

Astrochimie

par Jacqueline Barassin, André Barassin* et Roger Thomas**

(Laboratoire de chimionisation, U.E.R. Sciences, Université d'Orléans, 45045 Orléans ; *Laboratoire de chimionisation et Centre de Chimie de la Combustion et des Hautes Températures, C.N.R.S., 45045 Orléans et **Centre de Recherches en Physique de l'Environnement Terrestre et Planétaire, C.N.E.T. et C.N.R.S., 45045 Orléans).



J. Barassin

Étant donné la densité très faible du milieu qui sépare les étoiles, de l'ordre de quelques espèces par cm^3 , la probabilité de collision conduisant à la formation de molécules pouvant contenir plus de deux atomes est faible. Aussi la découverte, à partir de 1969, de molécules complexes dans le milieu interstellaire, suscita un profond bouleversement des idées que l'on avait sur ce milieu.

Les molécules interstellaires comportent des espèces qui sont extrêmement réactives dans les conditions habituelles du



R. Thomas

laboratoire terrestre telles que des radicaux libres et des ions moléculaires. Les conditions du milieu sont évidemment très différentes de celles auxquelles le chimiste est habitué. L'espace interstellaire est caractérisé par de grands écarts par rapport à l'équilibre thermo-

dynamique et dans de nombreuses régions par un flux important de rayonnement ultraviolet ce qui implique un temps de vie des molécules très court, (une centaine d'années), dans l'échelle astronomique.

Après un aperçu sommaire sur le milieu interstellaire et ses techniques d'observation, nous exposons brièvement les différents mécanismes pouvant intervenir dans la formation des molécules interstellaires. Une bibliographie complète n'est pas le but recherché, les mises au point récentes (1976) de Dalgarno et



A. Barassin

Black (1), de Herbst et Klemperer (2) et de Watson (3), permettent de faire la synthèse des travaux publiés.

I. Le milieu interstellaire.

La Galaxie est un ensemble d'environ 100 milliards d'étoiles, principalement concentrées dans un disque aplati de 30 Kpc de diamètre et de 400 pc d'épaisseur moyenne [1 parsec (pc) = $3,08 \cdot 10^{13}$ Km]. Certaines sont réparties au hasard dans ce disque, d'autres sont distribuées suivant des bras qui s'enroulent en spirale autour du centre ; ces dernières sont noyées dans des gaz qui contiennent des atomes, des molécules et de fines particules solides, la concentration moyenne est de 1 atome cm^{-3} .

Depuis 40 ans, l'étude de la matière interstellaire a fait l'objet de recherches très nombreuses. Dans la plupart

des cas, les objets étudiés appartiennent à la Voie lactée ; cependant des examens de galaxies voisines ont mis en évidence une structure du même type.

La matière interstellaire représente 10 % de la masse des étoiles, elle est distribuée de façon irrégulière avec des gaz et des grains de poussière concentrés dans des régions relativement froides (~ 100 K) et denses ($d > 10$ atomes. cm^{-3}) ou nuages, entourées par des gaz chauds (10^4 K et peut-être plus) et moins denses ($0,1$ cm^{-3}). Les nuages peuvent être reliés entre eux par des ponts ténus, ils sont composés en majorité d'hydrogène et occupent 5 à 10 % du volume de notre galaxie, leur taille varie de 0,1 à 50 années lumière et leur densité est comprise entre 10 et 10^7 atomes ou molécules. cm^{-3} .

Les particules solides (grains d'environ $0,1$ μ) associées aux gaz ont été détectées par leur effet sur la lumière qui les traverse, en provenance des étoiles lointaines : absorption, rougissement, polarisation. Les grains représentent environ 1 % de la masse des nuages.

La galaxie est traversée par des particules de haute énergie ou rayons cosmiques constituées en majeure partie par des protons.

II. Techniques d'observation du milieu interstellaire.

On peut classer les techniques utilisées pour étudier le milieu interstellaire selon le domaine de longueur d'onde mis en jeu. On trouve d'une part les techniques optiques, d'autre part la radioastronomie.

a) L'observation optique des astres était la seule technique utilisée jusqu'en 1951. Elle permet aussi bien l'étude des étoiles que celle du milieu interstellaire. L'enregistrement du spectre émis par une étoile permet l'identification de raies d'absorption dues au milieu interstellaire, superposées au spectre de l'étoile.

L'atmosphère terrestre absorbe les longueurs d'onde inférieures à $3\,000$ Å et supérieures à $20\,000$ Å. Les atomes interstellaires sont normalement dans leur état fondamental et la plupart ne peuvent pas absorber les photons peu énergétiques ($de \lambda > 3\,000$ Å). Les observations au sol des raies d'absorption interstellaires ont de ce fait été limitées. De tels résultats ont donné des informations fondamentales sur la vitesse des nuages interstellaires mais ont été moins utiles pour étudier la composition et l'état physique des gaz. Les enregistrements en ultraviolet sont effectués en utilisant des ballons, des fusées, des satellites artificiels ou des sondes spa-

tiales transportant des instruments de mesure. Le satellite «Copernicus» mis sur orbite en 1972 et équipé d'un spectromètre pouvant explorer l'UV de 950 à $1\,500$ Å avec une résolution spectrale de $0,05$ Å, a fourni de nombreux renseignements concernant la composition et les propriétés physiques de certaines régions ionisées voisines d'étoiles chaudes ainsi que de régions de faible densité [voir Spitzer et Jenkins (4)].

Les régions de la galaxie étudiées par les procédés optiques sont restreintes. La présence d'une étoile brillante est nécessaire, le rayonnement stellaire doit traverser une grande épaisseur de gaz (étoile lointaine) et l'absorption par les grains ne doit pas être trop grande (ce qui exclut l'étude des nuages de densité supérieure à 10^3 atomes. cm^{-3}). C'est une technique mal adaptée à l'étude des molécules interstellaires.

b) La radioastronomie s'applique à l'étude du gaz interstellaire, elle permet l'observation à des distances considérables (étude de radio sources extragalactiques). Cette technique est prédominante en astrophysique moléculaire [Boischoit (5)].

Le domaine de longueur d'onde utilisé en radioastronomie est compris entre 1 mm et 15 m. Du côté des courtes longueurs d'ondes, les ondes radio sont absorbées par l'oxygène et la vapeur d'eau de la basse atmosphère, des fenêtres plus transparentes existent autour de $8,5$ mm, 4 mm et $2,1$ mm. Vers les grandes longueurs d'ondes, les observations au sol sont limitées par la présence de l'ionosphère qui réfléchit vers l'extérieur les ondes d'origine extra terrestres.

L'amortissement des ondes radio est faible et tout l'espace galactique est étudiable, cependant la densité du gaz doit être suffisante pour que les transitions moléculaires soient excitées par collision, c'est donc une technique d'étude des nuages denses.

Les espèces non polaires (CH_4 , N_2 , CO_2 ...) ne sont pas directement observables en radioastronomie ; de plus la connaissance de certaines caractéristiques spectroscopiques (niveaux de rotation...) est nécessaire à l'identification des espèces. Pour les espèces instables, non observables en laboratoire, ces caractéristiques doivent être calculées au préalable.

Les progrès de la radioastronomie sont liés au perfectionnement des instruments : radiotélescopes, récepteurs et capacité des calculateurs pour le traitement automatique des données. [Blum (6), Ryle (7)].

III. Découverte des molécules interstellaires.

La découverte de molécules interstellaires a débuté avant 1940 par l'identification de raies d'absorption dues au radical CH (en 1937) puis à CN et CH^+ (1939, 1940) dans les spectres optiques et UV d'étoiles.

En 1963, la première molécule non carbonée, OH, était détectée dans le milieu interstellaire par son émission radio sur 18 cm mais le véritable essor date de 1968 avec la construction de récepteur sur onde de l'ordre du cm et avec l'examen des nuages moléculaires denses de la Nébuleuse d'Orion, et du Sagittaire. La raie de l'ammoniac NH_3 à $1,2562$ cm a été observée dans la direction du centre galactique et dans plusieurs régions H II. On a également détecté les raies de l'eau sur $1,35$ cm (1969) et du formaldéhyde sur $6,2$ cm (1969). L'intensité et la finesse de ces raies peuvent être considérables ce qui conduit à invoquer dans certains cas (comme pour OH) un effet maser.

Le perfectionnement des récepteurs sur ondes millimétriques, est à l'origine des nombreuses découvertes des années 70 et 71 [voir la mise au point de Rank, Townes et Welch (8)]. En 1972, la spectroscopie UV a apporté un nouvel outil puissant pour l'étude du gaz interstellaire (Copernicus).

Jusqu'en 1976, les astronomes avaient principalement utilisé la gamme micro-onde du spectre radio pour leurs recherches et étaient limités aux composés ayant des raies de résonance dans cette gamme. A présent les chercheurs ont ajouté la possibilité d'exploiter systématiquement la région IR du spectre [voir par exemple Ridgway et al. (9)].

En France, un programme d'étude spatial en infra rouge à l'aide d'un télescope embarqué sur Caravelle, est en cours de réalisation, les problèmes de l'astronomie aéroportée sont résolus ; lors de vols effectués au printemps 76 des nuages interstellaires ont été cartographiés ; pendant la même période, la NASA a développé sur le même principe un instrument très performant à bord d'un quadriréacteur C141. Sur cet observatoire plusieurs équipes françaises ont pu implanter des instruments focaux.

Le nombre et la complexité des molécules identifiées dans le milieu interstellaire jusqu'à nos jours (Tableau 1) montrent qu'il y a une évolution chimique dans les nuages interstellaires comme sur tous les corps de l'Univers (ce qui n'implique pas nécessairement qu'il y ait une évolution biologique).

Année de découverte des molécules interstellaires

● 2 atomes

CH méthylidyne : 1937.
CH⁺ ion méthylidyne : 1937.
CN cyanogène : 1939.
OH hydroxyle : 1963.
H₂ hydrogène : 1970.
CO monoxyde de carbone : 1971.
CS monosulfure de carbone : 1971.
SiO monoxyde de silicium : 1971.
SO monoxyde de soufre : 1973.
SiS monosulfure de silicium : 1975.
NS monosulfure d'azote : 1975.

● 3 atomes

H₂O eau : 1969.
HCN cyanure d'hydrogène : 1970.
HCO⁺ ion formyle : 1970.
OCS sulfure de carbonyle : 1971.
HNC isocyanure d'hydrogène : 1971.
H₂S sulfure d'hydrogène : 1972.
N₂H⁺ azote protoné : 1974.
C₂H éthynyle : 1974.
HCO formyle : 1975.
SO₂ dioxyde de soufre : 1975.
HNO nitroxyde : 1977.

● 4 atomes

NH₃ ammoniac : 1968.
H₂CO formaldéhyde : 1969.
H₂CS thioformaldéhyde : 1971.
HNCO acide isocyanique : 1971.
C₂H₂ acétylène : 1976.
C₃N cyano-éthynyle : 1977 (*)

● 5 atomes

HCOOH acide formique : 1970.
HC₃N cyanure d'éthynyle : 1970.
CH₂NH méthanimine : 1972.
NH₂CN cyanamide : 1975.
CH₂CO cétène : 1977.

● 6 atomes

CH₃OH méthanol : 1970.
CH₃CN cyanure de méthyle : 1971.
HCONH₂ formamide : 1971.

● 7 atomes

CH₃C₂H méthylacétylène : 1971.
CH₃CHO acétaldéhyde : 1971.
CH₃NH₂ méthylamine : 1973.
CH₂CHCN cyanure de vinyle : 1975.
C₄HCN cyanure de diacétylène : 1976.

● 8 atomes

CH₃CO₂H acide acétique : 1975.

● 9 atomes

CH₃OCH₃ diméthyléther : 1974.
C₂H₅OH éthanol : 1975.

(*) L'identification demande à être confirmée.

IV. Les régions interstellaires.

L'étude physicochimique du milieu interstellaire peut être abordée en subdivisant l'espace interstellaire en plusieurs régions correspondant d'une part aux divers états de l'hydrogène qui est le constituant

majoritaire (ionisé ou neutre, atomique ou moléculaire), d'autre part à la densité des nuages. Cette subdivision a évidemment une part d'arbitraire puisqu'en fait il y a une continuité dans l'évolution des propriétés avec, en particulier, la densité des nuages, donc avec la pénétration des radiations optiques et ultraviolettes en provenance des étoiles.

Pour des raisons de commodité, on distingue :

1. Les régions H II où l'hydrogène est sous forme ionisée. Les atomes d'hydrogène répartis autour des étoiles chaudes, de température supérieure à 10 000 K, sont ionisés par les radiations UV de courte longueur d'onde ($\lambda < 0,912 \text{ \AA}$). Le degré d'ionisation varie avec la distance à l'étoile, il présente une quasi discontinuité à une certaine distance critique r_0 , qui dépend de la température et du rayon de l'étoile ainsi que de la densité du gaz ($r_0 \sim 10 \text{ pc}$) ; au-delà de cette distance critique l'ionisation est pratiquement nulle. Il y a donc autour des étoiles, surtout autour des étoiles jeunes, des régions bien délimitées ou sphères de Stromgren, dans lesquelles l'hydrogène est complètement ionisé (région H II) tandis qu'il reste à l'état neutre dans les régions extérieures.

Dans les régions H II, qui représentent environ 10 % de l'espace interstellaire, la température très élevée (10⁴K et plus) et le rayonnement UV puissant ne laissent subsister que des espèces atomiques ionisées. Le nombre des électrons libres est pratiquement égal à celui des atomes. Une mise au point des propriétés de ces régions a été faite par Osterbrock (10).

2. Les régions H I ou nuages diffus où l'hydrogène est principalement sous forme atomique neutre et où la densité est inférieure à 10³ atomes cm⁻³.

3. Les régions H₂ ou nuages denses où l'hydrogène moléculaire prédomine. La densité est de 10³ à 10⁶ atomes ou molécules cm⁻³. Les nuages denses comprennent :

- les nuages peu denses ou obscurs : 10³ - 10⁴ cm⁻³,
- les nuages moléculaires : 10⁴ - 10⁶ cm⁻³.

V. Processus chimiques de formation des molécules interstellaires.

Plusieurs hypothèses concernant l'origine des molécules interstellaires ont été avancées. McNally (11) a suggéré que les molécules sont formées dans l'atmosphère d'étoiles froides et évoluées et sont expulsées par des vents stellaires ; Herbig (12) et Anders (13) ont envisagé leur formation dans les régions denses de nébuleuses solaires.

Une autre possibilité est la production

chimique des molécules dans les nuages même [Dalgarno et Black (1), Herbst et Klemperer (2), Watson (3)]. Des modèles sont utilisés pour expliquer la synthèse des molécules interstellaires aux températures et densités présentes dans les nuages ; ces modèles reposent sur deux processus compétitifs :

- un processus hétérogène : chimie de surface sur les grains de poussière,
- un processus homogène : réactions chimiques en phase gazeuse.

1. Processus catalytique.

a) Les grains

La synthèse des connaissances sur les grains de poussière interstellaire a été faite par Wesson (14). La composition des grains est encore incertaine, plusieurs théories ont été proposées mais aucune n'explique entièrement l'absorption et la polarisation de la lumière stellaire tout en étant compatible avec les conditions physiques du milieu. Les grains sont-ils des sphères de fer (magnétite), de carbone graphite, d'eau, de méthane ou d'ammoniac solidifiés, de graphite recouvert de glaces, de diamant, de silicates, d'oxydes, de carbure de silicium ou une combinaison de tous ces éléments? La question reste posée.

Le rayon des grains est de l'ordre de 10⁻⁶ - 10⁻⁵ cm, certains transportent des charges négatives dues à la capture d'électrons dans les plasmas environnants (1-10 électrons dans les régions HI, 100 - 500 e dans les régions H II), quelques-uns, situés au voisinage d'étoiles brillantes, sont porteurs de charges positives. L'estimation de la température moyenne des grains varie selon la composition et la dimension qu'on leur attribue : les grains métalliques auraient une température de 30 à 120 K tandis que les autres matériaux seraient plus froids : 30 K pour des grains de graphite de 10⁻⁵ cm, 15 K pour des grains de glace de 0,2 μ . La température a tendance à diminuer lorsque la taille augmente pour des grains de taille standard (rayon = 100-500 \AA) la température moyenne est de 10 à 20 K.

Des fluctuations de la température des grains peuvent être consécutives au passage de rayons cosmiques, à l'absorption de photons optiques et éventuellement à la recombinaison en surface d'espèces radicalaires.

b) Réactions de formation des molécules à la surface des grains.

Les conditions de formation des molécules par *adsorption physique* à la surface des grains, et d'éjection, dans les nuages diffus ont été étudiées par Watson et Salpeter (15) et revues, par Watson (3).

D'après ces auteurs, les particules incidentes perdent leur énergie à la surface des grains, les liaisons formées, de type Van der Waals, sont très faibles et la couche adsorbée est monomoléculaire. Hollenbach et Salpeter (16) ont calculé la probabilité d'adsorption d'une molécule en fonction de son énergie incidente et de la température, pour une distribution Maxwellienne, cette probabilité serait voisine de 1/3 pour l'adsorption d'atomes H sur des grains de glace à 78 K. L'efficacité de formation de H₂ est élevée, il est fort probable que de nombreuses autres molécules, comme OH, CH, NH, CH₄, H₂O, soient formées de la même façon, mais ces molécules peuvent être liées aux grains plus fortement que H₂ et la question qui se pose est celle de leur désorption.

Plusieurs possibilités d'éjection des molécules formées sont envisageables ; la plus probable selon Watson est la photo éjection par les radiations ultraviolettes. L'évaporation thermique serait possible dans le cas d'adsorption faible (énergie de liaison < 0,1 eV) sur des grains petits (r < 100 Å) où les fluctuations de température pourraient jouer un rôle [Purcell, (17)].

Allen et Robinson (18) ont proposé un modèle chimique de formation des molécules à la surface des grains froids dans les nuages denses, dans lesquels la désorption des molécules résulterait de l'échauffement des grains par l'énergie libérée au cours de la formation des liaisons moléculaires. Ce modèle inclut 598 réactions radicalaires fortement exothermiques où les grains jouent le rôle de troisième corps.

Des mécanismes de *chimisorption* du type synthèse de Fischer Tropsch [Anders et al. (19)] ou catalyse acido basique [Duley, McCullough (20)] pourraient être envisagés sur des grains de température suffisamment élevée.

2. Formation des molécules par des réactions homogènes en phase gazeuse.

Les réactions en phase gazeuse, qui sont invoquées dans l'élaboration des modèles sont des réactions bimoléculaires qui évoluent spontanément. Les faibles densités des nuages limitent les réactions aux collisions binaires entre espèces à l'état électronique et vibrationnel fondamental. Les basses températures impliquent que les réactions soient exothermiques et ne possèdent pas d'énergie d'activation. L'ensemble de ces considérations exclut la plupart des réactions entre espèces neutres à l'exception de celles faisant intervenir des atomes ou radicaux très réactifs et laisse une large part aux réactions ion-molécule.

Le calcul des concentrations moléculaires

fait appel d'une part aux concentrations des éléments [leur abondance dans les nuages est voisine de l'abondance cosmique (Tableau 2)], d'autre part aux constantes de vitesse des réactions.

Tableau 2. Abondances comparées des éléments dans le système solaire et dans la Nébuleuse d'Orion (représentative du milieu interstellaire). Les valeurs sont normalisées. [D'après V. Trimble (21)].

Élément	log N	
	Système solaire	Nébuleuse d'Orion
H	12,00	12,00
He	10,9	11,04
C	8,6	8,37
N	8,0	7,63
O	8,8	8,79
F	4,6	—
Ne	7,6	7,86
Na	6,3	—
S	7,2	7,47
Cl	5,5	4,94
Ar	6,0	5,95
K	5,5	—
Ca	6,4	—

Les constantes de vitesse sont, soit déterminées expérimentalement en laboratoire, ce qui pose le problème de la validité des valeurs extrapolées aux conditions du milieu interstellaire, soit évaluées ou calculées théoriquement, ce qui, en général, a pour effet d'attribuer une valeur commune à un ensemble de réactions de même type.

● Ordre de grandeur des constantes de vitesse.

a) Réactions ion + neutre :
 $A^+ + B \rightarrow C^+ + D.$

Un certain nombre de réactions de ce type a été étudié en laboratoire. En l'absence de données expérimentales les constantes de vitesse sont prévues par la relation de Langevin [Giomousis, Stevenson, (22)] :

$$k = 2 \pi e (\alpha/\mu)^{1/2} \approx 2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

où e est la charge de l'électron, α la polarisabilité du neutre réagissant et μ la masse réduite des espèces qui entrent en collision.

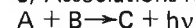
Pour les réactions de simple transfert de charge : $A^+ + B \rightarrow A + B^+$ Herbst et Klemperer (23) supposent que la fréquence de collision est 2 fois plus faible que pour les réactions où une certaine masse est transférée, la constante de transfert de charge serait alors 1/2 k_{Langevin} soit $10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

b) Réactions neutre + neutre entre atomes et radicaux :

L'évaluation des constantes de vitesse à partir du potentiel d'interaction en

r^{-6} , dû aux forces de Van der Waals, conduit à la valeur moyenne de $4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ qui est retenue en l'absence de mesures en laboratoire.

c) Associations radiatives :

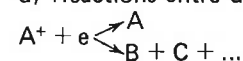


Mises à part les réactions à la surface des grains, les chocs triples sont inexistantes dans le milieu gazeux interstellaire. En l'absence de troisième corps pour absorber l'énergie, on peut envisager une émission radiative au cours de la collision.

La vitesse d'association radiative de 2 atomes est d'après Bates (24) égale au produit de la vitesse de collision des atomes par la probabilité d'émission d'un photon au cours de la collision. Cette probabilité est déterminée par les propriétés des états moléculaires. Une combinaison radiative implique l'existence d'au moins une transition électriquement permise entre 2 états moléculaires (conservation du spin), de plus l'état moléculaire le plus haut doit être attractif à courte distance. Ces 2 conditions étant réunies, la probabilité est de l'ordre de 10^{-8} , il en résulte que pour une réaction entre un ion atomique et un atome $k \approx 10^{-8} k_{\text{Langevin}} \approx 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [Watson (3)].

Pour les espèces polyatomiques, le calcul des constantes de vitesse des réactions d'association radiative est complexe. Une méthode d'estimation est proposée par Herbst (25). Les vitesses de formation d'espèces polyatomiques pourraient être plus grandes que celles des espèces diatomiques et de telles réactions interviendraient dans la synthèse d'espèces comprenant un grand nombre d'atomes.

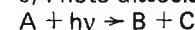
d) Réactions entre un ion et un électron :



Les réactions de recombinaison dissociatives interviennent dans tous les mécanismes. Dans la plupart des cas, les constantes de vitesse ne sont pas mesurées et il est nécessaire de les estimer qualitativement. Les quelques valeurs connues sont, aux basses températures, comprises entre 10^{-6} et $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. La valeur $10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ est en général retenue dans les modèles.

La vitesse de recombinaison radiative des ions avec les électrons $A^+ + e \rightarrow A + h\nu$, est de plusieurs ordres de grandeur (3 à 4) inférieure à la vitesse de recombinaison dissociative et n'intervient que dans quelques cas.

e) Photo dissociation :



Une photo dissociation et éventuellement une photo ionisation ($A + h\nu \rightarrow A^+ + e$) interviennent dans les régions peu denses pénétrées par les radiations ultraviolettes en provenance des étoiles. L'hydrogène atomique abondant, absorbe les radiations d'énergie supérieure à

13,6 eV ($\lambda < 912 \text{ \AA}$) et la dissociation des molécules par les radiations d'énergie inférieure à 13,6 eV doit être évaluée. Les sections efficaces pour la dissociation des molécules diatomiques (pratiquement seules présentes dans les régions de faible densité) sont calculées par des méthodes spectroscopiques (elles sont habituellement de l'ordre de 10^{-17} cm^2), peu de comparaisons peuvent être faites avec l'expérience.

● Réactions chimiques dans les nuages diffus.

Les nuages diffus, de faible densité ($10\text{-}10^3$ atomes ou molécule. cm^{-3}) laissent pénétrer les radiations optiques et ultra violettes émises par les étoiles, le champ de radiation est suffisamment intense pour photodissocier les molécules et photoioniser les atomes.

L'hydrogène moléculaire est photodissocié par le rayonnement de longueur d'onde 912-1000 \AA avec une constante de vitesse $5.10^{-11} \text{ s}^{-1}$. La proportion H_2/H varie d'un nuage à l'autre, elle résulte d'un équilibre entre la dissociation des molécules et la recombinaison des atomes H à la surface des grains de poussière. Dans un nuage de densité 10^3 cm^{-3} , les abondances de H et H_2 sont comparables. Les autres molécules observées sont pour la plupart diatomique : CO, CH, CH^+ , CN, OH, NH. Leur abondance est mesurée à partir de l'absorption observée sur le spectre d'une étoile brillante. La composition du nuage zeta d'Ophiucus (Tableau 3) est souvent prise comme base de comparaison dans l'examen des modèles.

Tableau 3. Propriétés des nuages diffus observés dans la direction de l'étoile Zeta d'Ophiucus [Watson (3)].

Densité totale (cm^{-3})	$\approx 10^3$
Densité électronique (cm^{-3})	$\approx 0,2$
Température (K)	≈ 50
H_2	0,3
H	0,4
HD	1.10^{-7}
CO	$(0,8\text{-}4)10^6$
CH^+	7.10^{-9}
CH	3.10^{-8}
CN	6.10^{-9}
OH	3.10^{-8}
NH	$< 5.10^{-10}$

La densité des électrons provenant en particulier de l'ionisation d'éléments lourds comme C, Si, S, Mg, Fe, de potentiel d'ionisation inférieur à 13,6 V, influence non seulement les propriétés chimiques mais aussi les propriétés physiques des nuages (propriétés ther-

miques). La température des nuages diffus est de 20 à 100 K.

La formation des molécules diatomiques en phase gazeuse homogène a été discutée par Solomon et Klemperer (26). Dans ce modèle, l'hydrogène moléculaire n'intervient pas et les grains ont pour rôle d'atténuer la pénétration des radiations. Le processus primaire de formation des molécules est l'association radiative, en particulier la réaction : $\text{C}^+ + \text{H} \rightarrow \text{CH}^+ + h\nu$ ($k = 7.10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$), serait l'étape initiale dans la formation de CH^+ , CH, CN, CO et C_2^+ , la recombinaison radiative $\text{C} + \text{H} \rightarrow \text{CH} + h\nu$ intervenant avec une moindre importance.

Les ions CH^+ et radicaux CH réagissent ensuite sur les espèces atomiques abondantes H, O, C, N (réactions ion-molécule ou neutre-neutre). Des réactions d'échange de charge avec les atomes d'alcalin et d'alcalino-terreux (Na, K, Ca) sont incluses dans ce modèle ainsi que les réactions possibles de photodissociation et de recombinaison. Au total une trentaine de réaction permettent de calculer l'abondance stationnaire des électrons, atomes, ions et molécules diatomiques composées de H, C, N, O à l'exclusion de NO, N_2 et O_2 , en fonction de la densité d'hydrogène atomique, de la température et de la profondeur optique et UV. Les résultats prévoient un mélange riche de molécules diatomiques dans toutes les régions H I de densité $|\text{H}| > 10$ atomes cm^{-3} incluant CH, CH^+ , C_2 , C_2^+ , CN et CO, le monoxyde de carbone étant largement prédominant ; ces résultats sont en assez bon accord avec les observations astronomiques.

Réactions chimiques dans les nuages denses.

Les nuages denses ($10^3 - 10^6$ atomes ou molécules. cm^{-3}) sont ceux dans lesquels la plupart des molécules du tableau 1 ont été observées. Les études sont essentiellement faites en radioastronomie, les deux sites d'observation les plus favorables sont les nuages de la Nébuleuse d'Orion et les nuages du Sagittaire près du centre galactique.

L'abondance des molécules relativement à l'abondance de H_2 est indiquée dans le tableau 4.

La température des nuages denses est basse : 10-50 K, elle peut atteindre 150K en certains points.

La pénétration des rayons U.V. en provenance des étoiles est faible, la photodissociation et la photoionisation ne sont pas à envisager. L'hydrogène est essentiellement sous forme moléculaire. En ce qui concerne les autres molécules, l'abondance et la complexité augmentent avec la densité des nuages.

L'existence d'espèces telles que HCO^+ , N_2H^+ , CCH, HNC, dont les durées de vie

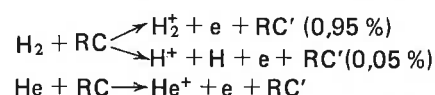
Tableau 4. Abondance relative des molécules dans des nuages denses.

	Nuages sombres	Sgr B2
Densité totale (cm^{-3})	$\approx 10^4$	$\approx 10^6$
H_2	1	1
CO	2.10^{-5}	10^{-3}
OH	10^{-7}	10^{-6}
NO	6.10^{-8}	$< 3.10^{-6}$
H_2CO	3.10^{-10}	2.10^{-7}
NH_3		10^{-6}

sont inférieures à celle des nuages, indique que ces régions ne sont pas en équilibre chimique. Il y a un flux d'énergie qui maintient le déséquilibre (rayons cosmiques) en stimulant certaines réactions.

Herbst et Klemperer (22) ont proposé un modèle spécifique pour la formation et la destruction des molécules polyatomiques composées de C, H, N, O (contenant jusqu'à 5 atomes) dans les nuages denses, basé exclusivement sur des réactions en phase gazeuse. (Une extension du modèle aux molécules plus grosses est annoncée).

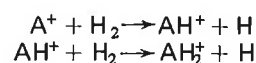
Le processus d'initiation est l'ionisation par les rayons cosmiques d'énergie > 100 Mev, des espèces les plus abondantes H_2 et He, la constante de vitesse d'ionisation $= 10^{-17} - 10^{-18}$ ionisation.(atome ou molécule) $^{-1} \text{ s}^{-1}$:



H_2^+ réagissant rapidement avec H_2 ($\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$), les ions primaires sont H^+ , H_3^+ et He^+ . Par réaction avec les espèces neutres abondantes (CO, O, N, O_2 , N_2) ils produisent des ions secondaires tels que C^+ , N^+ , O^+ , N_2^+ , O_2^+ , HCO^+ et HN_2^+ .

Tous les types de réactions précédemment décrits sont inclus dans ce modèle (au total une centaine de réactions), les réactions ion-neutre ont le rôle prépondérant : plus de 50 réactions de ce type participent au schéma.

Étant donnée la grande abondance de l'hydrogène moléculaire les systèmes :



constituent la plus importante sous-classe de réactions ion-molécule.

Une 2^{ème} série importante est constituée

par les réactions de formule générale : $H_3^+ + X \longrightarrow XH^+ + H_2$ où X représente les molécules neutres abondantes (CO, N₂, H₂O, NH₃...).

L'ion C⁺ étant selon ce modèle l'ion secondaire le plus abondant, les réactions de destruction des molécules neutres par C⁺ constituent une 3^{ème} catégorie de réactions ion-neutre.

Les concentrations stationnaires calculées pour 35 espèces pour des nuages de densité variable prévoient en accord raisonnable avec l'expérience que les molécules neutres les plus abondantes sont H₂O, NH₃ et H₂CO et que les ions prédominants sont C⁺, H⁺, He⁺, HCO⁺ et H₃O⁺.

Le modèle de Herbst et Klemperer n'exclut pas les réactions à la surface des grains mais montre qu'il ne faudrait pas sous estimer la chimie en phase gazeuse.

Dalgarno et Black, dans une synthèse de leurs travaux antérieurs ont fait une discussion très générale des mécanismes réactionnels en phase gazeuse en groupant les réactions par famille : famille de l'hydrogène (H, H₂, H⁺, D et HD), famille de l'oxygène (OH, H₂O, O₂), famille du carbone (CH, CH⁺, C₂, C₂H), famille de l'azote (NH, NH₃, N₂) et espèces intermédiaires (CO, CN, HCN, H₂CO). La chimie interstellaire des éléments mineurs, Si, S, Cl est abordée. L'abondance des composés moléculaires, identifiés ou non est calculée. Les conclusions générales rejoignent celles de Herbst et Klemperer et celles de Watson.

En résumé, deux théories ont été développées pour expliquer la formation et la destruction, *in situ*, des molécules dans les nuages interstellaires. Il est généralement admis que l'hydrogène moléculaire est formé à la surface des grains, la recombinaison radiative des atomes H faisant intervenir une transition interdite. En ce qui concerne les autres molécules, les réactions de surface peuvent être considérées comme complémentaires des réactions en phase gazeuse. L'ensemble des réactions doit être pris en compte, un modèle basé sur une

chimie de surface ne peut pas ignorer les réactions homogènes rapides [on peut citer l'exemple de la molécule HD dont la vitesse de formation est trouvée 10³ fois plus grande que la vitesse de collision à la surface des grains], il ne serait pas non plus correct de négliger l'influence des grains ou de limiter leur rôle à la formation de H₂.

Les mécanismes proposés concernent d'une façon générale la formation (et la destruction) des molécules les plus simples, le principal problème qui se pose maintenant est celui de la formation des grosses molécules.

L'affinement des modèles nécessite une meilleure connaissance des constantes de vitesse des réactions invoquées. Les théories permettant le calcul de ces constantes sont insuffisantes ou inexistantes et conduisent parfois à des valeurs très erronées, bien que les conditions physiques y soient très différentes de celles du milieu interstellaire il est indispensable de déterminer ces paramètres en laboratoire.

Conclusion

La synthèse que nous venons d'esquisser suscite des remarques diverses. Entre autres, nous avons limité cet exposé aux aspects purement chimiques du comportement de la matière interstellaire, il est évident que les observations astronomiques de ce milieu sont riches en informations dans les domaines les plus variés et l'on trouve rassemblées autour d'une même étude des disciplines qui habituellement ont peu d'interférences. De plus, à notre époque où la spécialisation est très poussée, dans une même discipline de nombreuses branches sont impliquées. On est devant un véritable processus en chaînes où l'étape d'initiation est l'astronomie, les ramifications se faisant vers la physique et la chimie avec des branchements multiples (spectroscopie, dynamique, mécanique, etc... d'une part, photochimie, catalyse, cinétique, etc... de l'autre) et des réactions de propagation (vers la biochimie puis la biologie...). On est encore loin de la rupture de chaîne et des réactions de terminaison.

Bibliographie

- (1) A. Dalgarno et J.H. Black, *Rep. Prog. Phys.*, 1976, **39**, 573.
- (2) E. Herbst et W. Klemperer, *Physics Today*, 1976, **32**.
- (3) W.D. Watson, *Rev. Modern Phys.*, 1976, **48**, 513.
- (4) L. Spitzer et E.B. Jenkins, *Ann. Rev. Astron. Astrophys.*, 1975, **13**, 133.
- (5) A. Boischot, «La Radioastronomie» Collection Que Sais-Je ?, P.U.F., 1971.
- (6) E.J. Blum, «Les Radiotélescopes» Collection Que Sais-Je ?, P.U.F., 1972.
- (7) M. Ryle, *Rev. Modern Phys.*, 1975, **47**, 557.
- (8) D.M. Rank, C.H. Townes et W.J. Welch, *Science*, 1971, **174**, 1080.
- (9) S.T. Ridgway, N.B.Hall, S.G.Kleinmann, D.A. Weinberger, et R.S. Wojslaw, *Nature*, 1976, **264**, 345.
- (10) D.E. Osterbrock, «Astrophysics of Gaseous Nebulae» (Freeman, San Francisco), 1974.
- (11) D. McNally, *Adv. Atom. Molec. Phys.*, 1972, **8**, 2.
- (12) G. Herbig, *Mem. Soc. R. Soc. Liège*, 1970, **19**, 13.
- (13) E. Anders «Molecules in the Galactic Environment» ed. Ma.Gordon et L.E. Snyder (N-Y-Wiley), 1973.
- (14) P. Wesson, *Space Sci. Rev.*, 1974, **15**, 469.
- (15) W.D. Watson et E.E. Salpeter, *Astrophys. J.*, 1972, **174**, 321.
- (16) D. Hollenbach H. et E.E. Salpeter, *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**, 79.
- (17) E.M. Purcell, *Astrophys. J.*, 1976, **206**, 685.
- (18) M. Allen et G.W. Robinson, *Astrophys. J.*, 1977, **212**, 396.
- (19) E. Anders, R. Hayatsu et M.H. Studier, *Astrophys. J.*, 1974, **192**, L 101.
- (20) W.W. Duley et J.D. McCullough, *Astrophys. J.*, 1977, **211**, L 145.
- (21) V. Trimble, *Re. Modern Phys.*, 1975, **47** (4), 877.
- (22) G. Gioumousis et D.P. Stevenson, *J. Chem. Phys.*, 1958, **29**, 294.
- (23) E. Herbst et W. Klemperer, *Astrophys. J.*, 1973, **185**, 505.
- (24) D. Bates, *Mon. Nat. R. Astron. Soc.*, 1951, **111**, 303.
- (25) E. Herbst, *Astrophys. J.*, 1976, **205**, 94.
- (26) P.M. Solomon et W. Klemperer, *Astrophys. J.*, 1972, **178**, 389.