trait plein) et calculée par le modèle géométrique (pointillés). Ces valeurs sont intégrées sur la ligne de visée. *Bas* Évolution de la fraction d'atomes de carbone inclus dans la population eVSG. Tiré de Pilleri et al., soumis.

L'intensité des AIB est alors calculée selon l'Eq. (10.8), et comparée à l'intensité observée corrigée de l'extinction. Les paramètres libres du modèle (L , α , d_0 , n_{H}^0) sont réglés de sorte à y ajuster l'intensité du modèle. Les résultats sont présentés en Tab. 10.3 et Fig. 10.7.

Finalement, pour une position donnée sur le ciel, la valeur de f_{eVSG} a été reportée sur la Fig. 10.6 en fonction du champ de rayonnement local $G_0(r)$ pour le point de la coupe correspondant. Chaque PDR résolue est donc représentée par une série de

Table 10.3: Paramètres optimaux de l'ajustement du profil AIB corrigé de l'extinction par notre modèle, pour les PDR résolues.

Objet	n_{H}^0 [10^3 cm^{-3}]	α	d_0 [pc]	L [pc]	d_{front} [pc]	$n_{\text{H}}^{\text{plateau}}$ [cm^{-3}]	Ref.
NGC 7023 NW	1.1	2.0	0.016	0.13	0.087	2×10^4	(a)
NGC 7023 S	3.4	2.0	0.054	0.10	0.11	2×10^4	(a)
NGC 7023 E	1.4	2.7	0.091	0.27	0.32	3×10^4	(a)
NGC 2023 N	2.4	2.0	0.069	0.27	0.38	2×10^4	(b)
NGC 2023 S	3.6	2.0	0.033	0.07	0.13	2×10^4	(b)
ρ Oph fil.	2.6	2.5	0.051	0.28	0.40	4×10^4	(c)

(a) [Gerin et al. \(1998\)](#) (b) [Fuente et al. \(1995\)](#) (c) [Habart et al. \(2003a\)](#)

points, qui respectent assez bien la tendance déjà esquissée par les points des régions non résolues. Compte-tenu des incertitudes et approximations accumulées au long de la méthode, l'ensemble des points tracés sur la Fig. 10.6 corrélient significativement suivant une loi log-linéaire :

$$f_{\text{eVSG}} = (-0.24 \pm 0.02) \log_{10}(G_0) + (1.22 \pm 0.05) \quad (10.13)$$

L'ensemble de la méthode présente l'intérêt de constituer un outil d'évaluation du champ de rayonnement. En effet, dès lors que le spectre AIB est observé, il suffit d'y appliquer notre méthode pour en déduire la fraction f_{eVSG} de carbone dans les eVSG. En inversant la loi ci-dessus, on obtient alors une estimation du champ de rayonnement. On peut envisager d'employer cette méthode sur un objet non résolu, ou au contraire sur un objet résolu pour déterminer l'évolution du champ de rayonnement d'un point à l'autre de la carte.

Cependant, l'allure des séries de points $f_{\text{eVSG}}(G_0)$ pour les objets résolus sur la Fig. 10.6 présente systématiquement une courbure qui peut laisser penser à une erreur systématique dans notre méthode. Cet effet pourrait être dû au fait que nous avons placé les points en fonction du champ de rayonnement local, alors que les AIB sont observées sur une ligne de visée. Il pourrait être intéressant de tester l'effet d'une autre définition de l'axe des abscisses dans la Fig. 10.6, comme par exemple le champ moyen sur la ligne de visée pondéré par le produit $G_0 \times n_{\text{H}}$, par analogie avec l'équation (10.10).

Par ailleurs, nous avons également testé l'existence d'une corrélation de f_{eVSG} avec la densité locale. Le résultat est présenté sur la Fig. 10.8 et ne laisse entrevoir aucune corrélation.

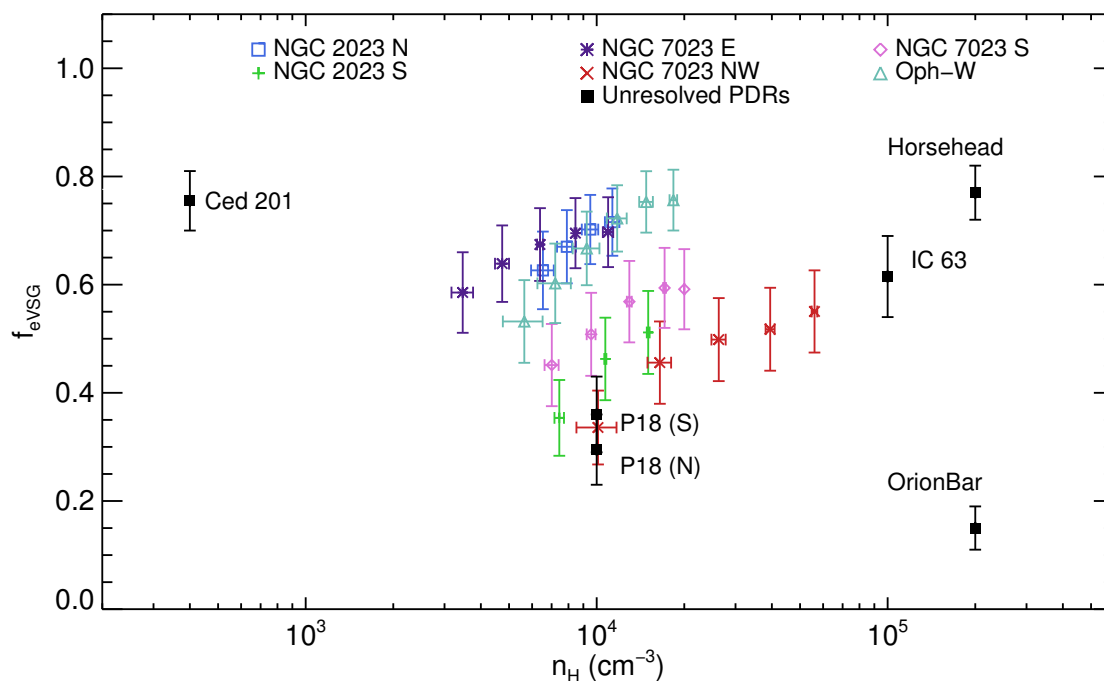


Figure 10.8: Même chose que pour Fig. 10.6, mais en fonction de la densité locale. *Tiré de Pilleri et al., soumis.*

Dans le cadre du scénario d'évolution des PAH proposé par [Rapacioli et al. \(2005b\)](#), tous ces éléments apportent des contraintes quantitatives sur les conditions d'évaporation des eVSG. Il faut désormais en tenir compte pour tester des modèles de grains pour les eVSG. [Rapacioli et al. \(2006\)](#) ont fait les premiers pas pour tester le modèle des agrégats de PAH en étudiant les propriétés de formation et de destruction de quelques agrégats neutres de coronène ($C_{24}H_{12}$). Cependant, les systèmes étudiés sont peu représentatifs de ce que pourraient être les eVSG, en particulier à cause de la petite taille de la molécule de coronène par rapport à la taille typique présumée d'un PAH interstellaire ($\sim 30 - 100$ atomes de carbone). Cet argument est important dans la mesure où il faut s'attendre à des variations importantes des propriétés d'évaporation des agrégats de PAH avec la taille des molécules qui les composent. Les chapitres suivants relatent le travail que nous avons entrepris pour prolonger l'étude amorcée par [Rapacioli et al. \(2006\)](#). Dans un premier temps, les propriétés des agrégats de grands PAH sont déterminées (Chp. 11 et 12) puis utilisées pour modéliser leur évolution dans le milieu interstellaire (Chp. 13).

Propriétés des agrégats de PAH

11.1	Structures de plus basse énergie	158
11.1.1	Point de départ	158
11.1.2	Méthodes d'étude des structures moléculaires	159
11.1.3	L'hypothèse des molécules rigides	161
11.1.4	Le potentiel intermoléculaire	161
11.1.5	Méthode de recherche	163
11.1.6	Résultats	164
11.2	Densités d'états vibrationnels	167
11.2.1	Densités harmoniques classiques	167
11.2.2	Densités harmoniques quantiques	168
11.2.3	Densités anharmoniques classiques	173
11.2.4	Résultats	177

Le scénario d'évolution des PAH proposé au chapitre précédent incite à l'étude des agrégats de PAH en tant que modèle de nanograin carboné. Afin de respecter les contraintes établies sur la taille des PAH interstellaires ($\sim 30 - 100$ atomes de carbone) et sur celle des très petits grains en cours d'évaporation (~ 500 atomes de carbone [Rapacioli *et al.*, 2005b](#)), il a été choisi d'étudier quelques agrégats homomoléculaires de PAH permettant un échantillonnage pertinent de l'espace $N_C \times N_{PAH}$ (nombre d'atomes de carbone dans un monomère \times nombre de molécules dans un agrégat). Ce travail s'inscrit dans la lignée des travaux de [Rapacioli *et al.* \(2005a,b, 2006\)](#), dont on retiendra en particulier les résultats pour les agrégats de coronène et de circumcoronène. Nous y ajoutons ici l'étude des agrégats du circumcircumcoronène $C_{96}H_{24}$ qui présente sensiblement les mêmes symétries (péricondensé, compact) que les molécules précédentes tout en permettant d'explorer le comportement des agrégats de grands PAH.

L'étude des propriétés statiques et dynamiques des agrégats repose en premier lieu sur la bonne connaissance de leur structure de plus basse énergie et de l'énergie de liaison correspondante. La première étape de ce travail consiste donc à optimiser les structures des agrégats sélectionnés. Dans un deuxième temps, les densités d'états vibrationnels, dont découle l'essentiel des propriétés statistiques et thermodynamiques des agrégats, ont été calculées suivant diverses méthodes.

11.1 Structures de plus basse énergie

11.1.1 Point de départ

La détermination des structures de plus basse énergie des agrégats atomiques, moléculaires, purs ou mixtes fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques ([Weerasinghe et Amar \(1993\)](#), [Calvo et Parneix \(2003\)](#), [Calvo *et al.* \(2010\)](#)). Un effort particulier a été dévolu à l'étude des agrégats de molécules (poly)cycliques aromatiques hydrogénées de tailles croissantes au fil des travaux, en commençant par le benzène seul ([van de Waal \(1983\)](#), [Dulles et Bartell \(1995\)](#), [Easter *et al.* \(1991\)](#), [Easter \(2003b\)](#)) ou avec d'autres espèces comme le cyclohexane ([Easter \(2003a\)](#)) ou l'acétonitrile ([El-Shall *et al.* \(2002\)](#)).

[van de Waal \(1983\)](#) a montré que les agrégats homomoléculaires de 13 molécules de benzène (tout comme ceux de CO_2 ou de méthane) présentent une structure icosaédrique proche de la structure de l'agrégat de 13 atomes d'argon, indiquant une certaine robustesse de la structure des agrégats moléculaires aux écarts à la symétrie sphérique de leurs constituants. La structure du graphite en feuillets de graphène peut être considérée comme le cas limite d'un agrégat de PAH de taille quasi infinie. On s'attend donc en augmentant la taille des molécules à observer une transition vers une structure en pile. En effet, [van de Waal \(1983\)](#) discute dans le cas de l'agrégat de naphthalène $(C_{10}H_8)_{13}$ la proximité énergétique (2%) des structures icosaédriques ou en « couches cristallines en paquets fermés » (*close-packed crystalline layers*), cependant toujours en faveur de la première. Des structures optimales en pile sont rapportées à partir de l'anthracène ([Piuze *et al.*, 2002](#)).

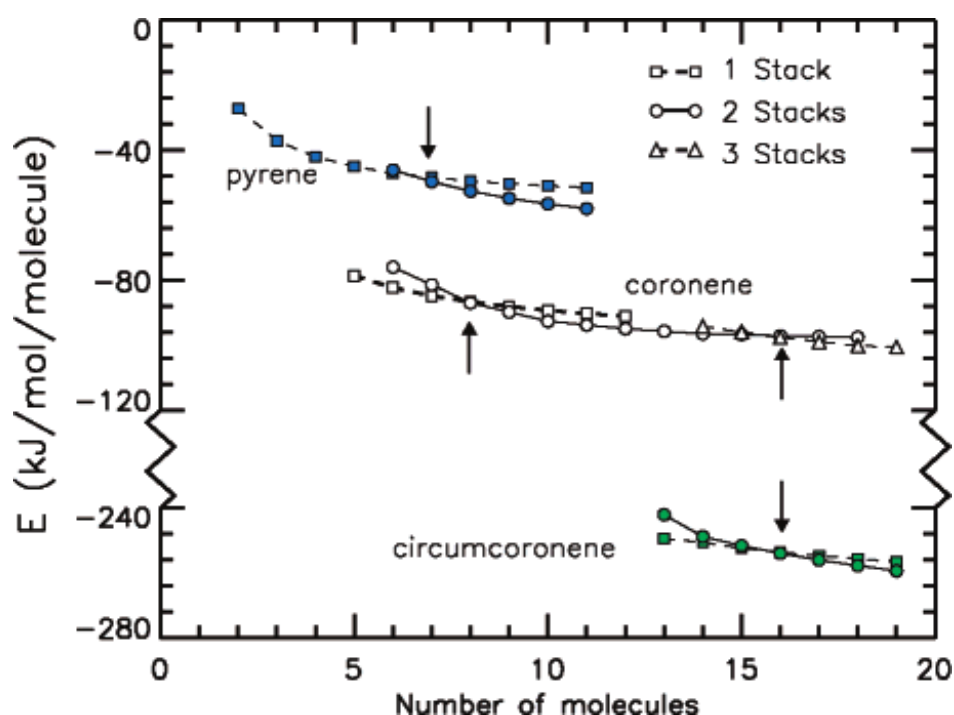


Figure 11.1: Énergie de liaison (différence d'énergie potentielle entre l'agrégat lié et les molécules isolées) des structures en une, deux ou trois piles (*stacks*) des agrégats du pyrène, du coronène et du circumcoronène. Les flèches verticales indiquent les transitions de structure. Tiré de Rapacioli *et al.* (2005a).

Rapacioli *et al.* (2005a) ont spécifiquement étudié la structure d'agrégats contenant de 2 à 32 molécules parmi le pyrène $C_{16}H_{10}$, le coronène $C_{24}H_{12}$, et le circumcoronène $C_{54}H_{18}$. Ils obtiennent des structures en une pile pour les agrégats de peu de molécules, ou en plusieurs piles au-delà d'une valeur critique du nombre de molécules (voir Fig. 11.1).

En vue d'une application astrophysique, il est nécessaire d'étendre cette étude aux agrégats de plus grands PAH. Nous avons donc repris et adapté les résultats et les méthodes de Rapacioli *et al.* (2005a) pour l'étude des agrégats de circumcircumcoronène $C_{96}H_{24}$.

11.1.2 Méthodes d'étude des structures moléculaires

11.1.2.1 Études statiques

Le calcul des structures des édifices moléculaires peut être mené dans le cadre de la chimie quantique, qui consiste à appliquer les principes de la mécanique quantique aux électrons, atomes ou molécules constituant une molécule ou un agrégat. De nombreuses méthodes ont été développées pour ce type de calculs, qui se distinguent en deux grandes familles.

Les méthodes *ab initio* consistent à résoudre l'équation de Schrödinger pour les électrons, qui sont en général considérés découplés du mouvement des noyaux du fait de

leur plus faible masse (approximation de Born-Oppenheimer). La lourdeur des calculs a motivé le développement de nombreuses méthodes basées sur diverses approximations qui permettent de s'adapter à la taille et à la nature des systèmes modélisés. Citons notamment l'approche Hartree-Fock, qui s'affranchit des interactions électron-électron en les décrivant par un champ moyen, et les méthodes dites *post* Hartree-Fock qui réintroduisent ces interactions *a posteriori* pour tenir compte d'effets spécifiques. Les méthodes *ab initio* impliquent donc de calculer les fonctions d'onde, ce qui les rend coûteuses en temps de calcul, et donc inadaptées à la description d'espèces aussi grandes que les agrégats de PAH étudiés ici. Nous n'utiliserons pas ce type de méthode dans ce travail.

La deuxième famille de méthodes est constituée des méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (*density functional theory*, DFT), qui reposent sur deux théorèmes (Hohenberg, 1964). Le premier indique qu'il existe un ensemble de bijections (des fonctionnelles) qui relie la densité électronique (une fonction de l'espace) au potentiel dans lequel les électrons évoluent (une autre fonction de l'espace). Toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système se déduisent alors à partir de la densité électronique, sans qu'il ne soit nécessaire de connaître les fonctions d'ondes électroniques. En particulier l'énergie d'un système électronique s'exprime comme une fonctionnelle de la densité électronique. Le second théorème est un principe variationnel indiquant que l'énergie du système électronique est minimale lorsque la densité électronique est celle de l'état fondamental.

Une des limites des méthodes DFT provient de la difficulté à déterminer la forme de la fonctionnelle, car le potentiel d'échange-corrélation, qui décrit les effets quantiques, est inconnu. Différents niveaux d'approximations ont été proposés pour l'expression de la fonctionnelle¹. L'utilisateur choisit un niveau d'approximation suivant un compromis entre exactitude et temps de calcul, mais aussi en fonction de la nature du système étudié. Aux plus hauts niveaux de précision, les spectres expérimentaux peuvent être reproduits sans ajustement. Pour décrire des espèces de grandes tailles, des niveaux de calculs plus bas sont généralement utilisés, et les prédictions DFT doivent être corrigées pour reproduire les données expérimentales. Des fonctionnelles ont été développées spécifiquement pour les systèmes où les interactions à longue portée jouent un rôle majeur, comme les interactions de van der Waals dans les agrégats de PAH (fonctionnelles B97 et M06). Dans la suite nous utiliserons des résultats de calculs DFT pour les structures des molécules individuelles, ainsi que pour certains agrégats de petites tailles.

Dans le cas des grands agrégats moléculaires, la grande taille du système rend l'approche DFT très coûteuse. L'utilisation de potentiels semi-empiriques paramétrés à partir de calculs DFT dans les méthodes de liaisons fortes (*density functional based tight binding*, DFTB) permet de réduire considérablement les temps de calculs. De manière analogue, les interactions de van der Waals, qui assurent la cohésion par exemple des agrégats de PAH, peuvent être modélisées par des potentiels classiques, comme nous le

1. Certains auteurs considèrent la DFT comme une méthode *ab initio* dans la mesure où, en principe, elle est exacte. Comme les fonctionnelles sont approximées, par exemple en ajustant ses paramètres afin de reproduire des mesures expérimentales, d'autres auteurs considèrent que c'est une méthode semi-empirique. Nous n'entrons pas dans ce débat et choisissons de considérer que les méthodes DFT forment une catégorie à part entière.

proposons dans la Sec. 11.1.4. La combinaison des deux méthodes a par exemple été utilisée par (Rapacioli *et al.*, 2007) afin d'étudier le spectre vibrationnel d'agrégats de coronène.

11.1.2.2 Études dynamiques

Les méthodes présentées ci-dessus peuvent être utilisées pour calculer les forces qui s'appliquent aux atomes composant une molécule ou un agrégat. En intégrant au cours du temps, il est possible de calculer la trajectoire des atomes au cours du temps : c'est un calcul de dynamique moléculaire. Les temps de calculs peuvent alors être considérablement plus longs que pour un calcul de structure, selon la longueur des trajectoires calculées.

11.1.3 L'hypothèse des molécules rigides

Dans la suite de ce travail, nous serons amenés à calculer de longues trajectoires de dynamique moléculaire (Sec. 11.2 et 12.2.2) et nous nous tournons vers une méthode rapide. On fait l'hypothèse que les interactions intermoléculaires perturbent peu les structures des monomères, afin de calculer les structures des agrégats en deux temps : (1) structures des monomères isolés ; (2) structures des agrégats. Ceci revient à une hypothèse de molécules rigides, cohérente d'une part avec l'idée que les liaisons chimiques intramoléculaires sont significativement plus fortes que les liaisons physiques intermoléculaires, et d'autre part avec le fait qu'étant à la recherche des structures de plus basse énergie, les vibrations intramoléculaires ne sont pas sollicitées, et ne déforment pas les molécules.

Les structures des monomères sont optimisées à température nulle par un calcul de DFT. Pour les molécules de coronène et de circumcoronène, nous reprenons les résultats de Rapacioli *et al.* (2005a) obtenus à l'aide de la fonctionnelle B3LYP. Pour le circumcircumcoronène, nous utilisons la structure calculée par Bauschlicher (2002) avec la même fonctionnelle.

Maintenant dotés des structures des monomères, il nous reste à construire la description de l'interaction intermoléculaire.

11.1.4 Le potentiel intermoléculaire

Rechercher les structures stables dans le cadre de l'hypothèse des molécules rigides équivaut à minimiser l'énergie potentielle intermoléculaire. Plusieurs équipes (van de Waal, 1983; Rapacioli *et al.*, 2005a; Herdman et Miller, 2008) ont fait le choix de décrire ce potentiel comme la somme des interactions entre chaque paire d'atomes où les deux atomes appartiennent à des molécules différentes, en considérant que ces interactions résultent de deux contributions qui ne dépendent que de la distance entre les deux atomes :

$$V = \sum_{i < j} \sum_{\alpha \in i} \sum_{\beta \in j} [V_{LJ}(r_{i\alpha, j\beta}) + V_Q(r_{i\alpha, j\beta})] \quad (11.1)$$

Table 11.1: Paramètres du potentiel de Lennard-Jones proposés par [van de Waal \(1983\)](#) et utilisés par [Rapacioli et al. \(2005a\)](#) et dans ce travail.

atomes	ϵ [kJ/mol]	σ [Å]
C C	0.3926	3.475
C H	0.1435	3.208
H H	0.0543	2.937

où i et j indexent les molécules et α et β indexent les atomes.

La première contribution, $V_{\text{LJ}}(r_{i_\alpha, j_\beta})$, est un terme de répulsion-dispersion décrivant la répulsion à courte distance et l'attraction liée aux interactions de van der Waals (dipôle induit - dipôle induit). Dans la lignée de [Rapacioli et al. \(2005a\)](#), nous choisissons le potentiel de Lennard-Jones qui présente l'avantage d'être peu coûteux en temps de calcul :

$$V_{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (11.2)$$

où les paramètres σ et ϵ ont été calculés par [van de Waal \(1983\)](#) (cf. Tab. 11.1). Ces valeurs ont été construites pour permettre une bonne transférabilité d'un PAH à l'autre, de la façon suivante. [Williams et Starr \(1977\)](#) ont ajusté les structures expérimentales de cristaux d'hydrocarbures aromatiques du benzène à l'ovalène en calculant une structure modèle à partir d'un potentiel intermoléculaire composé d'un terme répulsif exponentiel, d'un terme attractif en $1/r^6$, et d'un terme coulombien en $1/r$, noté (exp-6-1), dont les paramètres ont été réduits en considérant des classes d'interaction (C-C, H-H et C-H). Dans un second temps, [van de Waal \(1983\)](#) a ajusté les potentiels (exp-6-1) par des potentiels (12-6-1) où le terme répulsif varie en $1/r^{12}$, pour des raisons de temps de calculs. Notons que [Williams et Starr \(1977\)](#) constatent qu'un potentiel (exp-6-1) se révèle significativement meilleur qu'un potentiel (exp-6), confortant la nécessité de prendre en compte un terme d'interaction coulombienne.

Le second terme, $V_{\text{Q}}(r_{i_\alpha, j_\beta})$, traduit l'interaction des charges partielles des atomes, considérées comme ponctuelles :

$$V_{\text{Q}}(r) = \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (11.3)$$

où ϵ_0 désigne la permittivité diélectrique du vide. Afin de calculer ce terme, il est nécessaire de disposer des charges partielles de chaque atome. L'hypothèse est faite que ces charges ne sont pas perturbées par la présence des autres molécules de l'agrégat. [Piuze et al. \(2002\)](#) ont montré, sur l'exemple du dimère d'anthracène, qu'il est possible d'obtenir des structures proches de celles issues de calculs *ab initio* à l'aide comme ici d'un potentiel explicite atome-atome, en utilisant les charges atomiques partielles calculées par la méthode EPF (*Electrostatic Potential Fitted*). Le principe de cette méthode consiste à calculer les charges partielles qui reproduisent au mieux le potentiel coulombien obtenu par DFT. En pratique, les charges EPF des trois molécules C₂₄H₁₂,

$C_{54}H_{18}$, $C_{96}H_{24}$ ont été obtenues pour les structures présentées à la Sec. 11.1.3 à l'aide du logiciel GAUSSIAN03.

Les structures des molécules, la forme du potentiel intermoléculaire, les charges atomiques partielles et les coefficients des interactions de van der Waals étant déterminés, il est possible de rechercher les structures optimales.

11.1.5 Méthode de recherche

La structure d'un agrégat contenant N molécules peut être représentée par un point dans un espace de paramètres à $6N-6$ dimensions. En ajoutant une dimension pour l'énergie potentielle intermoléculaire correspondante, la structure optimale recherchée correspond au fond du bassin le plus profond de cet espace. La recherche de la structure optimale s'apparente donc à l'exploration de la topologie de l'espace. On dénombre trois classes de méthodes à cet usage : les méthodes déterministes, les méthodes énumératives et les méthodes stochastiques. La vastitude de l'espace dissuade de mesurer de façon exhaustive l'énergie potentielle en chaque point, ce qui exclut l'emploi des méthodes dites énumératives. Les méthodes déterministes s'appuient sur l'annulation du gradient. Elles peuvent être efficaces pour déterminer un minimum, mais ne permettent pas de savoir si ce minimum est local ou global. Les méthodes stochastiques mettent en oeuvre des tirages aléatoires de la position dans l'espace et sont donc adaptées à la recherche des différents bassins caractérisant la topologie étudiée. Associées à des méthodes de recherche d'un minimum local, elles permettent une bonne efficacité de recherche.

Dans la perspective d'un travail prospectif, il est nécessaire de s'assurer d'avoir visité tous les minima. Ceci justifie l'emploi de méthodes avancées performantes comme le *basin-hopping + minimization method* utilisée par Rapacioli *et al.* (2005a) pour déterminer systématiquement des structures sans *a priori*.

Dans le cadre de ce travail, nous disposons des structures déterminées par Rapacioli *et al.* (2005a) pour les agrégats de coronène. Ces auteurs estiment que les structures sont identiques pour les agrégats de pyrène et de circumcoronène. Il est donc probable que les structures des agrégats de circumcircumcoronène soient également identiques, ou au moins assez proches. Nous avons testé au mieux cette hypothèse avec les outils à notre disposition, et sans prendre la peine de développer des méthodes complexes comme celles évoquées ci-dessus.

Dans le cadre de cette thèse, j'ai utilisé le code de dynamique moléculaire classique (ci-après mdPAH) décrit par Rapacioli *et al.* (2006), adapté au calcul du mouvement d'agrégats moléculaires constitués de molécules rigides. Le code est basé sur l'intégration des équations du mouvement par un algorithme dit de Leapfrog, la rotation des molécules étant décrites dans le formalisme des quaternions (Parizet, 2006). Les forces intermoléculaires sont calculées selon le potentiel défini en Sec. 11.1.4, ce qui permet d'assurer la cohérence entre les structures calculées par Rapacioli *et al.* (2005a) et les trajectoires calculées par dynamique moléculaire.

J'ai utilisé le code mdPAH pour explorer les configurations voisines de celles proposées par Rapacioli *et al.* (2005a). Afin de permettre au système d'atteindre des minima d'énergie, j'ai ajouté à la dynamique un terme de dissipation d'énergie sous la forme

d'une force de frottement. La procédure s'apparente à une méthode d'exploration + trempe :

- on utilise les structures de [Rapacioli *et al.* \(2005a\)](#) comme conditions initiales,
- on ajoute une énergie cinétique initiale répartie aléatoirement entre les degrés de liberté,
- on calcule la trajectoire des molécules de l'agrégat en enregistrant les minima d'énergie potentielle et les structures correspondantes,
- pour chaque structure enregistrée, on lance une nouvelle trajectoire sans énergie cinétique initiale et en ajoutant une force de frottement, jusqu'à convergence de l'énergie potentielle,
- on sélectionne la structure la plus stable.

Pour chaque agrégat, la procédure a été itérée pour plusieurs énergies cinétiques initiales entre 0.01 et 2 eV. Il a été vérifié pour quelques agrégats de coronène que la méthode permet effectivement de retrouver les géométries de [Rapacioli *et al.* \(2005a\)](#) et les énergies correspondantes à mieux que 1% près.

11.1.6 Résultats

Les structures obtenues par la méthode présentée Sec. 11.1.5 s'accordent avec celles rapportées par [Rapacioli *et al.* \(2005a\)](#). On retrouve en particulier que les structures adoptées par les agrégats de coronène le sont également par les agrégats de circumcoronène et de circumcircumcoronène.

Les molécules sont parallèles entre elles, avec un angle de 30° entre deux molécules voisines, leurs centres de masse étant alignés. Étant données les symétries des trois molécules considérées, deux molécules séparées par une troisième se superposent parfaitement.

La distance entre les centres de masse évolue de façon légèrement décroissante avec le nombre d'atomes de carbone dans le monomère (3.52 Å entre deux molécules de coronène, 3.49 Å entre deux molécules de circumcoronène et 3.47 Å entre deux molécules de circumcircumcoronène), tendant lentement vers la distance séparant deux plans de graphène dans un cristal de graphite (3.36 Å).

La Fig. 11.3 montre que dans le graphite, deux plans de graphène successifs sont décalés de sorte que la moitié des atomes se superpose exactement, tandis que l'autre moitié se superpose à un centre de cycle. Dans les agrégats de PAH, on peut distinguer deux effets. Le premier rôle est tenu par le terme, stabilisant, de répulsion-dispersion entre les atomes de carbone. Il est responsable de la plus grande stabilité des géométries en molécules parallèles pour les agrégats de PAH plus grands que l'anthracène (C₁₄H₁₀). L'influence plutôt secondaire de l'interaction coulombienne répulsive entre les atomes d'hydrogène peut être considérée comme un effet de bord, et suffit à imposer que les atomes de carbones de deux molécules voisines ne se superposent pas.

L'énergie de liaison des agrégats évolue de façon plutôt intuitive et régulière en fonction de leur taille. L'ajout d'une molécule dans un agrégat augmente l'énergie totale de liaison. Cependant, le potentiel d'interaction intermoléculaire est tel que, au sein d'une même pile, l'interaction entre deux molécules diminue rapidement avec le nombre de molécules intermédiaires (-94, -4.9 et -0.2 kJ/mol pour 0, 1 et 2 intermédiaires).

Table 11.2: Énergie de dissociation (ie. différence entre les énergies de liaison de l'agrégat et de l'agrégat moins une molécule) en eV des 11 premiers agrégats de coronène, circumcoronène et circumcircumcoronène. À l'exception des agrégats contenant 9, 10, 11 et 12 molécules de coronène, tous se présentent sous la forme d'une unique pile (cf. Fig. 11.2)

Molécule	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$C_{24}H_{12}$	0.984	1.032	1.036	1.035	1.035	1.035	1.034	1.188	1.222	1.099	1.110
$C_{54}H_{18}$	2.645	2.824	2.843	2.844	2.843	2.842	2.842	2.842	2.841	2.839	2.842
$C_{96}H_{24}$	5.291	5.698	5.750	5.757	5.756	5.755	5.754	5.753	5.753	5.752	5.752

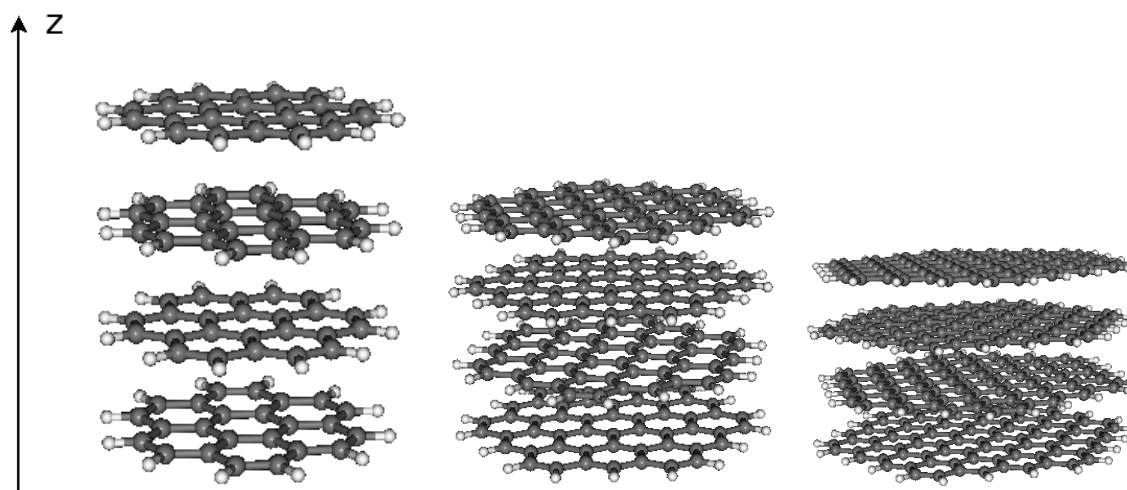


Figure 11.2: Structures des tétramères de coronène (gauche), circumcoronène (milieu) et circumcircumcoronène (droite). Ils présentent tous une structure en pile, les centres de masse des molécules étant alignés selon l'axe noté z et leurs orientations décalées d'un angle constant.

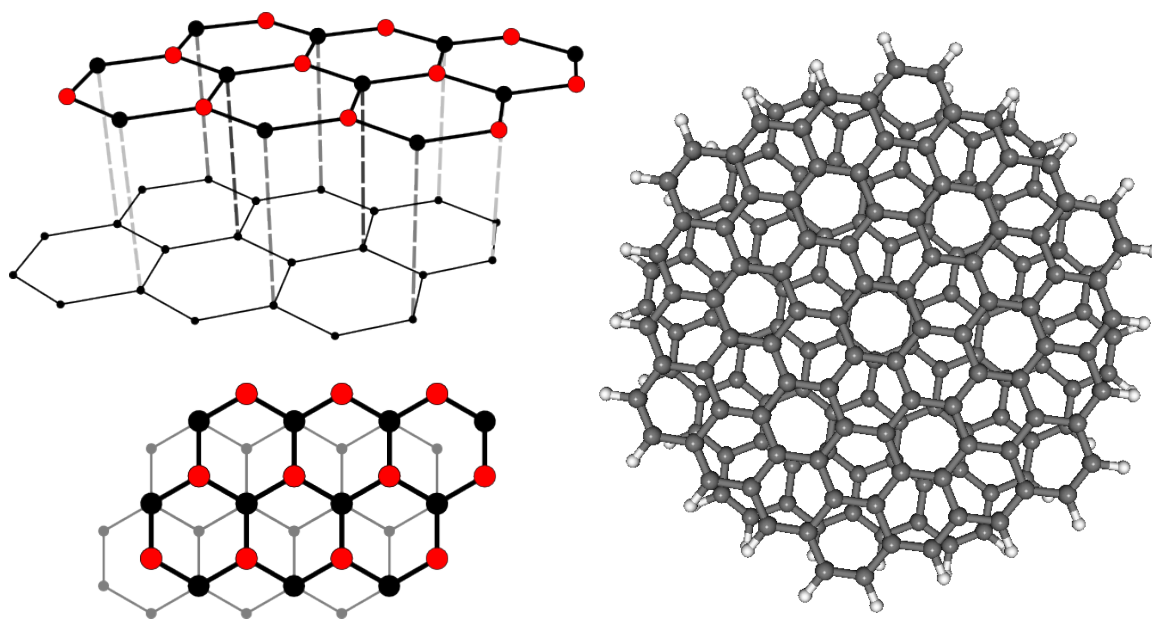


Figure 11.3: Comparaison de la superposition des plans de graphène (gauche, figure tirée de <http://fr.wikipedia.org/wiki/Graphite>) et des molécules dans le dimère de circumcoronène (droite).

L'énergie totale tend donc à être proportionnelle au nombre de molécules pour les nombres élevés de molécules dans l'agrégat. La figure 11.4 montre que ce régime n'est pas atteint pour les tailles considérées dans cette étude.

L'énergie de liaison de deux PAH augmente avec la taille des PAH. En première approche, on pourrait s'attendre à une évolution proportionnelle au nombre d'atomes de carbone dans un monomère, le terme de répulsion-dispersion des atomes de carbone étant attractif. Mais l'interaction électrostatique répulsive, dominée par les atomes périphériques, déstabilise d'autant plus la structure que le monomère est petit, conduisant à une évolution en racine du nombre d'atomes du monomère (voir Fig. 11.5).

Herdman et Miller (2008) ont conduit une étude similaire, également basée sur un potentiel d'interaction explicite atome-atome composé d'un terme de répulsion-dispersion et d'interaction coulombienne. Les mêmes valeurs ayant été utilisées pour paramétrer le potentiel de van der Waals, la principale différence avec nos travaux réside dans les valeurs des charges partielles portées par les atomes. Ces auteurs ne rapportent que très succinctement les géométries optimales obtenues. Elles seraient, pour la plupart des 24 dimères étudiés (entre le benzène et le circumcoronène), planes-parallèles décalées. Une loi empirique a été déterminée de sorte à ajuster les énergies de liaison des dimères en fonction du nombre d'atomes de carbone dans les monomères. La figure 11.5 compare nos résultats à cette loi empirique et révèle un assez bon accord, avec un écart relatif inférieur à 7%. À titre de comparaison, les valeurs de Herdman et Miller (2008) présentent une dispersion relative autour de la loi empirique de l'ordre de 3%. Cet ordre de grandeur est également celui de l'écart relatif d'énergie entre les différentes structures stables rencontrées : -94.90 kJ/mol pour la géométrie la plus stable du dimère de coronène, contre -93.66 kJ/mol pour sa structure plane-parallèle décalée,

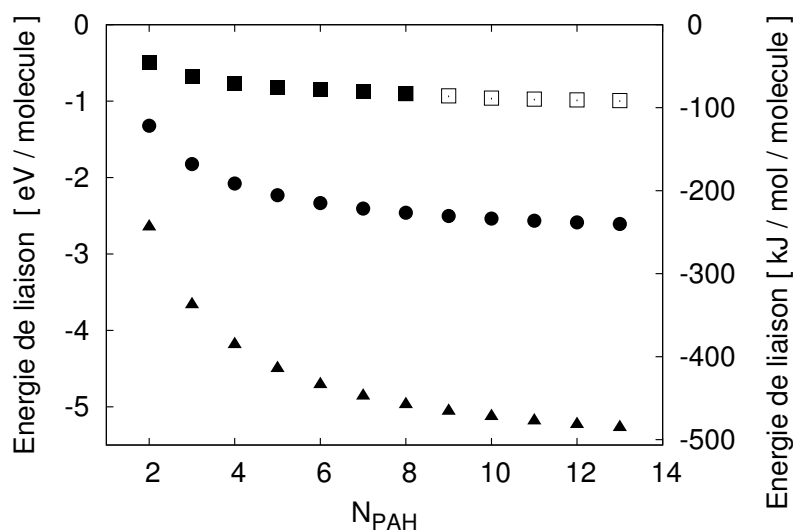


Figure 11.4: Énergie de liaison (différence d'énergie potentielle entre l'agrégat lié et les molécules isolées) rapportée au nombre total de molécules dans l'agrégat en fonction du nombre de molécules dans l'agrégat pour $(C_{24}H_{12})_N$ (carrés pleins pour les structures 1-pile et en carrés vides pour les structures 2-piles), $(C_{54}H_{18})_N$ (ronds) et $(C_{96}H_{24})_N$ (triangles).

selon nos calculs. Dans l'ensemble, ces écarts fournissent donc un ordre de grandeur de l'incertitude sur les énergies déduites de notre méthode.

11.2 Densités d'états vibrationnels

L'aspect probablement le plus élégant de la physique statistique réside dans sa capacité à relier toutes les grandeurs thermodynamiques d'un système à une seule quantité : la densité d'états. Nous verrons en Sec. 12 que les théories cinétiques statistiques s'appuient également sur cette grandeur. Dans cette section, nous nous penchons sur le calcul des densités d'états vibrationnels des PAH et de leurs agrégats selon divers niveaux d'approximation, afin d'en disposer dans la suite de ce travail.

11.2.1 Densités harmoniques classiques

Par souci de simplicité, il peut être souhaitable de disposer de formules analytiques simples. Nous proposons en annexe .4 une démonstration de la formule de la densité d'états vibrationnels harmonique classique d'un système comportant s degrés de liberté :

$$\rho(E) = \frac{1}{(s-1)! h^s \nu_1 \dots \nu_s} E^{s-1} \propto E^{s-1} \quad (11.4)$$

Il s'avère souvent suffisant de connaître la densité d'états à un facteur près, ce qui rend le calcul du préfacteur inutile. Il suffit alors de connaître le nombre de degrés de liberté du système. Si on considère les vibrations de chacun des N atomes du système selon

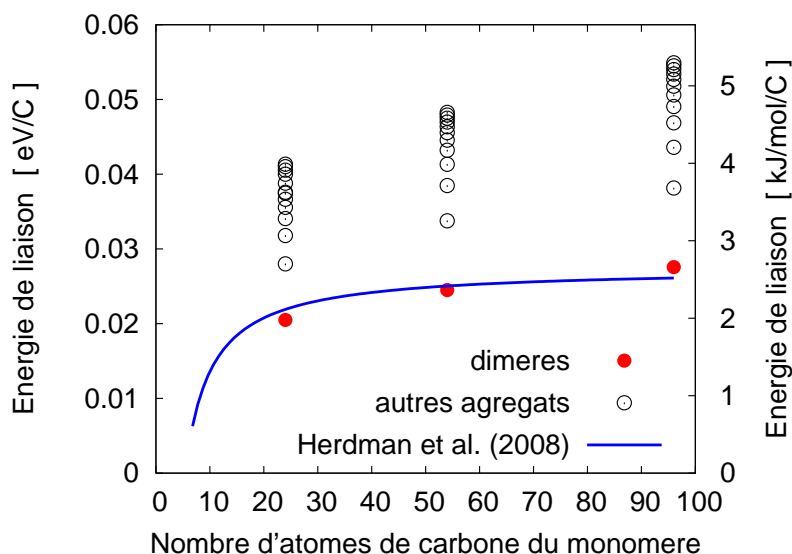


Figure 11.5: Énergie de liaison (différence d'énergie potentielle entre l'agrégat lié et les molécules isolées) rapportée au nombre total d'atomes de carbone dans l'agrégat en fonction de la taille du monomère. Cette quantité croît avec le nombre de molécules dans l'agrégat. Nos résultats présentent un assez bon accord ($< 7\%$) avec la loi empirique de [Herdman et Miller \(2008\)](#).

les trois directions de l'espace, on obtient $3N$ degrés de liberté, auxquels on retranche les six degrés de liberté correspondant à des mouvements d'ensemble (translation dans les trois directions, rotation autour des trois directions) et non à des vibrations. On obtient donc $3N - 6$ degrés de liberté.

Dans la suite, on sera régulièrement amené à distinguer les vibrations intra- et inter-moléculaires. Dans le cas où on considère les vibrations intermoléculaires, il faut tenir compte des degrés de liberté de rotation de chaque molécule, ce qui amène à 6 degrés de liberté par molécule, et donc $6N - 6$ degrés de liberté pour N molécules.

En dépit de sa facilité d'utilisation, cette expression repose sur deux approximations : le caractère classique de l'oscillateur, et son harmonicité. Nous montrons en annexe (Anx. .4) que cette expression n'est valable que dans la mesure où chaque degré de liberté du système contient une énergie grande devant l'énergie de point zéro de la vibration. Pour les faibles énergies, l'énergie de point zéro et le caractère discret de la distribution des niveaux d'énergie quantiques affectent significativement l'allure de la densité d'états. A l'inverse, aux hautes énergies une description classique est justifiée, mais l'anharmonicité peut jouer un rôle majeur.

11.2.2 Densités harmoniques quantiques

Afin d'assurer une bonne description des densités d'états vibrationnels (VDOS) à basse énergie, on cherche ici à tenir compte du caractère quantique des vibrations

des PAH et de leurs agrégats. Il n'existe pas de formule analytique dans ce cas, ce qui rend nécessaire un calcul numérique. [Stein et Rabinovitch \(1973\)](#) proposent une version exacte et très efficace de l'algorithme de Beyer-Swinehart pour calculer la VDOS quantique harmonique d'un système dont les fréquences de vibration sont connues. Dans la suite, nous utilisons cet algorithme pour tous nos calculs de VDOS quantiques harmoniques.

Notons que pour les plus grands systèmes de cette étude, plusieurs milliers de modes de vibrations coexistent, conduisant à des densités d'états dont la mesure nécessite des nombres aussi grands que 10^{600} . La précision machine est habituellement limitée à $2^{63} \approx 10^{19}$ en entier double précision, ou $\sim 10^{300}$ en flottant double précision. Afin d'atteindre les nombres nécessaires, une routine émulant une haute précision machine a été développée. Chaque entier est écrit en base 2^{31} plutôt qu'en base 10. Les chiffres sont stockés dans un tableau dont le nombre d'éléments fixe le nombre maximal de chiffres permettant l'écriture d'un entier en base 2^{31} . Un tableau de 108 éléments est nécessaire à l'écriture de l'entier 10^{1000} . Une routine se charge d'opérer les additions entre deux entiers écrits de cette manière, permettant de prolonger l'algorithme de Beyer-Swinehart jusque des nombres aussi élevés que nécessaire. À l'usage, cette solution s'avère fiable, bien que lente.

Finalement, la connaissance du nombre de degrés de liberté ne suffit pas, comme dans le cas classique harmonique, à calculer une VDOS quantique harmonique. Il est ici nécessaire, pour chaque mode de vibration de connaître sa fréquence.

Les méthodes DFT permettent le calcul des modes de vibrations harmoniques des molécules. Nous utilisons les fonctionnelles M06 et B97, développées pour rendre compte des interactions à longue portée ([Zhao et Truhlar, 2007](#); [Chai et Head-Gordon, 2008](#)).

11.2.2.1 Fréquences DFT

Nous utilisons les fréquences calculées par DFT² à l'aide des fonctionnelles M06 et B97 avec la base 6-31G* pour $C_{24}H_{12}$, $(C_{24}H_{12})_2$, $(C_{24}H_{12})_4$, $C_{54}H_{18}$, $(C_{54}H_{18})_2$. Nous disposons également des fréquences DFT du $C_{96}H_{24}$ calculées par [Bauschlicher et al. \(2008\)](#) à l'aide de la fonctionnelle B3LYP.

À ce niveau de calcul DFT, il est nécessaire de calibrer les fréquences calculées à l'aide des fréquences expérimentales mesurées à basse température. Pour la suite de ce travail, nous avons besoin de connaître les modes de vibration des molécules et agrégats de coronène $(C_{24}H_{12})_n$, de circumcoronène $(C_{54}H_{18})_n$ et de circumcircumcoronène $(C_{96}H_{24})_n$. Des mesures spectroscopiques sur la molécule de coronène en matrice de néon refroidie à 4 K ont été menées par [Joblin et al. \(1994\)](#). En revanche, nous n'avons trouvé aucune publication de résultats de spectroscopie IR expérimentale pour les autres espèces mentionnées. On utilise donc les résultats expérimentaux sur le coronène en matrice de néon refroidie à 4 K pour déterminer les facteurs de calibration $C_\nu = \nu_{exp}/\nu_{DFT}$, rapport des fréquences expérimentales aux fréquences DFT, puis on applique ces facteurs de calibration à toutes les espèces.

Les facteurs de calibration dépendent de la fréquence : idéalement, on applique un

2. Calculs DFT effectués par Aude Simon, LCPQ, Toulouse

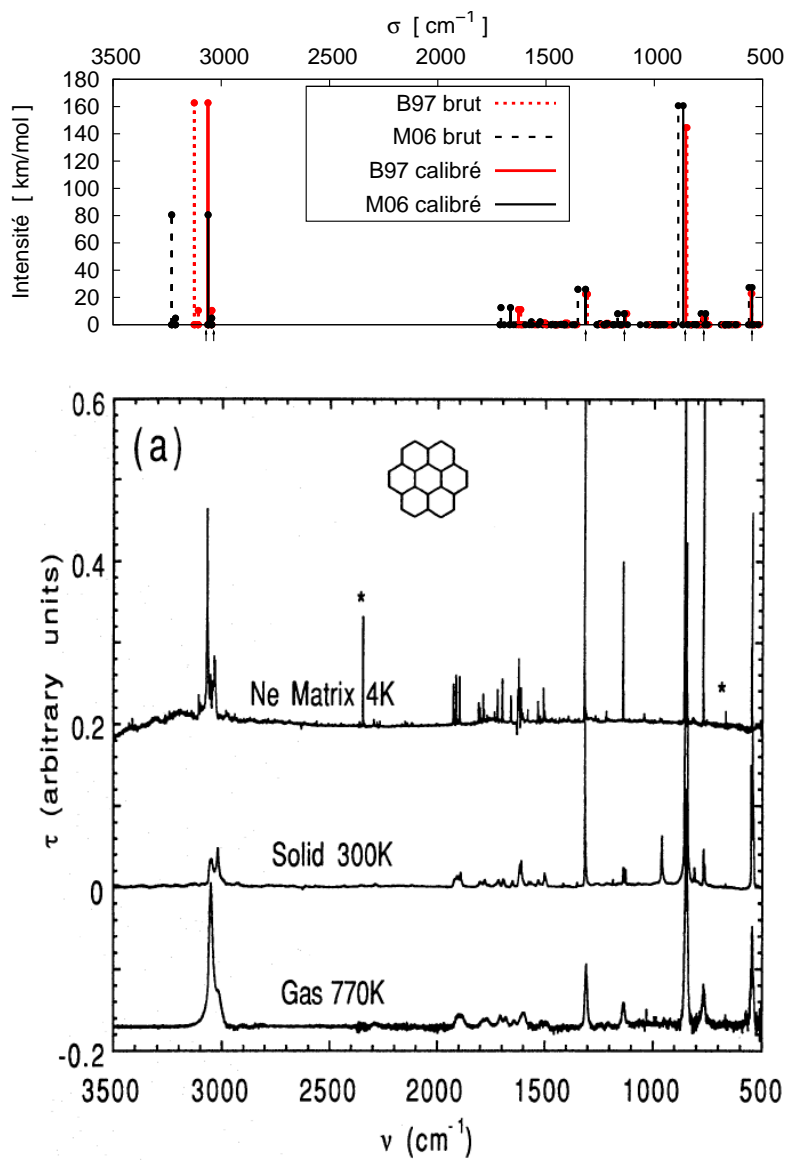


Figure 11.6: Spectres du coronène calculés par DFT (haut) et expérimentaux (bas, figure tirée de Joblin *et al.*, 1994).

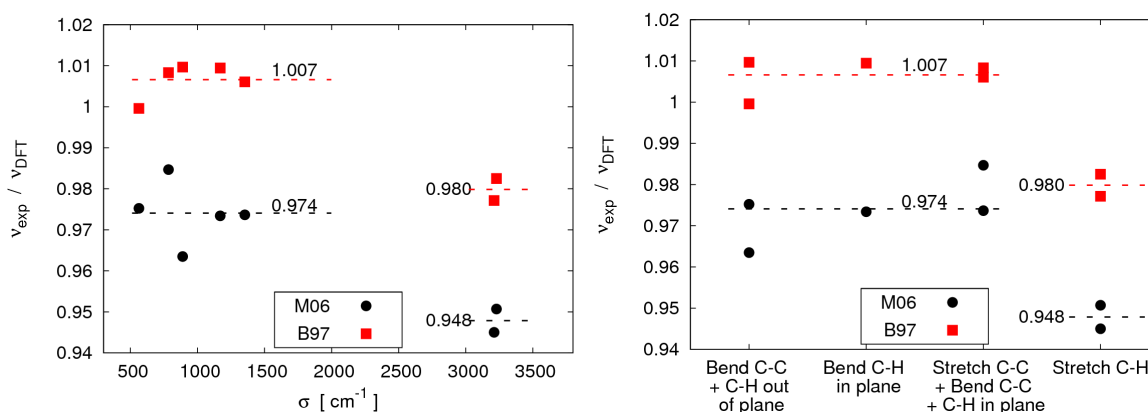


Figure 11.7: Rapports des fréquences expérimentales mesurées par [Joblin *et al.* \(1994\)](#) aux fréquences DFT correspondantes pour quelques modes de vibration, et pour les fonctionnelles M06 et B97, en fonction de la fréquence de vibration (gauche) ou de la nature de la vibration (droite). Les valeurs moyennes choisies pour la calibration sont représentées par les pointillés.

facteur différent pour différentes plages de fréquences. On pourrait également s'attendre à ce qu'il soit pertinent de déterminer un facteur de calibration par nature de vibration (élongation C-H, élongation C-C, pliage C-H, pliage C-C, ...). Nous avons cherché à identifier un maximum de modes au sein des résultats expérimentaux de [Joblin *et al.* \(1994\)](#), et à observer systématiquement le facteur de calibration correspondant en fonction de la fréquence ou de la nature de la vibration. Nous avons rencontré plusieurs difficultés. La principale provient de la difficulté d'identifier univoquement la nature de la vibration. Certains modes, comme les modes d'élongation C-H, ne présentent aucune ambiguïté. En revanche, à plus basse fréquence, la visualisation des modes montre en général un fort couplage entre des vibrations de pliage et d'élongation, des vibrations C-C et C-H. Seule la nature hors ou dans le plan de la vibration est facile à identifier. Dans l'ensemble, une identification claire relève plus de l'exception que de la règle. La deuxième difficulté provient de la dispersion des coefficients de calibration déduits des différents modes expérimentaux. La figure 11.7 illustre qu'en limitant la recherche du coefficient de calibration à un seul mode, le choix du mode se révèle crucial.

Nous avons choisi d'adopter une approche intermédiaire. Nous identifions deux domaines de fréquences, de part et d'autre de 2500 cm^{-1} , qui correspondent par ailleurs également à deux natures de vibration distinctes : les étirements C-H et les autres. Dans chacune des plages de fréquence, un coefficient est déterminé en moyennant les coefficients des différents modes identifiés dans le domaine. Cette approche présente en outre l'avantage pratique de dispenser de visualiser individuellement chaque mode de vibration pour identifier sa nature. Les valeurs sont représentées sur la Fig. 11.7.

11.2.2.2 Identification des modes inter- et intra-moléculaires

Dans la suite de ce travail, nous serons amenés à considérer séparément les vibrations intra- et inter-moléculaires. Cette considération suppose implicitement qu'il est possible

de distinguer univoquement ces deux classes de modes. Or, si certains modes, comme les élongations intramoléculaires C-H, font clairement intervenir des vibrations d'une classe bien déterminée, d'autres exhibent simultanément un mouvement relatif des molécules de l'agrégat et des déformations de ces molécules. Ces modes mixtes correspondent à des modes mous dans lesquelles les molécules subissent une déformation globale, comme dans les modes dit « soucoupe » ou « papillon » (cf. Fig. 11.8), et sont d'autant plus nombreux que les monomères sont grands.

Rapacioli *et al.* (2007) ont appliqué leur méthode DFTB à l'étude détaillée des propriétés des modes de vibration des agrégats de coronène. Ils quantifient en particulier le caractère intra- ou inter-moléculaire des vibrations par la méthode suivante : (1) chaque mode de vibration est caractérisé par une valeur propre et un vecteur propre de la matrice dynamique $K_{i,j} = (m_i m_j)^{-0.5} \partial^2 H / \partial q_i \partial q_j$, où H est le Hamiltonien total du système, q_i désigne une coordonnée cartésienne de l'atome i et m_i sa masse ; (2) une base de vecteurs décrivant uniquement des modes purement intermoléculaires est construite ; (3) les vecteurs propres déterminés en (1) sont projetés sur la base construite en (2) ; (4) une mesure du caractère intermoléculaire est définie par le carré de la norme euclidienne du vecteur propre dans la base intermoléculaire. De cette méthode émergent deux résultats majeurs pour nos considérations. D'abord, les modes inter- et intra-moléculaires sont largement mélangés. On ne peut donc pas les distinguer par de simples considérations de domaines de fréquences. Ensuite, le caractère intermoléculaire décroît quand la fréquence du mode augmente : les modes présentant une composante intermoléculaire importante se trouvent tous à moins de $\sim 150 \text{ cm}^{-1}$.

Dans le cas du dimère de circumcoronène, les trois modes de plus basses fréquences sont clairement totalement intermoléculaires : les deux modes de translation à 29.0 et 33.7 cm^{-1} et le mode de rotation à 21.0 cm^{-1} , évoluent dans le plan des molécules sans déformation évidente des molécules. Dans les modes à 45.3 , 45.6 , 58.3 et 78.0 , les deux molécules présentent les mêmes déformations en parallèle : ce sont des modes purement intramoléculaires. Vient ensuite une série de modes dont certains semblent clairement intramoléculaires, tandis que les autres sont mixtes, à 85.3 , 86.5 , 92.7 , 98.8 , 103.1 , 108.6 , 115.0 , 130.2 , 153.0 , et 156.4 cm^{-1} . La figure 11.8 permet de visualiser les mouvements de six d'entre eux. On notera en particulier : le mode papillon quadrupolaire antisymétrique à 85.3 cm^{-1} , dans lequel les bords se rapprochent ou s'éloignent alors que le centre des molécules reste à distance constante ; le mode de rotation autour d'un axe parallèle au plan des molécules, couplé à une déformation de type papillon bipolaire des molécules, à 86.5 cm^{-1} ; le mode bol à 98.8 cm^{-1} . Au delà de 100 cm^{-1} , les modes mixtes présentent de fortes composantes intramoléculaires à l'image des modes à 115.0 et 156.4 cm^{-1} dans lesquelles des atomes périphériques des deux molécules se rapprochent alors que des atomes de l'intérieur du squelette s'éloignent, donnant lieu à de nombreuses déformations des molécules.

En pratique, on comptabilise nettement plus que 6 modes présentant une composante intermoléculaire. Pour le dimère de circumcoronène, nous choisissons de traiter les modes à 21.0 , 29.0 , 33.7 , 85.3 , 98.8 et 108.6 comme purement intermoléculaires, et les autres comme purement intramoléculaires. Afin de se donner une idée de l'effet de ce choix, la densité d'états intermoléculaire du circumcoronène a été calculée pour trois jeux de modes : celui présenté ci-dessus, un jeu constitué des six premiers modes présentant une

composante intermoléculaire (« min »), et un jeu où on a conservé les modes évidemment intermoléculaires (21.0, 29.0, 33.7 et 98.8 cm^{-1}) et complété avec des modes mixtes aux fréquences plus élevées (115.0 et 156.4 cm^{-1} , « max »). Les trois VDOS diffèrent seulement par une constante pour des énergies intermoléculaires supérieures à typiquement 1 eV (cf. Fig. 11.9), et leurs comportements diffèrent significativement lorsque l'énergie intermoléculaire devient comparable à l'énergie correspondant aux modes intermoléculaires choisis. Les VDOS intramoléculaires ne sont pas significativement affectées dans la mesure où elles résultent d'un grand nombre de modes. Il conviendra dans la suite de ce travail de discuter l'effet de ce choix sur les quantités déduites des VDOS intermoléculaires.

11.2.2.3 Duplication des modes

Pour des raisons de temps de calculs et de simplicité, nous n'avons pas cherché à calculer par DFT les fréquences des modes de vibrations de chacun des agrégats étudiés par la suite. Nous avons donc adopté la même démarche que [Rapacioli *et al.* \(2006\)](#) consistant pour les plus grandes espèces à dupliquer les modes calculés sur de plus petites espèces. Ainsi, un agrégat de coronène ($\text{C}_{24}\text{H}_{12}$)_N (respectivement circumcoronène ($\text{C}_{54}\text{H}_{18}$)_N) contiendra N fois les modes intramoléculaires du monomère de coronène (respectivement circumcoronène) calculés par DFT, et $N - 1$ fois les modes intermoléculaires du dimère de coronène (respectivement circumcoronène) déterminés selon la méthode discutée à la Sec. 11.2.2.2.

Nous n'avons pas mené de calcul DFT sur le dimère de circumcircumcoronène. Pour ses agrégats, nous utiliserons les modes intramoléculaires calculés par [Bauschlicher *et al.* \(2008\)](#) pour le monomère, avec les modes intermoléculaires du dimère de circumcoronène.

Nous dupliquons donc les modes selon les deux directions de l'espace $N_{PAH} \times N_C$. Nous avons estimé l'impact de la duplication selon N_{PAH} en comparant les VDOS calculées à partir des modes DFT du tétramère ($\text{C}_{24}\text{H}_{12}$)₄ ou en dupliquant les modes DFT du monomère et du dimère correspondants. L'impact de la duplication selon N_C a été estimé en comparant les VDOS calculées à partir des modes DFT du dimère ($\text{C}_{54}\text{H}_{18}$)₂ ou en dupliquant les modes intramoléculaires du monomère de circumcoronène et du dimère de coronène. Dans les deux cas, les VDOS diffèrent essentiellement par un facteur global dès que l'énergie est supérieure à ~ 1 eV, les différences se faisant sentir lorsque l'énergie est comparable aux énergies des quanta de vibration (cf. Fig. 11.10). Comme précédemment, il conviendra de discuter l'impact de ces approximations sur les quantités déduites des VDOS.

11.2.3 Densités anharmoniques classiques

Nous serons amenés par la suite à évaluer des densités d'états vibrationnels pour des systèmes en cours d'évaporation. Il est clair que lors d'un tel processus, le système explore la surface de potentiel loin du fond du puits de potentiel correspondant à la structure la plus stable. Il est alors impératif de décrire l'anharmonicité du potentiel.

La méthode des histogrammes multiples, développée par [Labastie *et Whetten* \(1990\)](#), permet de calculer la densité d'états vibrationnels d'un système à partir d'une série

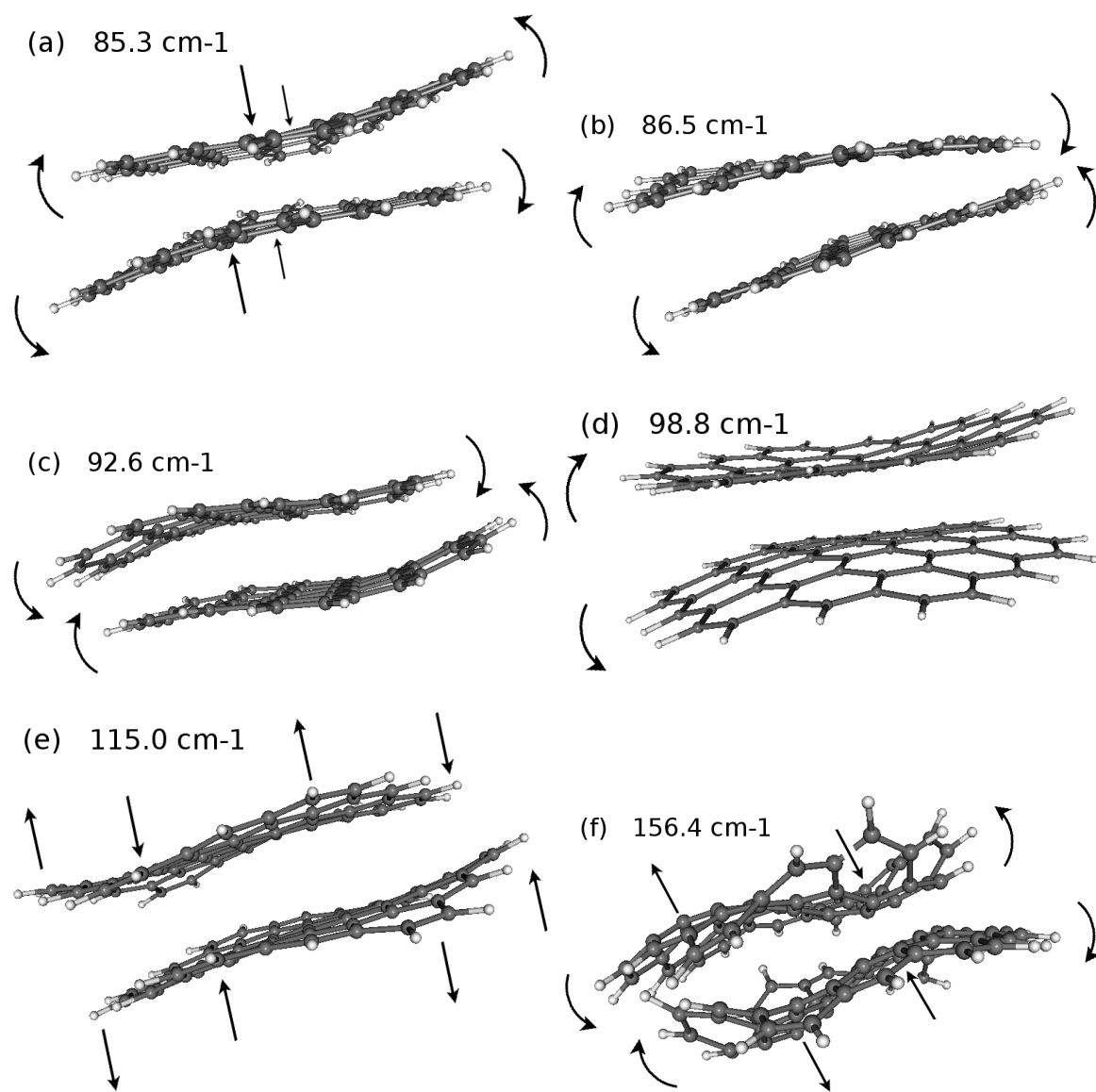


Figure 11.8: Visualisation de quelques modes de vibration qui combinent une composante intermoléculaire à une composante intramoléculaire. On reconnaît en particulier un mode « papillon » (a) et un mode « soucoupe » (d).

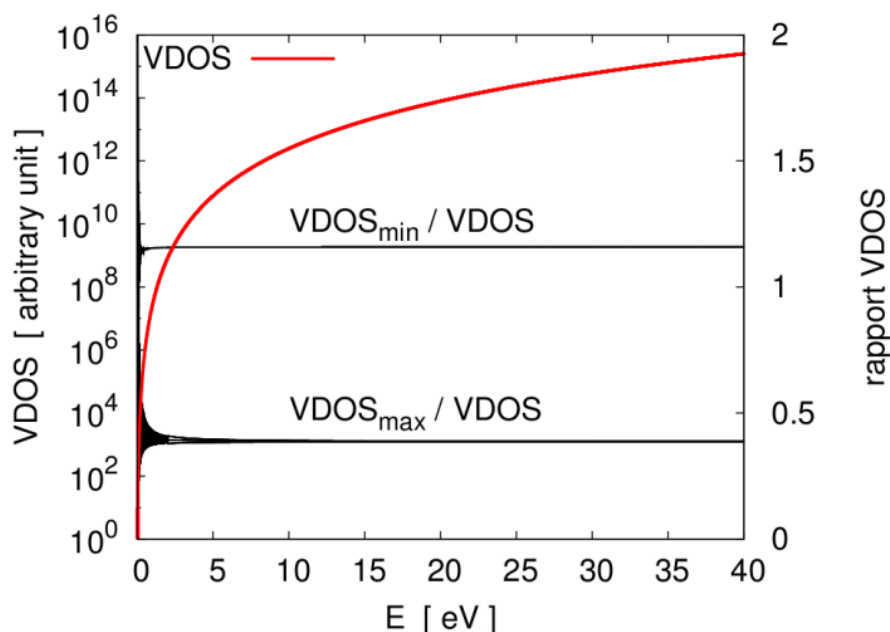


Figure 11.9: Influence du choix des modes intermoléculaires utilisés pour le calcul des densités d'états vibrationnels (VDOS) intermoléculaires. La VDOS utilisée par la suite est représentée en rouge. En choisissant des modes intermoléculaires différents, on obtient des VDOS minimales et maximales. Leurs rapports avec la VDOS utilisée sont représentés en noir, à lire sur l'axe de droite.

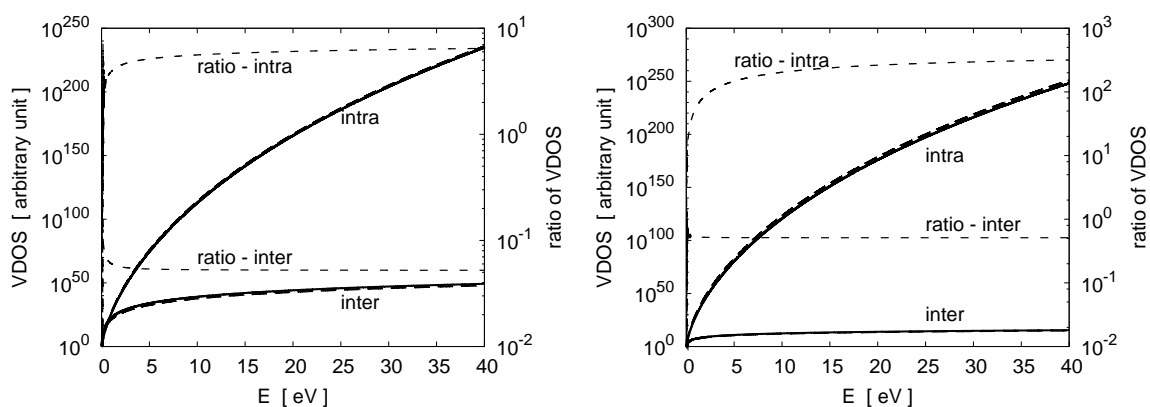


Figure 11.10: Impact de la procédure de duplication des modes de vibration sur les densités d'états vibrationnels pour une duplication selon N_{PAH} (gauche) ou selon N_C (droite). Voir le texte pour les détails.

de simulations Monte-Carlo ou de dynamiques moléculaires dans l'ensemble canonique. Calvo et Labastie (1995) ont utilisé cette méthode en l'adaptant à l'ensemble microcanonique. Cette dernière approche convient particulièrement aux agrégats interstellaires qui évoluent en milieu extrêmement dilué.

Cette méthode repose sur l'observation du fait que l'énergie totale E du système peut être décomposée en la somme de l'énergie cinétique K et de l'énergie potentielle V . Il en résulte que la densité d'états vibrationnels s'écrit comme le produit de convolution des densités d'états cinétiques $\Omega_K(K)$ et configurationnels $\Omega_C(V)$:

$$\Omega(E) = \int_0^E \Omega_K(E - V) \times \Omega_C(V) dV \quad (11.5)$$

Pour une énergie E_i donnée, la probabilité de trouver une énergie potentielle V_j dans le système s'écrit :

$$\mathcal{P}(E_i, V_j) = \frac{\Omega_K(E_i - V_j) \times \Omega_C(V_j)}{\Omega(E_i)} \quad (11.6)$$

Il est possible d'évaluer $\mathcal{P}(E_i, V_j)$ à l'aide du code de dynamique moléculaire mdPAH. Rappelons que ce code considère que les molécules sont rigides. Les trajectoires sont donc calculées pour une énergie intermoléculaire fixée, et c'est une densité d'états vibrationnels intermoléculaire que l'on calcule. On enregistre régulièrement l'énergie potentielle du système au cours d'une trajectoire suffisamment longue (> 1 ns) pour que l'espace des configurations soit largement exploré, et on considère l'histogramme $n_{i,j}$ des énergies potentielles V_j rencontrées pour l'énergie intermoléculaire E_i :

$$n_{i,j} = \alpha_i (E_i - V_j)^{(6N-8)/2} \Omega_j \quad (11.7)$$

où l'énergie cinétique a été remplacée par son expression analytique (cf. les détails en Anx. 3). La densité d'états configurationnels à l'énergie potentielle V_j est ici notée Ω_j , et α_i est une constante qui ne dépend que de l'énergie intermoléculaire E_i .

On cherche alors les Ω_j . Il est clair que pour un i donné, ie. pour une énergie ajoutée donnée, Ω_j se déduit simplement de $n_{i,j}$ à la constante inconnue α_i près. Seulement, pour une énergie E_i donnée, le système n'explore abondamment que les énergies potentielles au voisinage d'une fraction de E_i au-dessus de l'énergie de la structure la plus stable. Pour déterminer Ω_j sur toute la plage d'énergie potentielle qui nous intéresse, il est nécessaire de calculer les histogrammes $n_{i,j}$ pour tout un jeu d'énergies E_i , de sorte que toutes les énergies potentielles qui nous intéressent soient abondamment représentées par au moins un histogramme. La figure 11.11(a) représente quelques uns des histogrammes calculés pour $(C_{54}H_{18})_8$. Dans ce cas, pour chaque énergie E_i , on peut déterminer Ω_j sur une petite plage d'énergie potentielle, les constantes α_i différant pour chaque énergie. Ω_j est donc connue par morceaux, à l'image des sections de courbes représentées Fig. 11.11(b). Pour recoller les morceaux, il est nécessaire de calculer les α_i . On est amené à résoudre un système de $N \times M$ équations pour déterminer $N + M$ grandeurs. On applique la résolution par la méthode des moindres carrés telle qu'elle est proposée par Weerasinghe et Amar (1993), en l'adaptant à notre système constitué de molécules et non d'atomes, et étudié à énergie constante et non température constante. Les équations

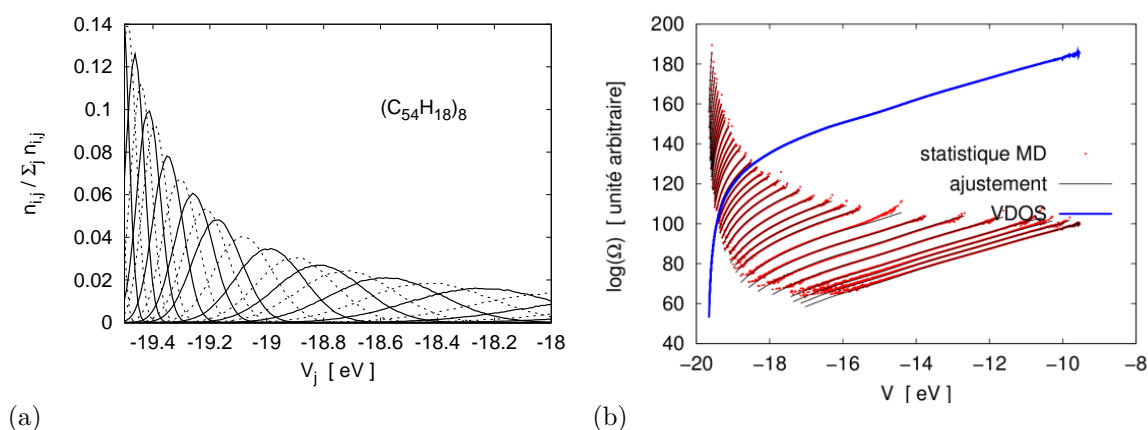


Figure 11.11: (a) Histogrammes des énergies potentielles de $(C_{54}H_{18})_8$ calculés à l'aide du code de dynamique moléculaire en molécules rigides (mdPAH) pour quelques énergies intermoléculaires (35 valeurs de E^{inter} entre 0.05 et 11.5 eV, par pas croissants). L'alternance de traits pleins et de pointillés relève uniquement d'un souci de lisibilité. (b) Points rouges : sections de courbes de densité d'états configurationnels déduites des histogrammes (chaque histogramme fournit une section). Courbes noires : ajustement des sections par la méthode des moindres carrés. Courbe bleue : densité d'états configurationnels de $(C_{54}H_{18})_8$ obtenue en « recollant » les sections de courbes.

qui s'en déduisent sont présentées en annexe .3. On obtient alors une courbe continue comme celle tracée Fig. 11.11(b), représentant la densité d'états configurationnels. La densité d'états vibrationnels peut alors être calculée suivant l'expression donnée par l'Eq. 11.5.

11.2.4 Résultats

Les figures 11.12 et 11.13 résument les résultats obtenus pour les densités d'états vibrationnels intermoléculaires suivant les diverses méthodes décrites précédemment.

Pour tous les agrégats étudiés, la méthode des histogrammes multiples est en accord avec le calcul classique harmonique aux basses énergies, l'anharmonicité se manifestant à d'autant plus haute énergie que les molécules sont grandes ou nombreuses. Les deux agrégats $(C_{24}H_{12})_{11}$ et $(C_{24}H_{12})_{12}$, les seuls à adopter une structure de plus basse énergie sous forme de deux piles, font exception à cette remarque, suggérant que la régularité des évolutions observées est permise par la similitude des structures.

Il est intéressant de remarquer que les VDOS intermoléculaires d'agrégats constitués d'un même nombre de molécules présentent des allures très similaires à la condition de mettre l'énergie intermoléculaire à l'échelle de l'énergie de dissociation. Ce résultat est évident pour les basses énergies, puisque l'expression harmonique classique ne dépend que du nombre de molécules dans l'agrégat. Il est en revanche plus intéressant que cette similarité persiste dans le domaine où l'anharmonicité n'est plus négligeable (cf. Fig. 11.14).

Par ailleurs, on retrouve le résultat attendu que, aux basses énergies, les VDOS quantiques croissent significativement plus rapidement que les VDOS classiques, avant

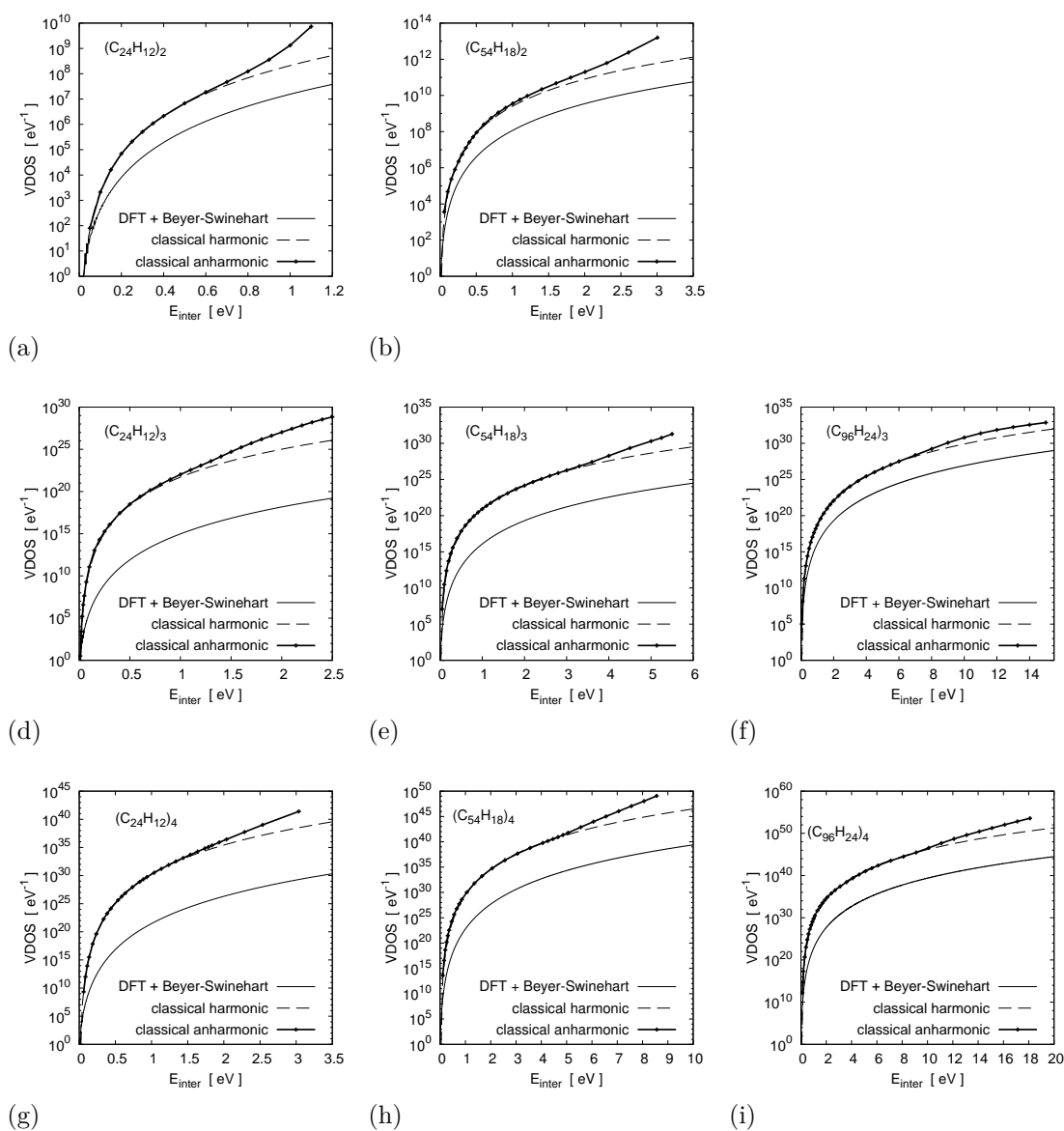


Figure 11.12: Densités d'états vibrationnels de quelques agrégats de 2, 3 et 4 molécules de coronène ($(C_{24}H_{12})_n$), de circumcoronène ($(C_{54}H_{18})_n$) et circumcircumcoronène ($(C_{96}H_{24})_n$). Les VDOS calculées par DFT + Beyer-Swinehart sont en eV^{-1} . Les VDOS classiques, harmoniques et anharmoniques sont calculées à un facteur près. Elles ont été normalisées à l'oeil pour se superposer à basse énergie, et pour couper la VDOS quantique vers 0.1 eV.

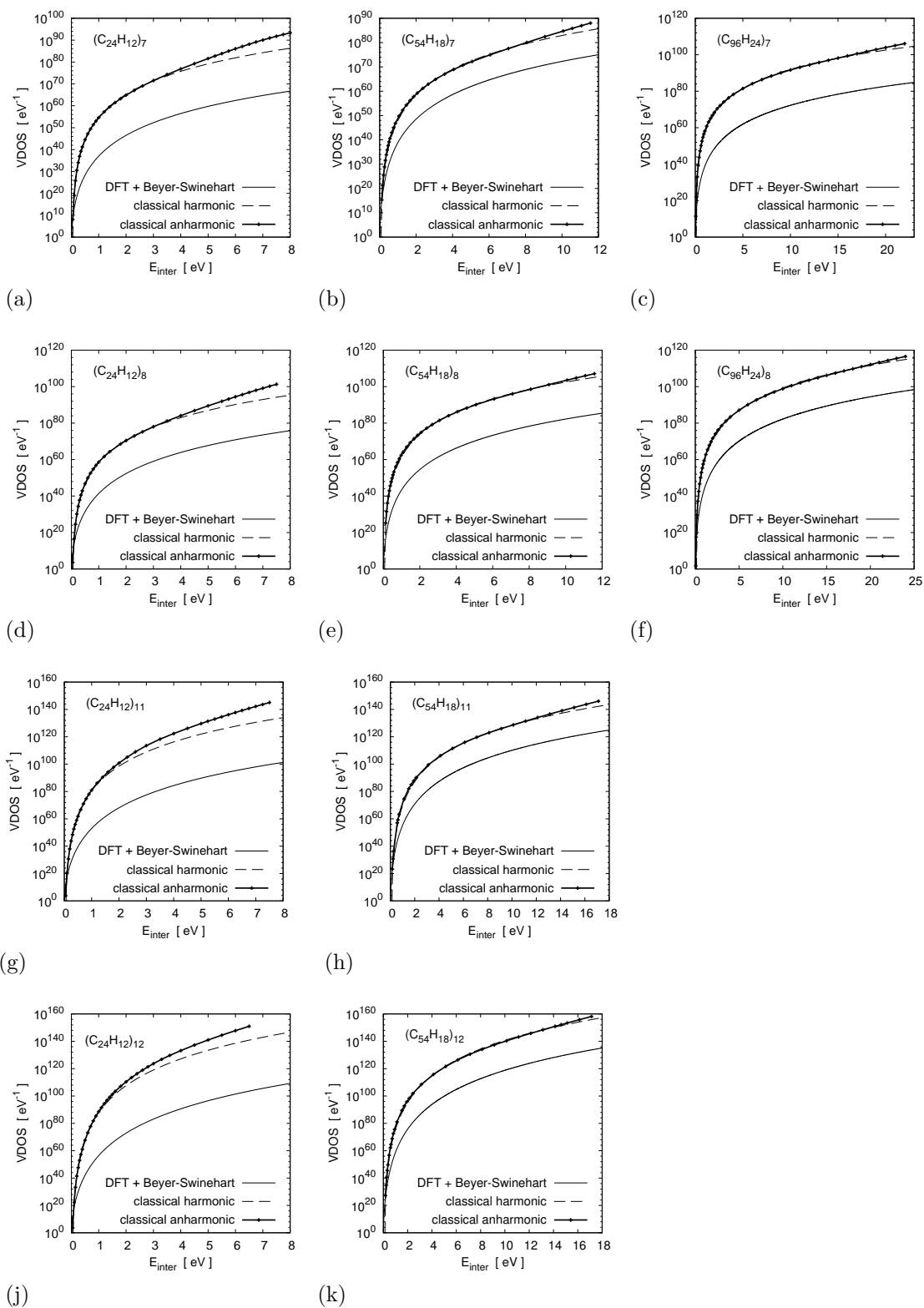


Figure 11.13: Même chose que la Fig. 11.12 pour des agrégats de 7, 8, 11 et 12 molécules.

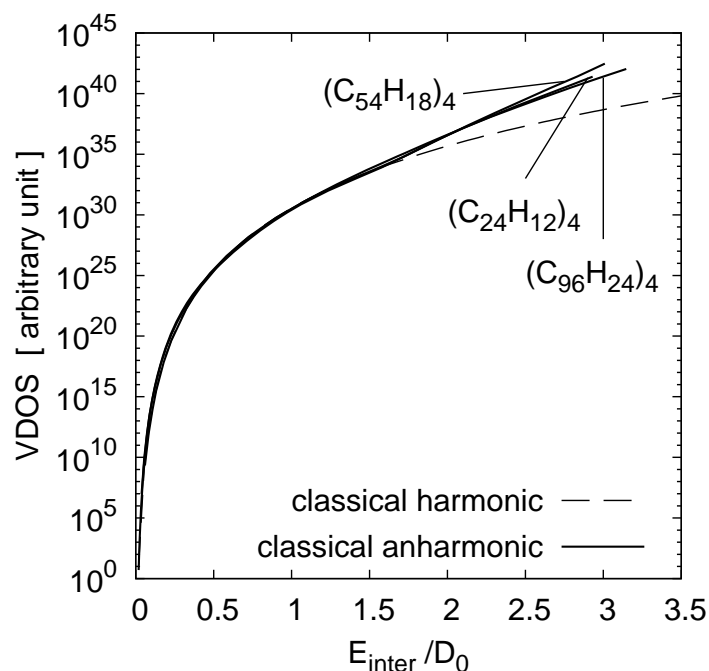


Figure 11.14: Densités d'états vibrationnels intermoléculaires des tétramères de coronène, circumcoronène et circumcircumcoronène, tracées en fonction de l'énergie intermoléculaire rapportée à l'énergie de dissociation D_0 .

de tendre vers le comportement classique à plus haute énergie. D'après les figures 11.12 et 11.13, le domaine des énergies à la fois suffisamment grandes pour négliger les effets quantiques, et suffisamment faibles pour négliger l'anharmonicité est relativement étroit. Par exemple dans le cas des tétramères, les effets quantiques paraissent significatifs jusqu'à ~ 1 eV, tandis que l'anharmonicité semble incontournable dès ~ 2 eV.

Ceci suggère qu'il est nécessaire d'utiliser une méthode permettant de calculer une VDOS quantique anharmonique. [Basire *et al.* \(2008\)](#) ont montré que la méthode de Wang-Landau est adaptée à ce type de calculs. Cependant, dans la suite de ce travail, nous serons amenés à comparer des résultats tirés des VDOS calculées ici à ceux issus de calculs de dynamiques moléculaires classiques en molécules rigides. Par souci de cohérence, l'usage de nos VDOS anharmoniques classiques s'avère pertinent.

D'autres auteurs ([Dammak *et al.*, 2009](#)) ont proposé une méthode basée sur l'utilisation de thermostats quantiques, permettant de corriger un calcul de dynamique classique des effets quantiques. Cette méthode pourrait être une solution adéquate pour corriger et prolonger notre travail, dans la mesure où elle permet simultanément de profiter de la simplicité et de la rapidité des dynamiques moléculaires classiques et de tenir compte des effets quantiques.

Évolution des agrégats de PAH

12.1	Formation des agrégats de PAH	182
12.1.1	Les coefficients de collage	182
12.1.2	Les taux de formation	183
12.2	Évaporation des agrégats de PAH	185
12.2.1	Rotation des agrégats	186
12.2.2	Dynamique moléculaire	187
12.2.3	Théories statistiques	189
12.2.4	Théorie de l'espace des phases	190
12.2.5	Les taux d'évaporation	195
12.2.6	Le refroidissement par émission IR	204
12.2.7	Cascade évaporative	205

Dans ce chapitre, les résultats du chapitre précédent, concernant la structure et les densités d'états vibrationnels des agrégats neutres de PAH, sont mis à profit pour étudier les processus qui régissent leur évolution. Dans une première partie nous discutons le processus de croissance par collision de PAH libres entre eux ou avec des agrégats de PAH. Le processus d'évaporation, ainsi que les méthodes utilisées pour l'étudier, sont présentés dans la seconde partie.

12.1 Formation des agrégats de PAH

En dehors de leur application à l'astrophysique, les PAH et leurs agrégats présentent un intérêt pour l'étude de la combustion et de la formation de la suie. En effet, la formation des agrégats de PAH pourrait être impliquée dans la transition entre la croissance des molécules et la nucléation des particules de suie (Frenklach, 2002). Pourtant, malgré l'abondante littérature relative à la formation des suies, relativement peu d'études ont été dédiées à la formation des agrégats de PAH. Mentionnons toutefois le travail expérimental et théorique de Sabbah *et al.* (2010) sur la dimérisation du pyrène, qui conclut à son inefficacité vis-à-vis de la formation de petites particules carbonées dans les flammes ou les enveloppes circumstellaires. D'autres travaux rapportent des résultats expérimentaux concernant des agrégats de PAH, qui se penchent sur d'autres aspects que la formation, comme la spectroscopie infrarouge des agrégats de naphthalène (Roser et Allamandola, 2010) ou l'évaporation d'agrégats de coronène (Schmidt *et al.*, 2006).

Rapacioli *et al.* (2006) ont étudié numériquement la formation des agrégats neutres de coronène par collision dans l'objectif d'une application astrophysique. Ils ont évalué les coefficients de collage et en ont déduit les taux de croissance des agrégats de coronène. Dans cette section, nous suivons le même schéma.

Dans la suite, nous appellerons cible et projectile respectivement la plus grande et la plus petite des espèces intervenant dans une collision à deux corps.

12.1.1 Les coefficients de collage

Pour les faibles densités du milieu interstellaire (MIS), la formation d'agrégats de PAH par collision ne peut pas impliquer de troisième corps. Pour qu'il y ait collage, toute l'énergie cinétique de translation et de rotation des espèces participant à la collision doit être dispersée dans les modes non dissociatifs. Rapacioli *et al.* (2006) ont montré que pour les températures typiques du MIS (100-1000 K), le refroidissement des agrégats par émission infrarouge est toujours plus rapide que leur évaporation. Le point clé de cette étude réside donc dans la description du transfert de l'énergie cinétique de collision vers les modes intramoléculaires.

La stratégie de Rapacioli *et al.* (2006) a consisté à réaliser des trajectoires de dynamique moléculaire avec un modèle de liaisons fortes (TB) et le même potentiel intermoléculaire que celui présenté en Sec. 11.1.4. L'immensité de l'espace des paramètres de ce type de simulations a poussé les auteurs à se limiter à un paramètre d'impact nul

(pas de moment cinétique orbital), à un moment cinétique total nul, et à l'équipartition de l'énergie cinétique entre les modes de vibration et de rotation.

Dans ces conditions, ils proposent une estimation du coefficient de collage qu'ils trouvent décroissant en fonction de l'énergie cinétique de collision, et égal à 0.75 pour la collision de deux monomères à 3 eV ou d'un monomère sur un dimère à 8 eV ou encore d'un monomère sur un trimère à 9 eV. Par comparaison, même à 1000 K, une énergie cinétique de 1 eV est peu probable ($\exp(-E_c/kT) \approx 10^{-5}$), suggérant que toute collision de PAH conduit à la croissance d'un agrégat dans les conditions du MIS.

Ce résultat contraste avec les conclusions de [Sabbah *et al.* \(2010\)](#) sur la difficulté de former le dimère du pyrène. Des expériences en cours avec le dispositif PIRENEA tendent également à indiquer une faible valeur du coefficient de collage dans la formation du dimère ionisé de coronène, bien que la situation soit plus favorable puisqu'une des molécules est chargée et que le coronène possède $\sim 30\%$ de modes intermoléculaires de plus que le pyrène.

Dans l'attente d'une mesure précise des coefficients de collage, nous encadrerons ce coefficient entre une valeur optimiste (1) et une valeur pessimiste (0.01).

12.1.2 Les taux de formation

Nous calculons ici le taux de formation d'un agrégat de i molécules à partir de la collision de deux espèces contenant respectivement j et $i - j$ molécules, où j est compris entre 1 et $i - 1$. Suivant le raisonnement proposé par [Rapacioli *et al.* \(2006\)](#), nous utilisons l'expression du taux de collage pour deux particules $i - j$ et j d'un gaz à l'équilibre thermodynamique à la température T :

$$k_i(T) = \sqrt{\frac{8}{\pi\mu}} \frac{\sigma_0}{(k_B T)^{3/2}} \int \int E_t p_{i,+}(E_t, E_r) e^{-E_t/k_B T} dE_t f(E_r) dE_r \quad (12.1)$$

où μ désigne la masse réduite, σ_0 la section efficace géométrique, E_t l'énergie cinétique de translation dans le centre de masse des espèces en collision, E_r l'énergie de rotation, $f(E_r)$ la distribution de probabilité de l'énergie de rotation et $p_{i,+}(E_t, E_r)$ la probabilité de collage en fonction des énergies E_t et E_r . Notons que pour des particules ponctuelles et une probabilité de collage égale à 1, une intégration par partie réduit l'intégrale à un facteur $(k_B T)^2$, ce qui permet de retrouver le taux de collision habituel $\sigma_0 \sqrt{8k_B T}/(\pi\mu)$. On peut donc définir le coefficient de collage global par :

$$S(T) = \frac{1}{(k_B T)^2} \int \int E_t p_{i,+}(E_t, E_r) e^{-E_t/k_B T} dE_t f(E_r) dE_r \quad (12.2)$$

Il apparaît que le coefficient de collage dépend *a priori* de la température. On peut alors alléger l'écriture de $k_i(T)$:

$$k_i(T) = \sigma_0 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} \times S(T) \quad (12.3)$$

Il ne reste donc qu'à évaluer les sections efficaces géométriques pour disposer des taux de collage.

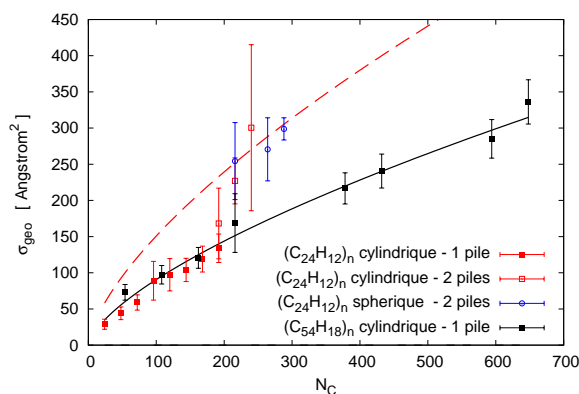


Figure 12.1: Section efficace géométrique des agrégats de coronène et circumcoronène en fonction du nombre total d'atomes de carbone. Les barres d'erreur découlent d'un encadrement des caractéristiques géométriques des modèles de géométrie cylindrique ou sphérique des agrégats. Le meilleur ajustement des points « 1 pile » par une loi de puissance $2/3$ est représenté par la courbe noire. La courbe rouge est un ajustement des points « sphérique - 2 piles ».

Nous avons discuté en Sec.11.1.6 les géométries adoptées par les agrégats à basse température. La majorité des espèces considérées dans ce travail peuvent être raisonnablement approximées par des cylindres dont la base serait représentée par le plan d'une molécule. Quelques autres espèces sont mieux représentées par une sphère. Nous avons systématiquement encadré par une valeur minimale et une valeur maximale les rayons a et hauteurs e des cylindres et/ou sphères modélisant la géométrie des agrégats. Les sections efficaces géométriques correspondantes, moyennées sur 4π stéradians, en ont été déduites selon $\sigma_{geo} = 1/2 \times \pi a^2 + a \times e$ pour un cylindre¹ et πa^2 pour une sphère.

En reportant les valeurs ainsi déterminées en fonction du nombre total d'atomes de carbone contenus dans l'agrégat, une loi d'échelle $\sigma_0 = 4.2 \times N_C^{2/3} \text{ \AA}^2$ se dessine clairement pour les structures en pile unique, la puissance $2/3$ étant cohérente avec l'idée que N_C est proportionnel au volume de l'agrégat. Sans surprise, les agrégats en deux piles suivent un régime différent, mieux caractérisé par $\sigma_0 = 7.0 \times N_C^{2/3} \text{ \AA}^2$. Enfin, afin de tenir compte des sections efficaces des deux espèces entrant en collision, on supposera que la section efficace totale s'exprime comme leur somme. Ce faisant, on retrouve effectivement $\sim 70 \text{ \AA}^2$ pour la collision de deux molécules de coronène, comme le proposent [Rapacioli et al. \(2006\)](#).

Étant données les incertitudes portant sur le coefficient de collage $S(T)$, nous négligerons sa dépendance à la température, et, dans ce travail, $k_i(T)$ évoluera simplement en $T^{1/2}$, parallèlement au taux de collision. La figure 12.2 représente l'évolution du taux de collision en fonction du nombre de molécules composant l'éventuel agrégat final à $T=100 \text{ K}$, dans les cas agrégat + monomère (*Gauche*) et agrégat + agrégat (*Droite*). Par souci de simplicité, nous n'avons pas considéré les collisions mixtes, mélangeant différentes molécules (par exemple $C_{24}H_{12} + C_{54}H_{18}$). L'effet dominant l'évolution de $k_i(T = 100 \text{ K})$ avec le nombre total de molécules mises en jeu (N_{PAH}) dans le premier cas est la croissance de la section efficace avec la taille et le nombre de molécules. La décroissance observée dans les résultats de [Rapacioli et al. \(2006\)](#) résulte du fait qu'ils ont considéré la même section efficace pour toutes les collisions tout en tenant compte de la variation de la masse réduite. L'évolution de $k_i(T = 100 \text{ K})$ avec N_{PAH} lorsqu'on considère des collisions agrégat + agrégat est légèrement plus complexe, mais conduit à des valeurs du même ordre de grandeur.

1. On obtient cette valeur en moyennant la section efficace $\sigma_{geo}(\theta, \phi)$ d'un cylindre vu sous la direction (θ, ϕ) sur 4π stéradians.

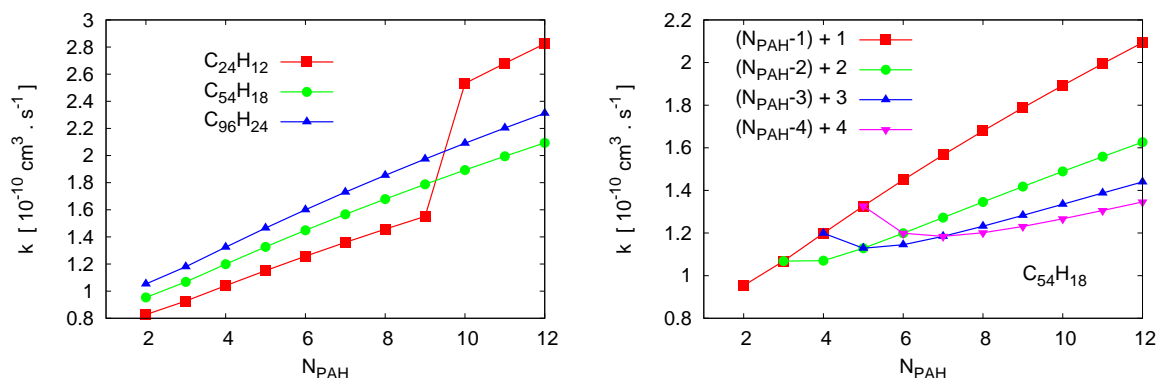


Figure 12.2: Taux de collision à 100 K en fonction du nombre total N_{PAH} (i , dans le texte) de molécules impliquées dans la collision. À gauche, seules les collisions entre un agrégat contenant $N_{\text{PAH}} - 1$ molécules et un monomère sont considérées, dans le cas d'agrégats homomoléculaires de coronène (carrés rouges), de circumcoronène (ronds verts), et de circumcircumcoronène (triangles bleus). À droite, on considère les collisions entre deux agrégats de circumcoronène contenant respectivement $N_{\text{PAH}} - j$ et j molécules, où j vaut 1 (carrés rouges), 2 (ronds verts), 3 (triangles bleus) ou 4 (triangles inversés violets). L'augmentation brutale de k_i entre $i = 9$ et $i = 10$ dans le cas du coronène est liée au changement de géométrie des agrégats.

Dans la perspective d'une application astrophysique, l'aspect le plus important de ces évolutions est la faible dispersion des taux de collision qui ne diffèrent que par des facteurs inférieurs à 3 pour les systèmes considérés. S'il est vrai que le coefficient de collage pourrait présenter des variations plus importantes avec la taille des PAH mis en jeu, ces variations devraient rester faibles devant celles des taux d'évaporation qui couvrent des ordres de grandeur que ce soit en fonction de l'énergie ou de la taille et du nombre de molécules considérées.

Ces résultats sont utilisés dans la section 13.2.1 pour évaluer le temps caractéristique de formation des agrégats par collision.

12.2 Évaporation des agrégats de PAH

À notre connaissance, la seule étude expérimentale publiée concernant l'évaporation d'agrégats de PAH est celle de Schmidt *et al.* (2006) qui se sont intéressés à l'évaporation des agrégats de coronène neutres et cations. Des expériences de photodissociation sont en cours dans le cadre du projet ANR GASPARIM². D'une part, des expériences de photodissociation du dimère et du trimère de coronène avec le dispositif PIRENEA permettent d'évaluer le taux de dissociation au seuil (lorsque $k_{\text{diss}} \approx k_{\text{IR}}$). D'autre part, des expériences sont menées avec le dispositif Delicious / Saphirs sur la ligne DESIRS de Soleil, sur des temps caractéristiques de $\sim 1 \mu\text{s}$.

Dans le cadre de cette thèse, nous préférons l'approche théorique. Nous suivrons la voie ouverte par Rapacioli *et al.* (2006) qui proposent une méthode basée sur une théorie statistique, dite de l'espace des phases, et des calculs de dynamique moléculaire.

2. http://www.cesr.fr/~joblin/web_gasparim_public/Home.html

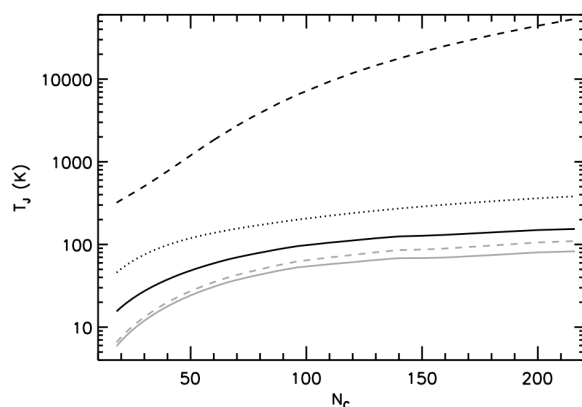


Figure 12.3: Température rotationnelle des PAH cations en fonction de leur taille dans différents environnements interstellaires : milieu neutre froid (courbe noire), milieu neutre tiède (tirets gris), milieu ionisé tiède (courbe grise), nuage moléculaire (pointillés noirs) et dans la Barre d'Orion (tirets noirs). Tiré de *Ysard et Verstraete (2010)*.

Suivant *Calvo et al. (2010)*, nous qualifierons cette méthode de statistico-dynamique.

Après une brève introduction à cette méthode, nous y proposons une extension permettant de tenir compte de la répartition de l'énergie totale d'un agrégat entre ses modes de vibration inter- et intra-moléculaires, malgré l'emploi de l'approximation des molécules rigides. Nous en déduisons les taux d'évaporation pour quelques agrégats de coronène, circumcoronène et circumcircumcoronène, que nous discutons notamment en regard des résultats expérimentaux de *Schmidt et al. (2006)* et de leur analyse en terme de cascade évaporative.

12.2.1 Rotation des agrégats

Dans un souci de simplicité, *Rapacioli et al. (2006)* ont étudié l'évaporation d'agrégats de coronène dans l'hypothèse où le moment cinétique de l'agrégat est nul, en remarquant que cette hypothèse est valable tant que l'énergie de rotation est petite par rapport à l'énergie de vibration.

La rotation des PAH interstellaires a été étudiée notamment par *Rouan et al. (1992)*, et, plus récemment, par *Ysard et Verstraete (2010)*. Le comportement rotationnel des PAH dépend de leur taille et des conditions de densité et d'irradiation dans lesquelles ils évoluent. Aux basses densités ($n_H < 30 \text{ cm}^{-3}$ pour un PAH de 50 atomes de carbone), leur température rotationnelle T_{rot} est contrôlée par les processus radiatifs (excitation rotationnelle par émission de photons IR, désexcitation par les transitions rotationnelles radiatives) et évolue peu avec les conditions physiques ($T_{\text{rot}} \sim 100 \text{ K}$), alors qu'aux hautes densités les échanges gaz-grains dominant (collisions, effets de réaction lors de l'éjection d'un photo-électron ou de la perte d'hydrogène atomique ou moléculaire) et conduisent à des évolutions plus rapides de la température rotationnelle.

La figure 12.3 montre que T_{rot} augmente avec la taille des PAH, mais tend à se stabiliser pour les grandes tailles vers $T_{\text{rot}} \sim 100 \text{ K}$ pour les environnements faiblement excités (faible intensité du champ de rayonnement UV et densité faible ou modérée). Pour un environnement aussi fortement excité que la Barre d'Orion, des températures rotationnelles comprises entre 10^4 et 10^5 K pourraient être atteintes.

À titre de comparaison, suivant le raisonnement de *Schmidt et al. (2006)*, l'évaporation d'un agrégat neutre de coronène a lieu pour des températures vibrationnelles

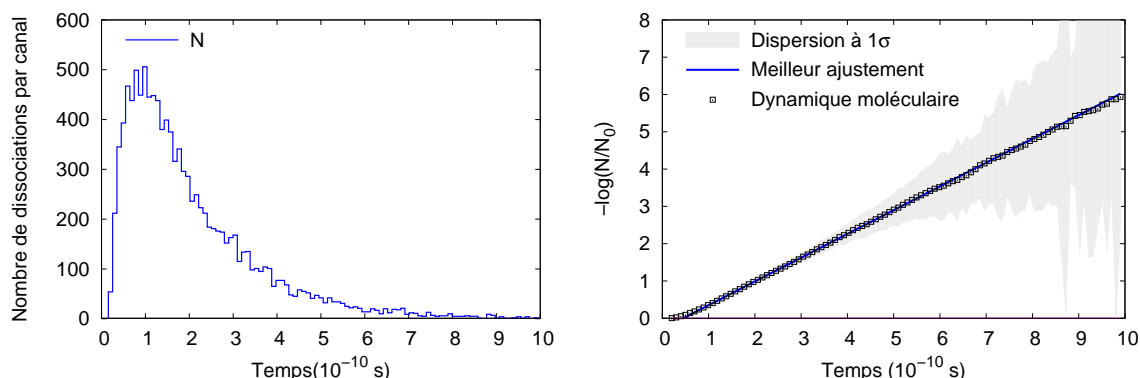


Figure 12.4: *Gauche* - Nombre de dissociations de l'agrégat $(C_{54}H_{18})_{12}$ suite à une excitation de 1200 kJ/mol (12.4 eV). *Droite* - Opposé du logarithme de la population non encore évaporée après un certain temps, sa dispersion statistique et son meilleur ajustement linéaire. Les 100 premières picosecondes correspondent à une phase de thermalisation et ont été écartées.

typiques de ~ 500 K. Le même raisonnement³ appliqué à des agrégats de circumcoronène et de circumcircumcoronène conduit respectivement à ~ 1400 K et ~ 2800 K.

Ainsi, la validité de l'hypothèse que l'on peut négliger la rotation des agrégats pour décrire leur évaporation dépend de l'environnement interstellaire. Elle tombera en défaut dans les environnements aussi excités que la Barre d'Orion, mais sera pertinente pour le milieu diffus. Selon Rouan *et al.* (1992) l'excitation rotationnelle des PAH dans le milieu diffus et dans une nébuleuse par réflexion comme NGC 7023 sont proches. **Dans la suite de ce travail, nous étudierons l'évaporation des agrégats neutres de PAH sans rotation ($J = 0$).**

12.2.2 Dynamique moléculaire

Les calculs de dynamique moléculaire constituent certainement l'approche théorique la plus directe pour évaluer le taux d'évaporation d'un agrégat. Il s'agit d'écrire les équations du mouvement du système et de les intégrer sur le temps jusqu'à observer une évaporation. On enregistre l'instant d'évaporation pour un ensemble de simulations statistiquement représentatif ($\gtrsim 1000$ évaporations). L'évolution du nombre d'agrégats non encore évaporés en fonction du temps peut être décrite par une loi cinétique d'ordre 1, pertinente pour une réaction « unimoléculaire » (au sens où une seule espèce tient le rôle de réactif) comme l'évaporation d'un agrégat, afin d'évaluer le taux d'évaporation.

Étant données la taille des systèmes qui nous intéressent (de 72 atomes pour le dimère de coronène à 960 pour l'octomère de circumcircumcoronène) et la longueur des trajectoires que l'on souhaite calculer, on privilégie ici la rapidité. On se place donc dans le cadre de la mécanique classique et on fait l'hypothèse des molécules rigides, déjà discutée en Sec. 11.1.3 pour la détermination des structures de plus basses énergies. Notons cependant que la situation est ici différente dans la mesure où nous cherchons à

3. Ce raisonnement se ramène essentiellement à une loi d'échelle sur l'énergie de dissociation de l'agrégat.

explorer le comportement dynamique des agrégats à suffisamment haute énergie pour permettre l'évaporation. Nous l'adoptons pour des raisons pratiques, et non physiques. Il est donc souhaitable que sa validité soit au moins vérifiée *a posteriori*, dans la mesure du possible.

On adopte les structures des molécules décrites en Sec. 11.1.3, et on suppose qu'elles suivent les équations de Newton dans lesquelles les forces dérivent du potentiel présenté en Sec. 11.1.4 et l'évolution des moments cinétiques est décrite suivant le formalisme des quaternions (voir par exemple Parizet (2006)). Les équations du mouvement sont intégrées sur le temps par un algorithme de Leapfrog.

Dans un premier temps, des vitesses sont tirées au hasard pour chauffer l'agrégat à typiquement 10 K, et la trajectoire est calculée sur 1000 pas d'intégration, afin d'assurer une configuration initiale aléatoire. De nouvelles vitesses sont alors tirées au hasard et normalisées de sorte à totaliser l'énergie souhaitée dans l'agrégat tout en assurant un moment cinétique et une vitesse totale initialement nuls. Des pas d'intégration entre 1 et 5 femtosecondes (10^{-15} s) permettent de conserver l'énergie totale de l'agrégat à mieux que 0.1% près au cours des 10^6 pas de chaque trajectoire.

On considère qu'il y a évaporation lorsqu'une des molécules s'aventure au-delà d'une distance limite prise supérieure à cinq fois la plus grande taille de l'agrégat. L'instant d'évaporation t_e est pris égal au dernier pas pour lequel le vecteur vitesse de la molécule perdue pointe vers l'agrégat. Des trajectoires ont été calculées jusqu'à l'enregistrement d'au moins 10000 évaporations. L'histogramme de t_e présente une structure en cloche (cf. Fig. 12.4). Les évaporations enregistrées avant le maximum de l'histogramme ont eu lieu pendant la phase de thermalisation, et sont écartées. La partie restante de l'histogramme présente une allure de décroissance exponentielle, compatible avec une cinétique d'ordre 1 : $N(t) = N_0 \exp(-kt)$, où $N(t)$ est la population non encore dissociée. Il est commode de représenter le logarithme de $N(t)$, afin de l'ajuster par une droite dont la pente est le taux d'évaporation k . Les points $N(t)$ ont été pondérés par $1/\sqrt{1 + N(t)}$ afin de tenir compte de la plus faible représentation statistique aux grands t .

Pour chaque agrégat de coronène $(C_{24}H_{12})_N$, circumcoronène $(C_{54}H_{18})_N$ ($N=2, 3, 4, 8, 12$) et circumcircumcoronène $(C_{96}H_{24})_N$ ($N=4, 8$), le taux d'évaporation a été évalué par cette méthode en au moins deux énergies. Les résultats sont représentés par les points sur la Fig. 12.11. Il est déjà clair à ce stade que pour un même taux de dissociation, l'énergie intermoléculaire à fournir est d'autant plus importante que le nombre ou la taille des molécules sont grands.

Les dynamiques moléculaires présentent l'avantage de fournir une évaluation absolue du taux d'évaporation en une énergie choisie. Rappelons cependant que les taux ainsi évalués sont exprimés en fonction de l'énergie intermoléculaire, et ne sont donc pas utilisables directement pour décrire un agrégat réel. De plus, étant donnés les temps de calcul nécessaires (plusieurs semaines pour $(C_{96}H_{24})_8$ à $k \sim 2 \times 10^{10} s^{-1}$) pour accumuler une statistique représentative, cette méthode est limitée aux hautes énergies. Afin de déterminer les taux d'évaporation à des énergies proches du seuil de dissociation, nous allons profiter de la capacité des théories statistiques à prédire les taux d'évaluation sur de larges gammes d'énergie.

12.2.3 Théories statistiques

Nous avons vu (Sec. 7.2.3) que les théories statistiques sont bien adaptées à la description de la dissociation des PAH. Nous revenons ici plus en détail sur les diverses théories dans la perspective de l'étude de l'évaporation des agrégats de PAH.

Les théories statistiques présentent l'avantage de se désintéresser des aspects dynamiques au profit de considérations statistiques. Plus spécifiquement, le taux de réaction représente la probabilité par unité de temps qu'une dissociation ait lieu pour une énergie donnée. L'approche RRK propose de calculer cette probabilité dans le cadre microcanonique par le rapport de la densités d'états de l'espèce dissociée à celle de l'espèce non dissociée :

$$k(E) \propto \frac{\rho_{\text{fragments}}(E - \epsilon_0)}{\rho_{\text{parent}}(E)} \quad (12.4)$$

Le nombre total de degrés de liberté est conservé, ce qui signifie que tous les fragments sont pris en compte, ainsi que les degrés de liberté qui correspondent à l'éloignement des fragments. Par contre, l'énergie ϵ_0 n'est plus disponible pour les fragments. En modélisant les s degrés de liberté par des oscillateurs harmoniques classiques, il vient (cf. Anx. 4) :

$$k(E) \propto \left(\frac{E - \epsilon_0}{E} \right)^{s-1} \quad (12.5)$$

La constante de proportionnalité est homogène à k , et est généralement interprétée comme le taux d'échange d'énergie entre les degrés de liberté des espèces. Dans le travail de [Rice et Ramsperger \(1927\)](#), l'origine de l'énergie ϵ_0 n'est pas explicitée. En particulier, on ignore s'il s'agit de la différence entre les énergies de liaison des espèces dissociée et non-dissociée, ou si elle inclut la barrière de potentiel à franchir pour dissocier.

Dans la formulation RRKM, l'état de transition, et donc la barrière de potentiel, joue un rôle prépondérant. Le numérateur de l'équation (12.4) est remplacé par le nombre total d'états $G^*(E - \epsilon_0)$ de l'état de transition dans l'intervalle $[0, E - \epsilon_0]$ divisé par la constante de Planck h , où ϵ_0 représente la différence entre l'énergie de la barrière de potentiel et celle de l'état non dissocié :

$$k(E) = \frac{G^*(E - \epsilon_0)}{h\rho_{\text{parent}}(E)} \quad (12.6)$$

Vers la théorie de l'espace des phases

Dans leurs formulations les plus usuelles, les théories exposées ci-dessus ne tiennent pas compte des effets liés à la rotation des espèces, comme la conservation du moment cinétique ou la modification du potentiel inter-atomique ou intermoléculaire par le potentiel centrifuge. La barrière de potentiel est en général grande devant l'effet du potentiel centrifuge, ce qui justifie de négliger ce dernier. Cependant, certaines dissociations, comme l'évaporation des agrégats de PAH, ne présentent pas de barrière, et l'effet de la rotation doit être pris en compte.

12.2.4 Théorie de l'espace des phases

Telle qu'elle est proposée par Chesnavich et Bowers (1976), la théorie de l'espace des phases s'intéresse à des réactions qui ne présentent pas de barrière de potentiel, l'état de transition pouvant alors être considéré comme étant à l'infini, en coïncidence avec l'état dissocié. L'approche PST peut être comprise comme une extension de l'approche RRK, dans la mesure où le taux de dissociation est exprimé par le rapport des densités d'états des fragments et des parents :

$$k(E, J) = C_0 \frac{\rho_{\text{fragment}}(E - \epsilon_0, J)}{\rho_{\text{parent}}(E, J)} \quad (12.7)$$

où C_0 est une constante de proportionnalité, et où le moment cinétique J est pris en compte. Sa spécificité provient de ce qu'elle tient compte de la conservation du moment cinétique, et de l'apparition d'une barrière centrifuge sous l'effet de la rotation du système.

12.2.4.1 PST appliquée aux agrégats moléculaires

Dans la suite, nous présentons la PST dans le cas de l'évaporation d'un agrégat de PAH, ou plus généralement d'un agrégat moléculaire. Un agrégat de N molécules contenant une énergie E_N et un moment cinétique total J , est susceptible de dissocier si son énergie E_N excède l'énergie de dissociation D_0 , qui s'identifie ici au ϵ_0 présenté plus haut. Notons que du point de vue énergétique, l'évaporation de plusieurs molécules simultanément est défavorisée en raison des interactions à longue portée, ce qui nous amène à ne considérer que des évaporations unimoléculaires.

Au cours du processus d'évaporation, le moment cinétique initial J , qui correspond à l'énergie de rotation E_r est partagé entre les moments cinétiques de rotation J_1 et J_2 des fragments, dont la composition est habituellement notée J_r , et le moment cinétique orbital L . De même, l'énergie initiale E_N se répartit entre les énergies internes des fragments E_{N-1} et E_1 , l'énergie de dissociation D_0 , et les énergies cinétiques de translation ϵ_t et de rotation ϵ_r des fragments dont la somme $\epsilon_{\text{tr}} = \epsilon_t + \epsilon_r$ est appelée énergie cinétique libérée, ou KER pour *kinetic energy released*. Pour chaque jeu de valeurs, on définit un taux d'évaporation différentiel R dont l'intégration sur E_1 et ϵ_{tr} donne le taux d'évaporation $k_{\text{evap}}(E_N, J)$:

$$R(E_N, J, \epsilon_{\text{tr}}, E_{N-1}, E_1) = \frac{\Gamma(\epsilon_{\text{tr}}, J) \Omega_{N-1}(E_{N-1}, J) \Omega_1(E_1, J)}{\Omega_N(E_N - E_r, J)} \quad (12.8)$$

où $\Omega_N(E_N, J)$ représente la densité d'états vibrationnels (VDOS, pour *vibrational density of states*) d'un agrégat de N molécules, et $\Gamma(\epsilon_{\text{tr}}, J)$ est la densité d'états rotationnels (RDOS, pour *rotational density of states*). Les VDOS dépendent *a priori* du moment cinétique, par exemple par l'effet de la force de Coriolis, mais cette dépendance est le plus souvent négligée. La RDOS résulte de l'intégration de l'hypervolume de l'espace de phase des états rotationnels accessibles, délimité par les conditions de conservation de l'énergie et les règles de composition des moments cinétiques. Bien que conceptuellement simple,

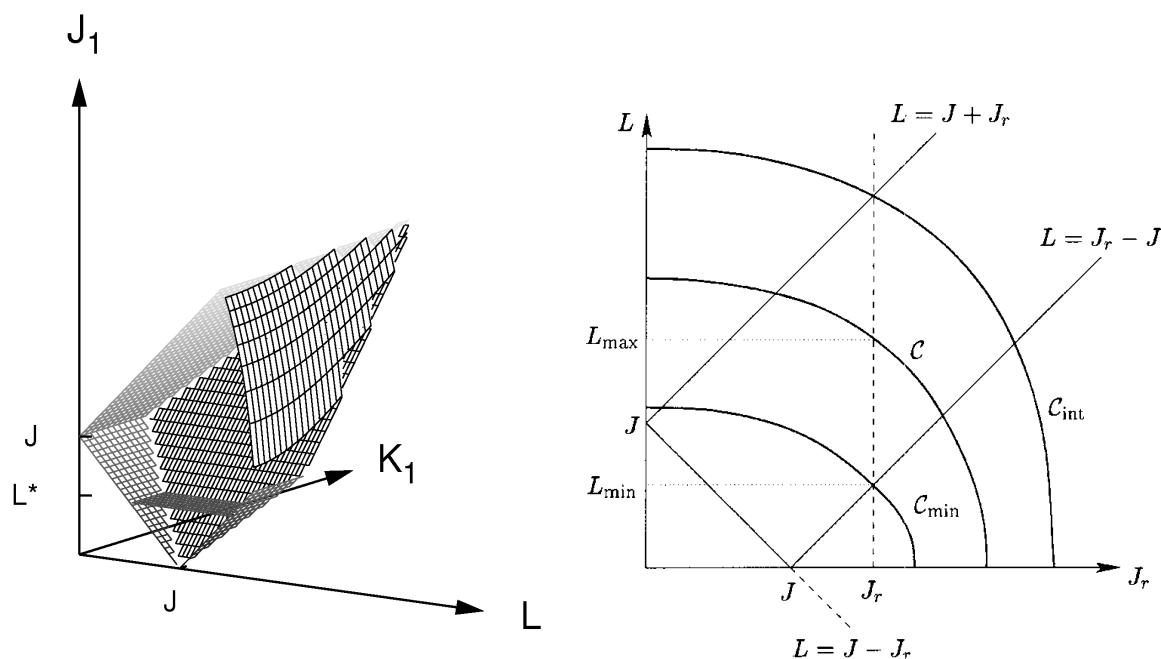


Figure 12.5: *Gauche* - Représentation des limites du volume d'espace des phases accessible pour un système molécule *oblate* + atome. Les axes représentent le moment cinétique orbital L , le moment cinétique rotationnel de la molécule J_1 et sa projection K_1 . *Droite* - Même chose dans le plan L - J_r pour deux molécules. Les frontières en forme de rectangle dans les plans définis par deux moments cinétiques proviennent de la règle de composition $|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$; les portions de courbes quasi-elliptiques dans les plans définis par un moment cinétique orbital et un moment cinétique rotationnel proviennent de la conservation de l'énergie pour une KER donnée, à la limite où $\epsilon_t = \epsilon^\dagger$: $\epsilon_{tr} = L^\alpha/\Lambda + BJ_r^2$, où α et Λ caractérisent la barrière centrifuge et B est une constante de rotation. *Tiré de Parneix et Calvo (2003)*

cette étape se révèle fastidieuse du fait des nombreuses dimensions de l'hypervolume et des nombreux cas qu'il est nécessaire de distinguer (cf. Fig. 12.5). Pour cet aspect, nous renvoyons donc le lecteur aux travaux de W. Chesnavich et M. Bowers (Chesnavich (1976), Chesnavich et Bowers (1976), Chesnavich et Bowers (1977)) ou de F. Calvo et P. Parneix (Calvo et Parneix (2003), Parneix et Calvo (2003), Calvo et Parneix (2004), Parneix et Calvo (2004)). Mentionnons que l'utilisation d'une somme continue, et non discrète, est une approximation, permise dès lors que l'énergie de rotation est grande devant la constante de rotation.⁴

L'énergie cinétique ϵ_t doit être suffisamment élevée pour permettre de passer la barrière centrifuge $\epsilon^\dagger(L)$ qui résulte de la combinaison de l'interaction intermoléculaire attractive et du potentiel centrifuge. Comme toute une distribution de moments cinétiques orbitaux peut être générée tout en respectant la combinaison des moments cinétiques, il existe une distribution de valeurs de la barrière centrifuge ainsi qu'une

4. Ceci donne lieu à quelques subtilités mathématiques lorsqu'on cherche à retrouver le comportement en $J=0$ à partir des expressions obtenues à $J>0$ en faisant tendre J vers 0. C'est un exemple de cas, plutôt rare, dans lequel limite et intégrale ne peuvent être inversées.

valeur minimale de la KER ϵ_{tr} au-delà de laquelle il existe au moins un chemin de dissociation. L'énergie initiale E_N diminuée de l'énergie de dissociation D_0^J représente la limite supérieure, ce qui conduit à la gamme de valeurs $[\epsilon_{tr}^{\min}; E_N - D_0^J]$ pour ϵ_{tr} .

Pour une énergie de translation-rotation ϵ_{tr} donnée, les énergies internes des molécules fragments peuvent prendre n'importe quelles valeurs entre 0 et $E_N - D_0^J - \epsilon_{tr}$, dans la limite du respect de la conservation de l'énergie.

On en déduit le taux d'évaporation par intégration de $R(E_N, J, \epsilon_{tr}, E_{N-1}, E_1)$ sur ϵ_{tr} et E_1 :

$$k_{\text{evap}}(E, J) = C_0 \int_{\epsilon_{tr}^{\min}}^{E-D_0^J} \int_0^{E-D_0^J-\epsilon_{tr}} \frac{\Omega_{N-1}^J(E - D_0^J - \epsilon_{tr} - E_1) \Omega_1^J(E_1) \Gamma(\epsilon_{tr}, J)}{\Omega_N^J(E - E_r)} d\epsilon_{tr} dE_1 \quad (12.9)$$

où $E_r = BJ(J+1)$. Dans cette formulation, tous les degrés de liberté, y compris intramoléculaires sont pris en compte. Étant donné que nous avons eu, et aurons de nouveau, recours à l'hypothèse des molécules rigides, nous allons établir à la section 12.2.4.2 le lien entre le taux d'évaporation k_{evap} et le taux $k_{\text{evap}}^{\text{rigid}}$ qui suppose que les molécules sont rigides.

12.2.4.2 PST et hypothèse des molécules rigides

Dans l'hypothèse des molécules rigides, le taux d'évaporation est exprimé en fonction de l'énergie intermoléculaire. La présentation de la PST proposée dans la section 12.2.4.1 s'adapte presque immédiatement au cas des molécules rigides. Il suffit de tenir compte de l'absence de degré de liberté intramoléculaire en ne considérant que des densités d'états vibrationnels intermoléculaires et en supprimant l'intégration sur l'énergie de la molécule perdue :

$$k_{\text{evap}}^{\text{rigid}}(E_N^{\text{inter}} + E_r, J) = C_0 \int_{\epsilon_{tr}^{\min}}^{E_r + E_N^{\text{inter}} - D_0^J} \frac{\Omega_{N-1}^{\text{inter} J}(E_r + E_N^{\text{inter}} + E_r - D_0^J - \epsilon_{tr}) \Gamma(\epsilon_{tr}, J)}{\Omega_N^{\text{inter} J}(E_N^{\text{inter}})} d\epsilon_{tr} \quad (12.10)$$

Dans le cadre de la méthode proposée par [Weerasinghe et Amar \(1993\)](#), l'avantage de cette expression est qu'elle est directement comparable aux résultats de dynamiques moléculaires présentés en Sec. 12.2.2. Cependant, les taux obtenus ne peuvent prétendre être comparés à d'éventuels taux expérimentaux, ni être utilisés dans une modélisation astrophysique, dans la mesure où l'énergie d'un photon absorbé se distribue sur tous les modes, y compris intramoléculaires.

[Rapacioli et al. \(2006\)](#) proposent de résoudre ce problème en déterminant, pour chaque énergie totale, l'énergie intermoléculaire moyenne. La relation $\langle E_N^{\text{inter}} \rangle (E_N)$ étant bijective, un changement de variable permet d'exprimer le taux de dissociation total en fonction du taux de dissociation en molécules rigides :

$$k_{\text{evap}}(E_N, J) = k_{\text{evap}}^{\text{rigid}}(E_r + \langle E_N^{\text{inter}} \rangle (E_N), J) \quad (12.11)$$

Sur un plan pratique, cette technique est facile à mettre en oeuvre, et permet par exemple de représenter k_{evap} et $k_{\text{evap}}^{\text{rigid}}$ par une même courbe, en plaçant deux axes différents pour E_N et E_N^{inter} (cf. Fig. 12.6).

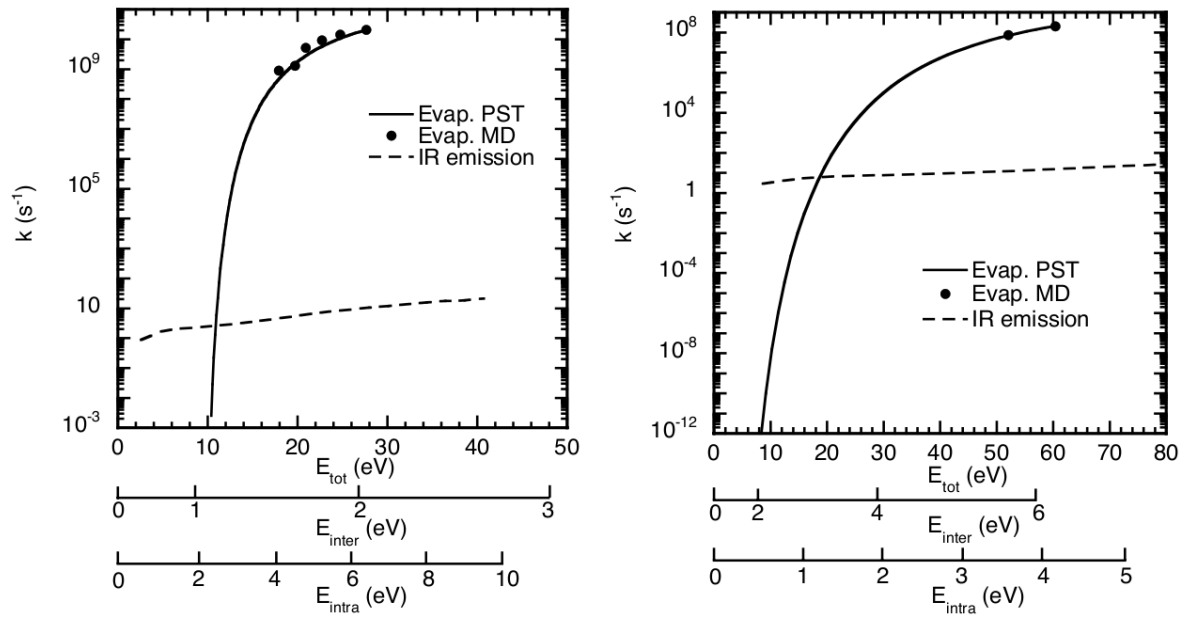


Figure 12.6: Taux de dissociation et d'émission IR de $(C_{24}H_{12})_4$ et $(C_{24}H_{12})_{13}$ calculés par [Rapacioli et al. \(2006\)](#) avec la technique du changement de variable (cf. texte) et tracés simultanément en fonction de l'énergie totale E^{tot} et des énergies E^{inter} pour les taux de dissociation et E^{intra} pour les taux d'émission IR. *Tiré de Rapacioli et al. (2006).*

Cependant, cette méthode ne permet pas de tenir compte des événements rares qui peuvent, nous allons le voir, jouer un rôle majeur pour des énergies marginalement supérieures à l'énergie de dissociation.

Nous proposons ici une autre approche, qui permet de tenir statistiquement compte de l'influence des modes intramoléculaires.

La première étape consiste à identifier les grandeurs (énergies et densités d'états vibrationnels) intra- et intermoléculaires. Nous avons discuté en Sec. 11.2.2.2 la possibilité d'identifier des vibrations intra- et intermoléculaires, puis d'en déduire les VDOS correspondantes. Partant de ces résultats, la VDOS totale s'exprime par la convolution des VDOS spécifiques :

$$\Omega(E) = \int_0^{E-E_r} \Omega^{\text{inter}}(E^{\text{inter}}) \times \Omega^{\text{intra}}(E^{\text{intra}}) dE^{\text{intra}} \quad (12.12)$$

avec $E = E_r + E^{\text{inter}} + E^{\text{intra}}$. On considère alors le taux d'évaporation différentiel \tilde{R} dont l'intégration sur l'énergie intermoléculaire du fragment et sur l'énergie intermoléculaire du parent donne le taux différentiel R de l'Eq. (12.8) :

$$\tilde{R}(E_N, J, \epsilon_{\text{tr}}, E_{N-1}^{\text{intra}}, E_{N-1}^{\text{inter}}, E_1, E_N^{\text{inter}}) =$$

$$\frac{\Gamma(\epsilon_{\text{tr}}, J) \Omega_{N-1}^{\text{inter}}(E_r + E_N^{\text{inter}} + E_N^{\text{intra}} - E_1 - E_{N-1}^{\text{intra}} - D_0 - \epsilon_{\text{tr}}) \Omega_{N-1}^{\text{intra}}(E_{N-1}^{\text{intra}}) \Omega_1(E_1)}{\Omega_N(E_N - E_r)} \quad (12.13)$$

On souhaite alors faire apparaître au dénominateur le produit des densités d'états inter- et intra-moléculaires du parent. On constate qu'en multipliant par :

$$1 = \frac{\Omega_N^{\text{inter}}(E_N^{\text{inter}})\Omega_N^{\text{intra}}(E_N^{\text{intra}})}{\Omega_N^{\text{inter}}(E_N^{\text{inter}})\Omega_N^{\text{intra}}(E_N^{\text{intra}})}, \quad (12.14)$$

on fait apparaître la probabilité $\mathcal{P}(E_N^{\text{inter}})$ que le parent contienne l'énergie intermoléculaire E_N^{inter} :

$$\mathcal{P}(E_N^{\text{inter}}) = \frac{\Omega_N^{\text{inter}}(E_N^{\text{inter}})\Omega_N^{\text{intra}}(E_N^{\text{intra}})}{\Omega_N(E_N - E_r)} \quad (12.15)$$

Il reste à faire intervenir l'hypothèse des molécules rigides dans le sens où on néglige les échanges entre les énergies inter- et intramoléculaires du parent durant le processus d'évaporation, de sorte que l'énergie intermoléculaire du fragment, l'énergie de dissociation et la KER ne soient prélevées que sur l'énergie intermoléculaire du parent à l'instant de l'évaporation : $E_N^{\text{inter}} + E_r = E_{N-1}^{\text{inter}} + D_0 + \epsilon_{\text{tr}}$. L'énergie intramoléculaire du parent se retrouve alors intégralement dans les énergies intramoléculaires des fragments : $E_N^{\text{intra}} = E_{N-1}^{\text{intra}} + E_1$. La VDOS intermoléculaire $\Omega_{N-1}^{\text{inter}}$ dans \tilde{R} est alors affranchie de sa dépendance en E_1^{intra} et E_{N-1}^{intra} , et les intégrations sur E_1 et E_N^{inter} sont séparables :

$$\begin{aligned} \int_0^{E_N - E_r} \int_0^{E_N^{\text{intra}}} \tilde{R}(E_N, J, \epsilon_{\text{tr}}, E_{N-1}^{\text{intra}}, E_{N-1}^{\text{inter}}, E_1, E_N^{\text{inter}}) dE_1 dE_N^{\text{inter}} = \\ \int_0^{E_N - E_r} \mathcal{P}(E_N^{\text{inter}}) \frac{\Gamma(\epsilon_{\text{tr}}, J) \Omega_{N-1}^{\text{inter}}(E_r + E_N^{\text{inter}} - D_0 - \epsilon_{\text{tr}})}{\Omega_N^{\text{inter}}(E_N^{\text{inter}})} dE_N^{\text{inter}} \\ \times \int_0^{E_N^{\text{intra}}} \frac{\Omega_{N-1}^{\text{intra}}(E_{N-1}^{\text{intra}}) \Omega_1(E_1)}{\Omega_N^{\text{intra}}(E_N^{\text{intra}})} dE_1 \quad (12.16) \end{aligned}$$

Lors du calcul des VDOS en Sec. 11.2, nous avons supposé que les modes intramoléculaires sont peu affectés par le reste de l'agrégat et utilisé les modes vibrationnels du monomère isolé pour chaque molécule d'un agrégat. Dans l'Eq. (12.16), l'intégration sur E_1 est dans ce cas égale à 1. En intégrant sur la KER entre $\epsilon_{\text{tr}}^{\text{min}}$ et $E_r + E_N^{\text{inter}} - D_0^J$, on fait apparaître le taux de dissociation de l'agrégat en molécules rigides :

$$k_{\text{evap}}(E_N, J) = \int_0^{E_N - E_r} \mathcal{P}(E_N^{\text{inter}}) \times k_{\text{evap}}^{\text{rigid}}(E_r + E_N^{\text{inter}}, J) dE_N^{\text{inter}} \quad (12.17)$$

Il est remarquable que k_{evap} s'exprime simplement comme la pondération de $k_{\text{evap}}^{\text{rigid}}$ par la probabilité d'occurrence de l'énergie intermoléculaire du parent E_N^{inter} , conformément à l'intuition. Il a été choisi d'amener ce résultat par le calcul afin de mettre en évidence les quelques hypothèses sous-jacentes, et notamment d'explicitier le rôle tenu par l'hypothèse des molécules rigides. En résumé, on retiendra donc les hypothèses suivantes :

1. On peut univoquement distinguer modes inter- et intra-moléculaires (afin d'écrire l'Eq. (12.12)).

2. Les modes inter- et intra-moléculaires sont thermalisés (afin d'écrire l'Eq. (12.15)).
3. Les énergies intra- et inter-moléculaires sont conservées séparément (afin de séparer les intégrations sur les énergies intra- et inter-moléculaires ; c'est la forme revêtue par l'hypothèse des molécules rigides)
4. Les modes intramoléculaires dans l'agrégat parent sont les mêmes que dans les fragments (afin de s'affranchir des modes intramoléculaires).

L'hypothèse 2 suppose que suffisamment d'échanges aient lieu entre les modes intra- et inter-moléculaires. Au contraire, l'hypothèse 3 nécessite de pouvoir négliger ces échanges. Le paradoxe peut être levé en comparant les temps caractéristiques des différentes étapes du processus d'évaporation au temps caractéristique $\tau_{\text{transfert}}$ du transfert d'énergie entre les deux types de modes. Ce dernier résulte du couplage entre les vibrations inter- et intra-moléculaires, et nécessite typiquement au moins une période de vibration intermoléculaire ($\tau_{\text{transfert}} > \sim 10^{-12} s$). Quant au processus d'évaporation, on peut le découper schématiquement en deux étapes. La première, au cours de laquelle l'énergie circule dans l'agrégat jusqu'à ce qu'une énergie suffisante pour dissocier soit localisée dans un mode dissociatif, représente l'essentiel du délai entre l'excitation de l'agrégat et l'évaporation et peut être décrite par un régime statistique. On caractérise sa durée par $\tau_{\text{stat}} \sim 1/k_{\text{evap}} > 10^{-11} s$. La deuxième étape s'étend du moment où suffisamment d'énergie a été localisée dans un mode dissociatif jusqu'à celui où une molécule dépasse la barrière centrifuge, correspondant à la dynamique de l'agrégat sur la durée typique d'une vibration intermoléculaire $\tau_{\text{dyn}} \sim 10^{-12} s$. Ainsi, les transferts d'énergie entre les modes inter- et intra-moléculaires permettent leur thermalisation ($\tau_{\text{stat}} \gg \tau_{\text{transfert}}$), ce qui valide l'hypothèse 2, sans pour autant qu'un transfert significatif n'ait le temps de se produire au moment de l'évaporation ($\tau_{\text{transfert}} > \tau_{\text{dyn}}$), ce qui valide l'hypothèse 3.

Notons que l'hypothèse 4 peut être levée dans le cas où l'on disposerait du détail des fréquences des modes intramoléculaires dans le parent et dans les fragments. Le produit de convolution des VDOS intramoléculaires (second facteur de l'Eq. (12.16)) serait alors une fonction de E_N^{inter} qu'il faudrait multiplier à l'intégrande de l'Eq. (12.17).

Enfin, on constate que cette démarche n'affecte pas le coefficient de calibration C_0 . Dans la suite, on pourra dans un premier temps calibrer les taux d'évaporation en molécules rigides $k_{\text{evap}}^{\text{rigid}}$, puis dans un second temps en déduire le taux k_{evap} à l'aide de l'équation (12.17).

12.2.5 Les taux d'évaporation

Dans cette section, nous appliquons la PST à quelques agrégats de coronène ($(C_{24}H_{12})_N$ ($N=2,3,4,8,12$), de circumcoronène ($(C_{54}H_{18})_N$ ($N=2,3,4,8,12$) et de circumcircumcoronène ($(C_{96}H_{24})_N$ ($N=4,8$), en molécules rigides et pour un moment cinétique total nul ($J = 0$).

12.2.5.1 Les densités d'états rotationnels

Le calcul des densités d'états rotationnels (RDOS) nécessite de modéliser la géométrie des fragments de la dissociation et la forme de leur potentiel d'interaction.

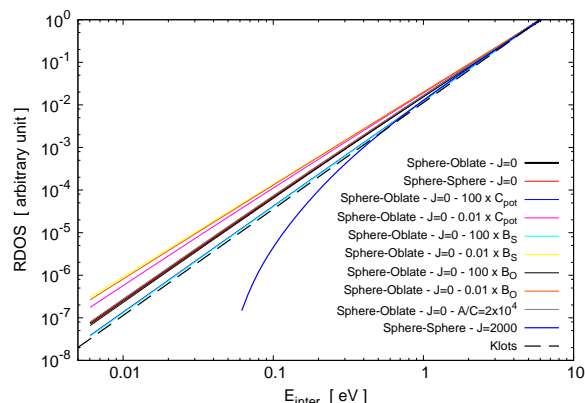


Figure 12.7: Densités d'états rotationnels de $(C_{54}H_{18})_4$ calculées pour divers paramètres et géométries. C_{pot} fait référence à la valeur de C_6 proposée dans la Tab. 12.1, B_S à la constante de rotation du fragment sphérique $(C_{54}H_{18})_3$ et B_O à celle du fragment *oblate* $(C_{54}H_{18})$. Le rapport A/C est celui des constantes de rotation du fragment *oblate*; il montre l'effet de l'aplatissement de ce fragment, qui vaut plutôt 2 pour les agrégats de PAH étudiés ici. « Klots » fait référence à l'approximation de Klots : $\Gamma(\epsilon_{\text{tr}}, J \approx 0) \propto \epsilon_{\text{tr}}^{2.5}$ pour cet exemple. Bien que faible, l'effet du moment cinétique J est plus important que celui des autres paramètres.

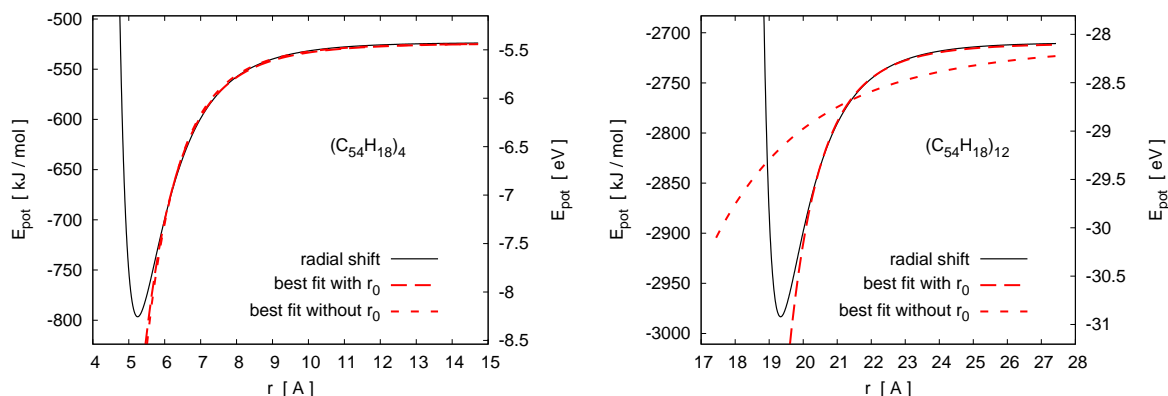


Figure 12.8: Potentiel d'interaction intermoléculaire enregistré le long du chemin de dissociation pour lequel la molécule la plus extérieure s'éloigne de son agrégat parent, radialement et sans rotation. Deux ajustements sont proposés, l'un par un potentiel $-C_6/r^6$, l'autre par $-C_6/(r - r_0)^6$, où r_0 peut être interprété comme le rayon typique du plus grand fragment.

Calvo et Parneix (2003) ont montré que la description de potentiel attractif entre les fragments doit être d'autant plus précise que le moment cinétique total est élevé, mais que pour $J = 0$, une paramétrisation simple de la forme $-C_6/r^6$ donne déjà de bons résultats. Nous avons donc adopté cette description, et tâché d'estimer la sensibilité des RDOS au paramètre C_6 en le faisant varier d'un facteur 100. La Fig. 12.7 montre que les RDOS sont particulièrement peu sensibles à ce paramètre pour les faibles moments cinétiques. Nous avons donc choisi de le déterminer pour un seul chemin de dissociation, pour lequel la molécule la plus externe de l'agrégat s'éloigne radialement et sans rotation, ajustant la forme $-C_6/r^6$ à la courbe de dissociation le long de ce chemin. La Fig. 12.8 illustre que l'adéquation du modèle dépend fortement de l'agrégat, et qu'un modèle en $-C_6/(r^6 - r_0)$ est toujours mieux adapté. Cependant, par souci de simplicité, nous avons préféré utiliser le modèle en $-C_6/r^6$.

La géométrie des fragments de la dissociation est introduite en entrée du calcul de RDOS à travers leurs constantes de rotation. Chesnavich et Bowers (1977) ont déterminé des expressions analytiques pour quelques géométries particulières, dont les

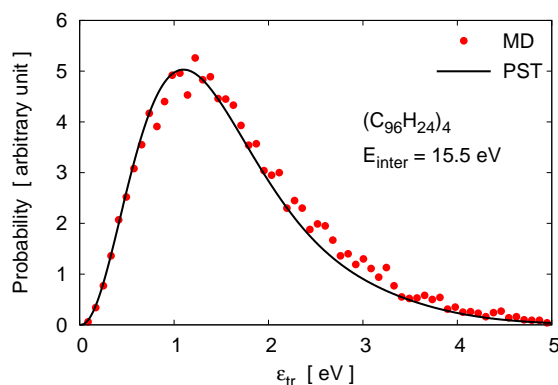


Figure 12.9: Distribution d'énergie cinétique (KER) libérée lors de la dissociation de $(C_{96}H_{24})_4$ avec $E_N^{\text{inter}} = 1500 \text{ kJ/mol}$ (15.5 eV) d'après les calculs PST (trait plein) et MD (points).

géométries sphère-sphère, sphère-*oblate* (*oblate* pour un ellipsoïde aplati à la façon d'une galette) et sphère-*prolate* (*prolate* pour un ellipsoïde allongé comme un cigare). En revanche, le traitement des cas *oblate-oblate*, *prolate-prolate* ou *oblate-prolate* n'est pas proposé. Pour cette raison, Rapacioli *et al.* (2006) ont limité leur étude à l'évaporation des agrégats $(C_{24}H_{12})_4$ et $(C_{24}H_{12})_{13}$ dont les fragments sont bien modélisés par des sphères (pour $(C_{24}H_{12})_3$ et $(C_{24}H_{12})_{12}$) et des molécules *oblate* pour les monomères. Cependant, dans les conditions de cette étude, l'allure des RDOS présente une très faible sensibilité aux constantes de rotations (cf. Fig. 12.7) et nous avons choisi d'attribuer la géométrie *oblate* à la molécule évaporée et la géométrie sphérique au plus gros fragment. Nous avons calculé les trois constantes de rotation A , B et C des agrégats dans leur géométrie optimisée (cf. Sec. 11.1) et, considérant que les moments d'inertie se combinent linéairement, nous avons utilisé la valeur réduite $\bar{B} = 3ABC/(AB + BC + AC)$.

En conclusion, il est notoire que l'influence de la valeur de J , bien que faible, reste grande devant celle des constantes de rotation et du paramètre C_6 .

12.2.5.2 Énergie cinétique libérée

Weerasinghe *et Amar* (1993) ont montré que les distributions de probabilité de diverses grandeurs, et notamment de l'énergie cinétique libérée (*kinetic energy released*, KER) sont quantitativement prédites par la PST sans qu'une étape de calibration ne soit nécessaire, ce qui en fait un test idéal de la validité de la méthode.

Lors des calculs de trajectoires évaporatives par dynamique moléculaire présentés en Sec. 12.2.2, les KER ont été systématiquement enregistrées et leurs histogrammes construits. Leurs distributions de probabilité ont également été calculées dans le cadre de la PST selon :

$$\mathcal{P}_{\text{KER}}(E_N^{\text{inter}}, \epsilon_{\text{tr}}) = \Gamma(\epsilon_{\text{tr}}, J) \times \Omega_{N-1}^{\text{inter}}(E_N^{\text{inter}} - D_0 - \epsilon_{\text{tr}}) \quad (12.18)$$

La figure 12.9 montre un exemple typique de KER sur l'exemple de $(C_{96}H_{24})_4$ avec $E_N^{\text{inter}} = 1500 \text{ kJ/mol}$ (15.5 eV). L'accord entre $\mathcal{P}_{\text{KER}}(E_N^{\text{inter}}, \epsilon_{\text{tr}})$ et l'histogramme correspondant s'avère satisfaisant pour tous les agrégats étudiés, malgré les approximations réalisées sur les constantes de rotation et les paramètres C_6 . Ceci est cohérent avec la faible influence de ces paramètres sur la RDOS, et plus spécifiquement sur la KER, comme l'illustre la figure 12.10. Cette figure permet de constater que des variations

Table 12.1: Paramètre d'interaction à longue portée C_6 et constantes de rotation A , B , et C de quelques agrégats de coronène, circumcoronène et circumcircumcoronène ($N_C = 24, 54$ et 96 respectivement). La constante de rotation réduite \bar{B} , définie par $\bar{B} = 3ABC/(AB + BC + AC)$ est également présentée.

N_C	N_{PAH}	C_6 erg.cm ⁶	A	B	C	\bar{B}	
				cm ⁻¹			
24	1		1.110e-02	1.110e-02	5.552e-03	8.326e-03	
24	2	3.49e-58	3.446e-03	3.446e-03	2.800e-03	3.199e-03	
24	3	6.59e-57	1.866e-03	1.405e-03	1.405e-03	1.531e-03	
24	4	5.61e-56	1.406e-03	6.640e-04	6.469e-04	7.972e-04	
24	5	2.24e-55	1.391e-03	6.761e-04	6.677e-04	8.118e-04	
24	6	6.78e-55	9.332e-04	2.272e-04	2.272e-04	3.038e-04	
24	7	1.71e-54	7.998e-04	1.469e-04	1.469e-04	2.018e-04	
24	8	3.36e-54	6.999e-04	1.002e-04	1.002e-04	1.403e-04	
24	9	2.82e-55	2.529e-04	1.879e-04	1.604e-04	1.934e-04	
24	10	3.15e-55	1.982e-04	1.590e-04	1.529e-04	1.678e-04	
24	11	3.08e-55	1.546e-04	1.442e-04	1.213e-04	1.386e-04	
24	12	7.98e-55	1.235e-04	1.200e-04	1.147e-04	1.193e-04	
24	13	1.83e-54	1.144e-04	8.819e-05	5.630e-05	7.928e-05	
<hr/>							
54	1		2.199e-03	2.199e-03	1.099e-03	1.649e-03	
54	2	9.75e-58	8.462e-04	8.461e-04	5.331e-04	7.076e-04	
54	3	2.34e-56	4.212e-04	4.212e-04	3.554e-04	3.967e-04	
54	4	1.39e-55	2.698e-04	2.309e-04	2.239e-04	2.399e-04	
54	7	3.60e-54	1.523e-04	5.889e-05	5.889e-05	7.402e-05	
54	8	9.69e-54	1.333e-04	4.116e-05	4.116e-05	5.348e-05	
54	11	5.24e-53	9.692e-05	1.695e-05	1.695e-05	2.338e-05	
54	12	9.07e-53	8.884e-05	1.323e-05	1.323e-05	1.847e-05	
<hr/>							
96	1		7.014e-04	7.014e-04	3.507e-04	5.261e-04	
96	2	5.15e-58	3.050e-04	3.050e-04	1.754e-04	2.447e-04	
96	3	2.34e-56	1.675e-04	1.675e-04	1.169e-04	1.464e-04	
96	4	2.83e-55	1.008e-04	1.008e-04	8.767e-05	9.602e-05	
96	5	7.41e-55	7.014e-05	6.434e-05	6.434e-05	6.616e-05	
96	6	2.42e-54	5.845e-05	4.299e-05	4.299e-05	4.715e-05	
96	7	5.81e-54	5.010e-05	2.986e-05	2.986e-05	3.451e-05	
96	8	2.43e-53	4.384e-05	2.144e-05	2.144e-05	2.584e-05	
96	9	3.02e-53	3.897e-05	1.583e-05	1.583e-05	1.974e-05	
96	10	5.07e-53	3.507e-05	1.198e-05	1.198e-05	1.535e-05	
96	11	9.81e-53	3.188e-05	9.267e-06	9.267e-06	1.214e-05	
96	12	1.56e-52	2.923e-05	7.300e-06	7.300e-06	9.734e-06	
96	13		2.698e-05	5.845e-06	5.845e-06	7.911e-06	

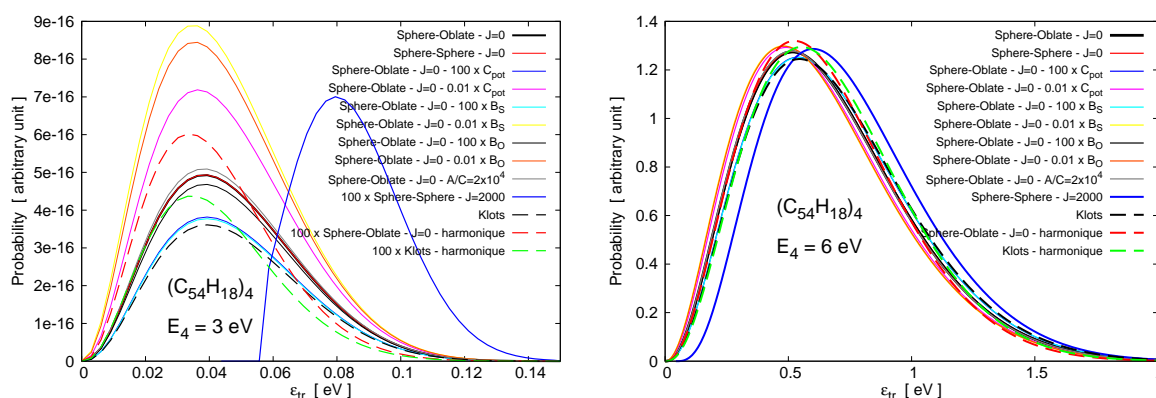


Figure 12.10: KER de $(C_{54}H_{18})_4$ pour une énergie intermoléculaire de $E_4^{\text{inter}}=3$ eV (gauche) et $E_4^{\text{inter}}=6$ eV (droite), calculées par PST pour divers paramètres d'entrée. Les cas sont les mêmes que ceux proposés dans la Fig. 12.7. Les coefficients de normalisation d'un même cas sont les mêmes pour les deux énergies initiales, et ont été ajustés à l'oeil de sorte à ce que les KER à 6 eV se superposent au mieux. Les KER calculées avec une VDOS harmonique classique sont notées « harmonique », les autres sont calculées avec les VDOS anharmoniques classiques (cf. Sec. 11.2.3).

d'un facteur 100 sur C_6 ou sur les constantes de rotation ne modifient que marginalement l'allure des KER. Un point plus subtil consiste à remarquer que l'allure du taux d'évaporation est lié à l'évolution de l'intégrale de la KER avec l'énergie initiale. Là encore, la Fig. 12.10 montre que de larges erreurs sur les paramètres d'entrée de la PST ne conduisent qu'à des facteurs inférieurs à 3 dans l'évolution de l'intégrale de la KER. Enfin, l'effet du moment cinétique total J se révèle faible à haute énergie et plus significatif à basse énergie, mais toujours nettement plus significatif que les effets de géométrie ou de potentiel à longue portée.

Ces faibles sensibilités se comprennent bien en remarquant qu'à bas J , l'approximation de Klots (Klots, 1971; Calvo et Parneix, 2004) permet de décrire des RDOS par $\Gamma(\epsilon_{\text{tr}}) \propto \epsilon_{\text{tr}}^{(r-1)/2}$, où $r = 6$ est le nombre de degrés de liberté rotationnels des fragments, alors que les VDOS évoluent considérablement plus rapidement, du point de vue harmonique classique selon $\Omega(E) \propto E^{s-1}$ avec s le nombre de degrés de liberté (cf. Anx. .4).

12.2.5.3 Les taux d'évaporation $k_{\text{evap}}^{\text{rigid}}$

Les VDOS et RDOS étant déterminées, les taux d'évaporation en molécules rigides $k_{\text{evap}}^{\text{rigid}}$ s'en déduisent de l'intégration présentée dans l'Eq. (12.10), et sont déterminés à la constante C_0 près. On satisfait au besoin de calibrer ces résultats en optimisant C_0 pour que la courbe $k_{\text{evap}}^{\text{rigid}}$ s'ajuste sur les points calculés en dynamique moléculaire. L'écart entre les courbes PST et les points MD est le plus souvent inférieur à 15%, et toujours inférieur à 60%, ce qui semble satisfaisant en regard des variations de $k_{\text{evap}}^{\text{rigid}}$ sur plusieurs ordres de grandeurs.

Les taux obtenus, en fonction de l'énergie intermoléculaire du parent, sont présentés sur la Fig. 12.11.

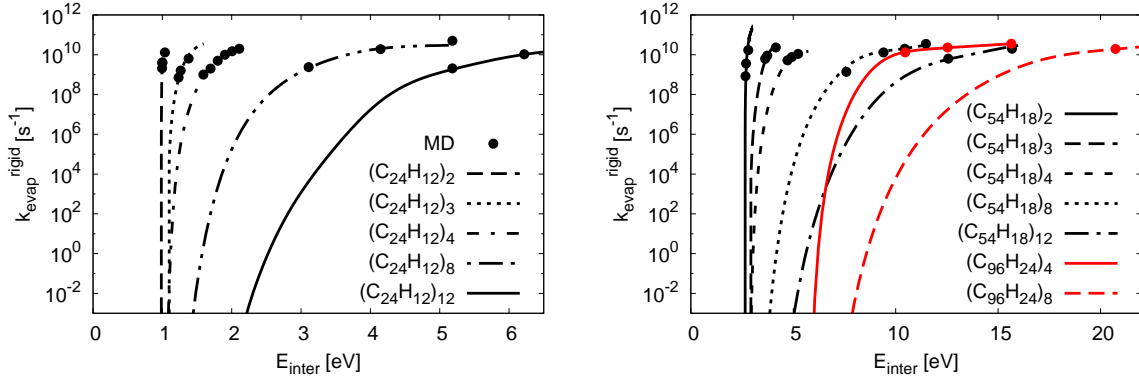


Figure 12.11: *Gauche* - Taux d'évaporation en molécules rigides en fonction de l'énergie intermoléculaire du parent pour quelques agrégats de coronène $(C_{24}H_{12})_N$ ($N=2,3,4,8,12$). *Droite* - Idem, pour quelques agrégats de circumcoronène $(C_{54}H_{18})_N$ ($N=2,3,4,8,12$) et de circumcircumcoronène $(C_{96}H_{24})_N$ ($N=4,8$). Les points représentent les résultats de dynamique moléculaire (MD). Les courbes, calculées par la PST, ont été ajustées sur les points MD.

12.2.5.4 Les taux d'évaporation k_{evap}

Disposant de $k_{\text{evap}}^{\text{rigid}}$ et des distributions de probabilité de l'énergie intermoléculaire de quelques agrégats, on en déduit les taux d'évaporation k_{evap} en fonction de l'énergie totale à partir de la relation donnée par Eq. (12.17). Notons que suivant cette méthode, il n'est pas possible de représenter $k_{\text{evap}}^{\text{rigid}}$ et k_{evap} sur une même figure à la façon de [Rapacioli et al. \(2006\)](#).

Les taux obtenus, en fonction de l'énergie totale du parent, sont présentés sur la Fig. 12.12. Sans surprise, l'évolution de k_{evap} avec l'énergie totale est moins raide que celle de $k_{\text{evap}}^{\text{rigid}}$ avec l'énergie intermoléculaire, du fait de la dilution de l'énergie totale sur les modes inter- et intra-moléculaires.

12.2.5.5 Interpolation

La régularité observée dans l'évolution des VDOS classiques anharmoniques avec la taille des molécules se retrouve ici dans l'évolution des k_{evap} . Plus généralement, nous constatons que la formule RRK classique harmonique $k_{\text{evap}} \propto (1 - E/D_0)^{s-1}$ où D_0 est l'énergie de dissociation et s le nombre de degrés de liberté, fournit un guide d'interpolation efficace, malgré son inefficacité à prédire une allure convenable pour les courbes $k_{\text{evap}}(E^{\text{tot}})$. Ainsi, disposant des courbes k_{evap} pour deux agrégats $(PAH)_m$ et $(PAH)_p$ constitués des mêmes molécules, la courbe k_{evap} pour l'agrégat $(PAH)_n$ où $m < n < p$ est bien approximée par une interpolation logarithmique :

$$\log(k_{\text{evap}}^n) = (1 - x) \log(k_{\text{evap}}^m) + x \log(k_{\text{evap}}^p) \quad (12.19)$$

avec $x = (n - m)/(p - m)$, à condition de considérer la même énergie de dissociation pour les trois agrégats. La Fig. 12.13(a) illustre l'efficacité de la méthode sur l'exemple de l'agrégat $(C_{54}H_{18})_8$ pour lequel nous comparons la courbe $k_{\text{evap}}(E^{\text{tot}})$ calculée ri-

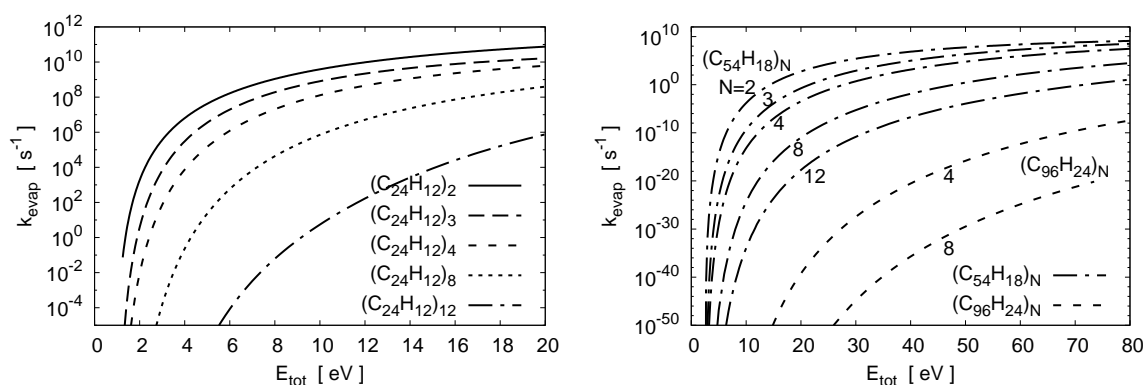


Figure 12.12: *Gauche* - Taux d'évaporation en fonction de l'énergie totale du parent pour quelques agrégats de coronène $(C_{24}H_{12})_N$ ($N=2,3,4,8,12$). *Droite* - Idem, pour quelques agrégats de circumcoronène $(C_{54}H_{18})_N$ ($N=2,3,4,8,12$) et de circumcircumcoronène $(C_{96}H_{24})_N$ ($N=4,8$).

goureusement par la méthode statistico-dynamique à celle déduite de l'interpolation à partir des courbes $k_{\text{evap}}(E^{\text{tot}})$ de $(C_{54}H_{18})_4$ et $(C_{54}H_{18})_{12}$.

De la même manière, pour un nombre de molécules N_{PAH} fixé, nous proposons d'interpoler k_{evap} en fonction du nombre d'atomes de carbone contenus dans le monomère. Pour deux agrégats de molécules différentes $(PAH_m)_{N_{\text{PAH}}}$ et $(PAH_p)_{N_{\text{PAH}}}$, dont les monomères contiennent respectivement m et p atomes de carbone, on calcule la courbe $k_{\text{evap}}^n(E/D_{0,n})$ de $(PAH_n)_{N_{\text{PAH}}}$ où $m < n < p$ par une interpolation logarithmique des courbes $k_{\text{evap}}^m(E/D_{0,m})$ et $k_{\text{evap}}^p(E/D_{0,p})$:

$$\log(k_{\text{evap}}^n(E/D_{0,n})) = (1 - x) \log(k_{\text{evap}}^m(E/D_{0,m})) + x \log(k_{\text{evap}}^p(E/D_{0,p})) \quad (12.20)$$

avec $x = (n - m)/(p - m)$, et où les énergies ont été ramenées à l'énergie de dissociation correspondante à chaque agrégat. La figure 12.13(b) compare la courbe $k_{\text{evap}}(E^{\text{tot}})$ de $(C_{54}H_{18})_4$ calculée rigoureusement par la méthode statistico-dynamique à celle déduite de l'interpolation à partir des courbes $k_{\text{evap}}(E^{\text{tot}})$ de $(C_{24}H_{12})_4$ et $(C_{96}H_{24})_4$. Les résultats des deux méthodes sont en accord à typiquement un facteur 10 près, ce qui reste satisfaisant en regard des nombreux ordres de grandeur couverts par les courbes $k_{\text{evap}}(E^{\text{tot}})$. Notons que nous avons volontairement omis de comptabiliser les atomes d'hydrogène lors de l'interpolation afin de garder une description en termes d'atomes de carbone, et après avoir remarqué que l'erreur commise est de l'ordre d'un facteur inférieur à 2, contre un facteur de l'ordre de 10 pour l'interpolation elle-même. Il serait immédiat de remplacer le nombre d'atomes de carbone par le nombre total d'atomes si l'on souhaitait en tenir compte.

L'efficacité de cette méthode d'interpolation tient essentiellement à la similitude des géométries des agrégats considérés ici. Cette remarque est confortée par l'observation que l'interpolation entre le k_{evap} de $(C_{24}H_{12})_4$ et celui de $(C_{24}H_{12})_{12}$ donne une mauvaise approximation du k_{evap} de $(C_{24}H_{12})_8$ (non représenté sur la Fig. 12.13), selon nous du fait que les agrégats de coronène présentent une structure en une seule pile jusqu'à $(C_{24}H_{12})_8$, et en deux piles entre $(C_{24}H_{12})_8$ et $(C_{24}H_{12})_{12}$.

Dans la suite, nous aurons besoin des taux d'évaporation pour tous les agrégats de

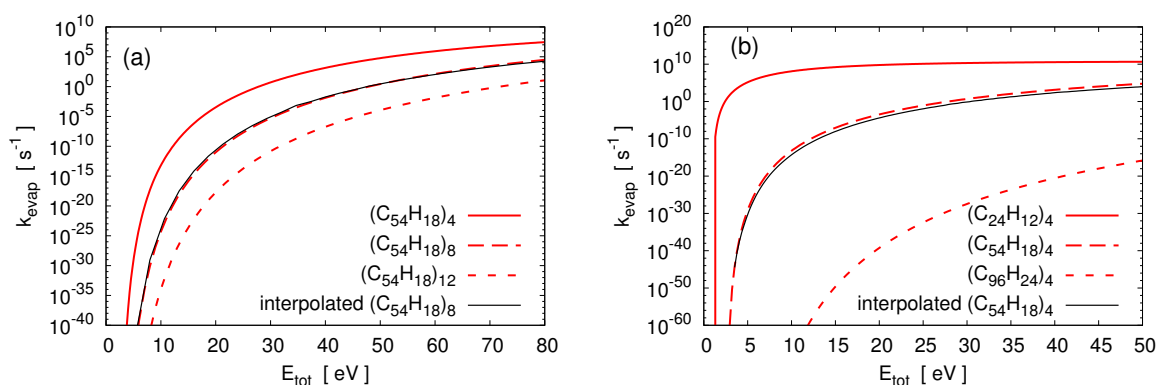


Figure 12.13: Comparaison des courbes k_{evap} obtenues par un calcul statistico-dynamique complet ou à partir des courbes k_{evap} d'autres agrégats par une interpolation sur le nombre de molécules (N_{PAH} , à gauche), ou sur le nombre d'atomes de carbone dans les monomères (N_{C} , à droite).

coronène $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$, circumcoronène $\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ et circumcircumcoronène $\text{C}_{96}\text{H}_{24}$ contenant 2 à 12 molécules. Nous avons utilisé ces méthodes d'interpolation pour construire des jeux de courbes k_{evap} complets. Le tableau 12.2 et la figure 12.14 résument les résultats obtenus et leur origine.

12.2.5.6 Comparaison à l'expérience

Schmidt *et al.* (2006) ont étudié expérimentalement l'évaporation des agrégats de coronène neutres et cations. Nous cherchons ici à comparer nos résultats sur les taux d'évaporation à leurs mesures concernant les agrégats neutres.

Le dispositif expérimental est le suivant. Une chambre d'agrégation permet la formation d'un ensemble d'agrégats de coronène neutres comprenant de 1 à au moins 26 molécules. Ces agrégats traversent alors en $500 \mu\text{s}$ un thermostat d'hélium réglable en température entre 77 et 500 K, suite à quoi un laser pulsé de 4 eV les ionise de sorte à les rendre observables par un spectromètre de masse à temps de vol.

L'objectif est d'étudier la dissociation des agrégats en fonction de la température du thermostat. À basse température, le spectromètre détecte toute une distribution d'agrégats, tandis qu'à haute température tous les agrégats sont détruits. La transition entre les deux régimes est brutale et se produit à 470 ± 50 K.

Les dissociations sont supposées se produire lors de la traversée du thermostat. Des taux de dissociation d'au moins $\sim 2000 \text{ s}^{-1}$ sont donc nécessaires. D'après nos résultats, de tels taux correspondent à des énergies internes de 2.2, 2.8, 3.7, 6.5 et 13.8 eV pour $(\text{C}_{24}\text{H}_{12})_N$ ($N=2,3,4,8,12$) respectivement. En utilisant les courbes calorifiques déduites des VDOS discutées en Sec. 11.2.1, nous trouvons que ces énergies correspondent à des températures de 494, 446, 439, 406 et 478 K respectivement.

L'accord entre nos prédictions et le résultat expérimental de Schmidt *et al.* (2006) est quantitatif. Le même raisonnement appliqué aux résultats proposés par Rapacioli *et al.* (2006) conduit des températures de 800 K et 600 K pour $(\text{C}_{24}\text{H}_{12})_4$ et $(\text{C}_{24}\text{H}_{12})_{13}$ respectivement. Nos deux approches ne diffèrent que par la méthode utilisée pour

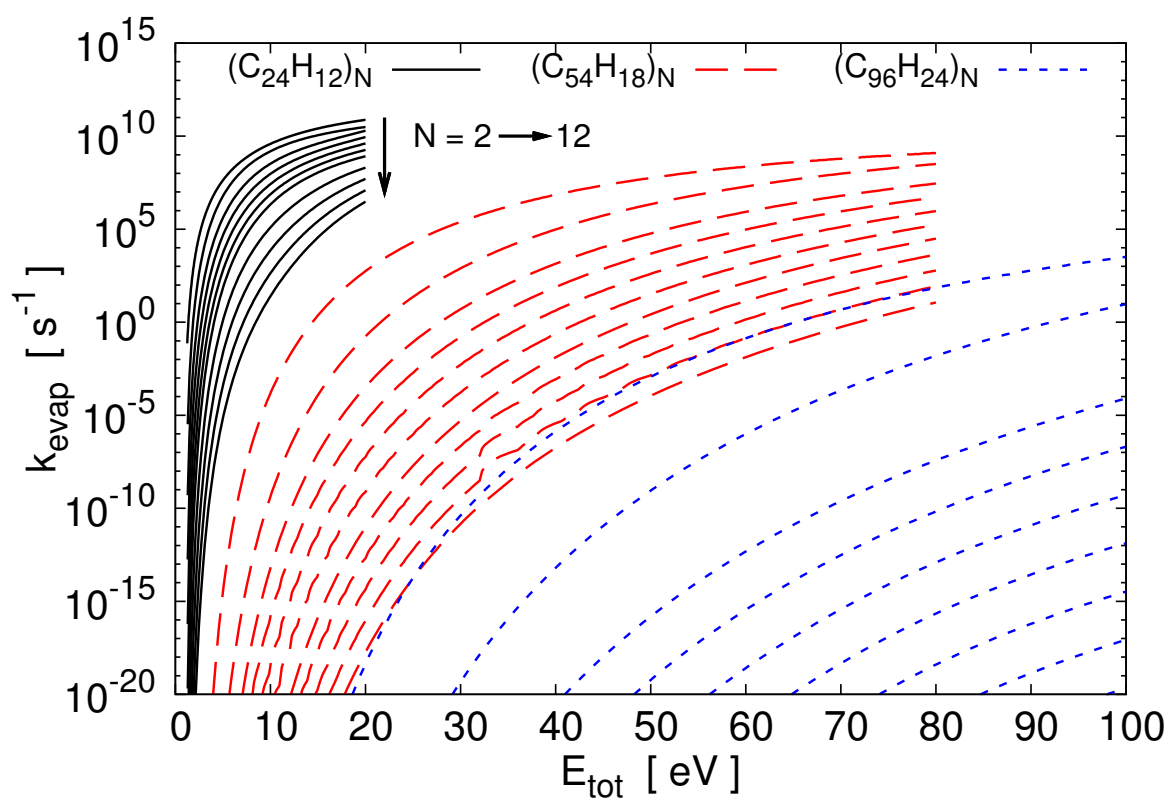


Figure 12.14: Courbes de taux d'évaporation k_{evap} utilisées dans la suite de ce travail pour les agrégats contenant entre 2 et 12 molécules de coronène (traits pleins noirs), circumcoronène (pointillés longs rouges) et circumcircumcoronène (pointillés courts bleus). L'origine de chaque courbe est donnée dans la table 12.2.

Table 12.2: Origine des courbes k_{evap} présentées Fig. 12.14. « SD » signifie que la méthode statistico-dynamique a été utilisée. « int. N_{PAH} » signifie que k_{evap} a été interpolé à partir des k_{evap} d'agrégats dont le nombre de molécules est mentionné en-dessous. De même, « ext. N_{PAH} » et « ext. N_{C} » indique que les k_{evap} ont été calculés par extrapolation selon N_{PAH} ou N_{C} à partir des tailles précisées en-dessous.

C ₂₄ H ₁₂										
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	SD			int. N_{PAH}		SD		int. N_{PAH}		SD
	-			4 - 8		-		8 - 12		-
C ₅₄ H ₁₈										
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	SD			int. N_{PAH}		SD		int. N_{PAH}		SD
	-			4 - 8		-		8 - 12		-
C ₉₆ H ₂₄										
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	ext. N_{C}	SD		int. N_{PAH}		SD		ext. N_{PAH}		
	24 - 54	-		4 - 8		-		4 - 8		

déduire le taux d'évaporation k_{evap} du taux d'évaporation en molécule rigide $k_{\text{evap}}^{\text{rigide}}$. Ceci indique que la méthode que nous proposons en Sec. 12.2.4.2 complète de façon adéquate la méthode statistico-dynamique utilisée pour calculer $k_{\text{evap}}^{\text{rigide}}$.

12.2.6 Le refroidissement par émission IR

De façon analogue à la dissociation telle que nous l'avons décrite au Chp. 7, l'évaporation est en compétition avec le refroidissement par émission de photons IR. Afin de déterminer les taux d'émission IR pour les agrégats de PAH, nous faisons la même hypothèse que [Rapacioli et al. \(2006\)](#) en considérant que l'émission de photons IR est uniquement due aux modes intramoléculaires. La figure 12.15 illustre la pertinence de cette hypothèse sur l'exemple du dimère de circumcoronène dont le spectre a été calculé par DFT (cf. Sec. 11.2.2.1).

Nous disposons des taux k_{IR} pour les molécules isolées de coronène et de circumcoronène (cf. Sec. 7.2.2). En supposant que le spectre intramoléculaire d'une molécule est peu perturbé par son environnement lorsqu'elle est au sein d'un agrégat, on s'attend à ce que les taux d'émission IR des molécules prises individuellement s'ajoutent :

$$k_{\text{IR}}^N(E, E^{\text{intra}}) = k_{\text{IR}}(E_1^{\text{intra}}) + \dots + k_{\text{IR}}(E_N^{\text{intra}}) \quad (12.21)$$

où $k_{\text{IR}}^N(E, E^{\text{intra}})$ est le taux d'émission IR d'un agrégat de N molécules pour une énergie totale E , une énergie intramoléculaire $E^{\text{intra}} = E_1^{\text{intra}} + \dots + E_N^{\text{intra}}$, E_i^{intra} étant l'énergie intramoléculaire de la molécule i . Par souci de simplicité, on supposera que l'énergie intramoléculaire est équirépartie sur les N molécules $E_1^{\text{intra}} = \dots = E_N^{\text{intra}} =$

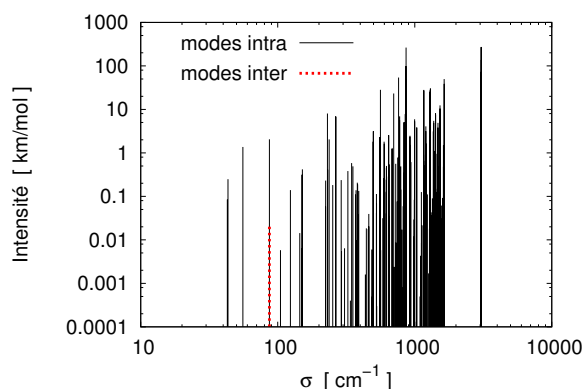


Figure 12.15: Spectre de $(C_{54}H_{18})_2$ calculé par DFT (cf. Sec. 11.2.2.1). Il est largement dominé par les modes intramoléculaires, les modes intermoléculaires ayant une intensité nulle ou faible.

E^{intra}/N , ce qui conduit à :

$$k_{\text{IR}}^N(E, E^{\text{intra}}) = N \times k_{\text{IR}}^1(E^{\text{intra}}/N) \quad (12.22)$$

Enfin, de sorte à rester cohérent avec l'approche proposée pour les taux de dissociation, on souhaite tenir compte de la probabilité de localiser l'énergie E^{intra} dans les modes intramoléculaires :

$$k_{\text{IR}}^N(E) = \int_0^E \mathcal{P}(E^{\text{intra}}) \times k_{\text{IR}}(E^{\text{intra}}/N) dE^{\text{intra}} \quad (12.23)$$

où $\mathcal{P}(E^{\text{intra}})$ est adapté de l'équation (12.15).

12.2.7 Cascade évaporative

Schmidt *et al.* (2006) ont analysé leurs résultats dans le cadre des ensembles évaporatifs, afin de montrer que pour une énergie interne suffisamment élevée, les fragments d'une évaporation fragmentent à leur tour, donnant lieu à une cascade évaporative. Nous nous proposons de revenir sur cette analyse à l'aide des taux d'évaporation déterminés précédemment et de considérations statistiques inspirées de la PST.

12.2.7.1 Approche thermodynamique

Dans le cadre des ensembles évaporatifs développé par Klots (1985), la température d'évaporation d'un agrégat T_{evap} est liée à l'énergie de dissociation D_0 par une loi empirique $k_B T_{\text{evap}} = D_0/G$, où k_B est la constante de Boltzman. G , appelé facteur de Gspann et généralement pris égal à 23.5 quelque soit l'espèce considérée, a été contraint expérimentalement pour un certain nombre de systèmes. Cependant, sa valeur et surtout son universalité sont mises en doute par certains auteurs (Hansen et Campbell, 2004). Par ailleurs, cette valeur vaut pour une fenêtre temporelle d'observation de $10\mu\text{s}$, considérée comme caractéristique des expériences de spectrométrie de masse (Schmidt *et al.*, 2006). Pour une expérience donnée, il est possible d'adapter à la fenêtre temporelle de l'expérience par une mise à l'échelle logarithmique suivant la loi d'Arrhenius $k(T) \propto \exp(-D_0/k_B T)$.

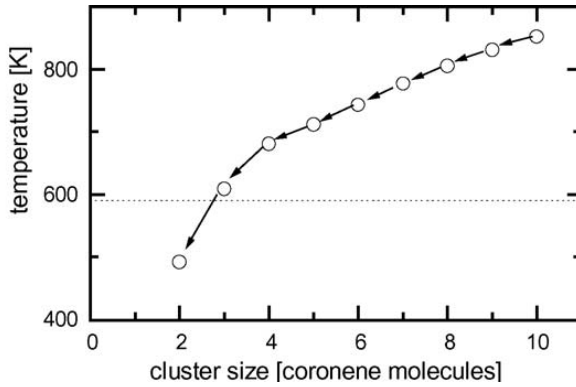


Figure 12.16: Température d'agrégats de coronène au cours d'une cascade évaporative commençant par l'absorption de 40 eV par $(C_{24}H_{12})_{10}$. À chaque étape, l'agrégat perd une molécule, l'énergie de liaison $D_0 = 1.2$ eV et $3k_B T$ d'énergie cinétique (KER). Adapté de Schmidt et al. (2006).

Schmidt et al. (2006) ont appliqué ces considérations à un agrégat neutre de dix molécules de coronène $(C_{24}H_{12})_{10}$ excité par 40 eV, en prenant une énergie de dissociation de 1.2 eV. Ils calculent la température vibrationnelle T correspondante à l'aide de la courbe calorifique du *bulk* de coronène, et la comparent à la température d'évaporation T_{evap} , qui vaut ici 590 K. Il y a évaporation si $T > T_{\text{evap}}$. L'énergie interne résiduelle dans les fragments est calculée en considérant que l'énergie de dissociation, ainsi que $3k_B T$ d'énergie cinétique (KER) ont été libérées. La cascade d'évaporation ainsi déterminée est rappelée sur la Fig. 12.16.

Cette approche a le mérite de montrer le phénomène de cascade évaporative. Cependant, nous disposons ici d'outils plus puissants permettant d'une part de montrer le même phénomène avec plus de précision et de détails pour un système microcanonique, et d'autre part de proposer un lien direct avec des quantités observables expérimentalement.

12.2.7.2 Approche statistique

En s'appuyant sur la théorie de l'espace des phases, il est possible de calculer les distributions statistiques des quantités liées au processus d'évaporation. La quantité d'intérêt pour décrire la cascade évaporative est l'énergie interne E_{N-1} de l'agrégat fragment issu de l'évaporation d'un agrégat parent contenant l'énergie E_N . L'intégration du taux d'évaporation différentiel présenté Eq. (12.13) sur l'énergie de translation-rotation et sur les énergies intramoléculaires des fragments conduit à l'expression de la distribution de probabilité suivante :

$$\mathcal{P}_{N-1}(E_{N-1}, E_N) \propto \Omega_{N-1}(E_{N-1}) \times \int_0^{E_N - E_{N-1} - D_0} \Gamma(\epsilon_{\text{tr}}) \Omega_1(E_N - E_{N-1} - D_0 - \epsilon_{\text{tr}}) d\epsilon_{\text{tr}} \quad (12.24)$$

Il est intéressant de remarquer que contrairement aux taux d'évaporation, aucune calibration n'est requise, ce qui affranchit ce résultat de tout calcul de dynamique moléculaire et donc de la nécessité de l'hypothèse des molécules rigides. Seule la densité d'états rotationnels considère implicitement les molécules comme des corps rigides.

Ces distributions ont été calculées dans le cas de l'évaporation de $(C_{24}H_{12})_{10}$ avec 40 eV d'énergie interne (Fig. 12.17). Pour chaque espèce $(C_{24}H_{12})_N$ ($N=1,10$), l'énergie

interne la plus probable, très proche de la valeur moyenne $\langle E_N \rangle$ a été reportée sur la figure 12.18 en fonction de sa taille, et comparée aux valeurs déterminées par Schmidt *et al.* (2006).

Approche en terme de valeurs moyennes

On constate qu'à la suite de chaque évaporation, la grande majorité de l'énergie interne de l'agrégat parent se retrouve dans l'agrégat fragment, et permet une nouvelle dissociation. Nos résultats conduisent à un refroidissement par évaporation moins efficace que ceux de Schmidt *et al.* (2006). Au niveau des paramètres d'entrée, les deux principales différences entre nos deux méthodes proviennent de la valeur prise pour l'énergie de dissociation (1.2 eV pour Schmidt *et al.* (2006); celles présentées en Sec. 11.1.6 pour nous, soit typiquement 1.0 eV) et de la valeur de l'énergie cinétique libérée ($3k_B T$ pour Schmidt *et al.* (2006); celles issues de la PST pour nous). Calculer la cascade d'évaporation à la façon de Schmidt *et al.* (2006) avec une énergie de liaison de 1.0 eV ne suffit pas à rattraper l'écart avec notre méthode. Une description précise de la KER est donc requise.

L'énergie évaporative E_{evap} , déduite de la température évaporative T_{evap} par la courbe calorifique du *bulk*, est très affectée par la valeur de l'énergie de dissociation. Pour un temps de 10 μs , en choisissant $D_0 = 1.0$ eV, on obtient $E_{\text{evap}} = 1.4$ eV au lieu de $E_{\text{evap}} = 2.0$ eV, ce qui permet à l'agrégat de s'évaporer totalement, et non de s'arrêter au dimère, comme prédit dans l'analyse de Schmidt *et al.* (2006).

Nous avons utilisé les taux de dissociation présentés en Sec. 12.2.5.4 pour évaluer l'énergie typique minimale E_{min} nécessaire à l'évaporation sur un temps Δt défini par $k_{\text{evap}}(E_{\text{min}}) = 1/\Delta t$. Les énergies déterminées pour $\Delta t = 10 \mu\text{s}$, 500 μs et 1 s sont représentées sur la Fig. 12.19, et comparées aux énergies internes des fragments d'une cascade d'évaporations démarrant avec un $(\text{C}_{24}\text{H}_{12})_{10}$ contenant 10 eV.

Aucune évaporation ne devrait être observée pour un tel système sur $\Delta t = 10 \mu\text{s}$, alors qu'une expérience durant 500 μs devrait permettre d'observer une cascade jusqu'à l'octomère. Sur un dispositif comme PIRENEA, où les ions peuvent rester piégés plusieurs minutes, le temps disponible pour la dissociation est limité par le refroidissement infrarouge à typiquement 0.1 – 1 s, ce qui devrait permettre d'observer une cascade jusqu'à $(\text{C}_{24}\text{H}_{12})_6$.

Approche en terme de distributions

Les distributions d'énergies internes $\mathcal{P}(E_{N-1}, E_N)$ pour une énergie E_N fixée sont bien approximées par des courbes gaussiennes (cf. Fig 12.17). En début de cascade, c'est-à-dire pour les grands agrégats, les distributions sont plutôt piquées, dans le sens où leur écart-type est faible en regard de leur énergie moyenne (typiquement 2%). En revanche, pour les plus petits agrégats, l'écart-type peut représenter une fraction importante de la valeur moyenne (typiquement 20%).

Nous avons cherché à estimer l'effet de la propagation de la dispersion en énergie interne le long de la cascade. La dispersion en énergie interne $\mathcal{P}_{N-1}^{\text{tot}}(E_{N-1})$ d'un agrégat contenant $N - 1$ molécules provient de la convolution de la dispersion en énergie interne de son agrégat parent $\mathcal{P}_N^{\text{tot}}(E_N)$ et de la distribution $\mathcal{P}_{N-1}(E_{N-1}, E_N)$ résultant de

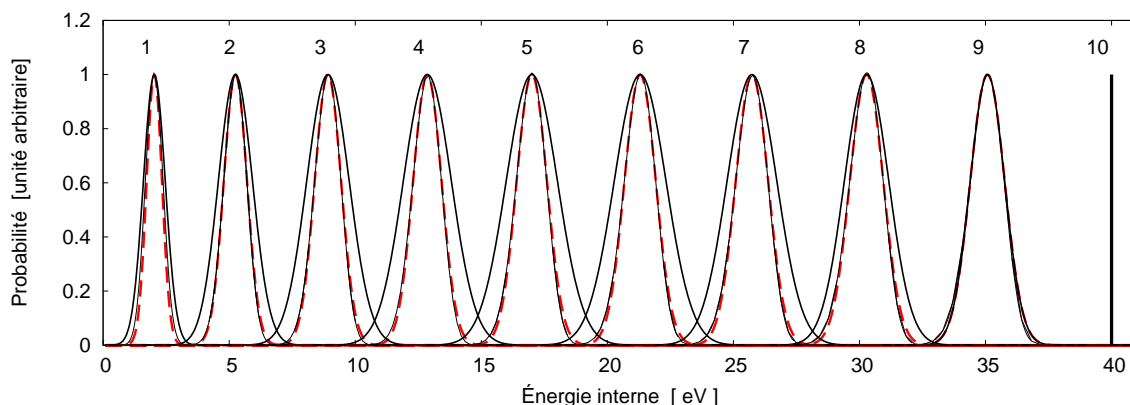


Figure 12.17: Distributions d'énergie interne des agrégats fragments au cours d'une cascade évaporative partant de $(C_{24}H_{12})_{10}$ avec 40 eV d'énergie interne. Les distributions calculées pour les valeurs moyennes d'énergie interne du parent sont représentées en trait fin noir. Elles ont été ajustées par des gaussiennes (pointillés rouges). Les traits pleins épais représentent les distributions tenant compte de la propagation de la dispersion.

chaque évaporation avec une énergie initiale E_N . Afin de simplifier le calcul, nous avons approximé les distributions par des gaussiennes. La distribution résultante $\mathcal{P}_{N-1}^{tot}(E_{N-1})$ est alors une gaussienne centrée sur la même énergie qu'en négligeant la propagation, et son écart-type σ_{N-1}^{tot} s'exprime selon $\sigma_{N-1}^{tot\ 2} = \sigma_{N-1}^2 + a_{N-1}^2 \sigma_N^{tot\ 2}$, où σ_{N-1} est l'écart-type de $\mathcal{P}_{N-1}(E_{N-1}, \langle E_N \rangle)$, σ_N^{tot} celui de $\mathcal{P}_N^{tot}(E_N)$. Le facteur $a_{N-1} = \langle E_{N-1} \rangle / \langle E_N \rangle$ traduit le fait que l'évolution de $\langle E_{N-1} \rangle$ avec E_N est bien approximée par une loi linéaire.

L'effet de cette propagation s'avère finalement plutôt modéré, élargissant les distributions établies en travaillant sur les valeurs moyennes des énergies internes par des facteurs allant de 1.2 à 1.7 sur l'exemple étudié ici. Étonnamment, l'élargissement dû à la propagation est croissant pour les premières étapes de la cascade, puis décroissant pour les dernières.

Il est intéressant de noter que du fait de la dispersion statistique des énergies internes, certains agrégats peuvent être trop froids pour s'évaporer tandis que d'autres sont suffisamment excités, conduisant à une certaine distribution de tailles des agrégats fragments. Du point de vue expérimental, la dispersion statistique intrinsèque à l'évaporation devrait être combinée au moins à la dispersion en taille avant l'excitation, puis pour chaque taille à la dispersion en énergie d'excitation, et pour chaque énergie à la dispersion des instants d'évaporation. Avec une expérience en piège à ions comme PIRENEA, il est possible de sélectionner une espèce spécifique et l'exciter avec un laser UV. Il semble donc envisageable d'accéder expérimentalement aux caractéristiques de la dispersion statistique intrinsèque à l'évaporation.

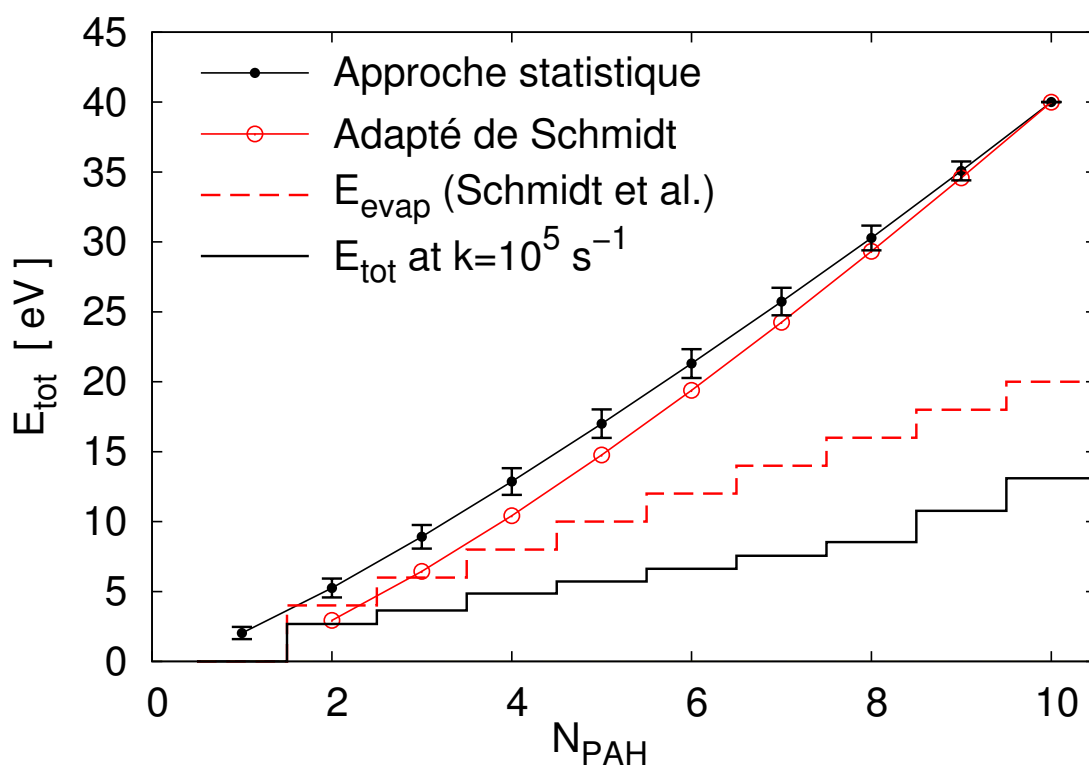


Figure 12.18: Énergies internes d'agrégats de coronène le long d'une cascade évaporative démarrant avec une énergie interne de 40 eV dans $(\text{C}_{24}\text{H}_{12})_{10}$, telles qu'elles sont prédites par Schmidt *et al.* (2006) (ronds rouges) et telles que nous les avons calculées (points noirs). Les barres indiquent les écarts-types des distributions d'énergie interne, en tenant compte de la propagation des dispersions d'énergie. Les courbes en escalier représentent l'énergie évaporative E_{evap} (pointillés rouges) et l'énergie minimale d'évaporation E_{min} (traits pleins noirs, voir le texte pour les détails).

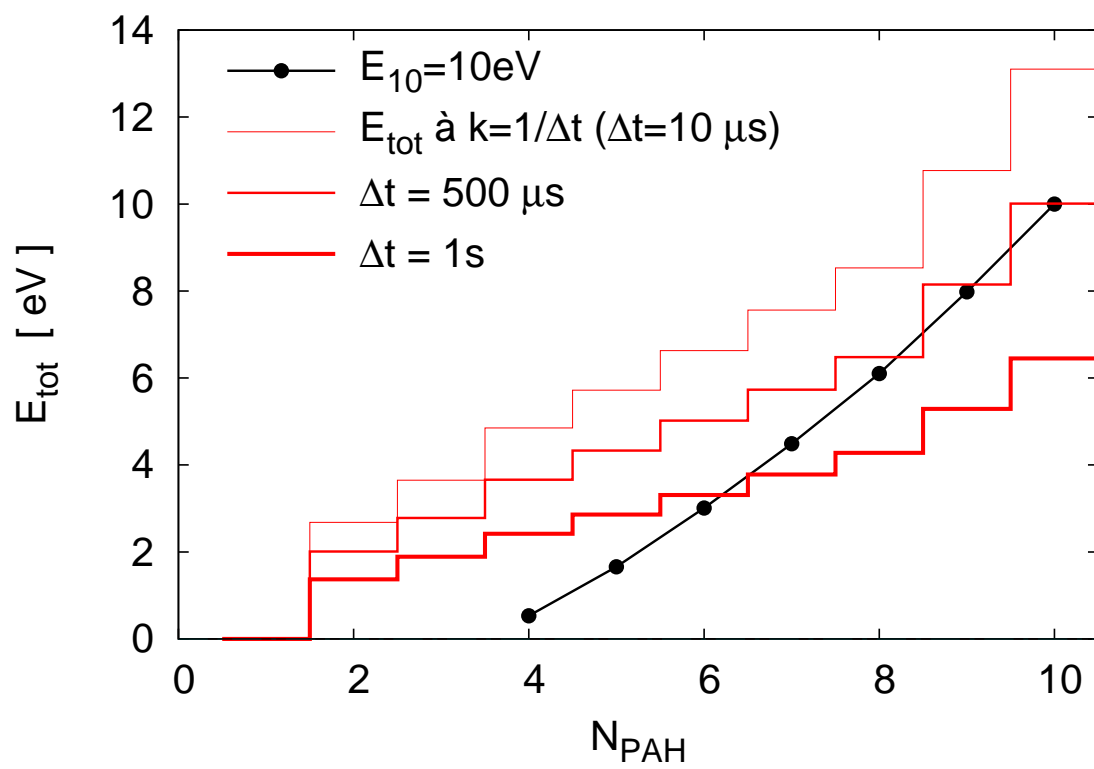


Figure 12.19: Même chose que pour la Fig. 12.18 pour une énergie initiale de 10 eV. Seuls les résultats issus de la méthode statistique sont représentés. E_{min} est donné pour plusieurs fenêtres temporelles.

Formation et évaporation des agrégats de PAH dans les PDR

13.1	Les paramètres physico-chimiques en entrée du modèle	212
13.1.1	Les taux et sections efficaces	212
13.1.2	Paramétrer les cascades évaporatives	212
13.2	Survie des agrégats de PAH en fonction des conditions physiques	213
13.2.1	Temps caractéristique de formation	213
13.2.2	Temps caractéristique de photoévaporation	215
13.2.3	Impact de la cascade évaporative	216
13.2.4	Influence de la densité	217
13.3	Conclusion du chapitre	218

Dans le précédent chapitre, nous avons déterminé les propriétés d'évaporation des agrégats, et proposé une description de leur formation par la collision de PAH ou d'agrégats. Nous utilisons ici ces données pour évaluer les propriétés d'évaporation des agrégats dans diverses conditions typiques du milieu interstellaire, à l'aide du modèle présenté au chapitre 8. Dans une première section, nous exposons la méthode utilisée pour décrire le phénomène de cascade évaporative dans notre modèle. La deuxième partie est dédiée à l'étude de l'évaporation des agrégats exposés à un champ de rayonnement UV.

Notons que, de même qu'au chapitre 9, l'énergie interne de chaque espèce est décrite suivant la méthode présentée au chapitre 8, à l'exception des monomères pour lesquels aucune voie de fragmentation n'est décrite.

13.1 Les paramètres physico-chimiques en entrée du modèle

13.1.1 Les taux et sections efficaces

La formation des agrégats de PAH est décrite suivant l'approche proposée dans la Sec. 12.1.2, avec les sections efficaces géométriques présentées sur la figure 12.1.

L'évaporation des agrégats est décrite par la compétition entre l'évaporation et l'émission IR. Les taux d'évaporation sont présentés aux sections 12.2.5.4 et 12.2.5.5, et résumés par la figure 12.14. Les taux d'émission IR utilisés sont décrits à la section 12.2.6.

13.1.2 Paramétrer les cascades évaporatives

Nous avons discuté en Sec. 12.2.7 le phénomène de cascade évaporative. Un agrégat X_N de N molécules qui s'évapore avec une énergie interne E_N forme un monomère X_1 et un agrégat X_{N-1} de $N - 1$ molécules qui contient une énergie interne E_{N-1} , susceptible de conduire à une nouvelle évaporation sans qu'il soit nécessaire d'absorber un nouveau photon UV. Négliger ce phénomène pourrait conduire à sous-estimer la photoévaporation des agrégats.

Afin de prendre en compte le phénomène de cascade dans nos calculs, nous avons modifié dans le modèle la définition des réactions de dissociation de la façon suivante :



où i est l'indice du canal d'énergie interne de l'agrégat parent X_N contenant l'énergie E_N , et j celui du canal contenant l'énergie interne du fragment X_{N-1} la plus probable suite à la dissociation. On ne tient donc pas compte de toute la distribution des énergies internes de l'agrégat fragment, mais uniquement de leur valeur moyenne (quasiment identique à la valeur la plus probable, les distributions étant presque symétriques, cf. Fig. 12.17).

Pour des raisons de rapidité et de simplicité de calcul, on ne souhaite pas recalculer ces distributions d'énergie interne dans le modèle. La valeur moyenne de l'énergie interne

Table 13.1: Paramètres permettant de calculer l'énergie moyenne résiduelle $\langle E_{N-1} \rangle$ dans un agrégat fragment à partir de l'énergie E_N de l'agrégat parent juste avant l'évaporation, suivant une loi affine $\langle E_{N-1} \rangle = a E_N - b$.

N	C ₂₄ H ₁₂		C ₅₄ H ₁₈		C ₉₆ H ₂₄	
	a	b [eV]	a	b [eV]	a	b [eV]
2	0.448	0.55	0.497	1.45	0.497	2.69
3	0.335	0.7	0.666	1.85	0.667	3.80
4	0.750	0.7	0.751	2.1	0.752	4.33
5	0.800	0.8	0.802	2.25	0.802	4.60
6	0.835	0.8	0.836	2.35	0.835	4.78
7	0.860	0.9	0.859	2.4	0.859	4.91
8	0.880	0.9	0.878	2.5	0.878	5.05
9	0.890	1.0	0.891	2.5	0.892	5.11
10	0.900	1.02	0.905	2.6	0.905	5.21
11	0.913	1.1	0.913	2.6	0.915	5.26
12	0.920	1.1	0.920	2.6	0.920	5.28

de l'agrégat fragment $\langle E_{N-1} \rangle$ a donc été paramétrée pour chaque agrégat en fonction de l'énergie interne E_N du parent au moment de la dissociation. En pratique, pour chaque agrégat, nous avons calculé les distributions pour deux à cinq valeurs de E_N , leurs valeurs moyennes et les paramètres du meilleur ajustement des valeurs moyennes par une droite affine, dont la qualité s'avère excellente : $\langle E_{N-1} \rangle = a E_N - b$. Ces paramètres sont résumés par la table 13.1. Il est alors immédiat de déterminer l'indice j .

13.2 Survie des agrégats de PAH en fonction des conditions physiques

13.2.1 Temps caractéristique de formation

Nous évaluons ici le temps caractéristique de formation des agrégats par collision, à l'aide de notre modèle. À cette fin, on choisit pour condition initiale l'état totalement dissocié, on exclut tout champ de rayonnement et on laisse évoluer les PAH. On considère toutes les collisions $(\text{PAH}_n) + (\text{PAH}_m)$ avec $n + m \leq 12$. La figure 13.1 montre l'évolution temporelle des agrégats de circumcoronène C₅₄H₁₈ calculée pour une densité $n_{\text{H}} = 10^3 \text{ cm}^{-3}$, un coefficient de collage égal à 1, et une température de 100 K. Soulignons que l'objectif ici n'est pas de modéliser un environnement protégé de tout champ de rayonnement, mais plutôt d'isoler le processus de formation des agrégats par collision dans les conditions où l'émission des eVSG est observée (cf. Sec. 4.1). Des calculs équivalents ont été menés en variant les paramètres, et on a pu vérifier que le temps caractéristique de formation des agrégats suit les lois d'échelle dictées par l'équation (12.3). Par exemple, les temps de formation sont proportionnels à \sqrt{T} .

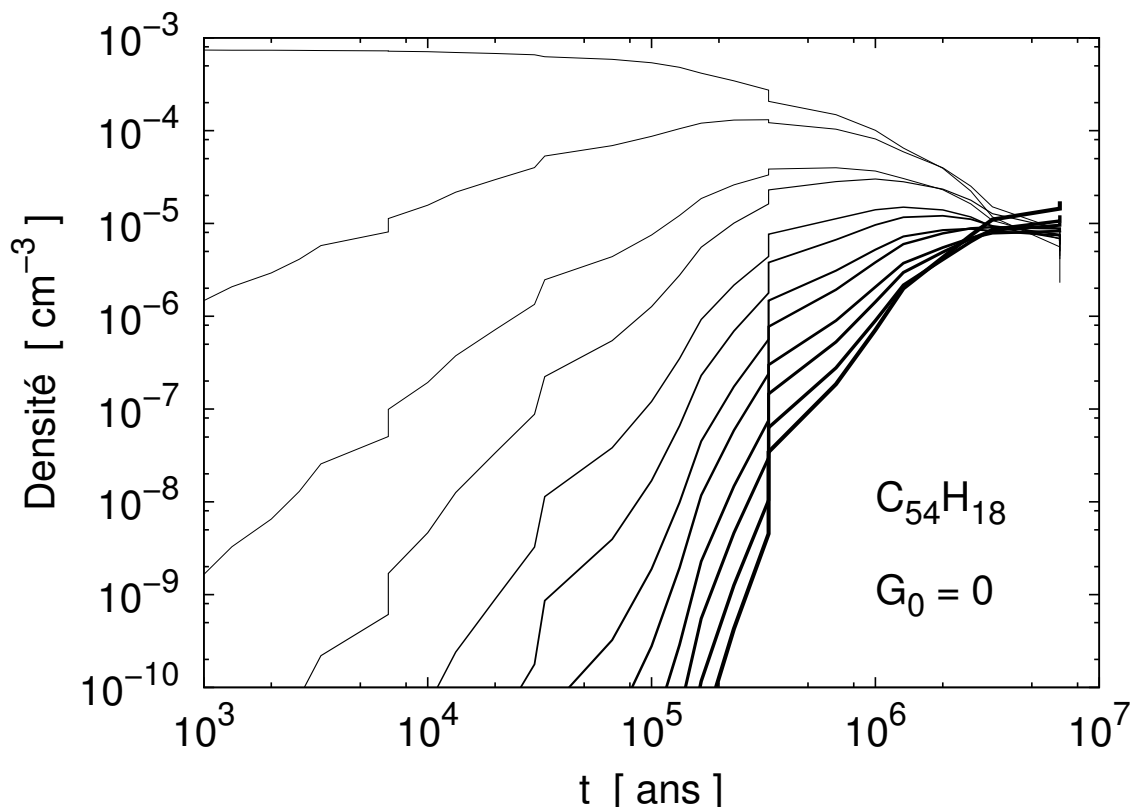


Figure 13.1: Évolution temporelle de la densité des agrégats de circumcoronène dans un nuage en l'absence de champ de rayonnement. Initialement, le système ne contient que le monomère. Au cours du temps, les agrégats se forment par collision. Seuls les premiers agrégats sont décrits, jusqu'au $(C_{54}H_{18})_{12}$. La densité de noyaux d'hydrogène est prise égale à $n_H = 10^3 \text{ cm}^{-3}$, la température vaut 100 K, et le coefficient de collage est $S = 1$. Le taux de formation est décrit par l'équation (12.3). L'épaisseur des courbes augmente avec la taille de l'agrégat.

D'après la figure 13.1, le temps typique de formation des agrégats dans les conditions du calcul est $\sim 3 \times 10^6$ années, qui est un ordre de grandeur plus court que la durée de vie typique d'un nuage moléculaire (3×10^7 années, [Tielens, 1998](#)), et plus long que l'âge estimé de l'étoile HD 200775 qui illumine NGC 7023 ([Alecian et al., 2008](#)). Parmi les paramètres du calcul, le seul paramètre susceptible de varier de plusieurs ordres de grandeur, et donc de raccourcir significativement le temps de formation est la densité, en considérant les régions les plus denses, et où il n'y a pas d'évaporation.

La situation se résume à deux cas de figure : soit l'évaporation est beaucoup plus rapide que la reformation auquel cas la reformation peut être négligée, soit l'évaporation se produit sur un temps comparable ou plus long. Dans ce cas, les agrégats n'ont pas le temps d'évoluer sur le temps de vie du nuage.

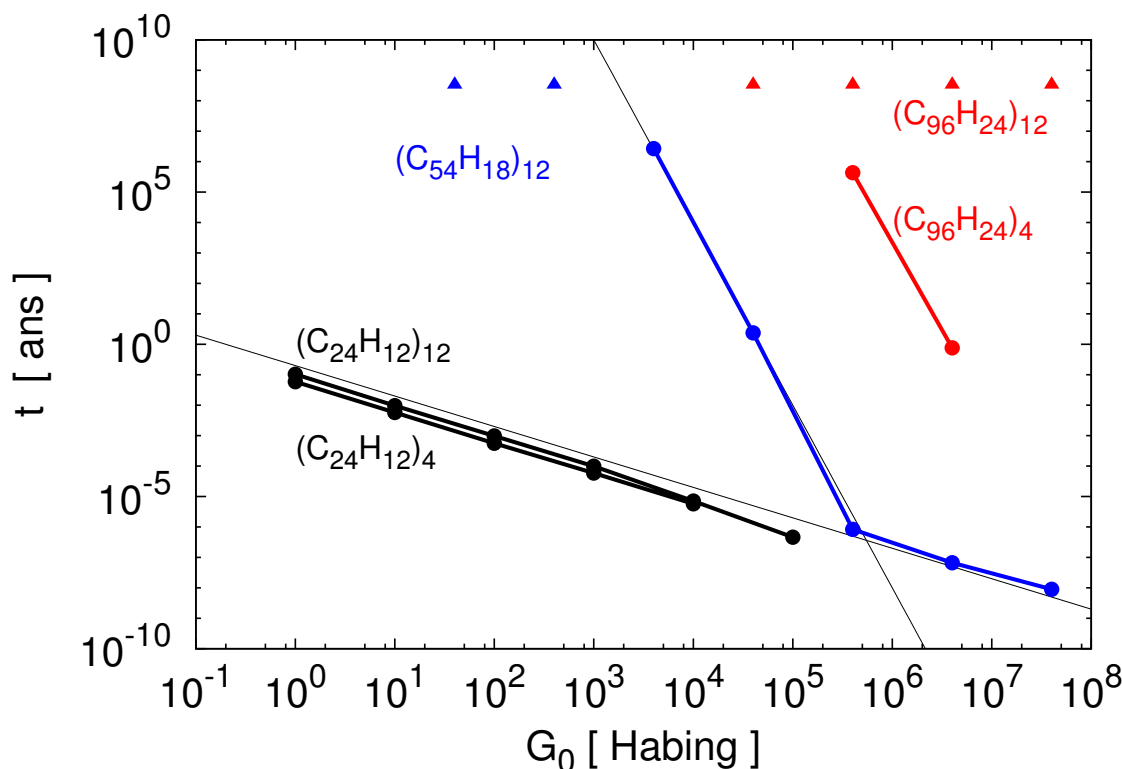


Figure 13.2: Temps caractéristique d'évaporation d'agrégats $(PAH)_4$ et $(PAH)_{12}$ jusqu'au monomère, pour $PAH=C_{24}H_{12}$ (noir), $C_{54}H_{18}$ (bleu) et $C_{96}H_{18}$ (rouge), en fonction de l'intensité du champ de rayonnement UV, calculé avec notre modèle. Les conditions physiques sont les mêmes que pour la figure 13.1. Les processus de cascade évaporative et de formation par collision sont intégrés, avec un coefficient de collage égal à 1. Les triangles indiquent des limites inférieures du temps d'évaporation.

13.2.2 Temps caractéristique de photoévaporation

Nous considérons ici l'évaporation d'agrégats homomoléculaires initialement constitués de 12 molécules de coronène, de circumcoronène ou de circumcircumcoronène, plongés dans un champ de rayonnement UV dont le spectre est celui du champ interstellaire moyen (ISRF). Malgré la conclusion de la section précédente, nous avons inclus le processus de croissance par collision. Les calculs ont été menés avec une densité de $n_H = 1.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ et une température de 100 K.

La figure 13.2 indique les temps caractéristiques d'évaporation pour les trois types d'agrégats en fonction de l'intensité du champ de rayonnement UV. Les agrégats de coronène s'évaporent en moins d'un an, même pour de faibles champs de rayonnement UV. Au contraire, les agrégats de $(C_{96}H_{24})_{12}$ ne s'évaporent pas pour les valeurs des champs de rayonnement inférieures à 10^8 Habing. Les agrégats de circumcoronène constituent un cas intermédiaire : ils s'évaporent rapidement pour des champs de rayonnements $\gtrsim 10^4$ Habing.

Sur le plan de la modélisation, il est intéressant de se pencher sur l'allure de l'évolution du temps caractéristique d'évaporation en fonction du champ de rayonnement. Il adopte

une forme de loi de puissance dont la pente indique le nombre moyen de photons successivement absorbés. Ainsi, les agrégats de coronène, dont l'énergie seuil E_s (énergie pour laquelle les taux de dissociation et d'émission IR sont égaux) est inférieure à la limite de Lyman, suivent une loi en G_0^{-1} . Au contraire, l'agrégat $(C_{54}H_{18})_{12}$ présente une énergie seuil proche de 80 eV. Il faut donc typiquement 6 photons UV pour dissocier. La pente correspondante dans la figure 13.2 est effectivement proche de -6. La brisure de pente pour cet agrégat aux valeurs $G_0 > 10^6$ Habing correspond à un changement de régime. Pour ces champs de rayonnements, les événements multiphotons deviennent prépondérants.

La régularité de ces tendances sur de larges gammes de valeurs de l'intensité du champ de rayonnement pourrait être utilisée pour paramétrer simplement l'évaporation des agrégats dans un modèle astrophysique, en s'affranchissant du calcul de l'énergie interne.

Sur le plan astrophysique, il est intéressant d'examiner le temps d'évaporation d'un agrégat contenant typiquement 400 atomes de carbone, soit 17 molécules de coronène ou 7 molécules de circumcoronène, ou encore 4 molécules de circumcircumcoronène. Si l'agrégat est fait de molécules de coronène, nous ne pouvons pas conclure sur la stabilité de l'édifice car nous n'avons pas calculé le taux de dissociation correspondant. Cependant, la figure 12.13 suggère qu'un tel agrégat serait rapidement évaporé même pour des champs de rayonnement UV faibles. L'agrégat $(C_{54}H_{18})_7$ devrait présenter un temps d'évaporation intermédiaire entre ceux de $(C_{54}H_{18})_{12}$ et des agrégats de coronène, et devrait être stable aux faibles champs de rayonnement, et rapidement évaporé pour les forts champs de rayonnement UV. Enfin, l'agrégat $(C_{96}H_{24})_4$ ne sera évaporé que pour des champs de rayonnement UV intenses. Ce comportement est qualitativement en accord avec la corrélation entre la fraction f_{eVSG} d'atomes de carbone inclus dans les très petits grains en cours d'évaporation (eVSG, cf. Sec. 10.2) et l'intensité du champ de rayonnement UV (voir la Fig. 10.6).

Il serait intéressant de tester dans quelle mesure il est possible de retrouver l'allure log-linéaire de cette corrélation. Des contraintes sur la distribution de taille des PAH inclus dans les eVSG pourraient être déterminées.

13.2.3 Impact de la cascade évaporative

Afin d'estimer l'importance de prendre en compte la cascade évaporative décrite au chapitre précédent, nous comparons les résultats de deux calculs menés avec le même système, l'agrégat $(C_{54}H_{18})_{12}$, plongé dans les mêmes conditions ($n_H = 10^3 \text{ cm}^{-3}$, $T = 100 \text{ K}$, $G_0 = 4 \times 10^4$ Habing), l'un avec, et l'autre sans description de la cascade évaporative.

Les résultats, présentés sur la figure 13.3, indiquent que les temps caractéristiques et les abondances des espèces en régime stationnaire obtenues pour les deux modèles sont identiques à la précision machine près. Quelques différences se manifestent toutefois durant le régime transitoire. Ainsi, durant la première année, les espèces de tailles intermédiaires (agrégats contenant de 2 à 11 molécules) sont formées considérablement plus efficacement grâce à la cascade. Après quelques années, les deux modèles convergent vers le même résultat.

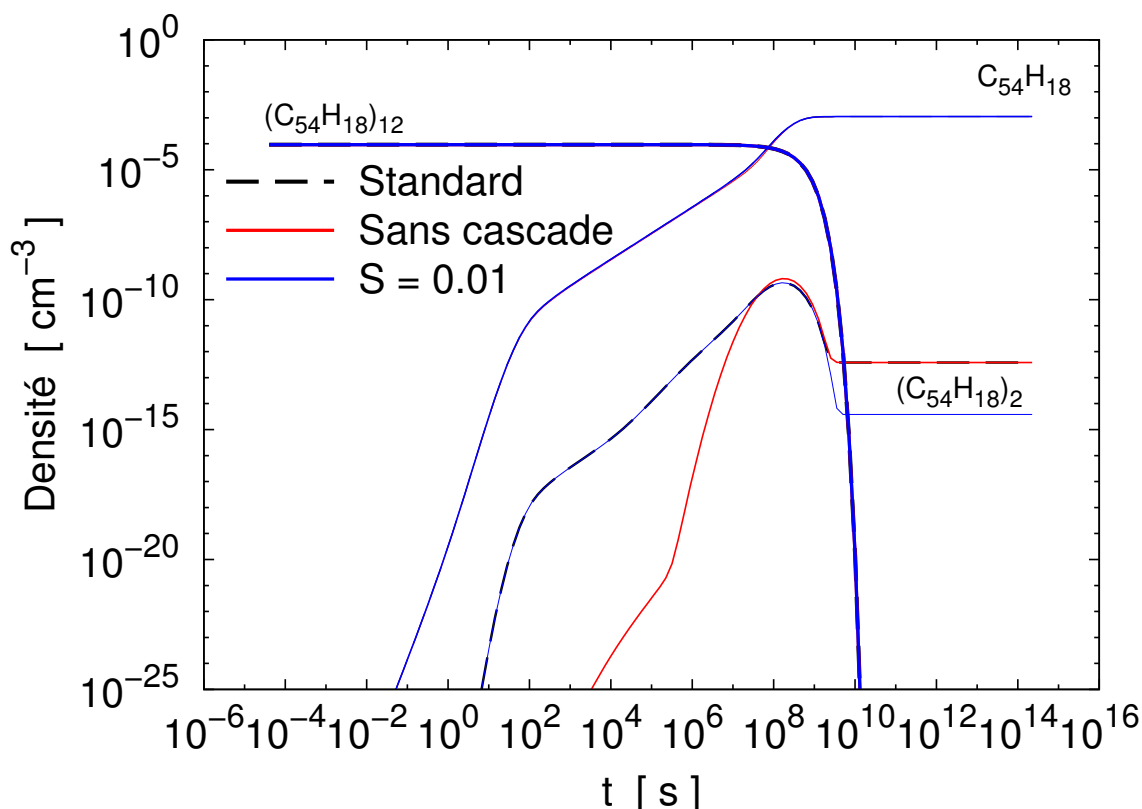


Figure 13.3: Même chose que dans la figure 13.1 avec un champ de rayonnement UV d'intensité $G_0 = 4 \times 10^4$ Habing. Les courbes en pointillés noirs représentent les résultats du modèle standard, incluant le processus de cascade évaporative et la croissance des agrégats par collision avec un coefficient de collage $S = 1$. Les courbes en traits pleins rouges représentent les résultats du modèle sans cascade évaporative. Les résultats du modèle avec cascade et avec un coefficient de collage $S = 0.01$ sont représentés en bleu. Les espèces majoritaires ont le même comportement dans les trois cas.

Ce comportement provient du fait que l'énergie seuil de dissociation d'un agrégat croît avec le nombre de molécules dans l'agrégat. Ainsi, dans le modèle, lorsqu'un $(C_{54}H_{18})_{12}$ s'évapore sans cascade, l'agrégat $(C_{54}H_{18})_{11}$ s'évapore tout de même sur un temps caractéristique significativement plus court. Le temps caractéristique de l'évaporation est donc déterminé par le plus gros agrégat.

13.2.4 Influence de la densité

Étant donnée l'expression du taux de collage des PAH (cf. Eq. 12.3), les effets de la densité, de la température et du coefficient de collage sont équivalents. La figure 13.3 compare l'évolution temporelle de $(C_{54}H_{18})_{12}$ pour deux valeurs du coefficient de collage : 0.01 et 1. Des différences sont observées dans les abondances des espèces minoritaires. L'abondance de l'espèce dominante dans l'état stationnaire n'est pas affectée, tout comme le temps mis par le système pour atteindre le régime stationnaire. On peut comprendre ce résultat comme une reformulation du résultat présenté dans la

section 13.2.1.

Ces résultats indiquent que l'évolution des agrégats dans les PDR est dominée par le processus d'évaporation, ce qui rend l'évolution des agrégats largement indépendante de la densité. Il est intéressant de mettre ce résultat en perspective avec l'absence de corrélation entre la densité du milieu et la fraction f_{eVSG} d'atomes de carbone inclus dans les eVSG, rapportée dans la figure 10.8.

13.3 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons montré que la modélisation de l'évaporation des agrégats de PAH dans des environnements interstellaires peut être largement simplifiée, par rapport à notre approche. Le processus de cascade évaporative n'affecte pas la dynamique de l'évaporation, ce qui représente une motivation de moins pour décrire l'énergie interne des agrégats. Par ailleurs la régularité de l'allure du temps d'évaporation des agrégats en fonction du champ de rayonnement permet d'envisager une modélisation phénoménologique uniquement paramétrée par l'énergie seuil de dissociation de l'agrégat. Des gains de temps de calculs considérables pourraient ainsi être réalisés, qui permettraient d'envisager de décrire des systèmes contenant de nombreuses espèces simultanément.

En outre, notre modèle nous a permis de montrer que les agrégats constitués de PAH d'une cinquantaine d'atomes de carbone, taille typique d'un PAH interstellaire, présentent les propriétés d'évaporation adéquates pour en faire de bons modèles de petits grains carbonés en cours évaporation (eVSG). Ce résultat corrobore le scénario d'évolution selon lequel des PAH sont produits dans les PDR par l'évaporation de très petits grains carbonés.

Pour aller plus loin, il sera nécessaire d'approfondir cette étude à plusieurs niveaux. Au niveau de la physique des agrégats de PAH, au moins trois aspects méritent d'être traités : l'effet du mélange de différentes molécules dans un même agrégat, l'effet de la rotation sur les propriétés d'évaporation, et l'évaporation des agrégats chargés. Étudier l'effet du mélange de différentes molécules pourrait être fait avec les mêmes outils que ceux utilisés dans ce travail. Afin d'étudier l'évaporation d'agrégats en rotation, les propriétés des agrégats doivent être déterminées avec plus de précision que dans ce travail, mais aucun nouveau développement théorique ne devrait être nécessaire. Concernant les agrégats chargés, des travaux sont déjà en cours sur les plans expérimentaux et théoriques dans le cadre du projet A.N.R. GASPARIM (*Gas-phase PAH research for the interstellar medium*) en cours entre l'IRAP, le LCPQ à Toulouse et l'ISMO à Orsay.

Au niveau de la modélisation astrophysique, la cohérence entre les propriétés des agrégats de PAH et les contraintes observationnelles devra être étudiée quantitativement, par exemple en reproduisant la courbe de la figure 10.6.

Conclusion

Dans cette thèse, j'ai présenté une étude de l'évolution des PAH dans les régions de photodissociation (PDR). L'originalité de mon approche réside en la combinaison de la modélisation des régions de photodissociation avec celle de la microphysique des PAH et de leurs agrégats afin d'apporter de nouvelles contraintes sur les caractéristiques de ces espèces dans le milieu interstellaire.

1. Principaux résultats

Afin de mieux caractériser les conditions qui règnent dans la nébuleuse NGC 7023, nous avons utilisé le modèle PDR de Meudon et développé des outils d'analyse pour étudier l'émission des bandes infrarouges aromatiques (AIB) observées avec le télescope spatial *Spitzer* et celle de C^+ à $158\ \mu\text{m}$ mesurée avec l'observatoire spatial *Herschel*. Des contraintes sur la morphologie et les conditions physiques de la PDR nord-ouest de NGC 7023 ont été apportées, et la nécessité de tenir compte de l'évolution de la poussière et des PAH pour modéliser l'énergétique de la région a été mise en évidence. Une partie de ces résultats a fait l'objet d'une publication dans l'édition spéciale de la revue *Astronomy & Astrophysics* dédiée aux premiers résultats de l'instrument HIFI de l'observatoire *Herschel*.

Un modèle d'évolution des PAH dans le milieu interstellaire a été développé. Il a été utilisé pour prédire l'état de charge et d'hydrogénation du coronène $C_{24}H_{12}$ et du circumcoronène $C_{54}H_{18}$ dans le milieu diffus et le long d'un profil traversant la PDR nord de NGC 7023. Dans le milieu diffus, nous prédisons que le coronène est totalement déshydrogéné et le circumcoronène totalement hydrogéné, sur une large gamme de conditions physiques, fournissant un encadrement de la taille minimale des PAH du milieu diffus. Dans NGC 7023, les deux espèces sont totalement déshydrogénées dans les régions responsables de l'émission AIB, ce qui soulève la question de l'évolution des agrégats carbonés dans les régions de photodissociation, et de leur contribution aux AIB. Il est intéressant de mettre ce résultat en perspective avec la détection récente de fullerène C_{60} dans NGC 7023.

Nous montrons qu'il est indispensable de tenir compte de la possible absorption successive de plusieurs photons UV avant que le PAH n'ait le temps de refroidir, même pour des conditions d'excitation modérées. Le taux de recombinaison électronique et le taux de réaction des PAH neutres avec l'hydrogène atomique ont été identifiés comme deux paramètres clefs du modèle pour lesquels le manque de données handicape le travail de modélisation. Certains de ces résultats ont été présentés au cours de la conférence internationale *PAHs and the Universe* à Toulouse, et publiés dans les *proceedings* de la conférence.

Les très petits grains en cours d'évaporation (eVSG), observés dans de nombreuses PDR, ont été étudiés suivant deux approches complémentaires. Dans un premier temps, une méthode basée sur l'analyse des AIB a été développée qui permet d'estimer la fraction d'atomes de carbone inclus dans les eVSG par rapport au total des atomes de carbone inclus dans les eVSG et les PAH. Nous avons montré que cette quantité diminue lorsque l'intensité du champ de rayonnement UV local augmente, mais qu'aucune dépendance avec la densité du milieu ne transparaît. Ce résultat constitue simultanément un outil d'analyse des conditions d'irradiation UV au sein d'un objet observé, et une contrainte concernant les propriétés d'évaporation de la population eVSG. Un article présentant les outils et résultats observationnels a été soumis à la revue *Astronomy & Astrophysics*.

Dans un second temps, les données nécessaires pour tester l'hypothèse selon laquelle les eVSG seraient des agrégats de PAH ont été évaluées. Des méthodes de physique statistique ont été appliquées afin de déterminer les propriétés physico-chimiques des agrégats de PAH. Nous avons montré qu'il est indispensable de tenir compte de la distribution de l'énergie interne entre les modes inter- et intra-moléculaires des agrégats pour quantifier leur évaporation, et proposé une méthode pour y parvenir. Nos résultats sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles. Un article, soumis au *Journal of Chemical Physics*, présente ce travail.

Enfin, les propriétés physico-chimiques calculées ont été injectées dans notre modèle d'évolution des PAH de sorte à déterminer les propriétés d'évaporation des agrégats de PAH dans le milieu diffus et dans la PDR nord ouest de NGC 7023. Nous prédisons que les agrégats constitués de molécules de coronène sont évaporés bien plus rapidement qu'ils ne peuvent se reformer par collision. En revanche, les agrégats de molécules contenant plus de 54 atomes de carbone présentent une stabilité suffisante pour survivre plusieurs millions d'années dans des conditions d'irradiation UV modérées. Les agrégats de molécules aussi larges que le circumcoronène ne sont pas détruits même pour de fortes conditions d'excitation. Nos résultats indiquent que l'évolution des agrégats dans les PDR est sensible à l'intensité du champ de rayonnement UV, mais pas à la densité. Ceci est en accord avec les contraintes observationnelles exposées précédemment. Dans la perspective d'un raffinement de la modélisation de l'évolution des agrégats dans les zones les plus irradiées des PDR, les recherches devraient se concentrer sur le processus d'évaporation plutôt que sur celui de croissance des agrégats par collision.

2. Perspectives

Les résultats obtenus au cours de cette thèse apportent de nouveaux éléments de réponse et permettent de mieux cerner les questions prioritaires pour mieux comprendre l'évolution des PDR et des PAH interstellaires.

Énergétique des PDR

L'étude énergétique de la nébuleuse NGC 7023 pourra être prolongée à l'aide de nouvelles mesures de l'observatoire spatial *Herschel*. La cartographie des émissions des raies de refroidissement du gaz (O, C⁺ et CO) permettra d'établir un bilan énergétique détaillé de la région et d'analyser les corrélations avec l'évolution de la poussière et des

PAH. L'analyse de ces résultats nécessitera un affinement de la description de l'effet photoélectrique sur les grains de poussière et les PAH dans le code PDR de Meudon. Idéalement, l'utilisation pour le calcul de l'effet photoélectrique des mêmes populations de grains que celles introduites dans le code pour le couplage avec DustEM permettrait d'ajouter de la cohérence au modèle.

Processus régissant l'évolution des PAH

Nous avons mis en évidence la nécessité de mieux caractériser l'évolution du processus de recombinaison électronique avec la taille des PAH, et pour les dications. En revanche, nous n'avons pas discuté l'effet de ses variations avec l'état d'hydrogénation des PAH. En l'absence d'information, nous avons considéré les mêmes propriétés d'ionisation et de recombinaison électronique pour tous les états d'hydrogénation. Or le potentiel d'ionisation varie appréciablement avec le nombre d'atomes d'hydrogène, et il est peu probable que l'évolution du taux de recombinaison électronique compense exactement ces variations. Il faut donc s'attendre à un effet de couplage plus complexe que ce que nous avons discuté entre les états de charge et d'hydrogénation.

Quant à la réactivité des PAH neutres vis-à-vis de l'hydrogène atomique, une étude expérimentale est en cours à l'Université d'Aarhus au Danemark qui vise à mesurer le taux de ces réactions dans le cas du coronène.

Modèle d'évolution des PAH

Le modèle que j'ai développé s'est montré efficace à prédire l'évolution des PAH dans un milieu astrophysique même lorsque l'absorption successive de plusieurs photons doit être prise en compte. Cependant, la méthode utilisée nécessite des temps de calculs importants à cause de la description détaillée de l'évolution de l'énergie interne de chaque espèce du modèle. Dans la perspective d'un couplage du modèle d'évolution des PAH avec un modèle PDR, une méthode plus efficace doit être utilisée. Au moins deux méthodes pourraient être testées. La première consisterait à paramétrer en amont du modèle le taux effectif de dissociation de chaque espèce en fonction de l'intensité du champ de rayonnement UV. Cette méthode ne permettrait pas de tenir compte des couplages entre les niveaux d'énergie interne non nulle de deux espèces différentes, comme dans le cas d'une cascade évaporative. Cependant, nos résultats indiquent que ces effets sont négligeables pour les systèmes que nous avons étudiés, dans les conditions typiques du milieu interstellaire. Si toutefois on souhaite pouvoir décrire ce type d'effet, une seconde méthode consisterait à réduire la description de la distribution d'énergie interne à ses deux premiers moments (moyenne et écart-type).

État de charge et distribution de taille des PAH

Les distributions spatiales des PAH neutres et cations obtenues par l'analyse de l'émission AIB peuvent être comparées avec les prédictions de notre modèle. Comme la distribution prédite dépend de la taille du PAH considéré, des contraintes sur la distribution de taille des PAH pourraient être apportées.

Agrégats mixtes

Une limite de notre modélisation de l'évaporation des agrégats provient de ce que nous n'avons considéré que des agrégats homomoléculaires. Or, si on suppose que des agrégats se forment par les collisions dans un gaz contenant un mélange de PAH, on s'attend à former des agrégats contenant des PAH de diverses tailles. Il n'est pas réaliste d'étudier systématiquement toutes les combinaisons possibles. Une étude qui dégagerait les tendances sur l'exemple de quelques agrégats mixtes stratégiquement choisis permettrait d'avancer vers une modélisation plus réaliste de l'évolution des agrégats de PAH dans le milieu interstellaire.

Plus généralement, les résultats obtenus au cours de cette thèse illustrent l'importance d'étudier en détail les processus microphysiques en amont des modélisations astrophysiques. La combinaison des résultats expérimentaux aux développements théoriques permet une caractérisation fine des propriétés des espèces étudiées. En retour, les modèles astrophysiques permettent d'identifier les paramètres clefs et la sensibilité des résultats à ces paramètres. Les besoins spécifiques de la thématique des PAH astrophysiques ne coïncident cependant pas exactement avec les enjeux propres à un domaine comme la chimie physique. En vue d'une application astrophysique, la bonne compréhension des tendances générales des propriétés des PAH en fonction de leur taille pourra apporter plus d'information que la connaissance détaillée d'une espèce spécifique. D'un autre côté, l'intérêt des astrophysiciens pour des espèces de la taille des PAH ou des agrégats de PAH motive le développement de nouvelles méthodes de chimie physique.

Suivant cette logique, le projet A.N.R. GASPARIM (*Gas-phase PAH research for the interstellar medium*) met en relation des acteurs de différentes disciplines (laboratoires IRAP et LCPQ à Toulouse, ISMO à Orsay). Dans le cadre de ce projet, de nouvelles données expérimentales acquises à l'aide du synchrotron SOLEIL ou du dispositif PIRENEA permettront de tester les modèles d'évaporation des agrégats de PAH. Les spectres d'émission des PAH et de leurs agrégats dans divers domaines spectraux seront étudiés à l'aide d'expériences et de simulations numériques.

Pendant ce temps, le développement d'instruments d'observation astronomique aux capacités sans précédent, comme l'interféromètre sub-millimétrique et millimétrique ALMA ou les missions spatiales JWST et SPICA, laisse entrevoir l'arrivée de nombreuses données observationnelles, dont l'analyse nécessitera une bonne compréhension de la microphysique des PAH.

Annexes

.1 Advection

Dans une région de photodissociation en surface d'un nuage moléculaire, les mouvements turbulents du gaz ou la progression du front de photodissociation vers l'intérieur du nuage peuvent se traduire par l'advection de matière depuis les régions froides et protégées du nuage vers sa surface. Ce phénomène est susceptible de constituer, dans les zones de surface, un terme de production supplémentaire pour les espèces moléculaires, et notamment pour la molécule H_2 . Nous nous concentrons ici sur le cas de la progression d'un front de photodissociation et cherchons à inclure le processus dans le code PDR de Meudon. Ce dernier est structuré de sorte à calculer l'état du nuage en régime stationnaire, ce qui pose des contraintes fortes sur les situations modélisables. Par exemple, suite à la naissance d'une étoile, le régime transitoire rapide au cours duquel une cavité de gaz atomique est creusée dans le nuage parent par le champ de rayonnement de l'étoile s'avère être hors de portée. Nous nous penchons plutôt sur le cas d'un front progressant à vitesse constante. En se plaçant dans le référentiel du front, le nuage semble animé d'un mouvement d'ensemble à vitesse constante vers la zone diffuse. Un régime stationnaire est alors possible.

.1.1 Les équations

Le transport de matière lié au phénomène d'advection impacte l'écriture des lois de conservation de la matière et de l'énergie. Toute quantité X conservée vérifie l'équation de continuité :

$$\frac{\partial X}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (X\vec{V}) = P - L \quad (2)$$

où P (resp. L) représente le taux de production (resp. perte) locale de X et \vec{V} sa vitesse locale.

On se place dans les conditions du code PDR Meudon : régime stationnaire et système unidimensionnel. La dérivée temporelle est alors nulle, et seul le cas d'une vitesse uniforme nous intéresse :

$$P - L - V \frac{\partial X}{\partial z} = 0 \quad (3)$$

Le terme de transport s'apparente donc à un terme de production ou de perte selon son signe. On constate que pour une vitesse négative représentant un mouvement vers la cavité (sens des z décroissants) et une espèce comme H_2 dont le gradient de densité est positif, on obtient effectivement un terme de production.

Dans ces conditions, l'équation de transport par advection se ramène à une équation de bilan chimique en régime permanent semblable à l'Eq. (5.2) résolue par le code PDR de Meudon. Il reste donc à ajouter dans le code un terme de production ou de destruction traduisant l'advection.

.1.2 Programmation

Adapter les conditions de calcul

En se plaçant dans le référentiel du front de photodissociation, le nuage avance à vitesse constante. De la matière sort du système par une extrémité. Afin de permettre un calcul en régime stationnaire, il faut que de la matière soit introduite dans le système par l'autre extrémité. La solution théorique du nuage semi-infini n'est pas adaptée à un calcul numérique. Une solution alternative, imaginée par Jacques Le Bourlot, consiste à imposer des conditions identiques à chaque extrémité du nuage. En l'absence d'advection, la solution est spatialement symétrique, ce qui impose que toutes les dérivées soient nulles au milieu du nuage, comme on pourrait l'attendre à l'infini pour un nuage semi-infini.

On n'introduit alors le phénomène d'advection que sur une moitié du nuage. La moitié sans advection doit alors être considérée comme extérieure au système effectivement étudié, et permet d'injecter de la matière possédant les *bonnes propriétés* dans le système qui nous intéresse.

La profondeur du nuage aura une influence sur les profils obtenus. Il sera donc souhaitable de tester son effet en comparant les profils obtenus pour différentes profondeurs, toutes choses égales par ailleurs.

Introduire le processus d'advection

En toute rigueur, toutes les quantités conservées devraient être affectées par le phénomène d'advection en suivant l'équation (2), ce qui, dans le cas du système décrit par le code PDR de Meudon implique les densités des espèces chimiques, la poussière, l'énergie cinétique du gaz et de la poussière, ainsi que leur énergie interne.

En pratique, aucune possibilité d'évolution n'est donnée à la poussière dans le code, dont la quantité est déduite de celle du gaz par un facteur d'échelle. Afin de rester cohérent avec ce niveau de description de la poussière, l'advection ne sera pas explicitement décrite pour la poussière.

Par soucis de simplicité, nous ne tiendrons pas compte dans un premier temps de l'énergie cinétique des particules de gaz advectées. Cette approximation devrait être mineure si le temps caractéristique d'apport d'énergie cinétique par advection est long devant le temps caractéristique de mise à l'équilibre thermique.

La densité des espèces chimiques du gaz est explicitement traitée suivant le formalisme présenté en Sec. 5.1.2. Les deux quantités importantes dans ces équations sont le jacobien du système J_i et le résidu $\Delta \mathbf{X}_i$, à l'itération i de la résolution de la cinétique chimique. L'élément k, l du jacobien s'écrit :

$$J^{k,l} = \frac{\partial}{\partial X^l} \left(P^k - L^k - V \frac{\partial X^k}{\partial z} \right) = \frac{\partial}{\partial X^l} (P^k - L^k) \quad (4)$$

et ne dépend pas de l'advection, puisque $\partial X^k / \partial z$ ne dépend pas de X^l même pour $k = l$, au sens des systèmes dynamiques. Le jacobien est inchangé. Le processus d'advection est donc introduit par le seul biais du résidu auquel on ajoute le terme $-V \frac{\partial X}{\partial z}$ dans la routine USRFUN du fichier PXDR_CHEMISTRY.f90.

Enfin, les densités des espèces chimiques étant fixées, la population des niveaux d'énergie interne (électronique, vibrationnelle ou rotationnelle selon les cas) de certaines espèces est calculée par un bilan des excitations et désexcitations radiatives ou collisionnelles dans les routines DETBAL et FABDES du fichier PXDR_BILTHERM.f90. Le terme d'advection y est ajouté aux termes de production ou de destruction selon son signe.

Gérer les itérations

Le code PDR de Meudon repose sur un calcul itératif avec une grille spatiale adaptative. D'une itération à l'autre, le nombre de points de la grille spatiale augmente, et l'allure des gradients (position des fronts ou des maximums) change. La question se pose du choix de l'itération utilisée pour calculer les gradients.

Utiliser l'itération courante pourrait permettre d'accélérer la convergence en introduisant un gradient calculé pour la dernière itération disponible et présente l'avantage d'être projeté sur la même grille spatiale que le calcul en cours.

Malgré tout, nous avons fait le choix d'utiliser les données du système à l'itération précédente. Les gradients calculés sont alors cohérents avec les densités utilisées pour le calcul des termes de production et de destruction, et peuvent être calculés par une formule symétrique permettant leur évaluation au deuxième ordre. Les problèmes de grilles sont contournés en interpolant la valeur du gradient lorsque le point n'existe pas à l'itération précédente.

.1.3 État d'avancement

Tous les éléments présentés ici ont été intégrés dans le code source du code PDR de Meudon, en collaboration avec Jacques Le Bourlot. Cependant, nous sommes encore en phase de correction des erreurs de programmation.

.2 Système à deux niveaux

Dans cette section, nous nous intéressons au calcul du rapport de population des niveaux d'un système à deux niveaux. Les populations des niveaux haut (n_1) et bas (n_0) évoluent sous l'effet des collisions et du champ de rayonnement et de l'émission spontanée :

$$\frac{dn_1}{dt} = \underbrace{n_0(B_{01}J + C_{01})}_{\text{excitation de 0 vers 1}} - \underbrace{n_1(A_{10} + B_{10}J + C_{10})}_{\text{désexcitation de 1 vers 0}} \quad (5)$$

où B_{01} est le coefficient d'absorption, J l'intensité moyenne du champ de rayonnement, C_{01} le coefficient d'excitation collisionnelle, A_{10} le coefficient d'émission spontanée, B_{10} le coefficient d'émission stimulée, et C_{10} est le coefficient de désexcitation collisionnelle.

En supposant que le système est en régime permanent, on peut en déduire le rapport des populations :

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{B_{01}J + C_{01}}{A_{10} + B_{10}J + C_{10}} \quad (6)$$

où le coefficient C_{01} peut être remplacé par son expression en fonction de C_{10} :

$$C_{01} = C_{10} \frac{g_1}{g_0} e^{E_{10}/k_B T} \quad (7)$$

où E_{10} est l'énergie séparant les deux niveaux, T est la température cinétique, et g_1/g_0 est le rapport des poids statistiques des deux niveaux.

Dans le cas où l'effet du champ de rayonnement peut être négligé, on retrouve l'équation (6.5).

.3 Methode des histogrammes multiples

Cette annexe présente les calculs nécessaires à l'application de la méthode des histogrammes multiples adaptée aux agrégats de PAH dans l'hypothèse des molécules rigides, et s'appuyant sur les travaux de [Calvo et Labastie \(1995\)](#) et [Weerasinghe et Amar \(1993\)](#).

.3.1 Relation entre les histogrammes et la densité d'états vibrationnels

La densité d'états vibrationnels s'écrit comme le produit de convolution des densités d'états cinétique et configurationnelle. Voyons comment on peut la déterminer à partir de calculs de dynamique moléculaire.

Pour un agrégat isolé, on dispose des résultats de calculs de dynamique classique pour N ($\sim 30 - 40$) énergies internes E_i différentes, et se présentant sous la forme d'enregistrements de l'énergie potentielle totale de l'agrégat au cours d'une trajectoire d'une durée d'au moins une nanoseconde. L'intervalle d'énergie potentielle est découpé en M segments de même largeur ΔV . Pour chaque énergie E_i , on construit l'histogramme $n_{i,j}$ contenant le nombre d'enregistrements dont la valeur est comprise entre $(j-1/2)\Delta V$ et $(j+1/2)\Delta V$. En notant $V_j = j \times \Delta V$, si le nombre d'enregistrements est assez grand, le tableau $n_{i,j}$ est une bonne approximation de la distribution de probabilité $\mathcal{P}(E_i, V_j)$, qui représente la probabilité qu'un agrégat contenant l'énergie E_i localise la quantité V_j sous forme d'énergie potentielle et $E_i - V_j$ sous forme d'énergie cinétique :

$$n_{i,j} \propto \mathcal{P}(E_i, V_j) = \frac{\Omega_K(E_i - V_j)\Omega_C(V_j)}{\Omega(E_i)} \quad (8)$$

où Ω_K est la densité d'états cinétique, Ω_C est la densité d'états de configuration, et Ω est la densité d'états totale.

La densité d'états cinétique s'exprime simplement en fonction de l'énergie cinétique $K = E_i - V_j$:

$$\Omega_K(K) = \frac{d}{dK} \int_{K(p) \leq K} d^\nu p \quad (9)$$

où ν est le nombre de degrés de liberté, soit $6N_{PAH} - 6$ pour un agrégat moléculaire considéré dans le référentiel de son centre de masse. L'intégrale représente le volume de

l'hypersphère de dimension ν et de rayon $\sqrt{2K/m}$, où m est la masse d'une molécule, ce qui permet d'écrire :

$$\Omega_K(K) = \frac{\nu}{2\Gamma(\nu/2 + 1)} \left(\frac{2\pi}{m}\right)^{\nu/2} \times K^{\nu/2-1} = A \times K^{\nu/2-1} \quad (10)$$

où Γ est la fonction d'Euler. La constante A n'a pas besoin d'être calculée tant qu'on travaille à une constante près. Ceci permet de reformuler l'équation (8) :

$$n_{i,j} = \alpha_i(E_i - V_j)^{3N_{PAH}-4} \Omega_j \quad (11)$$

où $\Omega_j = \Omega_C(V_j)$ et $\alpha_i = \int n_{i,j} dV_j A / \Omega(E_i)$ est une constante qui ne dépend que de E_i . Notons que déterminer α_i revient à déterminer $\Omega(E_i)$. Les densités d'états étant généralement fortement croissantes, on peut s'attendre à ce que les α_i tendent vers 0 lorsque i augmente.

Pour chaque énergie E_i , l'équation (11) fournit un morceau de la courbe $\Omega_C(V)$ sur un intervalle δE_i autour de la valeur $V = V_0 + E_i$, correspondant aux valeurs les plus abondamment empruntées par l'énergie potentielle de l'agrégat au cours de la trajectoire d'énergie interne E_i . Les différents morceaux sont décalés par le facteur α_i . Pour reconstituer la courbe complète, il est nécessaire de calculer simultanément les Ω_j et les α_i . Pour y parvenir, il faut résoudre ce système de $N \times M$ équations alors qu'il ne compte que $N + M$ inconnues. Afin de tenir compte de toute l'information disponible, on utilisera un calcul de moindres carrés (Weerasinghe et Amar, 1993). Une fois Ω_C déterminée, on en déduira la densité d'états vibrationnels en la convoluant à la densité d'états cinétique.

.3.2 Résolution par la méthode des moindres carrés

On cherche à résoudre le système de l'équation (11) par la méthode des moindres carrés. Les grandeurs décrites étant des densités d'états, on s'attend à ce qu'elles évoluent rapidement et on préférera manipuler leurs logarithmes. On sépare les quantités connues des quantités inconnues :

$$W_{i,j} \hat{=} \log(n_{i,j}) - (3N_{PAH} - 4) \log(E_i - V_j) = \log(\alpha_i) + \log(\Omega_j) \quad (12)$$

On note $X_i = \log(\alpha_i)$ et $Y_j = \log(\Omega_j)$ et on définit le résidu $R_{i,j}$ par :

$$R_{i,j} = W_{i,j} - X_i - Y_j \quad (13)$$

On forme l'estimateur de vraisemblance χ^2 :

$$\chi^2 = \sum_{i,j} n_{i,j} R_{i,j}^2 \quad (14)$$

Lorsque χ^2 est minimal, ses dérivées s'annulent :

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial X_i} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial \chi^2}{\partial Y_j} = 0 \quad (15)$$

On en déduit :

$$\forall k \in \llbracket 1; N \rrbracket \quad \sum_{j=1}^M n_{k,j} (W_{k,j} - X_k - Y_j) = 0 \quad (16)$$

$$\forall l \in \llbracket 1; M \rrbracket \quad \sum_{i=1}^N n_{i,l} (W_{i,l} - X_i - Y_l) = 0 \quad (17)$$

On isole les X_i en 16 et les Y_j en 17 :

$$\forall k \in \llbracket 1; N \rrbracket \quad X_k \sum_{j=1}^M n_{k,j} = \sum_{j=1}^M n_{k,j} (W_{k,j} - Y_j) \quad (18)$$

$$\forall l \in \llbracket 1; M \rrbracket \quad Y_l \sum_{i=1}^N n_{i,l} = \sum_{i=1}^N n_{i,l} (W_{i,l} - X_i) \quad (19)$$

On définit les probabilités $P_{k,j}$ et $Q_{i,l}$:

$$P_{k,j} = \frac{n_{k,j}}{\sum_{j'=1}^M n_{k,j'}} \quad \text{et} \quad Q_{i,l} = \frac{n_{i,l}}{\sum_{l'=1}^M n_{i,l'}} \quad (20)$$

ce qui permet de simplifier l'écriture des équations (18) et (19) :

$$\forall k \in \llbracket 1; N \rrbracket \quad X_k = \sum_{j=1}^M P_{k,j} (W_{k,j} - Y_j) \quad (21)$$

$$\forall l \in \llbracket 1; M \rrbracket \quad Y_l = \sum_{i=1}^N Q_{i,l} (W_{i,l} - X_i) \quad (22)$$

À ce stade, on peut déséquilibrer la résolution en privilégiant un des deux sous-systèmes 21 et 22. Dans le cas de la méthode des histogrammes multiples, il est naturel d'avoir deux sous-systèmes de tailles très différentes : ici, $N \sim 30$ et $M \sim 1000$. Il est favorable de résoudre le plus petit sous-système, ici celui des X_i . On substitue donc Y_l par son expression 22 dans 21 :

$$X_k = \sum_{j=1}^M P_{k,j} \left(W_{k,j} - \sum_{i=1}^N Q_{i,j} (W_{i,j} - X_i) \right) \quad (23)$$

On rassemble alors les X dans le membre de gauche :

$$X_k - \sum_{i,j=1}^{N,M} P_{k,j} Q_{i,j} X_i = \sum_{j=1}^M P_{k,j} \left(W_{k,j} - \sum_{i=1}^N Q_{i,j} (W_{i,j}) \right) \quad (24)$$

Enfin, cette dernière écriture est celle d'un système linéaire de la forme $\mathbf{AX} = \mathbf{B}$, où $\mathbf{X} = {}^t(X_1, \dots, X_N)$, et :

$$\mathbf{B} = (b_k)_{k=1,N} \quad \text{avec} \quad b_k = \sum_{j=1}^M P_{k,j} \left(W_{k,j} - \sum_{i=1}^N Q_{i,j}(W_{i,j}) \right) \quad (25)$$

$$\mathbf{A} = \mathbf{I}_N - (a_{k,i})_{k=1,N;i=1,N} \quad \text{avec} \quad a_k = \sum_{j=1}^M P_{k,j} Q_{i,j} \quad (26)$$

où \mathbf{I}_N est la matrice identité de rang N . Il est aisé de résoudre numériquement ce type de système, par exemple en calculant à l'aide de la routine DGESDD de la bibliothèque LAPACK la décomposition en valeur singulière de la matrice $\mathbf{A} = \mathbf{U}\mathbf{S}^t\mathbf{V}$, où \mathbf{U} et \mathbf{V} sont des matrices orthogonales, et \mathbf{S} est une matrice diagonale. On obtient \mathbf{X} simplement par un produit de matrices $\mathbf{X} = \mathbf{V}\mathbf{S}^{-1}{}^t\mathbf{U}\mathbf{B}$.

Les X_i étant déterminés, on en déduit les Y_j en injectant les X_i dans les équations du sous-système (22), et on retrouve les grandeurs α_i et Ω_j en passant à l'exponentielle. Enfin, le produit de convolution avec la densité d'états cinétique permet d'obtenir la densité d'états vibrationnels.

.4 Densité d'états harmonique classique

L'approximation harmonique classique est largement utilisée en première approche en raison de sa simplicité. Dans cette section, nous proposons une démonstration de la formule habituelle $\Omega(E) \propto E^{s-1}$, où E est l'énergie répartie dans les s degrés de liberté du système, donnant la densité d'états vibrationnels (VDOS, pour l'anglais vibrational density of states) à partir de la densité d'états harmonique quantique.

◆ La distribution des niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique quantique caractérisé par une fréquence ν s'écrit :

$$E_n = h\nu\left(\frac{1}{2} + n\right) \quad (27)$$

Si le système contient suffisamment d'énergie E , i.e. $n \gg 1$ ou $E = E_n \gg h\nu$, la VDOS moyenne est bien décrite par :

$$\rho(E) = \frac{1}{h\nu} \quad (28)$$

Cette expression est extrêmement simple dans la mesure où elle ne dépend pas de l'énergie, et conforte l'intuition selon laquelle ρ devrait décroître lorsque ν croît.

◆ Si l'on doit considérer deux oscillateurs harmoniques caractérisés par les fréquences ν_1 et ν_2 , l'énergie totale E se répartit entre les deux échelles d'énergie suivant :

$$E = h\nu_1\left(\frac{1}{2} + n\right) + h\nu_2\left(\frac{1}{2} + m\right) \quad (29)$$

En notant ϵ l'énergie contenue dans le premier oscillateur, la VDOS du système pour un ϵ donné s'écrit :

$$d\rho(E, \epsilon) = \rho_1(\epsilon)\rho_2(E - \epsilon) \quad (30)$$

où ρ_i est la VDOS du i^e oscillateur. La VDOS totale se déduit de l'intégration sur les ϵ possibles :

$$\rho(E) = \int_0^E \rho_1(\epsilon)\rho_2(E - \epsilon)d\epsilon \quad (31)$$

Ici, la borne inférieure d'intégration 0 n'est pas exacte puisque l'énergie de point zéro implique que l'énergie nulle n'est jamais atteinte par un oscillateur quantique. Cependant, pour une grande énergie totale, l'erreur introduite par cette approximation est faible. L'intégration donne :

$$\rho(E) = \frac{1}{h^2\nu_1\nu_2}E \quad (32)$$

◆ Enfin, dans le cas général de s oscillateurs caractérisés par les fréquences ν_i , $i \in \llbracket 1, s \rrbracket$, l'énergie totale se répartie sur les s degrés de liberté. L'oscillateur i contient l'énergie ϵ de sorte que $\sum_{i=1}^s \epsilon_i = E$ et la VDOS résulte de $s-1$ intégrations successives :

$$\rho(E) = \int \rho_1(\epsilon_1)\dots\rho_{s-1}(\epsilon_{s-1})\rho_s(E - \sum_{i=1}^{s-1} \epsilon_i)d\epsilon_1\dots d\epsilon_{s-1} \quad (33)$$

En substituant chaque ρ_i par son expression, il vient :

$$\rho(E) = \frac{1}{h^s\nu_1\dots\nu_s} \int d\epsilon_1\dots d\epsilon_{s-1} \quad (34)$$

où les intégrations multiples ne dépendent plus d'aucun paramètre physique, à l'exception de l'énergie totale E . Les intégrations successives sur ϵ_i pour $i = 1, s - 1$ entre 0 et $E - \epsilon_{s-1} - \dots - \epsilon_{i+1}$ conduisent à :

$$\boxed{\rho(E) = \frac{1}{(s-1)!h^s\nu_1\dots\nu_s}E^{s-1}} \quad (35)$$

◆ Ce résultat est cohérent avec la formule attendue. On dispose de plus de l'expression exacte du préfacteur. Il apparaît clairement que cette expression n'est valide qu'à la condition que **chaque** degré de liberté contienne une énergie grande devant son énergie caractéristique $h\nu$.

Table des figures

1.1	Le cycle de la matière galactique.	6
2.1	La classification périodique des éléments vue par les astronomes.	10
2.2	Courbe d'extinction moyenne du milieu interstellaire.	12
2.3	Distribution spectrale d'énergie moyenne du Petit Nuage de Magellan ajustée par le modèle de Désert et al. (1990)	14
2.4	Fluctuations de la température des grains de poussière au cours du temps en fonction de leur taille.	15
2.5	Image du ciel dans un filtre à 9 μm du satellite AKARI.	16
2.6	Exemples de PAH susceptibles d'exister dans le milieu interstellaire.	17
2.7	Spectre infrarouge observé dans la Barre d'Orion et dans la nébuleuse planétaire NGC 7027 à l'aide de l'instrument SWS de l'observatoire spatial ISO.	19
2.8	Schéma des transformations de l'énergie interne d'un PAH neutre isolé ayant absorbé un photon UV.	21
2.9	Principales réactions chimiques impliquées dans la chimie des régions de photodissociation.	23
2.10	Mécanisme de formation basé sur la recombinaison électronique dissociative d'un PAH cation surhydrogéné.	24
2.11	Spectre du champ de rayonnement interstellaire moyen dans le milieu diffus et à la surface d'un nuage moléculaire.	26
3.1	<i>Gauche</i> Schéma d'une région de photodissociation typique. <i>Droite</i> Carte de la Barre d'Orion.	29
3.2	Images de la constellation de Céphée et de la nébuleuse de l'IRIS (NGC 7023).	34
3.3	Image de NGC 7023 réalisée par Daniel Lopez avec le télescope IAC des îles Canaries.	35
3.4	Les structures de la nébuleuse par réflexion NGC 7023.	36
3.5	Émission de l'étoile double HD 200775.	38
3.6	Évolution du coefficient χ^2 et des neuf paramètres du modèle d'extinction vers HD 200775.	40
3.7	Même chose que pour la Fig. 3.5 avec le modèle basé sur la méthode de Fitzpatrick et Massa (2005)	41
4.1	(a) Spectres élémentaires extraits par séparation aveugle de sources. (b) Carte de la corrélation entre les spectres élémentaires.	45

5.1	Illustration de la géométrie du système modélisé par le code PDR de Meudon et les conventions associées.	60
5.2	Schémas des modèles de géométries sphériques proposés en post-traitement du code PDR de Meudon.	62
5.3	Diagrammes d'excitation de la molécule H ₂ dans quelques régions de photodissociation modérément éclairées.	66
5.4	Flux des raies rotationnelles de la molécule CO dans la Barre d'Orion, mesurés par les instruments SPIRE et PACS de l'observatoire spatial <i>Herschel</i>	67
6.1	Les PDR Nord et Sud de la nébuleuse NGC 7023 observées par l'instrument IRAC du satellite <i>Spitzer</i> à 8 μm et à 3.6 μm.	71
6.2	Comparaison du flux dans la raie d'émission de C ⁺ à 158 μm mesuré avec HIFI à une résolution angulaire de 11'' et du flux des bandes aromatiques le long des coupes étoile-NW et S-NW.	72
6.3	Comparaison du flux dans la raie d'émission de C ⁺ à 158 μm mesuré avec HIFI à une résolution angulaire de 11'' et la densité de colonne N _H sur la ligne de visée, pour chaque point des coupes étoile-NW et S-NW.	74
6.4	Profil d'émission des AIB le long de la coupe étoile-PDR Nord.	75
6.5	Schéma d'une PDR en géométrie plane-parallèle.	76
6.6	Schéma du modèle de géométrie sphérique.	77
6.7	Résultats de l'ajustement des profils modélisés au profil de référence présenté en Sec. 6.2.1, pour une géométrie plane-parallèle (a), ou en coquille sphérique (b).	80
6.8	(a) Même chose que pour la figure 6.7 en géométrie sphérique convexe. La figure (b) montre la comparaison des profils de densité locale de noyaux d'hydrogène obtenus avec la loi arctan aux profils isobares calculés avec le code PDR de Meudon pour quelques pressions (la densité croît quand la pression croît).	81
6.9	Émission de la raie C ⁺ à 158 μm mesurée par HIFI le long de la coupe S-NW. Les émissions des PAH ⁺ , des PAH ⁰ et des VSG sont également représentées.	85
7.1	Taux d'émission de photons IR et énergie moyenne des photons IR émis pour les molécules de coronène C ₂₄ H ₁₂ (gauche) et de circumcoronène C ₅₄ H ₁₈ (droite).	95
7.2	Compétition entre l'émission IR et la dissociation en fonction de l'énergie interne du PAH.	100
7.3	Comparaison entre les potentiels de première a) et seconde b) ionisation, expérimentaux et calculés.	101
7.4	Taux de recombinaison électronique expérimentaux pour quelques PAH et pour le benzène.	103
7.5	Taux de réaction des PAH cations normalement hydrogénés avec l'hydrogène atomique.	103
8.1	Schéma du processus d'absorption UV du point de vue numérique.	114

8.2	Schéma du processus de refroidissement par émission d'un photon IR, du point de vue numérique.	115
8.3	Évolution temporelle du système présenté par l'Eq. (8.11) obtenus numériquement et analytiquement.	118
8.4	Influence de la largeur des canaux d'énergie interne sur la valeur du temps d'évaporation t_{evap} calculée par notre modèle pour plusieurs intensités du champ de rayonnement.	119
8.5	(<i>Gauche</i>) Évolution temporelle de l'espèce $(\text{C}_{54}\text{H}_{18})_4$ soumise à un champ de rayonnement UV d'une intensité de $G_0 = 1000$ Habing, calculée avec notre modèle avec des canaux de largeur $\Delta E_{\text{bin}} = 0.1$ eV. (<i>Droite</i>) Rapport entre les temps caractéristiques d'évaporation calculés avec notre modèle $t_{\text{evap}}^{\text{modele}}$ et avec le modèle Monte-Carlo $t_{\text{evap}}^{\text{MC}}$	120
8.6	Probabilité de dissociation en fonction de l'énergie interne sur l'exemple du $(\text{C}_{54}\text{H}_{18})_4$ exposé à 100 fois l'ISRF, calculée par notre modèle ou calculée par un modèle Monte-Carlo.	121
8.7	(<i>Gauche</i>) Évolution temporelle de la distribution spatiale d'une densité d'allure gaussienne soumise au seul processus de diffusion telle qu'elle est prédite par notre modèle. (<i>Droite</i>) Évolution au cours du temps de l'écart-type de la distribution présentée à gauche d'après le calcul analytique et prédite par notre modèle.	122
9.1	(<i>Haut</i>) États d'hydrogénation et de charge du coronène $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ dans un milieu diffus. (<i>Bas</i>) Mêmes résultats mais obtenus avec le modèle de Le Page et al. (2003)	126
9.2	(<i>Haut</i>) États d'hydrogénation et de charge du circumcoronène $\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ dans un milieu diffus. (<i>Bas</i>) État d'hydrogénation et de charge de $\text{C}_{50}\text{H}_{20}$ calculé par Le Page et al. (2003)	127
9.3	(<i>Gauche</i>) Conditions physiques locales dans la PDR NGC 7023-NW calculées avec le code PDR de Meudon en mode isobare avec une pression de $P = 7 \times 10^6$ K cm ⁻³ . (<i>Droite</i>) Spectre du champ de rayonnement UV dans la PDR 7023-NW calculé avec le code PDR de Meudon aux profondeurs $A_V=0, 1, 2, 3, 4$ et 5	128
9.4	État de charge et d'hydrogénation du coronène (haut) et du circumcoronène (bas) en fonction de la profondeur dans la PDR nord de NGC 7023.	129
9.5	État de charge et d'hydrogénation du circumcircumcoronène en fonction de la profondeur dans la PDR nord de NGC 7023.	130
9.6	Distribution d'énergie interne de $\text{C}_{54}\text{H}_{18}^+$ et $\text{C}_{54}\text{H}_{17}^+$ juste avant de dissocier.	131
9.7	Image de la partie nord de la nébuleuse NGC 7023 vue par l'émission de C_{60} à $18.9 \mu\text{m}$, des PAH à $16.4 \mu\text{m}$ et de H_2 à $17.0 \mu\text{m}$	132
9.8	Profil spatial de la fraction d'espèces (PAH + agrégats carbonés) ionisées prédit par notre modèle dans la PDR nord de NGC 7023.	134

9.9	États de charge et d'hydrogénation du circumcoronène $C_{54}H_{18}$ dans les mêmes conditions de milieu diffus qu'en Fig. 9.2, pour des valeurs différentes de certains paramètres physico-chimiques.	136
10.1	Base de spectres élémentaires utilisée dans notre travail.	143
10.2	Spectres obtenus avec l'instrument IRS sur le satellite <i>Spitzer</i> et le résultat de l'ajustement pour les six régions non résolues spatialement.	144
10.3	Résultat de l'ajustement du cube spectral observé par l'instrument IRS sur le satellite <i>Spitzer</i> pour la région NGC 7023-NW.	145
10.4	Valeur de l'émissivité par noyau d'hydrogène et par Habing en fonction du nombre d'atomes de carbone du PAH utilisé pour la calculer, et pour plusieurs champs de rayonnement.	149
10.5	Corrélation des composantes I_{eVSG}^{bandes} et $I_{continuum}$ pour chaque pixel des cartes des PDR résolues.	151
10.6	Fraction du carbone inclus dans les eVSG par rapport au total du carbone dans les porteurs des AIB en fonction de l'intensité du champ de rayonnement local.	152
10.7	Résultats de la procédure d'ajustement des AIB et du modèle géométrique des PDR spatialement résolues.	153
10.8	Même chose que pour Fig. 10.6, mais en fonction de la densité locale.	155
11.1	Énergie de liaison des structures en une, deux ou trois piles (<i>stacks</i>) des agrégats du pyrène, du coronène et du circumcoronène.	159
11.2	Structures des tétramères de coronène (gauche), circumcoronène (milieu) et circumcircumcoronène (droite).	165
11.3	Comparaison de la superposition des plans de graphène (gauche) et des molécules dans le dimère de circumcircumcoronène (droite).	166
11.4	Énergie de liaison rapportée au nombre total de molécules dans l'agrégat en fonction du nombre de molécules dans l'agrégat pour $(C_{24}H_{12})_N$, $(C_{54}H_{18})_N$ et $(C_{96}H_{24})_N$	167
11.5	Énergie de liaison rapportée au nombre total d'atomes de carbone dans l'agrégat en fonction de la taille du monomère.	168
11.6	Spectres du coronène calculés par DFT (haut) et expérimentaux (bas).	170
11.7	Rapports des fréquences expérimentales pour le coronène mesurées par Joblin et al. (1994) aux fréquences DFT correspondantes pour quelques modes de vibration, et pour les fonctionnelles M06 et B97, en fonction de la fréquence de vibration (gauche) ou de la nature de la vibration (droite).	171
11.8	Visualisation de quelques modes de vibration qui combinent une composante intermoléculaire à une composante intramoléculaire.	174
11.9	Influence du choix des modes intermoléculaires utilisés pour le calcul des densités d'états vibrationnels (VDOS) intermoléculaires.	175
11.10	Impact de la procédure de duplication des modes de vibration sur les densités d'états vibrationnels pour une duplication selon N_{PAH} (gauche) ou selon N_C (droite).	175

11.11(a) Histogrammes des énergies potentielles de $(C_{54}H_{18})_8$ calculés à l'aide du code de dynamique moléculaire en molécules rigides (mdPAH) pour quelques énergies intermoléculaires. (b) Densité d'états configurationnels de $(C_{54}H_{18})_8$	177
11.12 Densités d'états vibrationnels de quelques agrégats de 2, 3 et 4 molécules de coronène $(C_{24}H_{12})_n$, de circumcoronène $(C_{54}H_{18})_n$ et circumcircumcoronène $(C_{96}H_{24})_n$	178
11.13 Même chose que la Fig. 11.12 pour des agrégats de 7, 8, 11 et 12 molécules.	179
11.14 Densités d'états vibrationnels intermoléculaires des tétramères de coronène, circumcoronène et circumcircumcoronène, tracées en fonction de l'énergie intermoléculaire rapportée à l'énergie de dissociation D_0	180
12.1 Section efficace géométrique des agrégats de coronène et circumcoronène en fonction du nombre total d'atomes de carbone.	184
12.2 Taux de collision à 100 K en fonction du nombre total N_{PAH} de molécules impliquées dans la collision.	185
12.3 Température rotationnelle des PAH cations en fonction de leur taille dans différents environnements interstellaires.	186
12.4 <i>Gauche</i> - Nombre de dissociations de l'agrégat $(C_{54}H_{18})_{12}$ suite à une excitation de 1200 kJ/mol (12.4 eV). <i>Droite</i> - Opposé du logarithme de la population non encore évaporée après un certain temps.	187
12.5 <i>Gauche</i> - Représentation des limites du volume d'espace des phases accessible pour un système molécule <i>oblate</i> + atome. (<i>oblate</i> pour un ellipsoïde aplati à la façon d'une galette) <i>Droite</i> - Même chose dans le plan $L-J_r$ pour deux molécules.	191
12.6 Taux de dissociation et d'émission IR de $(C_{24}H_{12})_4$ et $(C_{24}H_{12})_{13}$ calculés par Rapacioli <i>et al.</i> (2006) avec la technique du changement de variable et tracés simultanément en fonction de l'énergie totale E^{tot} et des énergies E^{inter} pour les taux de dissociation et E^{intra} pour les taux d'émission IR.	193
12.7 Densités d'états rotationnels de $(C_{54}H_{18})_4$ calculées pour divers paramètres et géométries.	196
12.8 Potentiel d'interaction intermoléculaire enregistré le long du chemin de dissociation pour lequel la molécule la plus extérieure s'éloigne de son agrégat parent, radialement et sans rotation. Deux ajustements sont proposés, l'un par un potentiel $-C_6/r^6$, l'autre par $-C_6/(r - r_0)^6$, où r_0 peut être interprété comme le rayon typique du plus grand fragment.	196
12.9 Distribution d'énergie cinétique (KER) libérée lors de la dissociation de $(C_{96}H_{24})_4$ avec $E_N^{inter}=1500$ kJ/mol (15.5 eV) d'après les calculs PST et MD.	197
12.10 KER de $(C_{54}H_{18})_4$ pour une énergie intermoléculaire de $E_4^{inter}=3$ eV (gauche) et $E_4^{inter}=6$ eV (droite), calculées par PST pour divers paramètres d'entrée.	199

12.11	<i>Gauche</i> - Taux d'évaporation en molécules rigides en fonction de l'énergie intermoléculaire du parent pour quelques agrégats de coronène ($C_{24}H_{12}$) _N (N=2,3,4,8,12). <i>Droite</i> - Idem, pour quelques agrégats de circumcoronène ($C_{54}H_{18}$) _N (N=2,3,4,8,12) et de circumcircumcoronène ($C_{96}H_{24}$) _N (N=4,8). 200	
12.12	<i>Gauche</i> - Taux d'évaporation en fonction de l'énergie totale du parent pour quelques agrégats de coronène ($C_{24}H_{12}$) _N (N=2,3,4,8,12). <i>Droite</i> - Idem, pour quelques agrégats de circumcoronène ($C_{54}H_{18}$) _N (N=2,3,4,8,12) et de circumcircumcoronène ($C_{96}H_{24}$) _N (N=4,8). 201	
12.13	Comparaison des courbes k_{evap} obtenues par un calcul statistico-dynamique complet ou à partir des courbes k_{evap} d'autres agrégats par une interpolation sur le nombre de molécules (N_{PAH} , à gauche), ou sur le nombre d'atomes de carbone dans les monomères (N_C , à droite). 202	
12.14	Courbes de taux d'évaporation k_{evap} utilisées dans la suite de ce travail pour les agrégats contenant entre 2 et 12 molécules de coronène, circumcoronène et circumcircumcoronène. 203	
12.15	Spectre de ($C_{54}H_{18}$) ₂ calculé par DFT. 205	
12.16	Température d'agrégats de coronène au cours d'une cascade évaporative commençant par l'absorption de 40 eV par ($C_{24}H_{12}$) ₁₀ 206	
12.17	Distributions d'énergie interne des agrégats fragments au cours d'une cascade évaporative partant de ($C_{24}H_{12}$) ₁₀ avec 40 eV d'énergie interne. 208	
12.18	Énergies internes d'agrégats de coronène le long d'une cascade évaporative démarrant avec une énergie interne de 40 eV dans ($C_{24}H_{12}$) ₁₀ , telles qu'elles sont prédites par Schmidt <i>et al.</i> (2006) et telles que nous les avons calculées. 209	
12.19	Même chose que pour la Fig. 12.18 pour une énergie initiale de 10 eV. Seuls les résultats issus de la méthode statistique sont représentés. E_{min} est donné pour plusieurs fenêtres temporelles. 210	
13.1	Évolution temporelle de la densité des agrégats de circumcoronène dans un nuage en l'absence de champ de rayonnement. 214	
13.2	Temps caractéristique d'évaporation d'agrégats (PAH) ₄ et (PAH) ₁₂ jusqu'au monomère, pour PAH= $C_{24}H_{12}$, $C_{54}H_{18}$ et $C_{96}H_{18}$, en fonction de l'intensité du champ de rayonnement UV, calculé avec notre modèle. . . 215	
13.3	Même chose que dans la figure 13.1 avec un champ de rayonnement UV d'intensité $G_0 = 4 \times 10^4$ Habing. 217	

Liste des tableaux

3.1	Valeurs des paramètres de la courbe d’extinction de Fitzpatrick et Massa déterminés pour quelques températures de surface de HD 200775, pour la seconde série de modèles (sans les bandes H et Ks).	41
5.1	Contenu du fichier <code>pdr5.in</code> dans la version 1.4.2 du code PDR Meudon. Les couleurs indiquent les entrées <code>fréquemment</code> , <code>occasionnellement</code> ou <code>rarement</code> utilisées dans ce travail.	58
6.1	Résumé des quantités utiles à l’analyse de l’émission de C ⁺ à 158 μm ([CII]) à l’aide du code PDR de Meudon.	86
7.1	Résumé non exhaustif des études expérimentales et théoriques de la photodissociation des PAH et du benzène.	97
7.2	Valeurs de l’énergie de dissociation et du préfacteur utilisés dans notre modèle pour calculer les taux de photodissociation.	99
7.3	Taux de recombinaison électronique adoptés pour quelques espèces. . .	102
7.4	Taux de réaction des PAH cations avec l’hydrogène atomique et moléculaire, selon la littérature et employés dans nos modèles « standards ». .	106
10.1	Paramètres d’observation <i>Spitzer</i> IRS et paramètres physiques utilisés dans notre travail pour les PDR non résolues spatialement.	146
10.2	Paramètres observationnels des PDR étudiées dans notre travail pour lesquelles la transition PAH ⁺ / PAH ⁰ / eVSG est spatialement résolue.	147
10.3	Paramètres optimaux de l’ajustement du profil AIB corrigé de l’extinction par notre modèle, pour les PDR résolues.	154
11.1	Paramètres du potentiel de Lennard-Jones proposés par van de Waal (1983) et utilisés par Rapacioli et al. (2005a) et dans ce travail.	162
11.2	Énergie de dissociation en eV des 11 premiers agrégats de coronène, circumcoronène et circumcircumcoronène.	165
12.1	Paramètre d’interaction à longue portée C_6 et constantes de rotation A , B , et C de quelques agrégats de coronène, circumcoronène et circumcircumcoronène ($N_C = 24, 54$ et 96 respectivement). La constante de rotation réduite \bar{B} , définie par $\bar{B} = 3ABC/(AB + BC + AC)$ est également présentée.	198
12.2	Origine des courbes k_{evap} présentées Fig. 12.14.	204

- 13.1 Paramètres permettant de calculer l'énergie moyenne résiduelle $\langle E_{N-1} \rangle$ dans un agrégat fragment à partir de l'énergie E_N de l'agrégat parent juste avant l'évaporation, suivant une loi affine $\langle E_{N-1} \rangle = a E_N - b$. . 213

Bibliographie

- H. Abouelaziz, J. C. Gomet, D. Pasquerault, et al.** *Measurements of C₃H₃⁺, C₅H₃⁺, C₆H₆⁺, C₇H₅⁺, and C₁₀H₈⁺ dissociative recombination rate coefficients.* The Journal of Chemical Physics, volume 99, 1 :pp. 237–243, 1993.
- E. Alecian, C. Catala, G. A. Wade, et al.** *Characterization of the magnetic field of the herbig be star HD200775.* Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, volume 385 :pp. 391–403, 2008.
- T. Allain, S. Leach, et E. Sedlmayr.** *Photodestruction of PAHs in the interstellar medium. i. photodissociation rates for the loss of an acetylenic group.* Astronomy and Astrophysics, volume 305 :p. 602, 1996a.
- T. Allain, S. Leach, et E. Sedlmayr.** *Photodestruction of PAHs in the interstellar medium. II. influence of the states of ionization and hydrogenation.* Astronomy and Astrophysics, volume 305 :p. 616, 1996b.
- L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens, et J. R. Barker.** *Polycyclic aromatic hydrocarbons and the unidentified infrared emission bands - auto exhaust along the milky way.* The Astrophysical Journal, volume 290 :pp. L25–L28, 1985.
- P. Ausloos, S. G. Lias, T. J. Buckley, et al.** *Concerning the formation and the kinetics of phenylium ions.* International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, volume 92 :pp. 65–77, 1989. ISSN 0168-1176.
- E. L. O. Bakes et A. G. G. M. Tielens.** *The photoelectric heating mechanism for very small graphitic grains and polycyclic aromatic hydrocarbons.* The Astrophysical Journal, volume 427 :pp. 822–838, 1994.
- J. Banisaukas, J. Szczepanski, J. Eyler, et al.** *Photodissociation pathways of the 2,3-benzofluorene cation.* Journal of Physical Chemistry A, volume 108, 17 :pp. 3723–3726, 2004. ISSN 1089-5639. WOS :000220997100004.
- J. R. Barker.** *Monte carlo calculations on unimolecular reactions, energy transfer, and IR-multiphoton decomposition.* Chemical Physics, volume 77, 2 :pp. 301–318, 1983. ISSN 0301-0104.
- M. Basire, P. Parneix, et F. Calvo.** *Quantum anharmonic densities of states using the Wang–Landau method.* The Journal of Chemical Physics, volume 129, 8 :p. 081101, 2008. ISSN 00219606.

- C. W. Bauschlicher.** *The reaction of polycyclic aromatic hydrocarbon cations with hydrogen atoms : The astrophysical implications.* The Astrophysical Journal Letters, volume 509 :pp. L125–L127, 1998.
- C. W. Bauschlicher.** *The infrared spectra of C₉₆H₂₄, C₉₆H+₂₄, and C₉₆H+₂₅.* The Astrophysical Journal, volume 564 :pp. 782–786, 2002.
- C. W. Bauschlicher, E. Peeters, et L. J. Allamandola.** *The infrared spectra of very large, compact, highly symmetric, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs).* The Astrophysical Journal, volume 678 :pp. 316–327, 2008.
- O. Berné, C. Joblin, Y. Deville, et al.** *Analysis of the emission of very small dust particles from spitzer spectro-imagery data using blind signal separation methods.* Astronomy and Astrophysics, volume 469 :pp. 575–586, 2007.
- O. Berné, C. Joblin, M. Rapacioli, et al.** *Extended red emission and the evolution of carbonaceous nanograins in NGC 7023.* Astronomy and Astrophysics, volume 479 :pp. L41–L44, 2008.
- N. B. Betts, M. Stepanovic, T. P. Snow, et al.** *Gas-Phase study of coronene cation reactivity of interstellar relevance.* Astrophysical Journal, volume 651 :pp. L129–L131, 2006.
- L. Biennier, M. Alsayed-Ali, A. Foutel-Richard, et al.** *Laboratory measurements of the recombination of PAH ions with electrons : implications for the PAH charge state in interstellar clouds.* Faraday Discussions, volume 133 :pp. 289–301, 2006.
- C. Bot, F. Boulanger, G. Lagache, et al.** *Multi-wavelength analysis of the dust emission in the small magellanic cloud.* Astronomy and Astrophysics, volume 423 :pp. 567–577, 2004.
- F. Boulanger, P. Boissel, D. Cesarsky, et al.** *The shape of the unidentified infrared bands : analytical fit to ISOCAM spectra.* Astronomy and Astrophysics, volume 339 :pp. 194–200, 1998.
- F. Calvo, J. Douady, et F. Spiegelman.** *Accurate evaporation rates of pure and doped water clusters in vacuum : A statistico-dynamical approach.* The Journal of Chemical Physics, volume 132, 2 :p. 024305, 2010. ISSN 00219606.
- F. Calvo et P. Labastie.** *Configurational density of states from molecular dynamics simulations.* Chemical Physics Letters, volume 247, 4-6 :pp. 395–400, 1995. ISSN 0009-2614.
- F. Calvo et P. Parneix.** *Statistical evaporation of rotating clusters. i. kinetic energy released.* The Journal of Chemical Physics, volume 119, 1 :p. 256, 2003. ISSN 00219606.
- F. Calvo et P. Parneix.** *Statistical evaporation of rotating clusters. III. molecular clusters.* The Journal of Chemical Physics, volume 120, 6 :pp. 2780–2787, 2004.

- J. Cami, J. Bernard Salas, E. Peeters, et al.** *Detection of c60 and c70 in a young planetary nebula.* *Science*, volume 329 :p. 1180, 2010.
- F. Castelli et R. L. Kurucz.** *New grids of ATLAS9 model atmospheres.* 2004.
- S. Cazaux, S. Morisset, M. Spaans, et al.** *When sticking influences h2 formation.* 1107.5193, 2011. *A&A* 2011.
- J. Cernicharo.** *The polymerization of acetylene, hydrogen cyanide, and carbon chains in the neutral layers of carbon-rich proto-planetary nebulae.* *The Astrophysical Journal Letters*, volume 608 :pp. L41–L44, 2004.
- J. Cernicharo, A. M. Heras, A. G. G. M. Tielens, et al.** *Infrared space observatory's discovery of C4H2, C6H2, and benzene in CRL 618.* *The Astrophysical Journal*, volume 546, 2 :pp. L123–L126, 2001. ISSN 0004637X.
- D. Cesarsky, J. Lequeux, C. Ryter, et al.** *ISO observations of the reflection nebula ced 201 : evolution of carbonaceous dust.* *Astronomy and Astrophysics*, volume 354 :pp. L87–L91, 2000.
- J. Chai et M. Head-Gordon.** *Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections.* *Physical Chemistry Chemical Physics*, volume 10, 44 :p. 6615, 2008. ISSN 1463-9076.
- I. Cherchneff.** *The formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in evolved circum-stellar environments.* volume 46, pp. 177–189. *EAS Publications Series*, 2011.
- I. Cherchneff, J. R. Barker, et A. G. G. M. Tielens.** *Polycyclic aromatic hydrocarbon formation in carbon-rich stellar envelopes.* *The Astrophysical Journal*, volume 401 :pp. 269–287, 1992.
- W. J. Chesnavich.** *The Statistical Theory of Chemical Kinetics ; Rigorous Angular Momentum Conservation in Reactions Involving Symmetric Polyatomic Species.* Ph.D. thesis, University of California, Santa Barbara, 1976.
- W. J. Chesnavich et M. T. Bowers.** *Statistical phase space theory of polyatomic systems. application to the cross section and product kinetic energy distribution of the reaction C2H4.cntdot.+ + C2H4 .fwdarw. C3H5+ + CH3.* *Journal of the American Chemical Society*, volume 98, 26 :pp. 8301–8309, 1976.
- W. J. Chesnavich et M. T. Bowers.** *Statistical phase space theory of polyatomic systems : Rigorous energy and angular momentum conservation in reactions involving symmetric polyatomic species.* *The Journal of Chemical Physics*, volume 66, 6 :pp. 2306–2315, 1977.
- M. Compiègne, L. Verstraete, A. Jones, et al.** *The global dust SED : tracing the nature and evolution of dust with DustEM.* *Astronomy and Astrophysics*, volume 525 :p. 103, 2011.

- M. Cubick, J. Stutzki, V. Ossenkopf, et al.** *A clumpy-cloud photon-dominated regions model of the global far-infrared line emission of the milky way.* Astronomy and Astrophysics, volume 488 :pp. 623–634, 2008.
- H. Dammak, Y. Chalopin, M. Laroche, et al.** *Quantum thermal bath for molecular dynamics simulation.* PHYSICAL REVIEW LETTERS, volume 103, 19, 2009. ISSN 0031-9007.
- E. Dartois et L. D’Hendecourt.** *The ionisation state of PAHs in interstellar environments.* Astronomy and Astrophysics, volume 323 :pp. 534–540, 1997.
- E. Dartois, G. M. Muñoz Caro, D. Deboffe, et al.** *Diffuse interstellar medium organic polymers. photoproduction of the 3.4, 6.85 and 7.25 microns features.* Astronomy and Astrophysics, volume 423 :pp. L33–L36, 2004.
- D. J. DeFrees, M. D. Miller, D. Talbi, et al.** *Theoretical infrared spectra of some model polycyclic aromatic hydrocarbons - effect of ionization.* The Astrophysical Journal, volume 408 :pp. 530–538, 1993.
- F. Désert, F. Boulanger, et J. L. Puget.** *Interstellar dust models for extinction and emission.* Astronomy and Astrophysics, volume 237 :pp. 215–236, 1990.
- M. Dibben, D. Kage, J. Szczepanski, et al.** *Photodissociation of the fluorene cation : A fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometric study.* Journal of Physical Chemistry A, volume 105, 25 :pp. 6024–6029, 2001. ISSN 1089-5639. WOS :000169534600010.
- A. Diplas et B. D. Savage.** *An IUE survey of interstellar h i LY alpha absorption. 1 : Column densities.* The Astrophysical Journal Supplement Series, volume 93 :pp. 211–228, 1994.
- M. Disney, J. Davies, et S. Phillipps.** *Are galaxy discs optically thick ?* Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, volume 239 :pp. 939–976, 1989.
- B. T. Draine.** *Interstellar dust grains.* Annual Review of Astronomy and Astrophysics, volume 41 :pp. 241–289, 2003.
- B. T. Draine.** *Interstellar dust models and evolutionary implications.* volume 414, p. 453. 2009.
- B. T. Draine et H. M. Lee.** *Optical properties of interstellar graphite and silicate grains.* The Astrophysical Journal, volume 285 :pp. 89–108, 1984.
- B. T. Draine et A. Li.** *Infrared emission from interstellar dust. IV. the Silicate-Graphite-PAH model in the Post-Spitzer era.* The Astrophysical Journal, volume 657 :pp. 810–837, 2007.
- B. T. Draine et S. Malhotra.** *On graphite and the 2175 a extinction profile.* The Astrophysical Journal, volume 414 :pp. 632–645, 1993.

- F. J. Dulles et L. S. Bartell.** *Monte carlo study of small benzene clusters. 1. structure and internal motions.* The Journal of Physical Chemistry, volume 99, 47 :pp. 17100–17106, 1995.
- D. Easter.** *Experimentally observed van der waals modes and computed structures of benzene ?cyclohexane clusters, BC_n; n=1 ?3.* Chemical Physics Letters, volume 380, 3-4 :pp. 471–479, 2003a. ISSN 00092614.
- D. C. Easter.** *Low-Energy structures of (C₆H₆)₁₃ as determined by Low-Temperature monte carlo simulations using several potential energy surfaces.* The Journal of Physical Chemistry A, volume 107, 13 :pp. 2148–2159, 2003b.
- D. C. Easter, R. L. Whetten, et J. E. Wessel.** *Spectroscopic evidence for high symmetry in (benzene)₁₃.* The Journal of Chemical Physics, volume 94, 5 :p. 3347, 1991. ISSN 00219606.
- S. Ekern, A. Marshall, J. Szczepanski, et al.** *Photon-induced complete dehydrogenation of putative interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon cations : Coronene and naphtho[2,3-a]pyrene.* Astrophysical Journal, volume 488, 1 :pp. L39–L41, 1997. ISSN 0004-637X. WOS :A1997YB99800010.
- S. Ekern, A. Marshall, J. Szczepanski, et al.** *Photodissociation of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbon cations.* Journal of Physical Chemistry A, volume 102, 20 :pp. 3498–3504, 1998. ISSN 1089-5639. WOS :000073779800006.
- M. S. El-Shall, G. M. Daly, et D. Wright.** *Experimental and theoretical study of benzene (acetonitrile)_n clusters, n=1–4.* The Journal of Chemical Physics, volume 116, 23 :p. 10253, 2002. ISSN 00219606.
- U. Finkenzeller.** *Rotational velocities, spectral types, and forbidden lines of herbig Ae/Be stars.* Astronomy and Astrophysics, volume 151 :pp. 340–348, 1985.
- E. L. Fitzpatrick et D. Massa.** *An analysis on the shapes of ultraviolet extinction curves. i - the 2175 a bump.* Astrophysical Journal, volume 307 :pp. 286–294, 1986.
- E. L. Fitzpatrick et D. Massa.** *An analysis of the shapes of ultraviolet extinction curves. III - an atlas of ultraviolet extinction curves.* Astrophysical Journal Supplement Series, volume 72 :pp. 163–189, 1990.
- E. L. Fitzpatrick et D. Massa.** *An analysis of the shapes of ultraviolet extinction curves. IV. extinction without standards.* The Astronomical Journal, volume 130 :pp. 1127–1140, 2005.
- E. L. Fitzpatrick et D. Massa.** *An analysis of the shapes of interstellar extinction curves. VI. the Near-IR extinction law.* The Astrophysical Journal, volume 699 :pp. 1209–1222, 2009.
- B. P. Flannery, W. Roberge, et G. B. Rybicki.** *The penetration of diffuse ultraviolet radiation into interstellar clouds.* The Astrophysical Journal, volume 236 :pp. 598–608, 1980.

- W. Forst.** *Unimolecular Reactions - A Concise Introduction*. Cambridge university press edition, 2003.
- M. Frenklach.** *Reaction mechanism of soot formation in flames*. Physical Chemistry Chemical Physics, volume 4, 11 :pp. 2028–2037, 2002. ISSN 14639076.
- M. Frenklach et E. D. Feigelson.** *Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in circumstellar envelopes*. The Astrophysical Journal, volume 341 :p. 372, 1989. ISSN 0004-637X.
- A. Fuente, J. Martin-Pintado, et R. Gaume.** *High-density CN filaments in NGC 2023*. The Astrophysical Journal, volume 442 :pp. L33–L36, 1995.
- A. Fuente, J. Martin-Pintado, R. Neri, et al.** *The filamentary structure of the interface between the atomic and the molecular phases in NGC 7023*. Astronomy and Astrophysics, volume 310 :pp. 286–296, 1996.
- D. A. García Hernández, A. Manchado, P. García Lario, et al.** *Formation of fullerenes in h-containing planetary nebulae*. The Astrophysical Journal Letters, volume 724 :pp. L39–L43, 2010.
- M. Gerin, D. Fossé, et E. Roueff.** *Carbon chemistry in interstellar clouds*. p. 81. 2003.
- M. Gerin, T. G. Phillips, J. Keene, et al.** *CO, c i, and c II observations of NGC 7023*. Astrophysical Journal, volume 500 :p. 329, 1998.
- J. R. Goicoechea, C. Joblin, A. Contursi, et al.** *OH emission from warm and dense gas in the orion bar PDR*. Astronomy and Astrophysics, volume 530 :p. L16, 2011.
- J. R. Goicoechea et J. Le Bourlot.** *The penetration of Far-UV radiation into molecular clouds*. Astronomy and Astrophysics, volume 467 :pp. 1–14, 2007.
- J. R. Goicoechea, J. Pety, M. Gerin, et al.** *The ionization fraction gradient across the horsehead edge : an archetype for molecular clouds*. Astronomy and Astrophysics, volume 498 :pp. 771–783, 2009.
- P. F. Goldsmith, T. Velusamy, D. Li, et al.** *Molecular hydrogen emission from the boundaries of the taurus molecular cloud*. The Astrophysical Journal, volume 715 :pp. 1370–1382, 2010.
- M. Gonzalez Garcia, J. Le Bourlot, F. Le Petit, et al.** *Radiative transfer revisited for emission lines in photon dominated regions*. Astronomy and Astrophysics, volume 485 :pp. 127–136, 2008.
- M. Goto, W. Gaessler, Y. Hayano, et al.** *Spatially Resolved 3 Micron Spectroscopy of IRAS 22272+5435 : Formation and Evolution of Aliphatic Hydrocarbon Dust in Proto-Planetary Nebulae*. Astrophysical Journal, volume 589 :pp. 419–429, 2003.

- E. Habart, A. Abergel, F. Boulanger, et al.** *Excitation of h_2 in photodissociation regions as seen by spitzer*. *Astronomy and Astrophysics*, volume 527 :p. 122, 2011.
- E. Habart, A. Abergel, C. M. Walmsley, et al.** *Density structure of the horsehead nebula photo-dissociation region*. *Astronomy and Astrophysics*, volume 437 :pp. 177–188, 2005.
- E. Habart, F. Boulanger, L. Verstraete, et al.** *H₂ infrared line emission across the bright side of the rho ophiuchi main cloud*. *Astronomy and Astrophysics*, volume 397 :pp. 623–634, 2003a.
- E. Habart, L. Testi, A. Natta, et al.** *Mid-IR observations of small stellar clusters surrounding herbig AeBe stars*. *Astronomy and Astrophysics*, volume 400 :pp. 575–583, 2003b.
- E. Habart, L. Verstraete, F. Boulanger, et al.** *Photoelectric effect on dust grains across the l1721 cloud in the rho ophiuchi molecular complex*. *Astronomy and Astrophysics*, volume 373 :pp. 702–713, 2001.
- H. J. Habing.** *The interstellar radiation density between 912 a and 2400 a*. *Bulletin of the Astronomical Institutes of the Netherlands*, volume 19 :p. 421, 1968.
- K. Hansen et E. E. B. Campbell.** *Do we know the value of the gspann parameter?* *International Journal of Mass Spectrometry*, volume 233, 1-3 :pp. 215–221, 2004. ISSN 1387-3806.
- G. H. Herbig.** *The diffuse interstellar bands*. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, volume 33 :pp. 19–74, 1995.
- E. Herbst.** *The chemistry of interstellar space*. *Chemical Society Reviews*, volume 30, 3 :pp. 168–176, 2001.
- E. Herbst et V. Le Page.** *Do h atoms stick to PAH cations in the interstellar medium?* *Astronomy and Astrophysics*, volume 344 :pp. 310–316, 1999.
- J. D. Herdman et J. H. Miller.** *Intermolecular potential calculations for polynuclear aromatic hydrocarbon clusters*. *The Journal of Physical Chemistry A*, volume 112, 28 :pp. 6249–6256, 2008.
- Y. Ho, R. Dunbar, et C. Lifshitz.** *C-H bond strength of naphthalene ion - a reevaluation using new time-resolved photodissociation results*. *Journal of the American Chemical Society*, volume 117, 24 :pp. 6504–6508, 1995. ISSN 0002-7863. WOS :A1995RE57500013.
- P. Hohenberg.** *Inhomogeneous electron gas*. *Physical Review*, volume 136, 3B :pp. B864–B871, 1964. ISSN 0031-899X.

- D. J. Hollenbach et A. G. G. M. Tielens.** *Photodissociation regions in the interstellar medium of galaxies.* Reviews of Modern Physics, volume 71, 1 :p. 173, 1999. Copyright (C) 2009 The American Physical Society ; Please report any problems to prola@aps.org.
- S. Hony, C. Van Kerckhoven, E. Peeters, et al.** *The CH out-of-plane bending modes of PAH molecules in astrophysical environments.* Astronomy and Astrophysics, volume 370 :pp. 1030–1043, 2001.
- B. Joalland, A. Simon, C. J. Marsden, et al.** *Signature of [SiPAH]⁺ pi-complexes in the interstellar medium.* Astronomy and Astrophysics, volume 494 :pp. 969–976, 2009.
- C. Joblin, M. Armangaud, P. Frabel, et al.** *Photodissociation cascades of C₂₄H_n⁺ (n=0-12) applying a continuous irradiation/ejection technique in the ion cyclotron resonance cell of PIRENEA.* en préparation, 2012a.
- C. Joblin, O. Berne, A. Simon, et al.** *Laboratory studies of polycyclic aromatic hydrocarbons : the search for interstellar candidates.* 0904.3185, 2009.
- C. Joblin, L. D’Hendecourt, A. Léger, et al.** *Infrared spectroscopy of gas-phase PAH molecules. 1 : Role of the physical environment.* Astronomy and Astrophysics, volume 281 :pp. 923–936, 1994.
- C. Joblin, A. Léger, et P. Martin.** *Contribution of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules to the interstellar extinction curve.* Astrophysical Journal, volume 393 :pp. L79–L82, 1992.
- C. Joblin, C. Pech, M. Armengaud, et al.** *A piece of interstellar medium in the laboratory : the PIRENEA experiment.* volume 4, pp. 73–77. 2002a.
- C. Joblin, P. Pilleri, J. Montillaud, et al.** *Gas morphology and energetics at the surface of PDRs : new insights with herchel observations of NGC 7023.* Astronomy and Astrophysics, volume 521 :p. L25, 2010.
- C. Joblin, R. Szczerba, O. Berné, et al.** *Carriers of the mid-IR emission bands in PNe reanalysed. evidence of a link between circumstellar and interstellar aromatic dust.* Astronomy and Astrophysics, volume 490 :pp. 189–196, 2008.
- C. Joblin, D. Toubanc, P. Boissel, et al.** *Calculations of the far-infrared emission of C₂₄H₁₂ under interstellar conditions.* Molecular Physics : An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics, volume 100, 22 :p. 3595, 2002b. ISSN 0026-8976.
- C. Joblin, D. Toubanc, C. Pech, et al.** *Study of gas-phase C₂₄H_n⁺ (n=0-12) in the PIRENEA experiment. Photophysics under continuous UV-visible irradiation.* en préparation, 2012b.

- H. W. Jochims, E. Ruhl, H. Baumgartel, et al.** *Size effects on dissociation rates of polycyclic aromatic hydrocarbon cations : Laboratory studies and astrophysical implications.* The Astrophysical Journal, volume 420 :pp. 307–317, 1994.
- I. Kamp et G. van Zadelhoff.** *On the gas temperature in circumstellar disks around a stars.* Astronomy and Astrophysics, volume 373 :pp. 641–656, 2001.
- Y. Keheyan.** *A fourier-transform ion-cyclotron-resonance study of the reactions of polycyclic aromatic hydrocarbon cations with molecules of interstellar interest.* Chemical Physics Letters, volume 340, 5-6 :pp. 405–412, 2001. ISSN 0009-2614.
- F. Kemper, W. J. Vriend, et A. G. G. M. Tielens.** *Erratum the absence of crystalline silicates in the diffuse interstellar medium (ApJ, 609, 826 [2004]).* The Astrophysical Journal, volume 633 :p. 534, 2005.
- C. Klots.** *Reformulation of quasiequilibrium theory of ionic fragmentation.* Journal of Physical Chemistry, volume 75, 10 :pp. 1526–&, 1971. ISSN 0022-3654.
- C. Klots.** *Evaporative cooling.* Journal of Chemical Physics, volume 83, 11 :pp. 5854–5860, 1985. ISSN 0021-9606.
- S. Kwok.** *The synthesis of organic and inorganic compounds in evolved stars.* Nature, volume 430, 7003 :pp. 985–991, 2004. ISSN 0028-0836.
- S. Kwok et Y. Zhang.** *Mixed aromatic-aliphatic organic nanoparticles as carriers of unidentified infrared emission features.* Nature, volume 479 :pp. 80–83, 2011.
- P. Labastie et R. Whetten.** *Statistical thermodynamics of the cluster solid-liquid transition.* Physical Review Letters, volume 65, 13 :pp. 1567–1570, 1990. ISSN 0031-9007.
- A. Laor et B. T. Draine.** *Spectroscopic constraints on the properties of dust in active galactic nuclei.* The Astrophysical Journal, volume 402 :pp. 441–468, 1993.
- J. Le Boulrot, G. Pineau des Forêts, D. R. Flower, et al.** *New determinations of the critical velocities of c-type shock waves in dense molecular clouds : application to the outflow source in orion.* Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, volume 332 :pp. 985–993, 2002.
- V. Le Page, Y. Keheyan, V. M. Bierbaum, et al.** *Chemical constraints on organic cations in the interstellar medium‡.* Journal of the American Chemical Society, volume 119, 35 :pp. 8373–8374, 1997.
- V. Le Page, Y. Keheyan, T. P. Snow, et al.** *Gas phase chemistry of pyrene and related cations with molecules and atoms of interstellar interest.* International Journal of Mass Spectrometry, volume 185-187 :pp. 949–959, 1999a. ISSN 1387-3806.
- V. Le Page, Y. Keheyan, T. P. Snow, et al.** *Reactions of cations derived from naphthalene with molecules and atoms of interstellar interest.* Journal of the American Chemical Society, volume 121, 40 :pp. 9435–9446, 1999b.

- V. Le Page, T. P. Snow, et V. M. Bierbaum. *Hydrogenation and charge states of PAHS in diffuse clouds. i. development of a model*. Astrophysical Journal Supplement Series, volume 132 :pp. 233–251, 2001.
- V. Le Page, T. P. Snow, et V. M. Bierbaum. *Hydrogenation and charge states of polycyclic aromatic hydrocarbons in diffuse clouds. II. results*. Astrophysical Journal, volume 584 :pp. 316–330, 2003.
- V. Le Page, T. P. Snow, et V. M. Bierbaum. *Molecular hydrogen formation catalyzed by polycyclic aromatic hydrocarbons in the interstellar medium*. Astrophysical Journal, volume 704 :pp. 274–280, 2009.
- F. Le Petit, C. Nehmé, J. Le Bourlot, et al. *A model for atomic and molecular interstellar gas : The meudon PDR code*. Astrophysical Journal Supplement Series, volume 164 :pp. 506–529, 2006.
- A. Léger, L. D’Hendecourt, P. Boissel, et al. *Photo-thermo-dissociation. i - a general mechanism for destroying molecules*. Astronomy and Astrophysics, volume 213 :pp. 351–359, 1989.
- A. Léger et J. L. Puget. *Identification of the ‘unidentified’ IR emission features of interstellar dust ?* Astronomy and Astrophysics, volume 137 :pp. L5–L8, 1984.
- A. Li. *Interaction of nanoparticles with radiation*. volume 309, p. 417. 2004.
- A. Li et B. T. Draine. *Infrared emission from interstellar dust. II. the diffuse interstellar medium*. The Astrophysical Journal, volume 554 :pp. 778–802, 2001.
- Y. Ling, Y. Gotkis, et C. Lifshitz. *Time-dependent mass spectra and breakdown graphs. 18. pyrene*. European Journal of Mass Spectrometry, volume 1, 1 :p. 41, 1995. ISSN 1356-1049.
- Y. Ling et C. Lifshitz. *Time-Dependent mass spectra and breakdown graphs. 21. C₁₄H₁₀ isomers*. The Journal of Physical Chemistry A, volume 102, 4 :pp. 708–716, 1998.
- G. Mallocci, C. Joblin, et G. Mulas. *Theoretical evaluation of PAH dication properties*. Astronomy and Astrophysics, volume 462 :pp. 627–635, 2007.
- G. Mallocci, G. Mulas, G. Cappellini, et al. *Theoretical electron affinities of PAHs and electronic absorption spectra of their mono-anions*. Astronomy and Astrophysics, volume 432 :pp. 585–594, 2005.
- G. Mallocci, G. Mulas, C. Cecchi-Pestellini, et al. *Dehydrogenated polycyclic aromatic hydrocarbons and UV bump*. Astronomy and Astrophysics, volume 489 :pp. 1183–1187, 2008.
- G. Mallocci, G. Mulas, et C. Joblin. *Electronic absorption spectra of PAHs up to vacuum UV. towards a detailed model of interstellar PAH photophysics*. Astronomy and Astrophysics, volume 426 :pp. 105–117, 2004.

- P. Marty, P. de Parseval, A. Klotz, et al.** *Organometallic reactions in the gas phase : measurements of the formation and dissociation rates of organometallic complexes.* Astronomy and Astrophysics, volume 316 :pp. 270–274, 1996.
- J. S. Mathis, W. Rumpl, et K. H. Nordsieck.** *The size distribution of interstellar grains.* The Astrophysical Journal, volume 217 :pp. 425–433, 1977.
- A. M. Mebel, M. C. Lin, T. Yu, et al.** *Theoretical study of potential energy surface and thermal rate constants for the $C_6H_5 + h_2$ and $C_6H_6 + h$ reactions.* The Journal of Physical Chemistry A, volume 101, 17 :pp. 3189–3196, 1997.
- J. Mermilliod, M. Mermilliod, et B. Hauck.** *The general catalogue of photometric data (GCPD). II.* Astronomy and Astrophysics Supplement Series, volume 124 :pp. 349–352, 1997.
- T. Moustefaoui, C. Rebrion-Rowe, J. L. Garrec, et al.** *Low temperature electron attachment to polycyclic aromatic hydrocarbons.* Faraday Discussions, volume 109 :pp. 71–82, 1998.
- O. Novotny, B. Sivaraman, C. Rebrion-Rowe, et al.** *Recombination of polycyclic aromatic hydrocarbon photoions with electrons in a flowing afterglow plasma.* The Journal of Chemical Physics, volume 123, 10 :pp. 104303–6, 2005.
- A. Omont.** *Physics and chemistry of interstellar polycyclic aromatic molecules.* Astronomy and Astrophysics, volume 164 :pp. 159–178, 1986.
- S. Ott.** *The herschel data processing system — HIPE and pipelines — up and running since the start of the mission.* volume 434, p. 139. 2010.
- J. Parizet.** *Quaternions et cinématique du solide.* 2006.
- P. Parneix et F. Calvo.** *Statistical evaporation of rotating clusters. II. angular momentum distribution.* The Journal of Chemical Physics, volume 119, 18 :pp. 9469–9475, 2003.
- P. Parneix et F. Calvo.** *Statistical evaporation of rotating clusters. IV. alignment effects in the dissociation of nonspherical clusters.* The Journal of Chemical Physics, volume 121, 22 :pp. 11088–11097, 2004.
- F. Pauzat et Y. Ellinger.** *The 3.2-3.5 microns region revisited - II. a theoretical study of the effects of hydrogenation on some model PAHs.* Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, volume 324 :pp. 355–366, 2001.
- E. Peeters, S. Hony, C. Van Kerckhoven, et al.** *The rich 6 to 9 microns spectrum of interstellar PAHs.* Astronomy and Astrophysics, volume 390 :pp. 1089–1113, 2002.
- E. Peeters, H. W. W. Spoon, et A. G. G. M. Tielens.** *Polycyclic aromatic hydrocarbons as a tracer of star formation?* The Astrophysical Journal, volume 613 :pp. 986–1003, 2004.

- Y. J. Pendleton et L. J. Allamandola.** *The organic refractory material in the diffuse interstellar medium : Mid-Infrared spectroscopic constraints.* The Astrophysical Journal Supplement Series, volume 138 :pp. 75–98, 2002.
- L. Perko.** *Differential equations and dynamical systems.* Springer, 2001. ISBN 9780387951164.
- P. Pilleri.** *Impact de l'évolution des hydrocarbures aromatiques polycycliques sur la physique et la chimie des régions des photodissociation : une étude dans l'infrarouge et le millimétrique.* Ph.D. thesis, 2010.
- P. Pilleri, J. Montillaud, O. Berné, et al.** *Evaporating very small grains as tracers of the UV radiation field in photo-dissociation regions.* Astronomy & Astrophysics, 2012.
- T. Pino, P. Parneix, F. Calvo, et al.** *Theoretical rates for the emission of atomic hydrogen from a naphthalene cation.* The Journal of Physical Chemistry A, volume 111, 20 :pp. 4456–4463, 2007.
- F. Piuzzi, I. Dimicoli, M. Mons, et al.** *Spectroscopy, dynamics and structures of jet formed anthracene clusters.* Chemical Physics, volume 275, 1-3 :pp. 123–147, 2002. ISSN 0301-0104.
- R. Racine.** *Stars in reflection nebulae.* The Astronomical Journal, volume 73 :p. 233, 1968.
- M. Rapacioli, F. Calvo, C. Joblin, et al.** *Formation and destruction of polycyclic aromatic hydrocarbon clusters in the interstellar medium.* Astronomy and Astrophysics, volume 460 :pp. 519–531, 2006.
- M. Rapacioli, F. Calvo, C. Joblin, et al.** *Vibrations and thermodynamics of clusters of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules : The role of internal modes.* JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A, volume 111, 16 :pp. 2999–3009, 2007. ISSN 1089-5639.
- M. Rapacioli, F. Calvo, F. Spiegelman, et al.** *Stacked clusters of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules.* The Journal of Physical Chemistry A, volume 109, 11 :pp. 2487–2497, 2005a.
- M. Rapacioli, C. Joblin, et P. Boissel.** *Spectroscopy of polycyclic aromatic hydrocarbons and very small grains in photodissociation regions.* Astronomy and Astrophysics, volume 429 :pp. 193–204, 2005b.
- E. Rauls et L. Hornekær.** *Catalyzed routes to molecular hydrogen formation and hydrogen addition reactions on neutral polycyclic aromatic hydrocarbons under interstellar conditions.* The Astrophysical Journal, volume 679 :pp. 531–536, 2008.
- A. Ricca, E. L. O. Bakes, et C. W. Bauschlicher.** *The energetics for hydrogen addition to naphthalene cations.* The Astrophysical Journal, volume 659 :pp. 858–861, 2007.

- O. K. Rice et H. C. Ramsperger.** *THEORIES OF UNIMOLECULAR GAS REACTIONS AT LOW PRESSURES.* Journal of the American Chemical Society, volume 49, 7 :pp. 1617–1629, 1927.
- W. G. Roberge.** *The spherical harmonics solution for the radiation field in plane-parallel clouds with embedded sources.* The Astrophysical Journal, volume 275 :pp. 292–306, 1983.
- J. Roser et L. Allamandola.** *INFRARED SPECTROSCOPY OF NAPHTHALENE AGGREGATION AND CLUSTER FORMATION IN ARGON MATRICES.* ASTROPHYSICAL JOURNAL, volume 722, 2 :pp. 1932–1938, 2010. ISSN 0004-637X.
- D. Rouan, A. Léger, A. Omont, et al.** *Physics of the rotation of a PAH molecule in interstellar environments.* Astronomy and Astrophysics, volume 253 :pp. 498–514, 1992.
- S. D. Ryder, L. E. Allen, M. G. Burton, et al.** *Molecular hydrogen line emission from the reflection nebula parsamyan 18.* Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, volume 294 :p. 338, 1998.
- M. Röllig, N. P. Abel, T. Bell, et al.** *A photon dominated region code comparison study.* Astronomy and Astrophysics, volume 467 :pp. 187–206, 2007.
- M. Röllig, V. Ossenkopf, S. Jeyakumar, et al.** *[CII] 158 microns emission and metallicity in photon dominated regions.* Astronomy and Astrophysics, volume 451 :pp. 917–924, 2006.
- H. Sabbah, L. Biennier, S. J. Klippenstein, et al.** *Exploring the role of PAHs in the formation of soot : Pyrene dimerization.* The Journal of Physical Chemistry Letters, volume 1, 19 :pp. 2962–2967, 2010.
- M. Schmidt, A. Masson, et C. Br\'echignac.** *Coronene cluster experiments : Stability and thermodynamics.* International Journal of Mass Spectrometry, volume 252, 2 :pp. 173–179, 2006. ISSN 1387-3806.
- K. Sellgren.** *The near-infrared continuum emission of visual reflection nebulae.* The Astrophysical Journal, volume 277 :pp. 623–633, 1984.
- K. Sellgren, M. W. Werner, et H. L. Dinerstein.** *Scattering of infrared radiation by dust in NGC 7023 and NGC 2023.* The Astrophysical Journal, volume 400 :pp. 238–247, 1992.
- K. Sellgren, M. W. Werner, J. G. Ingalls, et al.** *C60 in reflection nebulae.* The Astrophysical Journal, volume 722, 1 :pp. L54–L57, 2010. ISSN 2041-8205.
- G. Shaw, G. J. Ferland, N. P. Abel, et al.** *Molecular hydrogen in star-forming regions : Implementation of its microphysics in CLOUDY.* The Astrophysical Journal, volume 624 :pp. 794–807, 2005.

- A. Simon et C. Joblin.** *Photodissociation of $[Fe(C_{24}H_{12})_y]^+$ complexes in the PIRENEA setup : Iron-Polycyclic aromatic hydrocarbon clusters as candidates for very small interstellar grains.* The Journal of Physical Chemistry A, volume 113, 17 :pp. 4878–4888, 2009.
- M. F. Skrutskie, R. M. Cutri, R. Stiening, et al.** *The two micron all sky survey (2MASS).* The Astronomical Journal, volume 131 :pp. 1163–1183, 2006.
- G. C. Sloan, M. Jura, W. W. Duley, et al.** *The unusual hydrocarbon emission from the early carbon star HD 100764 : The connection between aromatics and aliphatics.* The Astrophysical Journal, volume 664, 2 :pp. 1144–1153, 2007.
- K. Smolders, B. Acke, T. Verhoelst, et al.** *When an old star smolders.* Astronomy and Astrophysics, volume 514 :p. L1, 2010. ISSN 0004-6361.
- T. P. Snow, V. Le Page, Y. Keheyan, et al.** *The interstellar chemistry of PAH cations.* Nature, volume 391 :p. 259, 1998.
- H. Steenman et P. S. The.** *The anomalous extinction law. II - the effect of changing the lower size cutoff of the particle size distribution.* Astrophysics and Space Science, volume 184 :pp. 9–30, 1991.
- S. E. Stein et B. S. Rabinovitch.** *Accurate evaluation of internal energy level sums and densities including anharmonic oscillators and hindered rotors.* The Journal of Chemical Physics, volume 58, 6 :p. 2438, 1973. ISSN 00219606.
- H. Stoerzer et D. Hollenbach.** *Nonequilibrium photodissociation regions with advancing ionization fronts.* Astrophysical Journal, volume 495 :p. 853, 1998.
- J. Szczepanski, M. Dibben, W. Pearson, et al.** *Theoretical study of the photodissociation and hydrogenation of the fluorene cation.* Journal of Physical Chemistry A, volume 105, 41 :pp. 9388–9395, 2001. ISSN 1089-5639. WOS :000171614800009.
- J. Szczepanski et M. Vala.** *Infrared frequencies and intensities for astrophysically important polycyclic aromatic hydrocarbon cations.* The Astrophysical Journal, volume 414 :pp. 646–655, 1993.
- J. A. Tauber, A. G. G. M. Tielens, M. Meixner, et al.** *Anatomy of a photodissociation region : High angular resolution images of molecular emission in the orion bar.* The Astrophysical Journal, volume 422 :pp. 136–152, 1994.
- J. D. Thrower, L. Nilsson, B. Jørgensen, et al.** *Superhydrogenated PAHs : catalytic formation of h_2 .* volume 46, pp. 453–460. 2011.
- A. G. G. M. Tielens.** *Interstellar depletions and the life cycle of interstellar dust.* The Astrophysical Journal, volume 499 :p. 267, 1998.
- A. G. G. M. Tielens.** *Book review : The physics and chemistry of the interstellar medium / cambridge university press, 14 + 496 pp., ISBN 0-521-82634-9 (2005).* Sterne und Weltraum, volume 45 :p. 106, 2006.

- B. W. van de Waal.** *Calculated ground-state structures of 13-molecule clusters of carbon dioxide, methane, benzene, cyclohexane, and naphthalene.* The Journal of Chemical Physics, volume 79, 8 :p. 3948, 1983. ISSN 00219606.
- M. E. van den Ancker, P. S. The, H. R. E. Tjin A Djie, et al.** *HIPPARCOS data on herbig Ae/Be stars : an evolutionary scenario.* Astronomy and Astrophysics, volume 324 :pp. L33–L36, 1997.
- L. Verstraete, A. Léger, L. D’Hendecourt, et al.** *Ionization cross-section measurements for two PAH molecules - implications for the heating of diffuse interstellar gas.* Astronomy and Astrophysics, volume 237 :pp. 436–444, 1990.
- R. Visser, V. C. Geers, C. P. Dullemond, et al.** *PAH chemistry and IR emission from circumstellar disks.* Astronomy and Astrophysics, volume 466 :pp. 229–241, 2007.
- V. Wakelam et E. Herbst.** *Polycyclic aromatic hydrocarbons in dense cloud chemistry.* Astrophysical Journal, volume 680 :pp. 371–383, 2008.
- S. Weerasinghe et F. G. Amar.** *Absolute classical densities of states for very anharmonic systems and applications to the evaporation of rare gas clusters.* The Journal of Chemical Physics, volume 98, 6 :pp. 4967–4983, 1993.
- J. C. Weingartner et B. T. Draine.** *Dust Grain-Size distributions and extinction in the milky way, large magellanic cloud, and small magellanic cloud.* The Astrophysical Journal, volume 548 :pp. 296–309, 2001a.
- J. C. Weingartner et B. T. Draine.** *Photoelectric emission from interstellar dust : Grain charging and gas heating.* The Astrophysical Journal Supplement Series, volume 134 :pp. 263–281, 2001b.
- D. E. Williams et T. L. Starr.** *Calculation of the crystal structures of hydrocarbons by molecular packing analysis.* Computers & Chemistry, volume 1, 3 :pp. 173–177, 1977. ISSN 0097-8485.
- A. N. Witt, K. D. Gordon, U. P. Vjih, et al.** *The excitation of extended red emission : New constraints on its carrier from hubble space telescope observations of NGC 7023.* Astrophysical Journal, volume 636 :pp. 303–315, 2006.
- R. C. Young Owl, M. M. Meixner, D. Fong, et al.** *Testing models of Low-Excitation photodissociation regions with Far-Infrared observations of reflection nebulae.* The Astrophysical Journal, volume 578 :pp. 885–896, 2002.
- N. Ysard et L. Verstraete.** *The long-wavelength emission of interstellar PAHs : characterizing the spinning dust contribution.* Astronomy and Astrophysics, volume 509 :p. 13, 2010.

- Y. Zhao et D. G. Truhlar.** *The m06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements : two new functionals and systematic testing of four m06-class functionals and 12 other functionals.* Theoretical Chemistry Accounts, volume 120, 1-3 :pp. 215–241, 2007. ISSN 1432-881X.

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) play a major role in the physics and chemistry of photodissociation regions (PDRs) in our galaxy. In these environments, the physical conditions and in particular the UV radiation field drive the evolution of PAHs. It was proposed that very small dust grains are also related to this evolution. We propose here an investigation of these evolution scenarios by combining chemical and physical studies with astrophysical studies of these species in PDRs.

In this work, I present my contribution to the development of PDR modeling tools, and their application to the analysis of data obtained with the *Spitzer* infrared space telescope and the *Herschel* space observatory. New constraints are provided concerning the morphology and energetics of the reflection nebula NGC 7023. The need for a good description of PAH evolution in PDR models is emphasized.

In addition, I developed a model dedicated to the study of the charge and hydrogenation states of PAHs in PDRs. It was applied to three PAHs of different sizes and showed that species containing up to 54 carbon atoms quickly lose their hydrogen atoms to form pure carbon clusters. I conclude that theoretical and experimental studies are needed to quantify the reactivity of neutral PAHs with hydrogen, the recombination of PAH cations with electrons and the dissociation of superhydrogenated species.

The last part of this work is dedicated to the study of evaporating very small carbonaceous grains (eVSGs) observed in PDRs. A fitting tool for the analysis of PAH and eVSG emissions in the mid-infrared spectral domain is presented and used to connect the evaporation of eVSGs and the local UV radiation field in several PDRs. Considering PAH clusters as models for eVSGs, I computed their evaporation properties using theoretical methods based on statistical physics. I used these properties to model their evolution in astrophysical environments and showed that the properties of PAH clusters are consistent with the observational constraints. Guidelines are proposed for a simpler modeling of these species in the perspective of their inclusion in PDR models.

Thanks to the *Herschel* observatory and to the future facilities like the JWST and SPICA space missions or the ALMA interferometer, data with unprecedented sensitivity and spatial resolution will provide new observational constraints. Their analysis will require to further understand the physical and chemical evolution of PAH species.

Résumé

Les molécules Polycycliques Aromatiques Hydrogénées (PAH) jouent un rôle majeur dans la physique et la chimie des régions de photo-dissociation (PDR) de notre galaxie. En retour, ces environnements pilotent l'évolution des PAH, principalement via le champ de rayonnement ultraviolet (UV) et il a été proposé que cette évolution soit liée à celle des très petites particules de poussière. Dans ce travail, nous proposons un approfondissement de la compréhension de ces scénarios d'évolution en combinant des études physico-chimiques et astrophysiques de ces espèces dans les PDR.

Dans ce travail, je présente ma contribution au développement d'outils de modélisation des PDR afin de les appliquer à l'analyse des données du satellite spatial infrarouge *Spitzer* et de l'observatoire spatial *Herschel*. Des contraintes sont ainsi apportées sur la morphologie et l'énergétique de la nébuleuse par réflexion NGC 7023. La nécessité d'intégrer l'évolution des PAH dans les modèles de PDR est soulignée.

Par ailleurs, j'ai développé un modèle d'évolution de la charge et du taux d'hydrogénation des PAH dans les PDR. Appliqué à trois PAH de tailles différentes, ce modèle montre que la déshydrogénation des espèces contenant jusqu'à 54 atomes de carbone est rapide et conduit à la formation d'agrégats carbonés. La nécessité de nouvelles études pour mieux caractériser la réactivité des PAH neutres vis-à-vis de l'hydrogène, la recombinaison électronique des espèces ionisées, ainsi que la dissociation des espèces surhydrogénées est mise en évidence.

La dernière partie présente une étude quantitative des très petits grains carbonés en évaporation (eVSG) observés dans les PDR. Un outil d'analyse de l'émission des PAH et des eVSG dans le domaine de l'infrarouge moyen est présenté et utilisé pour caractériser l'évaporation des eVSG dans plusieurs PDR. En considérant les agrégats de PAH comme modèle de ces eVSG, j'ai calculé leurs propriétés d'évaporation théoriquement à partir de méthodes issues de la physique statistique. Leur utilisation dans un modèle d'évolution astrophysique a permis de montrer que ces édifices ont des propriétés compatibles avec les contraintes observationnelles. Des pistes sont proposées pour simplifier la modélisation de ces espèces en vue de leur intégration dans un modèle de PDR.

La mission *Herschel*, ainsi que l'arrivée des futures missions spatiales JWST et SPICA, et de l'interféromètre ALMA, laissent entrevoir l'arrivée de nombreuses données observationnelles, dont l'analyse nécessitera d'approfondir notre compréhension de la microphysique des PAH.