



**HAL**  
open science

# Chimies interstellaires - De l'observation à la modélisation: le rôle de la simulation numérique

Patrick Cassam-Chenaï

► **To cite this version:**

Patrick Cassam-Chenaï. Chimies interstellaires - De l'observation à la modélisation: le rôle de la simulation numérique. Master. France. 2004. hal-03108726

**HAL Id: hal-03108726**

**<https://hal.science/hal-03108726>**

Submitted on 13 Jan 2021

**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.

# Chimies interstellaires

De l'observation à la modélisation:  
le rôle de la simulation numérique

Patrick Cassam-Chenaï  
Laboratoire d'Etude Théorique des Milieux EXtrêmes

# Paris 15-12-2004 à 21H



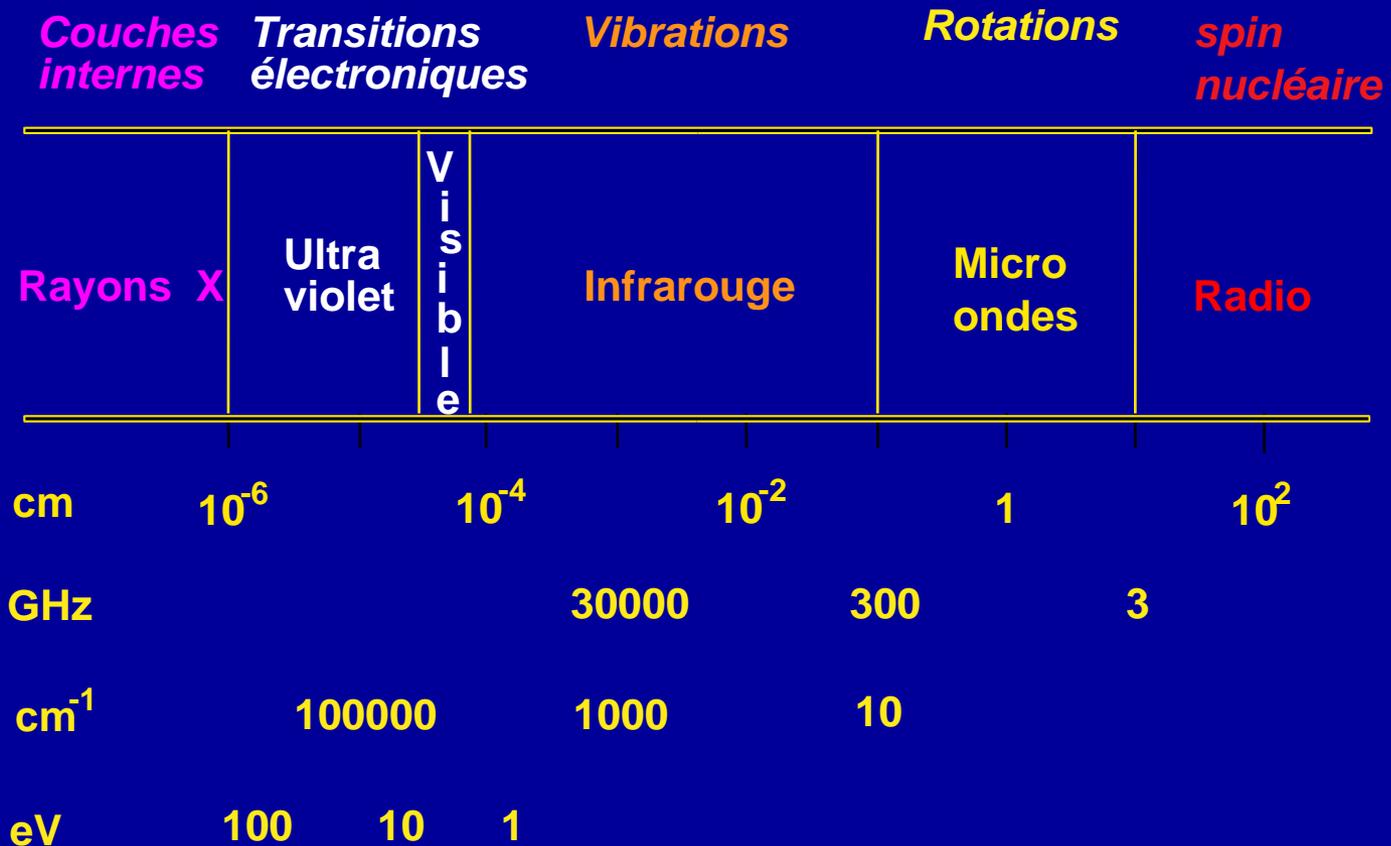
# L'espace interstellaire n'est pas vide !



*Nébuleuse d'Orion (M42)*



# Spectre électromagnétique et transitions atomiques ou moléculaires



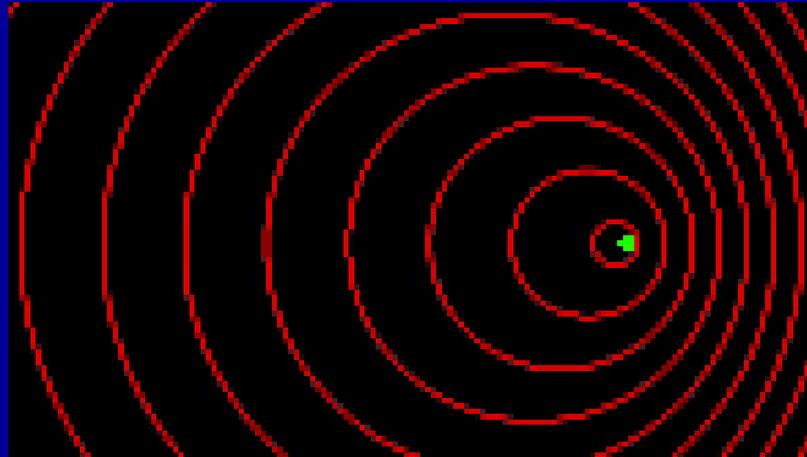
# L'effet Doppler

- Découvert par Christian Doppler en 1842
- La longueur d'onde perçue par l'observateur dépend de la vitesse de la source émettrice par rapport à lui
- Exemple: le son de l'ambulance est plus aigu quand elle s'approche, et devient soudain plus grave quand elle s'éloigne

# L'effet Doppler: explication

- La source émet de façon isotrope: e.g. ondes concentriques autour d'un caillou jeté dans l'eau
- $\lambda$  = espacement entre deux crêtes de vague
- Si la source se déplace, l'espacement des cercles varie suivant la direction d'où on la regarde:

$$\lambda > \lambda_0$$



$$\lambda < \lambda_0$$

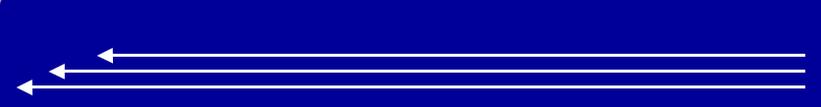
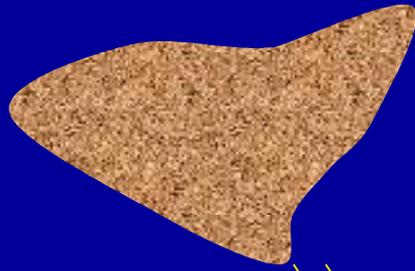
$$\lambda = \lambda_0(1 + v_{rel}/c)$$

- Simulations: <http://www.ac-grenoble.fr/phychim/propos/td/doppler>

# L'effet Doppler: application aux nuages moléculaires

- $\lambda_0$  =longueur d'onde de la transition de CO (2.6mm)
- $\lambda = \lambda_0 \times (1 + V_{\text{rad}}/c)$  : longueur d'onde décallée
- $V_{\text{rad}}$  : vitesse radiale compté positivement lorsque la source s'éloigne de nous.
- $\Delta\lambda$  : élargissement de la raie
- Dispersion de vitesse  $\Delta V$  sur la ligne de visée  $\Delta V/c = \Delta\lambda / \lambda_0$
- $T$ : température cinétique

Poussières



$h\nu, e^-$



atomes  
molécules



Émission IR

Émission Radio

Absorption/Émission V-UV

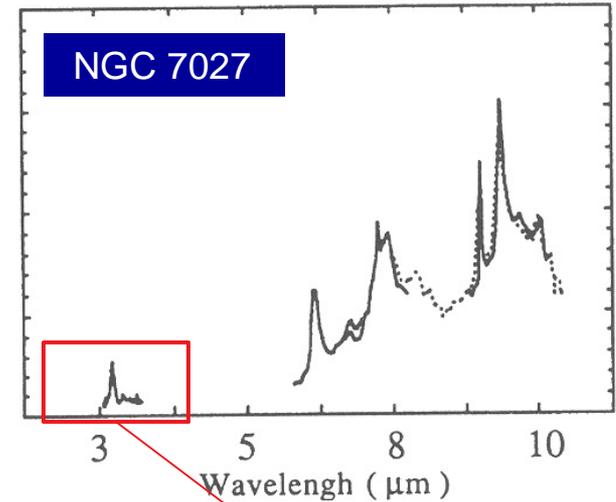
Identifications



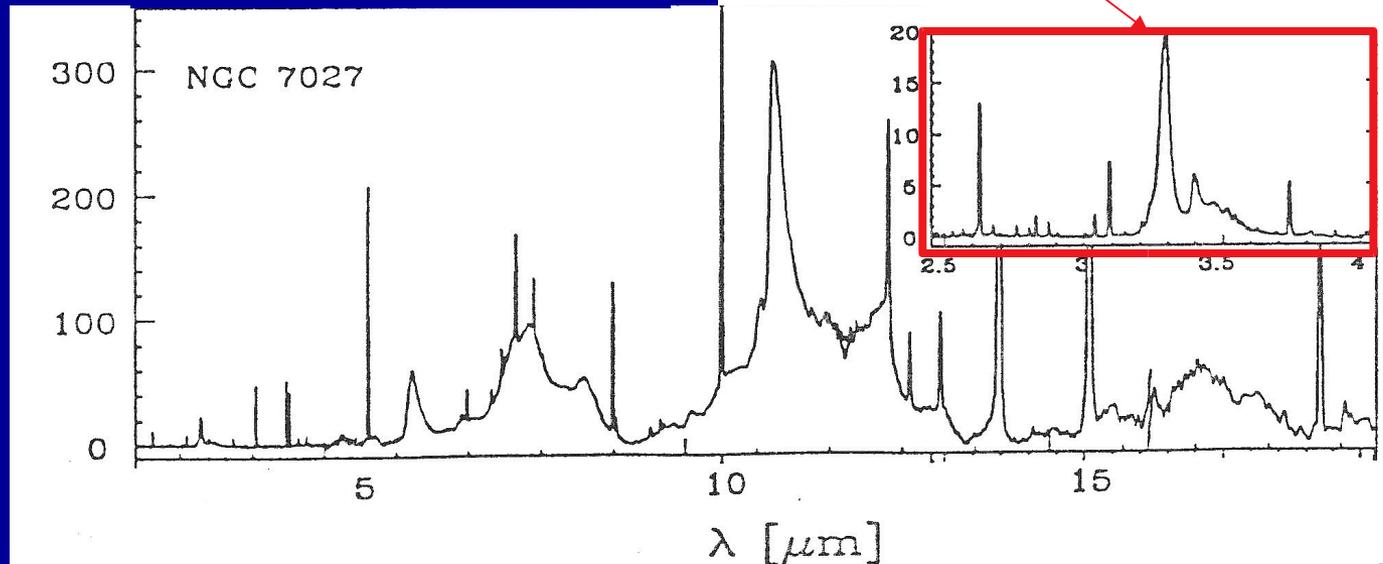
# 20 ans après

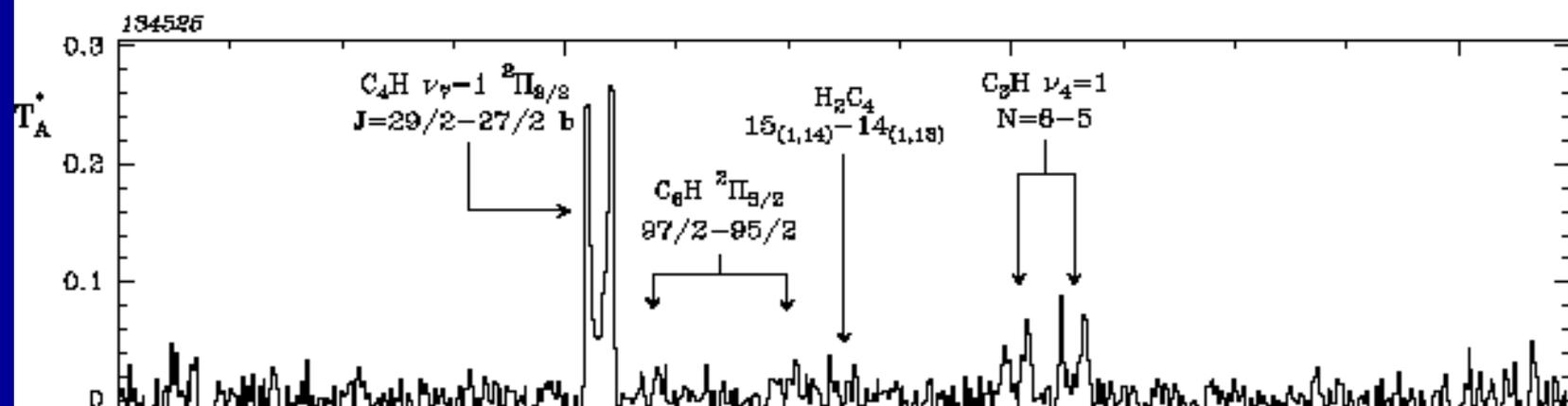
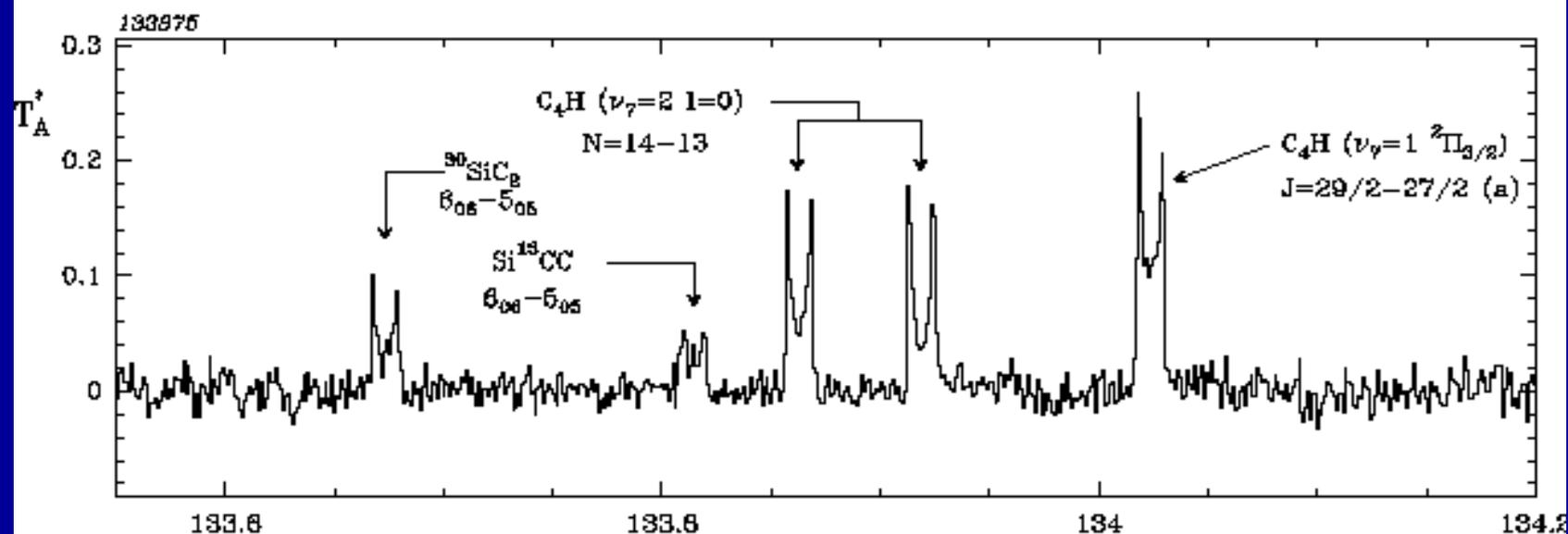
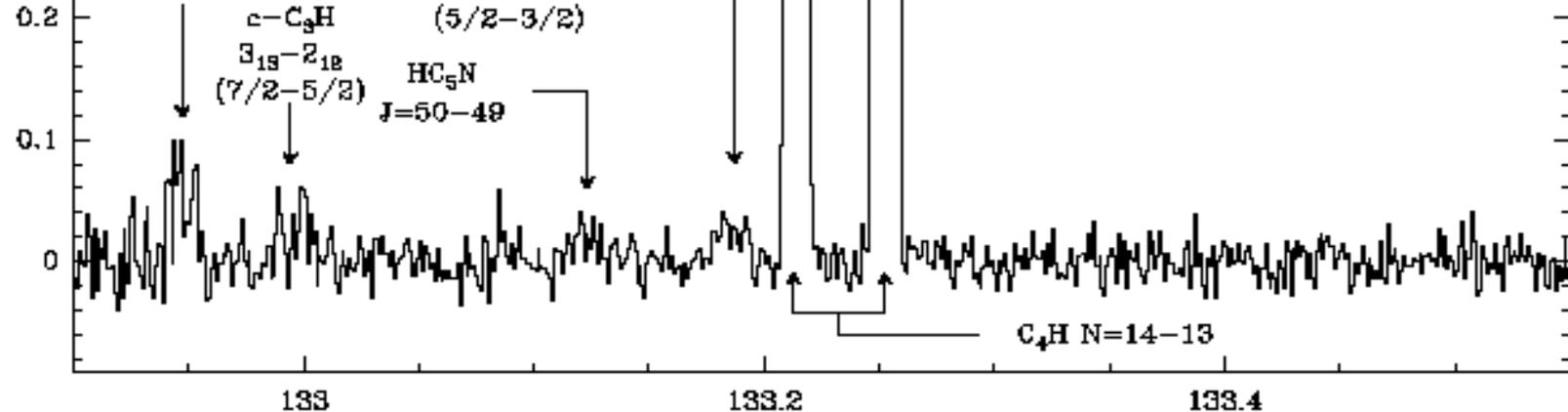
## Evolution des moyens d'observation des satellites infra-rouge

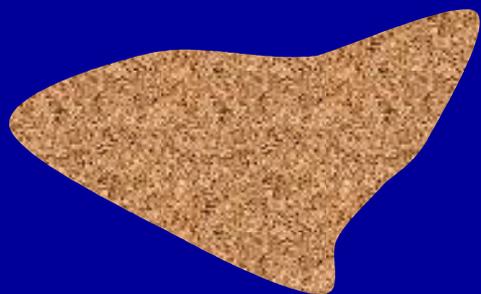
Le même objet vu par  IRAS



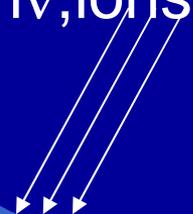
ISO







$h\nu, \text{ions}^+, e^-$



### Interface solide/gaz

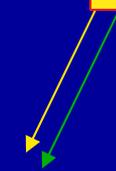
- support
- réservoir
- catalyseur

### Gaz moléculaire

- Réactions chimiques
- Photochimiques
- Rayons cosmiques

...

Modélisation



# SIMULATION NUMÉRIQUES

Manque de données  
expérimentales



Molécules  
parfaitement isolées



# ASTROCHIMIE

\* **Observation:** recherche des constituants du milieu interstellaire, de leur abondance, des paramètres physiques de leur environnement.

aller-retours jusqu'à cohérence



\* **Modélisation:** reconstitution de réseaux de réactions chimiques interstellaires, formation d'espèces complexes à partir d'ingrédients simples.

# Paramètres moyens du milieu interstellaire

Densité moyenne: **1 noyau d'Hydrogène par  $\text{cm}^3$**

Abondance des autres éléments relative à l'hydrogène:

He	O	C	N	Ne	Fe	Si	Mg	S
0.1	$7 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$

Grains de poussière (carbonés, silicatés, glaces):  
 **$\sim 1\%$  en masse du gaz**       **$10^{-12}$  grains par H**

Champ de radiation (tronqué à  $h\nu \leq 13,6 \text{ eV}$ ):  
**flux moyen en V-UV  $\sim 10^{10}$  photons  $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{nm}^{-1}$**

Rayons cosmiques: **noyaux et électrons relativistes**  
**Taux d'ionisation  $\sim 10^{-17} \text{ s}^{-1}$**

# Exemples de vitesse de réactions astrochimiques en phase gazeuse (en $\text{s}^{-1}$ ou $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ )

## Réactions induite par le rayonnement cosmique:

- ionisation  $\text{H}_2 + \gamma \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^- + \gamma$   $2,2 \cdot 10^{-17}$
- ionisation dissociative  $\text{H}_2 + \gamma \rightarrow \text{H}^+ + \text{H} + \text{e}^- + \gamma$   $2,2 \cdot 10^{-19}$

## Photodissociation par le rayonnement UV:

- photoionisation  $\text{CH} + h\nu \rightarrow \text{CH}^+ + \text{e}^-$   $3,2 \cdot 10^{-10}$
- photodissociation  $\text{CH} + h\nu \rightarrow \text{C} + \text{H}$   $7,8 \cdot 10^{-10}$

# Exemples de vitesse de réactions astrochimiques en phase gazeuse (en $\text{s}^{-1}$ ou $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ )

## Association radiative:



## Recombinaison:

- radiative



- dissociative



# Exemples de vitesse de réactions astrochimiques en phase gazeuse (en $\text{s}^{-1}$ ou $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ )

Réactions neutre-neutre:  $\text{N} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$   $10^{-11} \text{T}^{1/2}$

Réactions ion positif - neutre:

- transfert de charge  $\text{H}^+ + \text{O} \rightarrow \text{H} + \text{O}^+$   $10^{-10} e^{-227/T}$

- transfert de charge dissociatif  $\text{He}^+ + \text{CO} \rightarrow \text{He} + \text{O} + \text{C}^+$   $1,6 \cdot 10^{-9}$

- transfert de proton  $\text{H}_3^+ + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCO}^+$   $1,7 \cdot 10^{-9}$

- abstraction d'hydrure  $\text{CH}_3^+ + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{HCO}^+ + \text{CH}_4$   $1,0 \cdot 10^{-9}$

- transfert d'atome lourd  $\text{CH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}^+ + \text{H}_2$   $2,3 \cdot 10^{-9}$

# Espèces observées

Type de molécule :

<i>Diatomiques</i>	27	<i>Halogénées</i>	6
<i>Organiques</i>	102	<i>Radicaux libres</i>	27
<i>Cycliques</i>	5	<i>Ramifiées</i>	0
<i>Cations</i>	14	<i>Anions</i>	0
<i>Métalliques</i>	8	<i>Siliciées</i>	4

Molécule la plus grande  $H-(C\equiv C)_5-CN$

<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>S</i>
75%	70%	35%	30%	10%

# Espèces neutres observées / Calculées

## 2 atomes : 27

$H_2$  ; AlF ; AlCl ;  $C_2$  ; **CH** ; **CH<sup>+</sup>** ; **CN** ; **CO** ;  $CO^+$  ; CP ; CSi ; HCl ; KCl ;  
**NH** ; **NO** ; NS ; NaCl ; OH ; PN ; SO ;  $SO^+$  ; SiN ; SiO ; SiS ; CS ; HF ; FeO

## 3 atomes : 26

$C_3$  ; **C<sub>2</sub>H** ; **C<sub>2</sub>O** ;  $C_2$  ; **CH<sub>2</sub>** ; **HCN** ; **HCO** ; **HCO<sup>+</sup>** ; **HCS<sup>+</sup>** ; **HOC<sup>+</sup>** ;  
**H<sub>2</sub>O** ;  $H_2S$  ; **HNC** ; **HNO** ; **MgCN** ; **MgNC** ; **N<sub>2</sub>H<sup>+</sup>** ;  $N_2O$  ; NaCN ; OCS ;  
 $SO_2$  ; **c-SiC<sub>2</sub>** ; **CO<sub>2</sub>** ; **NH<sub>2</sub>** ; **H<sub>3</sub><sup>+</sup>** ; **H<sub>2</sub>D<sup>+</sup>**

## 4 atomes : 19

**C<sub>3</sub>H** ; **c-C<sub>3</sub>H** ; **C<sub>3</sub>N** ; **C<sub>3</sub>O** ;  $C_3S$  ;  $C_2H_2$  ; **CH<sub>2</sub>D<sup>+</sup>** ; HCCN ; **HCNH<sup>+</sup>** ;  
**HNCO** ; **HNCS** ; **HOCO<sup>+</sup>** ;  $H_2CO$  ;  $H_2CN$  ;  $H_2CS$  ; **H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>** ; **NH<sub>3</sub>** ; **SiC<sub>3</sub>** ; **CH<sub>3</sub>**

# Espèces neutres observées / Calculées

## 5 atomes : 16

$C_5$  ;  $C_4H$  ;  $C_4Si$  ;  $c-C_3H_2$  ;  $C_3H_2$  ;  $H_2CCN$  ;  $CH_4$  ;  $HC_3N$  ;  $HC_2NC$  ;  $HCOOH$  ;  
 $HNCH_2$  ;  $CH_2CO$  ;  $H_2NCN$  ;  $HNC_3$  ;  $SiH_4$  ;  $H_2COH^+$

## 6 atomes : 14

$C_5H$  ;  $C_4H_2$  ;  $C_2H_4$  ;  $CH_3CN$  ;  $CH_3NC$  ;  $CH_3OH$  ;  $CH_3SH$  ;  $HC_3NH^+$  ;  
 $HC\equiv C-CHO$  ;  $H_2NCHO$  ;  $C_5N$  ;  $C_4H_2$  ;  $C_5O$  ;  $C_5S$

## 7 atomes : 7

$C_6H$  ;  $CH_2CHCN$  ;  $CH_3C\equiv CH$  ;  $HC_5N$  ;  $CH_3CHO$  ;  $H_2NCH_3$  ;  $c-C_2H_4O_-$

# Espèces neutres observées / Calculées

## 8 atomes : 7

$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCN}$  ;  $\text{HCOOCH}_3$  ;  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ? ;  **$\text{C}_7\text{H}$**  ;  $\text{C}_6\text{H}_2$  ;  $\text{HOCH}_2\text{CHO}$  ?  
 $\text{CH}_3(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{-H}$  ;

## 9 atomes : 6

$\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}$  ;  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$  ;  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  ;  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  ;  $\text{HC}_7\text{N}$  ;  **$\text{C}_8\text{H}$**  ;

## 10 atomes : 4

$\text{CH}_3\text{C}_5\text{N}$  ? ;  **$\text{C}_9\text{H}$**  ;  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  ;  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  ? ;

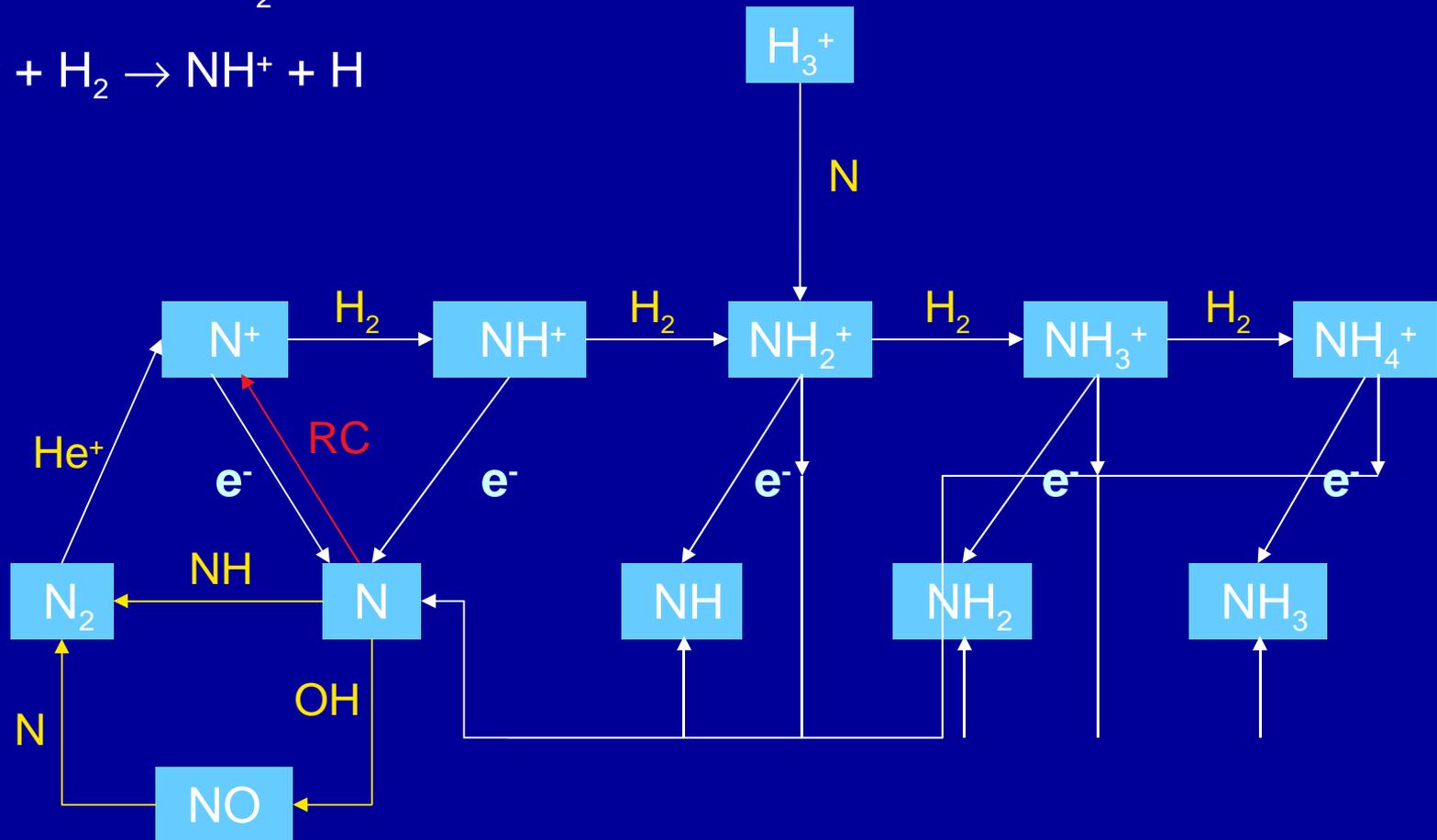
## > 10 atomes : 3

$\text{HC}_9\text{N}$  ;  $\text{HC}_{11}\text{N}$  ;  $\text{C}_6\text{H}_6$

Structures probables : **PAH** ; **PAH<sup>+</sup>** ; **PAH<sup>-</sup>** ;  $\text{C}_{60}^+$  ?

# Modélisations chimiques

Formation de  $\text{NH}_3$  et des hydrures d'azote



# Différents milieux – Différentes chimies

(T température cinétique, n nombre de H sous toutes ses formes)

Hydrogène ionisé domine, (émission  $H_{\alpha}$ ):

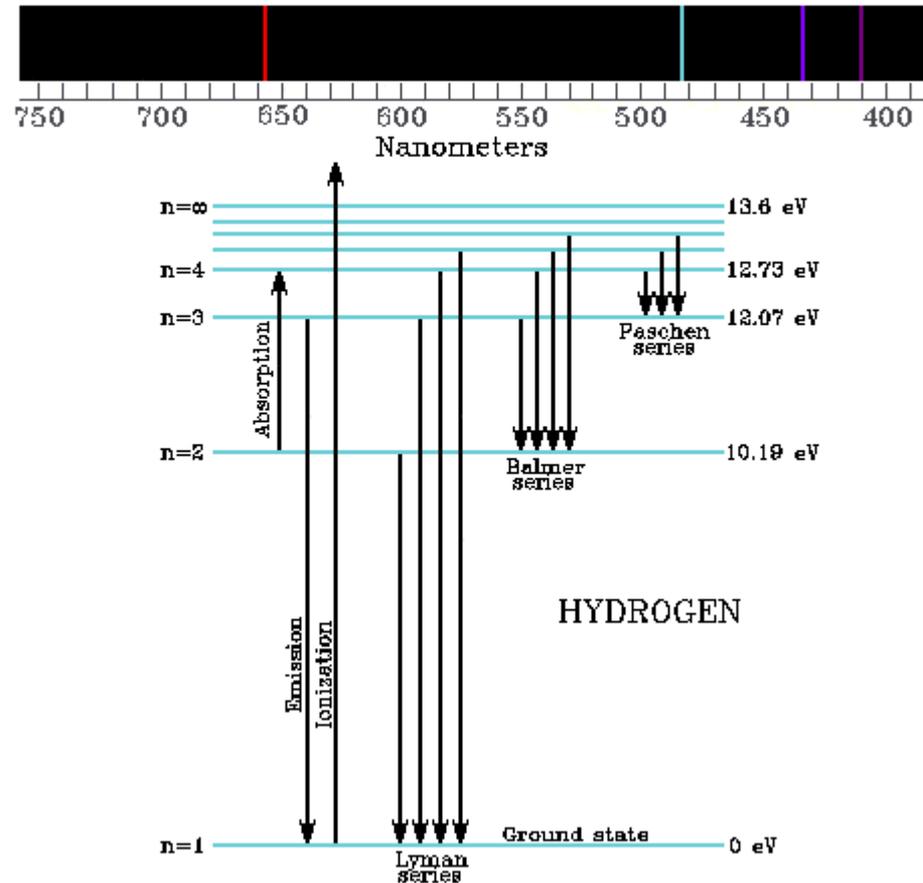
- ionisation due au photons:

Régions H II  $T \sim 10^4$  K,  $n \sim 10^2 - 10^3$  cm<sup>-3</sup>

- ionisation due à des chocs ( $O^{5+}$  vu en absorption UV):

Gaz coronal  $T \sim 10^5 - 10^7$  K,  $n \sim 10^{-2}$  cm<sup>-3</sup>

# Electron Energy Levels in Hydrogen



# Différents milieux – Différentes chimies

(T température cinétique, n nombre de H sous toutes ses formes)

Hydrogène neutre domine (transition hyperfine à 21 cm):

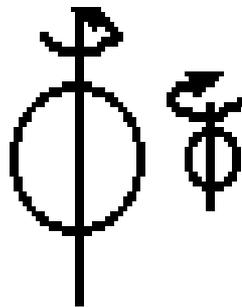
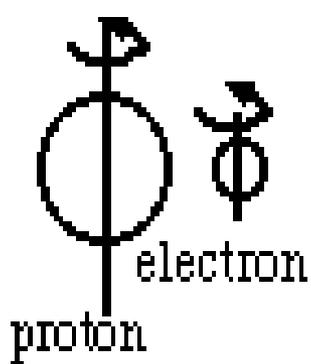
- pas de molécules:

Milieu inter-nuages  $T \sim 10^4$  K,  $n \sim 10^{-1}$  cm<sup>-3</sup>

- des molécules:

Nuages diffus  $T \sim 10^2$  K,  $n \sim 10^2$  cm<sup>-3</sup>

## Transition hyperfine à 21 cm de l'hydrogène neutre



+



photon

(frequency = 1420 MHz;  
wavelength = 21 cm)

# Différents milieux – Différentes chimies

(T température cinétique, n nombre de H sous toutes ses formes)

Hydrogène moléculaire domine ( $H_2$  pas visible, raie de CO à 2,6 mm):

Nuages moléculaires  $T > \text{ou } \sim 10 \text{ K}$ ,  $n \sim 10^2 - 10^6 \text{ cm}^{-3}$

Quiescents ou Turbulents, +/- opaques, petits ou géants,  
composition variable à l'intérieur d'un nuage donné

chimie initiée par rayons cosmiques, concentrations non  
stationnaires, l'enveloppe fait écran au photons

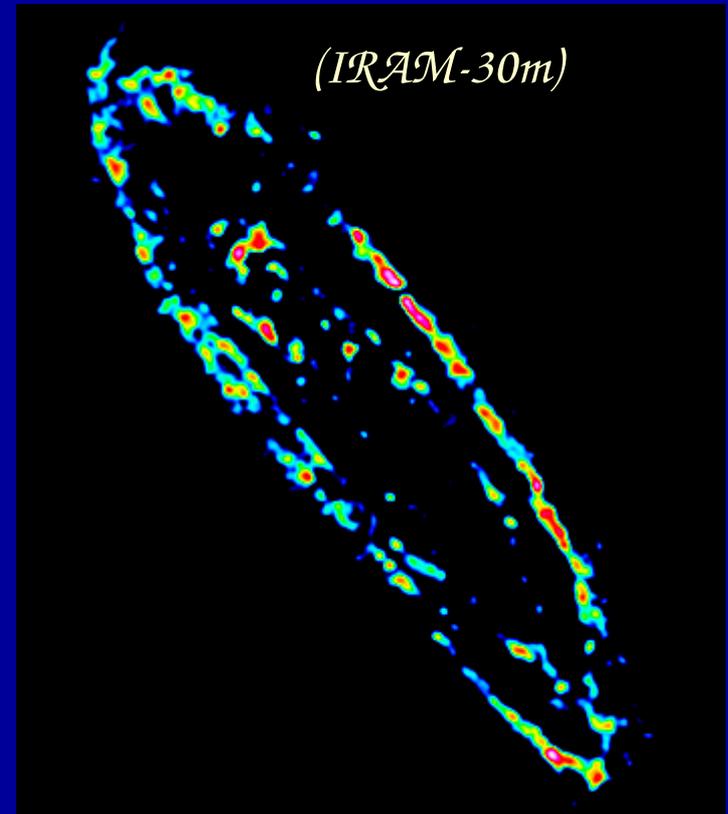
# Cartographie des nuages sombres

- Transition de CO J=1-0 à basse excitation ( $T = 5\text{K}$ )  
Fréquence: 115 GHz  
 $\lambda = 2.6\text{mm}$ : domaine radio millimétrique
- Défi technologique (détection hétérodyne, amplis, antennes...)
- Première détection en 1970 à l'antenne de 12m de Kitt Peak (Arizona)



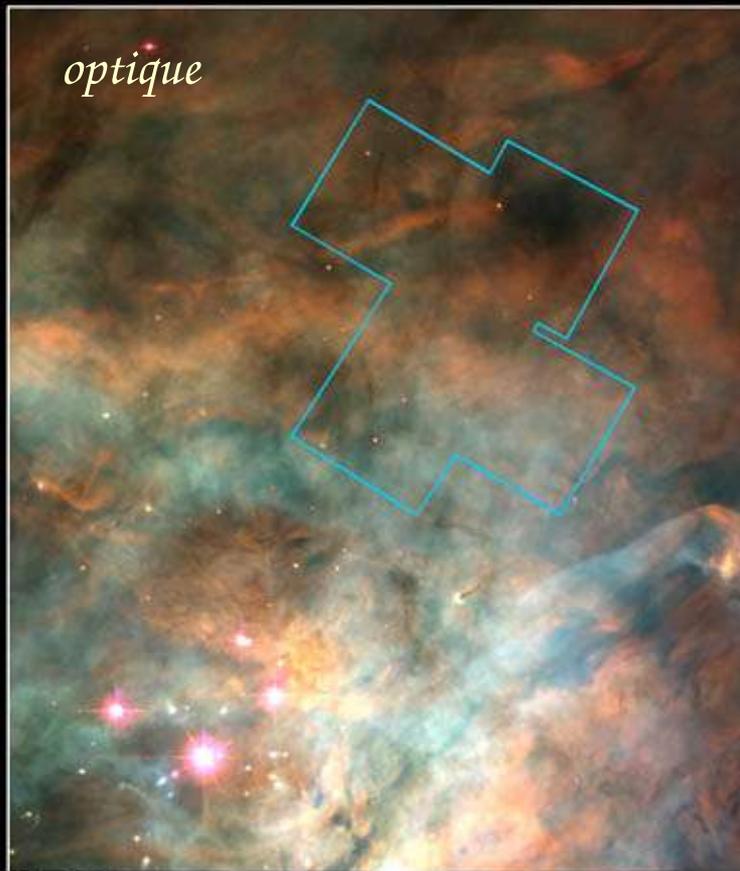
# Nuages moléculaires: pépinières d'étoiles

- L'émission CO trace très bien la structure spirale, où la formation stellaire est la plus intense



La galaxie d'Andromède en CO

# Pépinière d'étoiles dans Orion



WFPC2

**Orion Nebula • OMC-1 Region**

PRC97-13 • ST Scl OPO • May 12, 1997

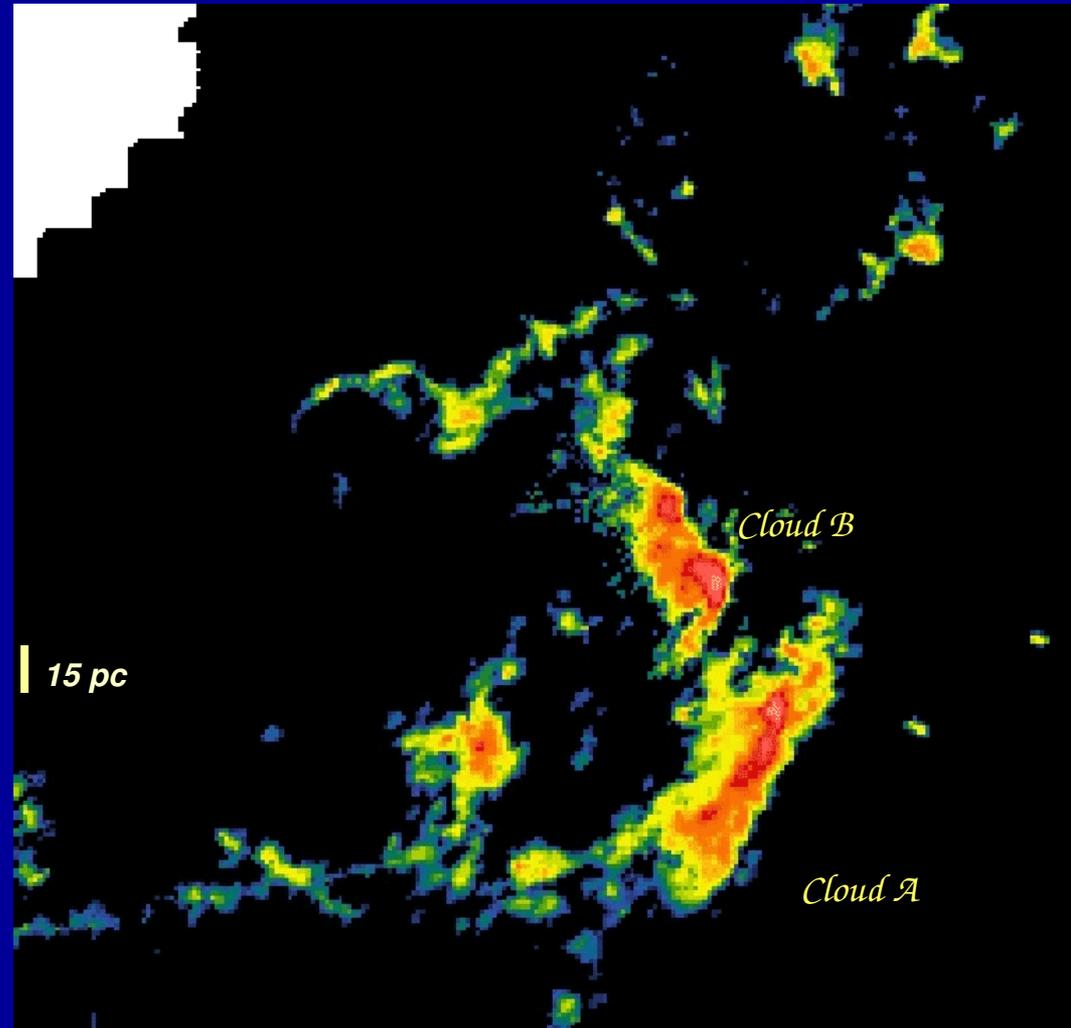
R. Thompson (Univ. Arizona), S. Stolovy (Univ. Arizona)



The Orion Nebula and Trapezium Cluster  
(VLT ANTU + ISAAC)

# Les nuages moléculaires: pépinières d'étoiles

- Complexe d'Orion (à 450 pc)  
 $M_{\text{gaz}} = \text{qqqs } 10^5 M_{\odot}$
- Population stellaire  
jeune et enfouie, corrélée  
avec les pics d'émission CO



# Amas jeunes

*Associations stellaires:  
d ~ 30-200 pc malgré la  
rotation différentielle  
galactique*

→ *âge  $\ll 10^{10}$  ans*

Copyright Anglo-Australian Observatory/Royal Observatory, Edinburgh.



L'amas des Pléiades ( $10^8$  ans)

# Différentes régions circumstellaires

(T température cinétique, n nombre de H sous toutes ses formes)

## Disques d'accrétion stellaires

→ Nuages Astéroïdes, planètes, comètes

## Atmosphères stellaires

**Chimie à l'équilibre thermique,**

**$T > \text{ou } \sim 10^3 \text{ K}, n \sim 10^{11} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$**

# Différentes régions circumstellaires

(T température cinétique, n nombre de H sous toutes ses formes)

## Enveloppes circumstellaires

**couche interne**  $T \sim 10^3$  K,  $n \sim 10^9$  cm<sup>-3</sup>

**couche externe**  $T \sim 10^2$  K,  $n \sim 10^7$  cm<sup>-3</sup>

- associées aux étoiles riches en C (ex: IRC +10° 216)



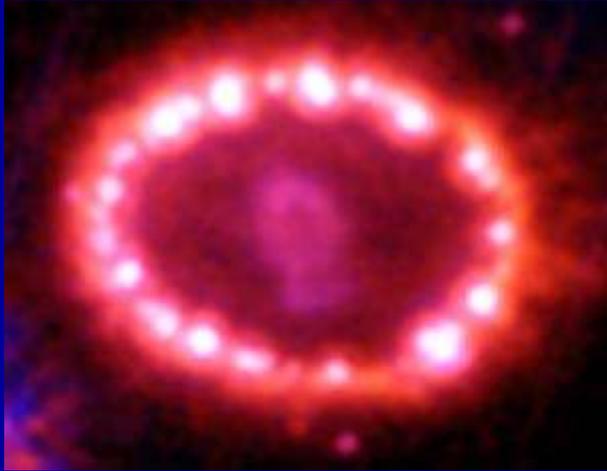
tous le O dans le CO

- associées aux étoiles riches en O



tous le C dans le CO

# Régions de chocs



SN 1987A



Boucle du cygne

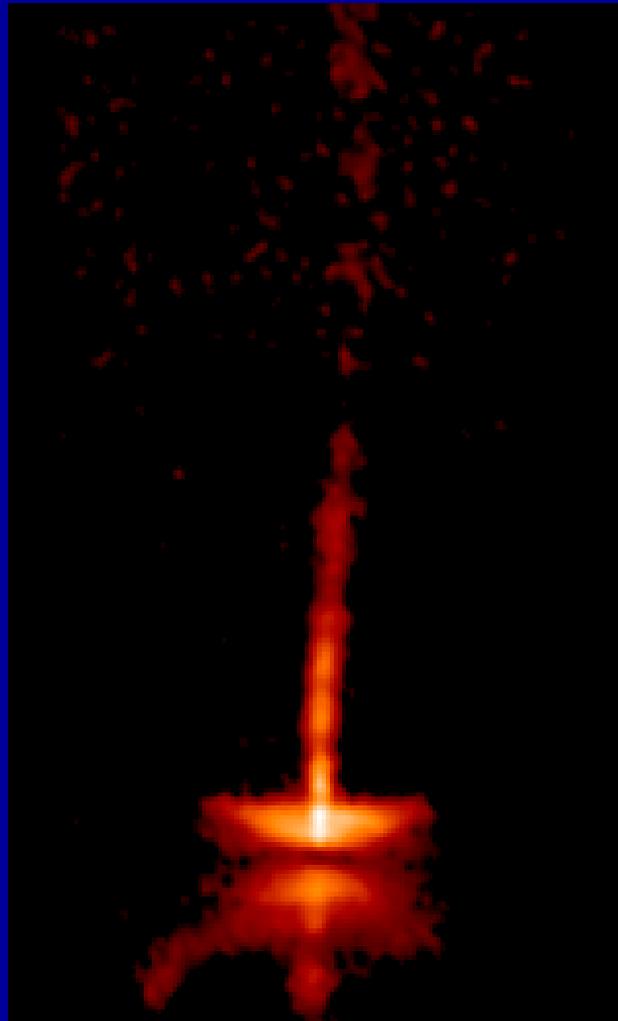


restes de la SN observée en  
1054 dans le crabe

# Régions de choc



# Régions de choc



# Contraintes des modélisations chimiques

## 1. Aspect thermodynamique

Réaction exothermique ou athermique

Comment évacuer l'énergie de la réaction ?

- Rupture de liaison(s)
- Emission de  $h\nu$

## 2. Aspect cinétique

Pas de barrière d'activation

- apport d'énergie dans les chocs
- effet tunnel

## 3. Aspect catalytique

Diminuer la barrière d'activation

- physisorption
- catalyse

# PARTIE 2

## APPORT DES SIMULATIONS NUMÉRIQUES

# Chimie Théorique et Milieux EXtrêmes

La Chimie théorique : une alternative aux expériences

- *Conditions physiques (T, P, <n>)*
- *Coût (Matériel et humain)*

Les Milieux EXtrêmes : un défi pour la chimie théorique

- *Diversité*
- *Précision*

# Qu'est-ce qu'un calcul de chimie quantique ?

C'est l'évaluation **a priori**,  
à partir des constantes universelles de la physique,  
des solutions de l'équation de Schrödinger

$$\mathbf{H} |\Psi\rangle = \mathbf{E} |\Psi\rangle$$

à savoir la détermination de l'énergie  $E$   
et des fonctions d'onde  $\Psi$   
décrivant les mouvements  
des noyaux  $N$   
et électrons  $e$   
dans une molécule.

$$H = T_{\text{cinétique}} + V_{\text{potentielle}}$$

$$T = T_e + T_N$$

$$V = V_{ee} + V_{eN} + V_{NN}$$

avec

$T_e$  = Energie cinétique des électrons

$T_N$  = Energie cinétique des noyaux

$V_{ee}$  = Energie d'interaction électrons-électrons

$V_{eN}$  = Energie d'interaction électrons-noyaux

$V_{NN}$  = Energie d'interaction noyaux-noyaux

# Les approximations des méthodes électroniques

## 1. Approximation de Born-Oppenheimer

Les noyaux sont plus lourds que les électrons  
→ équation électronique

## 2. Approximation du champ moyen

Les particules sont indépendantes  
→ orbitales moléculaires  $\varphi_i$

## 3. Construction des orbitales moléculaires

Une molécule est une collection d'atomes (LCAO)  
→ orbitales atomiques  $X_p$

## 4. Approximation de la fonction d'onde par des configurations électroniques produits d'orbitales moléculaires

→ fonctions poly-électroniques  $\Phi_K$

# Qu'appelle-t-on niveau de théorie ab-initio ?

## Méthodes variationnelles

### 1. Choix de la base d'orbitales atomiques

$$X_p = \sum_{(g)} G_g \quad G_g : \text{fonctions gaussiennes}$$

### 2. Choix de la base des configurations électroniques

$$\Psi = \sum_{(K)} d_K \Phi_K$$

## Méthodes perturbatives

### 1. Choix de la base d'orbitales atomiques

$$X_p = \sum_{(g)} G_g \quad G_g : \text{fonctions gaussiennes}$$

### 2. Ordre du développement perturbatif

$$\Psi = \sum_{(K)} \Psi^{(K)}, \quad \Psi^{(0)} \text{ fonction de champ moyen}$$

# Précision et barres d'erreurs

<i>Données spectroscopiques:</i>	<i>Demande</i>	<i>Réponse</i>
Constantes rotationnelles	<1%	possible
Moment dipolaire	5%	possible
Fréquences de vibration	<1%	presque
Intensités absolues	10%	pas encore
Transitions électroniques	<0.2 eV	du travail
Moments de transitions	<0.1%	quelquefois

## Précision et barres d'erreurs

<i>Données énergétiques:</i>	<i>Demande</i>	<i>Réponse</i>
Affinité protonique	1 kcal/mol	possible
Energie d'isomérisation	1 kcal/mol	possible
Energie de dissociation	1 kcal/mol	presque
Energie de physisorption	0.1 kcal/mol	possible
Energie d'ionisation	5 kcal/mol	pas encore
Barrières d'activation	0.2 kcal/mol	du travail



# Importance des chimies interstellaires

## Rôles passifs des molécules:

### - Traceurs des conditions physiques locales:

T, P, structure des nuages, densité électronique, champ de radiation, champ magnétique, turbulence ...

### - Traceurs des abondances des éléments

importance pour la nucléosynthèse primordiale, (big bang)

# Importance des chimies interstellaires

## Rôles actifs des molécules:

- Réfrigérants des nuages en condensation, des régions de chocs

Formation des étoiles, des galaxies

- Accrétion

Formation de grains, de planétésimaux ?

- Agents exobiologiques ?

acides aminés, phosphine trouvé dans les météorites