

EMISSION ROVIBRATIONNELLE DES PAH INTERSTELLAIRES

Sommaire

3.1	Introduction	35
3.2	Propriétés des PAH interstellaires	37
3.2.1	Structure et couverture en hydrogène	37
3.2.2	Section efficace des PAH interstellaires	38
3.2.3	Spectre de modes vibrationnels	42
3.2.4	Densité d'états rovibrationnels	43
3.2.5	Capacité calorifique et limite de la notion de "température"	45
3.3	Distribution de l'énergie interne	47
3.3.1	Détermination de $P(E)$	47
3.3.2	Variations de $P(E)$	50
3.4	Emission IR rovibrationnelle résultante	53
3.4.1	Détermination de νF_ν	53
3.4.2	Comparaison avec un modèle moléculaire	54
3.4.3	Importance des photons émis à basse énergie	56
3.4.4	Emission rovibrationnelle dans le domaine micro-onde	57
3.5	Conclusions	60

3.1 Introduction

Les PAH interstellaires absorbent environ un tiers de l'énergie du champ de rayonnement UV/visible Galactique pour le réémettre à plus grande longueur d'onde (voir chapitre 2). Les missions spatiales ISO, Spitzer et maintenant AKARI ont observé leur émission dans le domaine IR. Les PAH présentent des bandes d'émission caractéristiques entre 3 et 20 μm qui dominent le refroidissement radiatif. Cette signature spectrale a longtemps été l'unique source d'information quant à leur nature mais les missions Planck et Herschel vont bientôt révéler l'émission micro-onde (submillimétrique et centimétrique) des grains interstellaires dont l'exploration a déjà commencé

avec les données du satellite WMAP. Ce chapitre présente les outils nécessaires à la description de l'émission rovibrationnelle des PAH, de l'IR jusqu'au domaine submillimétrique.

Dans le milieu interstellaire neutre, l'excitation des PAH est dominée par l'absorption de photons UV/visible d'origine stellaire¹ (Léger *et al.* 1989; Allamandola *et al.* 1989). En l'absence d'excitation radiative, la molécule est dans son état électronique fondamental : l'état singulet S_0 pour les neutres et l'état doublet D_0 pour les ions. L'absorption d'un photon stellaire apporte une énergie interne de plusieurs électron-volts à la molécule qui est alors portée dans un niveau électronique excité (S_n ou D_n avec $n > 0$). La désexcitation se déroule alors suivant 3 voies : par radiation (émission de photons fluorescents ou rovibrationnels), photoionisation ou photodissociation. Pour les énergies des photons stellaires absorbés et les tailles des PAH interstellaires, les deux dernières voies ont des taux 10 à 100 fois plus faibles que l'émission de photons (Le Page *et al.* 2003) : nous les négligerons dans la suite. Une fois que la molécule est excitée électroniquement, des transitions radiatives ou non peuvent se produire entre les niveaux vibrationnels et/ou électroniques (Fig. 3.1) :

- *conversion interne* : transition non radiative entre états électroniques de même multiplicité qui transfère l'énergie électronique d'un niveau excité à un niveau vibrationnel excité d'un niveau électronique moins excité ($\sim 10^{-12} - 10^{-8}$ s, $S_i \rightarrow S_j$ pour les neutres et $D_i \rightarrow D_j$ pour les ions avec $i > j$)
- *croisement inter-système* : transition non radiative entre états électroniques de multiplicités différentes ($S_i \rightarrow T_j$ pour les neutres et $D_i \rightarrow Q_j$ pour les ions avec $i > j$)
- *fluorescence* : processus radiatif entre états électroniques de même multiplicité ($\sim 10^{-7}$ s) qui produit un photon visible ($S_i \rightarrow S_j$ pour les neutres et $D_i \rightarrow D_j$ pour les ions avec $i > j$). Pour beaucoup de molécules, cette transition a principalement lieu entre S_1/D_1 et S_0/D_0 en conséquence de la conversion interne rapide ; la conversion de l'énergie d'excitation initiale en niveaux excités vibrationnellement dans le fondamental électronique est donc quasi-complète
- *phosphorescence* : transition très lente (quelques secondes) entre états électroniques de multiplicités (état de spin) différentes ($T_i \rightarrow S_j$ pour les neutres et $Q_i \rightarrow D_j$ pour les ions avec $i > j$) avec émission d'un photon visible. Cette transition est négligeable pour les ions car la conversion interne domine par rapport au croisement inter-système si bien que la molécule est dans un niveau vibrationnellement excité du fondamental électronique
- *redistribution vibrationnelle interne* : processus isoénergétique non radiatif entre les niveaux vibrationnels de la molécule qui répartit rapidement ($\sim 10^{-12} - 10^{-10}$ s) l'énergie d'excitation entre tous les degrés de liberté vibrationnels
- *émission IR* : transition radiative entre deux niveaux vibrationnels du même niveau électronique (~ 0.1 s). Ce type de transitions a principalement lieu dans le fondamental électronique avec $\Delta v = 1$ (si on prend en compte l'anharmonicité, les transitions avec $\Delta v = 2, 3, \dots$ sont aussi autorisées mais sont généralement à l'origine de bandes d'émission peu intenses)

En faisant l'hypothèse que la conversion interne vers le fondamental est très efficace et suivie par la redistribution vibrationnelle interne, on voit donc que l'absorption d'un photon énergétique visible/UV conduit très rapidement la molécule dans un état vibrationnel excité du fondamental électronique. Les paragraphes suivants décrivent en détail le refroidissement radiatif des PAH interstellaires.

¹D'autres mécanismes d'excitation des grains peuvent être efficaces dans des cas particuliers : par exemple, l'excitation par collisions avec les espèces du gaz devient importante dans le milieu chaud et ionisé (Dwek 1986).

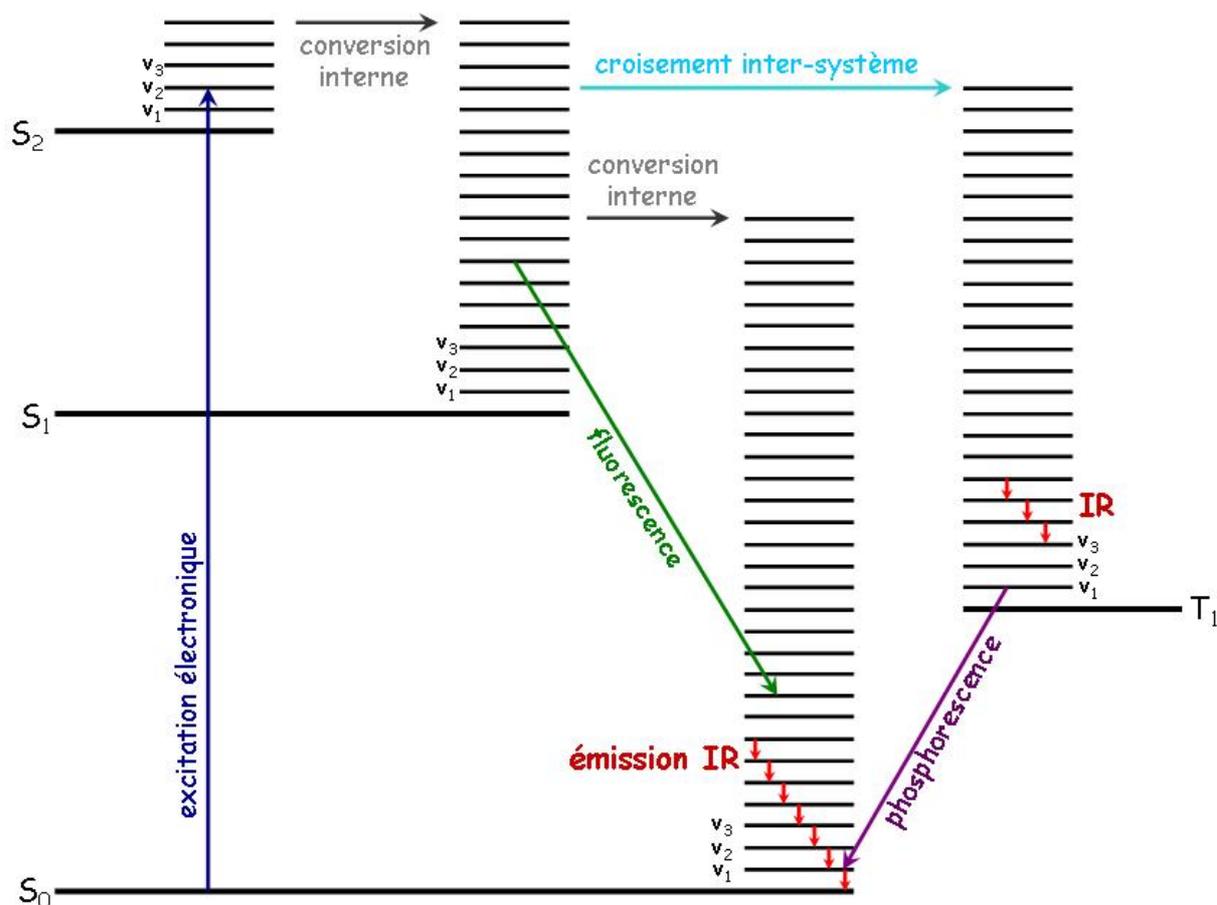


Figure 3.1 - Excitation des niveaux vibrationnels pour une molécule neutre. Les niveaux électroniques singulets et triplets, ainsi que les niveaux vibrationnels sont représentés ici. Lors de l'absorption d'un photon UV/visible, la molécule passe de l'état fondamental S_0 à l'état excité S_n avec $n > 0$. Cette transition est suivie d'une conversion interne puis d'une redistribution vibrationnelle interne, des transitions électroniques radiatives et des transitions vibrationnelles dans l'IR. Dans le cas des ions, il faut remplacer les niveaux électroniques singulets par des doublets et les triplets par des quadruplets ; par ailleurs, dans le cas des ions, la phosphorescence et la fluorescence sont négligeables en raison d'un conversion interne très efficace vers D_0 : l'émission IR est ainsi un processus de désexcitation dominant (Allamandola *et al.* 1989).

3.2 Propriétés des PAH interstellaires

3.2.1 Structure et couverture en hydrogène

Les observations et l'étude de la photostabilité des PAH interstellaires montrent que ce sont des espèces compactes (Hony *et al.* 2001; Le Page *et al.* 2003). Les petits PAH sont plans mais au-delà d'une taille seuil (40 à 70 atomes de carbone), les molécules non planes pourraient être favorisées lors de la formation : les espèces résultantes se présenteraient ainsi sous la forme de "bols" ou de "cages" contenant des cycles de carbones pentagonaux et non plus seulement hexagonaux (Moutou *et al.* 2000). Cependant, la présence de PAH non plans dans le milieu interstellaire reste mal connue

(Moutou *et al.* 1999). Nous considérerons donc que les PAH interstellaires sont plans et compacts, quelle que soit leur taille ($N_C = 18$ à 216 ici), et qu'ils sont de symétrie hexagonale (groupe D_{6h}). Les PAH modélisés dans la suite de cette thèse sont des disques fins de rayon $a(\text{Å}) = 0.9 \sqrt{N_C}$ où N_C est le nombre d'atomes de carbone dans le grain (Omont 1986). La formule de ces molécules est $C_{6p^2}H_{6p}$ avec $p-1$ couronnes autour du cycle central et $3p^2 - 3p + 1$ cycles hexagonaux. On ne doit cependant pas oublier que les PAH interstellaires sont probablement un mélange complexe de structures différentes. Leurs structures réelles sont certainement des formes altérées du cas idéal que nous venons de décrire : ces PAH ont en effet toutes les chances d'être chargés, partiellement déshydrogénés et ils pourraient également contenir des hétéroatomes comme l'azote ou l'oxygène. Avec la structure idéale que nous utilisons, le rapport carbone/hydrogène des PAH est $\frac{H}{C} = f_H \sqrt{\frac{6}{N_C}}$ avec f_H le taux d'hydrogénation ($f_H = 1$ pour un PAH complètement hydrogéné).

3.2.2 Section efficace des PAH interstellaires

L'excitation et le refroidissement radiatifs des PAH interstellaires dépendent de leur section efficace d'absorption : c'est donc une quantité importante pour décrire l'émission des PAH. La description de la section efficace est ici divisée en trois sous-parties : les deux premières traitent de la section efficace dans l'UV/visible et le proche IR, qui découlent directement des observations ou d'expériences en laboratoire ; la deuxième décrit la section efficace des PAH dans l'IR lointain, à partir de calculs théoriques. Dans ce modèle, on considère que tous les PAH ont exactement les mêmes modes actifs dans l'IR.

♣ Section efficace dans l'UV/visible

Le domaine visible-UV est celui des transitions électroniques. Nous utilisons la section efficace de Verstraete et Léger (1992) représentative du carbone sp^2 qui est en bon accord avec les mesures en laboratoire sur des analogues de PAH interstellaires neutres (Joblin *et al.* 1992). A basse énergie, les transitions électroniques cessent au-delà d'une longueur d'onde de coupure λ_C qui est proportionnelle au rayon a de la molécule (Robertson 1986). Pour des molécules contenant de 20 à 200 atomes de carbone, λ_C est entre 0.7 et 2 μm , en assez bon accord avec les mesures de Mattioda *et al.* (2005). La position de cette coupure est importante car le domaine spectral visible/proche-IR porte environ 50 % de l'énergie du champ de rayonnement interstellaire standard (Mathis *et al.* 1983). Ainsi, les petits PAH ($N_C < 50$) sont uniquement excités par les photons UV, alors que les plus gros le sont aussi par les photons visibles et proche-IR. Nous supposons que la forme de cette coupure est raide (fonction tangente inverse telle que $C(\lambda) \propto \arctan(\lambda_C/\lambda)$) afin de rendre compte du creux relatif de l'émission IR interstellaire dans cette région.

♣ Section efficace dans l'infrarouge moyen

Grâce aux données spectroscopiques ISO² et Spitzer entre 2 et 20 μm , nous avons maintenant une vision assez exhaustive des bandes associées aux PAH dans ce domaine spectral. Les bandes d'émission rovibrationnelles utilisées pour décrire l'émission des PAH interstellaires sont données dans le tableau 3.1. Dans un souci de simplicité, les modes de vibration considérés sont décrits comme étant dus soit à des vibrations C-H soit à des vibrations C=C du squelette. Cependant, dans des molécules aussi complexes que les PAH, il existe des interactions vibrationnelles et le label H

²Le satellite européen ISO (Infrared Space Observatory) a été lancé en novembre 1995. Il couvrait un domaine de longueurs d'onde allant de 2.5 à 240 μm pour des résolutions spatiales de 6" à 1.5'. L'instrument SWS (Short Wavelengths Spectrometer) a quant à lui produit des spectres dans la gamme de longueur d'onde de 2.5 à 45 μm .

ou C dans la Tab. 3.1 indique seulement le type de vibration dominant à la fréquence considérée. Les principales bandes de vibration pour les molécules aromatiques sont les suivantes (Socrates 2001) :

- les vibrations dues à l'étirement de liaisons C-H qui sont à l'origine de bandes entre 3.2 et 3.3 μm
- les vibrations dues au pliage dans le plan de la molécule de liaisons C-H qui produisent des bandes de 8 à 10 μm
- les vibrations dues au pliage de liaisons C-H hors du plan de la molécule qui donnent des bandes de 11 à 15 μm (la position exacte de ces bandes dépend du nombre d'atomes d'hydrogène adjacents sur le squelette carboné), le couplage de ces modes avec des modes inactifs produit des bandes entre 5 et 6 μm
- les vibrations dues à l'étirement de liaisons C=C qui sont à l'origine de bandes entre 6.1 et 8 μm
- les vibrations dues à des déformations du squelette hors du plan de la molécule qui sont à l'origine de bandes au-delà de 11 μm

Nous considérons que les modes vibrationnels décrits ci-après sont harmoniques et qu'on peut les représenter avec un profil de Drude³ (normalisé à 1 ici) :

$$D(E, E_0, \Delta E) = \frac{(E\Delta E)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + (E\Delta E)^2} \quad (3.1)$$

où $E = 1/\lambda$, E_0 est la position centrale de la bande et ΔE sa largeur à mi-hauteur. Dans ce profil décrivant l'interaction entre les photons et les électrons liés, la forme du cœur de la bande est similaire à celui d'un profil lorentzien. La différence est qu'il s'extrapole en E^2 à basse fréquence contrairement à une lorentzienne qui reste constante. Nous attribuons à chaque bande considérée la largeur observée dans le milieu interstellaire $\Delta\nu$. La valeur au pic est ajustée de manière à ce que la quantité $(\sigma\Delta\nu)$ soit égale à celle mesurée en laboratoire. Le fait d'adopter la largeur observée nous permet de rendre compte empiriquement de la relaxation moléculaire et de l'élargissement des bandes pour les PAH interstellaires (Pech *et al.* 2002; Mulas *et al.* 2006a,b). Il existe d'autres définitions de la section efficace d'absorption dans l'IR comme celles de Flagey *et al.* (2006); Draine et Li (2006). Pour ce modèle, nous avons pris le parti d'utiliser des propriétés optiques proches de celles obtenues en laboratoire.

En ce qui concerne les bandes à 3.3, 6.2, 7.7, 11.3 et 12.7 μm , nous utilisons les forces d'oscillateur (ou sections efficaces intégrées $\sigma\Delta\nu$) de Pech *et al.* (2002) pour les cations et celles de Joblin *et al.* (1994) pour les neutres (voir Tab. 3.1). La décomposition de l'émission IR de régions Galactiques a montré qu'il existe d'autres bandes liées aux PAH (Verstraete *et al.* 2001; Smith *et al.* 2007). Ainsi le continuum d'émission observé vers 7 μm ne peut s'expliquer par les ailes des bandes à 6.2 et 7.7 μm . Dans la mesure où ce continuum suit à peu près les variations des bandes PAH en fonction du champ de rayonnement, nous le représentons par une bande large à 6.9 μm . Pour les mêmes raisons, nous introduisons une bande à 8.3 μm . Dans les spectres observés par ISO et Spitzer, la bande à 7.7 μm est composée de 3 sous-bandes à 7.5, 7.6 et 7.8 μm que nous prenons en compte avec une force d'oscillateur totale égale à celle mesurée en laboratoire et avec les rapports de bandes de Verstraete *et al.* (2001). Par ailleurs, la force d'oscillateur de la bande à 8.6 μm a été multipliée par 3 par rapport à la valeur mesurée en laboratoire (Pech *et al.* 2002). Nous introduisons les bandes secondaires à 5.25 et 5.75 μm dont les caractéristiques sont déduites

³Ce profil est obtenu dans le cadre d'un modèle de Lorentz (oscillateur harmonique amorti et forcé) pour le mouvement des électrons (Kriigel 2003).

Tableau 3.1 - Bandes vibrationnelles des PAH interstellaires dans l'IR moyen, pour les cations et les neutres. La dernière colonne indique si la transition se fait dans le plan ("ip" pour *in-plane*) ou hors du plan ("op" pour *out-of-plane*) de la molécule.

λ_i (μm)	ν_i (cm^{-1})	$\Delta\nu_i$ (cm^{-1})	σ_i/N_H (10^{-20}cm^2)	σ_i/N_H (10^{-20}cm^2)	Type
			cations	neutres	
3.3	3040	39	2.44	10.8	ip
5.2	1905	23	0.58	0.58	op
5.7	1754	60	0.49	0.49	op
8.3	1205	63	1.74	1.74	ip
8.6	1162	47	5.34	0.51	ip
11.3	890	18	17.3	18.3	op
12.0	830	30	3.17	3.17	op
12.7	785	16	5.06	4.06	op
λ_i (μm)	ν_i (cm^{-1})	$\Delta\nu_i$ (cm^{-1})	σ_i/N_C (10^{-20}cm^2)	σ_i/N_C (10^{-20}cm^2)	Type
			cations	neutres	
6.2	1609	44	2.48	0.52	ip
6.9	1450	300	0.40	0.40	ip
7.5	1328	70	2.70	0.12	ip
7.6	1315	25	1.38	0.06	ip
7.8	1275	70	2.70	0.12	ip
16.4	609	6	1.83	1.83	ip
17.1	585	17	2.48	2.48	ip

de Roche *et al.* (1996) et Boersma *et al.* (2008) (position, largeur et rapport à la bande à 11.3 μm). Ces bandes sont dues à la combinaison du mode de vibration à 11.3 μm et de deux modes interdits à 9.8 et 11.7 μm (Roche *et al.* 1996; Tripathi *et al.* 2001). A plus grande longueur d'onde, nous avons les bandes à 16.4 et 17.1 μm caractérisées à partir des observations de Moutou *et al.* (1999) et Smith *et al.* (2004). La Tab. 3.1 indique également si les transitions vibrationnelles ont lieu dans le plan (*ip* pour *in-plane*) ou hors du plan (*op* pour *out-of-plane*) de la molécule : pour les bandes de 3.3 à 12.7 μm , j'ai adopté le type défini par Socrates (2001) et pour les bandes à 16.4 et 17.1 μm celui défini par Moutou *et al.* (1999).

♣ Section efficace dans l'infrarouge lointain

Les PAH interstellaires sont la plupart du temps dans des états à basse énergie à partir desquels ils émettent des photons de l'IR lointain au submillimétrique (voir le chapitre 2). De 20 μm à 1 mm l'émission interstellaire est dominée par la contribution des VSGs d'abord puis des BGs ensuite. Dans cette gamme de longueur d'onde se pose donc la question de la contribution des PAH. Afin d'estimer cette émission nous décrivons à présent la section efficace d'absorption correspondante, σ_{FIR} .

Des mesures en laboratoire (Moutou *et al.* 1999) et des calculs théoriques (Mallocci *et al.* 2007) montrent la présence de modes actifs de vibration du squelette carboné des PAH pour des longueurs d'onde $\lambda > 20 \mu\text{m}$ (ou $E < 500 \text{cm}^{-1}$). La force d'oscillateur (ou section efficace intégrée) correspondante est en assez bon accord avec celle obtenue à partir de l'expression de Schutte *et al.*

Tableau 3.2 - Bandes rovibrationnelles adoptées pour la modélisation de σ_{FIR} , avec le pourcentage de la force d'oscillateur totale à $E \leq 500 \text{ cm}^{-1}$ pour chaque bande. La dernière colonne indique si la transition se fait dans ou hors du plan de la molécule.

$\lambda_{cations}$ (μm)	$\nu_{cations}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	σ_i/N_C (10^{-20}cm^2)	% (cations)	Type
30.2	331	300	9.6×10^{-3}	69.5	ip
74.1	135	100	9.9×10^{-3}	23.9	ip
$4.9 \times N_C$	$2040/N_C$	100	2.7×10^{-3}	6.6	ip
$\lambda_{neutres}$ (μm)	$\nu_{neutres}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	σ_i/N_C (10^{-20}cm^2)	% (neutres)	Type
28.7	349	300	9.6×10^{-3}	74.2	ip
74.6	134	100	7.8×10^{-3}	20.1	ip
$5.3 \times N_C$	$1900/N_C$	100	2.2×10^{-3}	5.7	ip

(1993) et c'est donc cette valeur que nous retiendrons⁴. En ce qui concerne les caractéristiques (fréquence, largeur, intensité) des bandes vibrationnelles dans ce domaine de longueur d'onde, nous utilisons la base de données théoriques de Mallocci *et al.* (2007).

Cette base fournit les propriétés énergétiques, rotationnelles, vibrationnelles et électroniques de molécules avec différentes structures et états d'ionisation ($Z = -1, 0, +1, +2$). Toutes les espèces considérées possèdent de nombreux modes de vibration pour $E \leq 500 \text{ cm}^{-1}$. Pour les molécules compactes, on remarque que ces modes s'accumulent dans trois groupes d'énergie croissante : un groupe de modes, peu nombreux, avec $E \leq 100 \text{ cm}^{-1}$; un autre avec $100 \leq E \leq 200 \text{ cm}^{-1}$ et le dernier avec $200 \leq E \leq 500 \text{ cm}^{-1}$. Nous avons donc décidé de modéliser σ_{FIR} pour les molécules compactes avec trois modes dont les caractéristiques sont déduites des travaux de Mallocci *et al.* (2007) (voir Tab. 3.2). La fréquence de chaque mode est la moyenne pondérée par leur section efficace intégrée de tous les modes tombant dans chacun des groupes d'énergie. Leur largeur est celle de la gamme d'énergie correspondant au groupe considéré. Ce travail a été effectué pour les neutres et les cations. Nous trouvons ainsi que l'énergie du premier mode dépend de la taille de la molécule considérée : $\nu_0 \sim 2040/N_C \text{ cm}^{-1}$ pour les cations et $\nu_0 \sim 1900/N_C \text{ cm}^{-1}$ pour les neutres. En revanche, la position des deux autres modes est à peu près indépendante de la taille. La section efficace intégrée de ces trois modes a été estimée de la manière suivante : à partir de la base de données de Mallocci *et al.* (2007), on calcule la fraction de la force d'oscillateur totale pour $E \leq 500 \text{ cm}^{-1}$ incluse dans chacun des trois modes décrits précédemment. Cette opération est répétée pour chaque molécule considérée. On suppose par ailleurs que cette force d'oscillateur totale est donnée par l'intégrale de la section efficace obtenue par Schutte *et al.* (1993) : $\sigma_{FIR} = 4.3 \times 10^{-20} \lambda^{-1.24} \text{ cm}^2$ par atome de carbone. Il suffit alors de multiplier cette intégrale par les fractions obtenues précédemment à l'aide de la base de données. Les bandes obtenues sont présentées dans la table 3.2. Nous faisons par ailleurs l'hypothèse que ces modes de vibration sont dans le plan de la molécule⁵.

⁴A partir de mesures en laboratoire de la section efficace d'absorption d'un mélange de PAH ayant de 14 à 42 atomes de carbone, Schutte *et al.* (1993) ont montré que pour une telle distribution de tailles, la section efficace moyenne dans l'IR lointain est un "quasi-continuum", si on la mesure à basse résolution, proportionnelle à $\lambda^{-1.24}$.

⁵Une façon d'améliorer cela serait de placer 2/3 de la force d'oscillateur de ces bandes dans la catégorie "ip" et 1/3 dans la catégorie "op". Ces bandes étant des bandes "moyennes", on peut en effet supposer que les deux types de modes coexistent à ces longueurs d'onde. Cela n'a pas été réalisé au cours de cette thèse.

Finalement, la section efficace d'absorption des PAH est modélisée de la manière suivante :

$$\sigma_{abs} = \sigma_{UV/visible} \times C(\lambda_C/\lambda) + \sigma_{IR} + \sigma_{FIR} \quad (3.2)$$

avec C la fonction de coupure pour l'UV/visible et σ_{IR} et σ_{FIR} la somme des profils de Drude pour les bandes décrites précédemment. La section efficace est représentée sur la Fig. 3.3 pour quatre tailles de PAH.

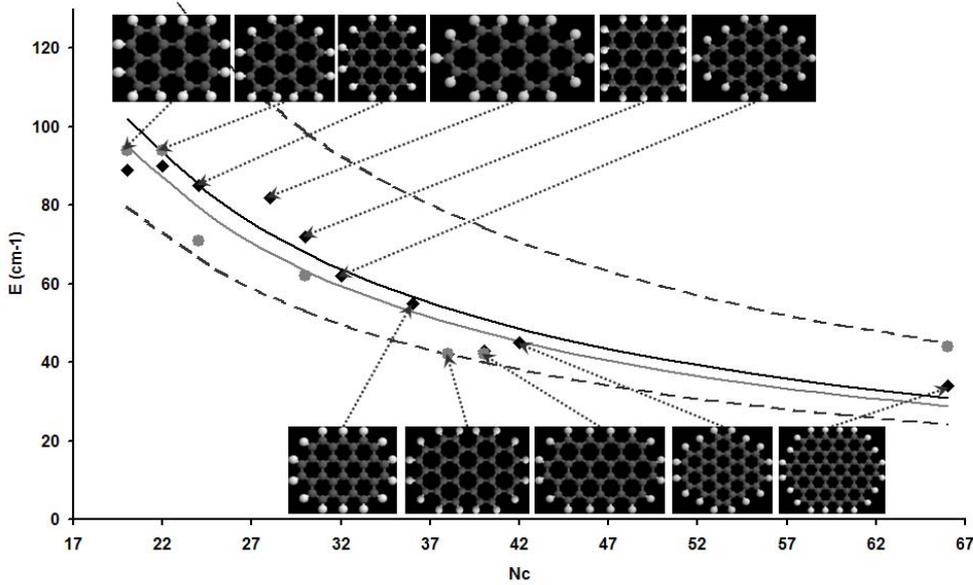


Figure 3.2 - Fréquence du premier mode de vibration (plus basse énergie) en fonction du nombre d'atomes de carbone N_C dans la molécule. Les diamants noirs représentent les PAH cations et les disques gris les PAH neutres. Les molécules considérées sont les suivantes : pérylène $C_{20}H_{12}$, benzo[g,h,i]pérylène $C_{22}H_{12}$, coronène $C_{24}H_{12}$, bisanthène $C_{28}H_{14}$, dibenzo[bc,ef]coronène $C_{30}H_{14}$, ovalène $C_{32}H_{14}$, circumbiphényl $C_{38}H_{16}$, circumanthracène $C_{40}H_{16}$, circumpyrène $C_{42}H_{16}$ et circumovalène $C_{66}H_{20}$. Le trait plein noir montre la relation $\nu_0 \sim 2040/N_C$ pour les cations et le trait plein gris $\nu_0 \sim 1900/N_C$ pour les neutres. Les lignes en tirets présentent deux cas extrêmes que nous utiliserons par la suite pour montrer l'influence de la position de cette "première" bande sur les calculs d'excitation rotationnelle.

3.2.3 Spectre de modes vibrationnels

Un PAH interstellaire plan contenant N_C atomes de carbones et $N_H = \sqrt{6N_C}$ atomes d'hydrogène possède $3(N_C + N_H - 2)$ modes vibrationnels. Ils peuvent être classés de la manière suivante :

- $(N_C - 2)$ modes C-C hors du plan de la molécule
- $2(N_C - 2)$ modes C-C dans le plan
- N_H modes de déformation C-H hors du plan
- N_H modes d'élongation C-H

On peut représenter le spectre de mode de chaque type de vibration avec un modèle de Debye à 2 dimensions, d'énergie maximale $k\Theta$ où Θ est la température de Debye (Draine et Li 2001). Le spectre de mode est alors représenté par les expressions suivantes :

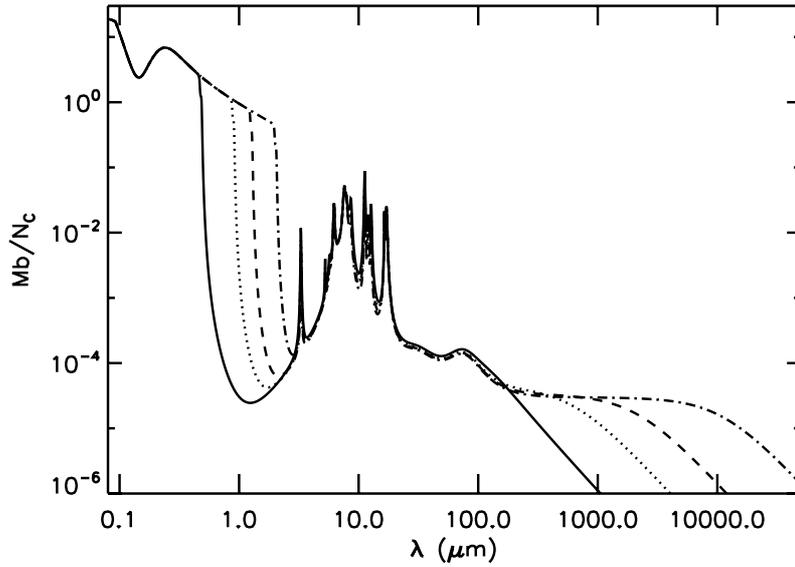


Figure 3.3 - La courbe en trait plein représente la section efficace d'absorption par atome de carbone pour des cations de $N_C = 24$, les pointillés pour $N_C = 54$, les tirets pour $N_C = 96$ et les tirets-pointillés pour $N_C = 216$ ($1 \text{ Mb} = 10^{-18} \text{ cm}^2$).

- pour les modes C-C :

$$\hbar\omega_i = k\Theta_t \sqrt{\frac{i - \delta_i^t}{N_t}} \quad \text{pour } i = 1, N_t \quad (3.3)$$

avec $t = op, ip$ représente le type de mode (hors ou dans le plan de la molécule) et N_t le nombre de modes C-C du type en question. On adopte $\Theta_{op} = 876 \text{ K}$ et $\Theta_{ip} = 2318 \text{ K}$ pour reproduire les modes à $6.2 \mu\text{m}$ et $16.4 \mu\text{m}$ respectivement avec : $\delta_i^{op} = 3/2$ si $i = 2, 3$ et $3/4$ sinon ; et $\delta_i^{ip} = 1$ si $i = 2, 3$ et $1/2$ sinon

- pour les modes C-H :

$$\hbar\omega_i = k\Theta_t \sqrt{\frac{3i}{2N_t}} \quad \text{pour } i = 1, N_t \quad (3.4)$$

avec $t = op, ip, st$ (st pour les modes d'élongation) et N_t le nombre de modes C-H d'un type donné. On adopte $\Theta_{op} = 1281 \text{ K}$, $\Theta_{ip} = 1672 \text{ K}$ et $\Theta_{st} = 4375 \text{ K}$ pour reproduire les modes à $11.3 \mu\text{m}$, $8.6 \mu\text{m}$ et $3.3 \mu\text{m}$ respectivement.

Les valeurs numériques données ci-dessus ont été ajustées de manière à reproduire au mieux les modes donnés par Mallocci *et al.* (2007). Toujours dans ce but, nous avons ajouté au spectre de modes décrit ici le mode de plus basse énergie calculé dans le §3.2.2. La figure 3.4 montre qu'il y a un bon accord entre notre spectre de modes et les calculs de Mallocci *et al.* (2007).

3.2.4 Densité d'états rovibrationnels

Dans le cas d'un traitement microcanonique, toutes les grandeurs thermodynamiques intéressantes sont connues une fois qu'on a déterminé la densité d'états d'un système. Dans notre cas, cette dernière va nous permettre de calculer l'émission IR rovibrationnelle des PAH.

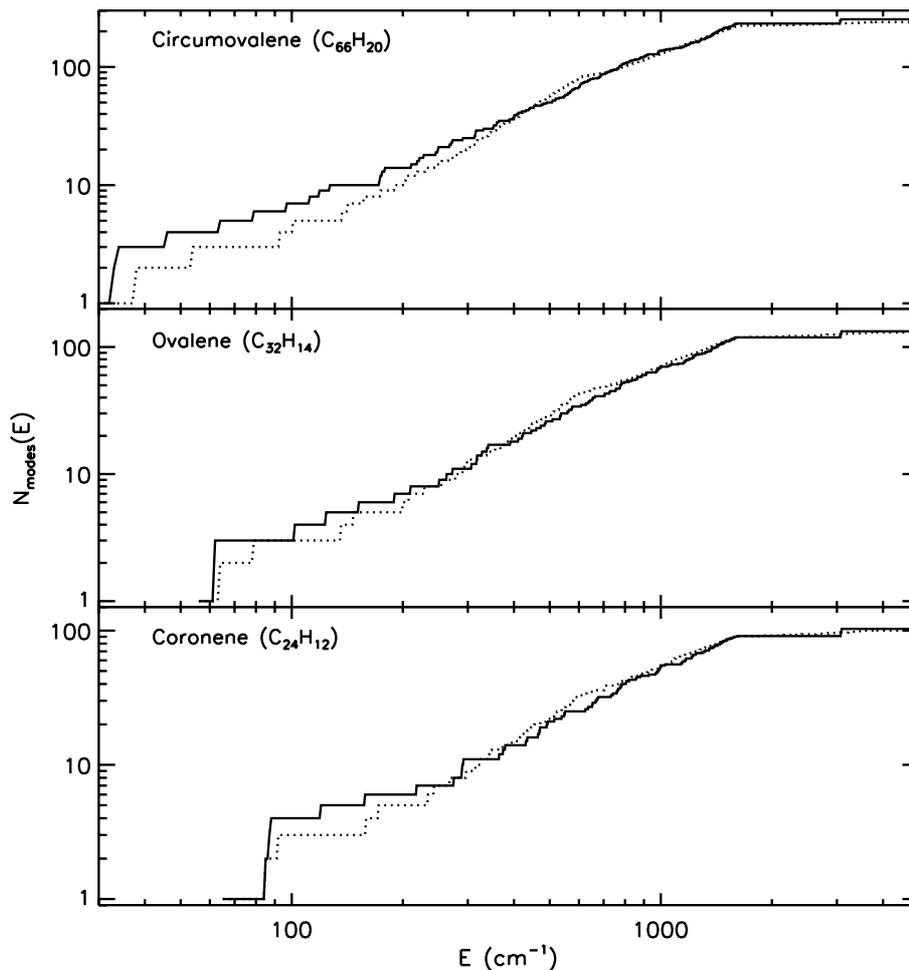


Figure 3.4 - Distributions cumulatives des modes vibrationnels du coronène ($C_{24}H_{12}$), de l'ovalène ($C_{32}H_{14}$) et du circumovalène ($C_{66}H_{20}$) calculées à partir des résultats de Mallocci *et al.* (2007) (traits pleins) et à partir du modèle de Debye (pointillés).

On considère le cas d'un système possédant des niveaux d'énergie rotationnels et vibrationnels avec les densités d'états correspondantes, ρ_{rot} et ρ_{vib} . Maintenant, on suppose que la molécule a l'énergie x pour la vibration et $E - x$ pour la rotation. La contribution à la densité d'états pour des valeurs fixées de E et x sera le produit : $\rho_{vib}(x)\rho_{rot}(E - x)$. Pour obtenir la densité totale d'états à l'énergie E , il est nécessaire de sommer sur toutes les combinaisons possibles d'énergies en rotation et vibration :

$$\rho(E) = \int_0^E \rho_{vib}(x)\rho_{rot}(E - x)dx \quad \text{ou} \quad \int_0^E \rho_{vib}(E - x)\rho_{rot}(x)dx \quad (3.5)$$

On trouve pour la densité d'états rotationnels (Baer et Hase 1996) :

$$\rho_{rot}(E) = \frac{2\sqrt{2E}}{B\sqrt{B}} \quad (3.6)$$

où B est la constante rotationnelle associée à l'axe d'inertie dans le plan de la molécule (voir Fig. 5.1 et §5.1.1). La manière la plus précise pour déterminer la densité d'états vibrationnels harmoniques est une méthode de calcul directe développée par Beyer et Swinehart (1973). Comme l'ont

démontré Gilbert et Smith (1990), cette approche est basée sur la convolution décrite plus haut. On suppose que le système consiste en s oscillateurs harmoniques avec des énergies vibrationnelles $\omega_i = \nu_i/c$ (cm^{-1}) déterminées avec le modèle de Debye. Chacune d'entre elles sera à l'origine d'une suite d'états également espacés et situés à des énergies $E_i = n\omega_i$ avec $n = 0, 1, \dots$. On choisit le point zéro en énergie comme le zéro de l'échelle en énergie et on divise celle-ci en "bins" de largeur finie égale à 1 cm^{-1} . On commence avec un vecteur densité d'états $\rho(E)$ initialisé à la densité d'états rotationnels ρ_{rot} . Le vecteur est ensuite rempli de la manière suivante :

```

ρ = ρrot
For j = 1, s
  For i = ω(j), nombre de "bins"
    ρ(i) = ρ(i) + ρ(i - ω(j))
  End For
End For

```

avec $w(j)$ le j -ième mode vibrationnel, où les modes sont classés par ordre d'énergie croissante. On voit que la boucle discrète sur i est équivalente à la convolution continue $\int \rho(i)\rho(i - j)di$. Son application répétée remplit tous les modes vibrationnels les uns après les autres et on obtient la densité d'états rovibrationnels totale après s itérations (Gilbert et Smith 1990). Ce vecteur densité d'états nous sera utile par la suite pour calculer les probabilités de transition d'un niveau rovibrationnel à un autre et en déduire l'émission IR des PAH interstellaires.

3.2.5 Capacité calorifique et limite de la notion de "température"

Pour une molécule de taille donnée, dont on connaît le spectre de modes, le modèle d'Einstein-Debye permet d'exprimer sa capacité calorifique comme :

$$C(T) = \frac{d\bar{E}}{dT} = k \sum_{j=1}^{N_m} e^{-\hbar\omega_j/kT} \left[\frac{\hbar\omega_j/kT}{1 - \exp(-\hbar\omega_j/kT)} \right]^2 \quad (3.7)$$

où N_m est le nombre total de modes vibrationnels. On constate sur la Fig. 3.5 que la capacité calorifique atteint sa limite haute température ($[3N_{at} - 6]k_B$) pour $T \geq 200 \text{ K}$ (loi de Dulong et Petit). On remarque également une différence à basse température entre la capacité calorifique calculée à partir des modes vibrationnels précédemment décrits et la capacité calorifique de Draine et Li (2001). La différence est due à la présence des modes à basse énergie. En effet, si on retire artificiellement les modes ayant des énergies inférieures à 500 cm^{-1} (ou $\lambda > 20 \mu\text{m}$), on retrouve la même capacité calorifique que Draine et Li (2001) pour $T = 10 \text{ K}$.

Dans un modèle thermique, où le PAH a une température vibrationnelle T , l'énergie interne moyenne est donnée par :

$$E(T) = \int_0^T C(T') dT' \quad (3.8)$$

La Fig. 3.6 montre cette relation $E(T)$. Dans une description thermique (ou canonique), l'état du PAH (à un instant donné au cours de son refroidissement) est décrit par sa température vibrationnelle T et son énergie interne moyenne est donnée par l'Eq. 3.8. Dans ce cas, l'énergie interne moyenne de la molécule est égale à $(3N_{at} - 6)kT$. La courbe de la Fig. 3.6 montre que cette égalité

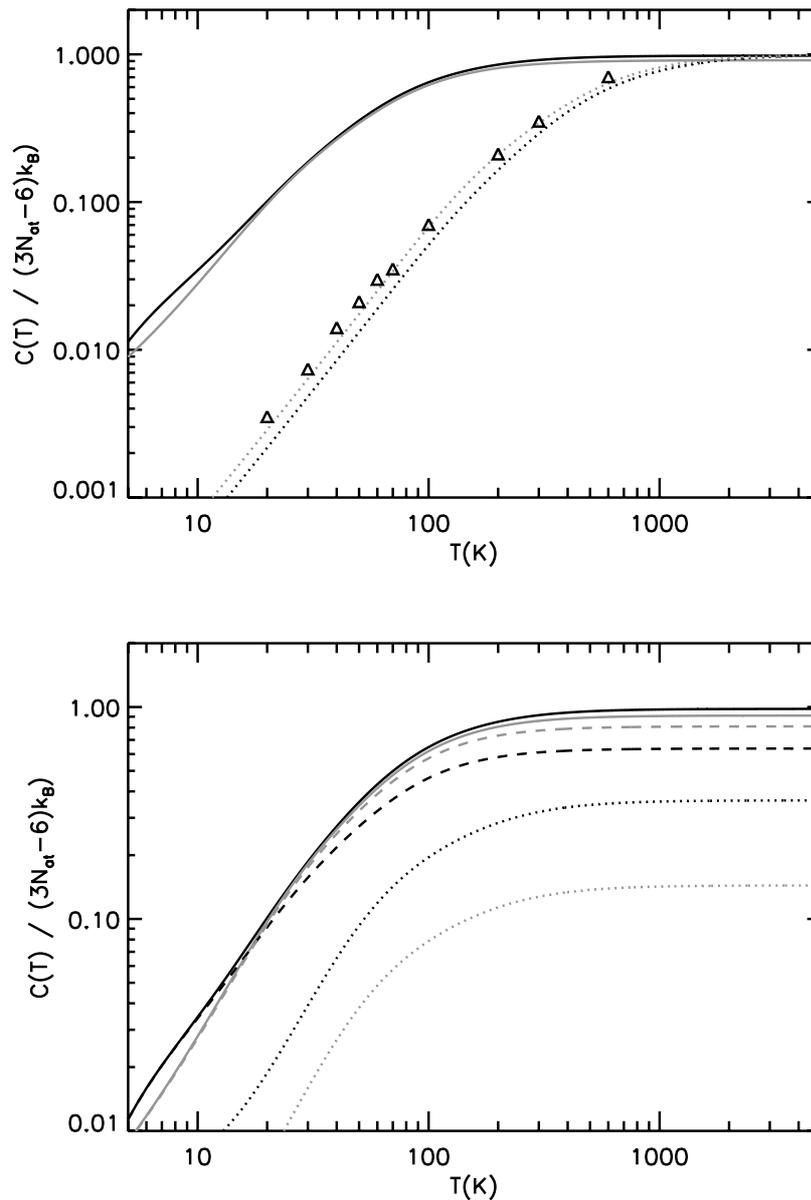


Figure 3.5 - *A gauche* : capacité calorifique des PAH interstellaires. Les courbes en trait plein représentent le cas de PAH complètement hydrogénés. Les courbes grisées sont les capacités calorifiques pour $N_C = 216$, les noires pour $N_C = 24$. Les pointillés montrent la capacité calorifique obtenue avec le modèle de Draine et Li (2001) et les triangles celle du graphite (Furukawa et Douglas 1972). *A droite* : contributions des modes C-C et C-H à la capacité calorifique. La courbe en trait plein noir représente la capacité calorifique d'un PAH complètement hydrogéné avec $N_C = 24$, les tirets noirs représentent la contribution des modes C-C à $C(T)$ et les pointillés la contribution des modes C-H. Les courbes grisées représentent le cas d'un PAH avec $N_C = 216$.

n'est plus vérifiée pour des températures $T < 200$ K : dans un système à basse énergie, proche des premiers niveaux vibrationnels excités, la quantification devient importante et la notion de température/thermostat perd son sens. L'état du système doit alors se décrire à partir de de son

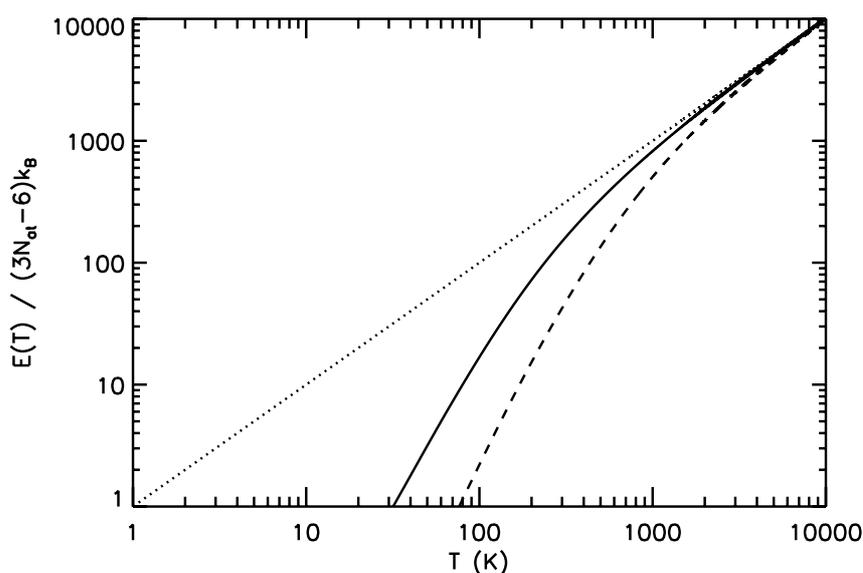


Figure 3.6 - La courbe en trait plein représente l'énergie vibrationnelle par mode d'un PAH compact et complètement hydrogéné avec 50 atomes de carbone, exprimée ici en Kelvins, en fonction de la température. La courbe en tirets montre la même quantité calculée avec la capacité calorifique de Draine et Li (2001). La courbe en pointillés montre le cas d'une molécule avec une énergie kT par mode.

énergie interne. Dans la suite, nous utilisons une statistique microcanonique qui permet de décrire correctement la répartition d'énergie interne dans un PAH afin d'en décrire l'émission.

3.3 Distribution de l'énergie interne

L'émission rovibrationnelle IR des PAH dépend de la densité d'énergie du champ de radiation interstellaire $u_E = 4\pi\nu I_\nu$ où I_ν est l'intensité du champ de radiation, de leur taille (qu'on exprime ici en nombre d'atomes de carbone N_C) et enfin de leur distribution d'énergie interne $P(E)$.

3.3.1 Détermination de $P(E)$

Après chaque absorption d'un photon stellaire, on suppose que l'énergie est rapidement redistribuée entre tous les niveaux vibrationnels de la molécule. Ce processus isoénergétique, se produisant sans émission de photon, est appelé IVR pour "Internal Vibrational Redistribution". Cette redistribution de l'énergie se produit en $\sim 10^{-12} - 10^{-15}$ s alors que la désexcitation par émission de photons rovibrationnels est beaucoup plus lente ~ 0.1 s (Li 2004). La distribution d'énergie $P(E)$ est ensuite calculée suivant le formalisme micro-canonique de Draine et Li (2001) que nous décrivons ci-après. L'échelle en énergie est divisée en M boîtes d'énergie $E_i = (E_{i,max} + E_{i,min})/2$ et de largeur $\Delta E_i = E_{i,max} - E_{i,min}$ avec $i = 1, \dots, M$ ($M = 500$, cette valeur étant choisie comme un bon compromis entre précision et rapidité du calcul). Si on appelle P_i la probabilité d'avoir un

PAH dans l'état i , on peut écrire :

$$\frac{dP_i}{dt} = \sum_{j \neq i}^M T_{j \rightarrow i} P_j - \sum_{i \neq j}^M T_{i \rightarrow j} P_i \quad (3.9)$$

avec $T_{i \rightarrow j}$ la probabilité par unité de temps pour qu'un PAH passe de l'état i à l'état j (Draine et Li 2001). L'échelle en énergie est définie de la manière suivante : l'énergie de la dernière boîte est supérieure à 1 Ryd^6 et telle que $P(E_M)$ est négligeable devant les autres valeurs de $P(E)$; la largeur en énergie $\Delta E_i = E_{i,max} - E_{i,min}$ augmente progressivement avec E_i , suivant un pas logarithmique. Le niveau fondamental E_0 a une énergie et une largeur nulle ($E_0 = E_{0,min} = E_{0,max} = \Delta E_0 = 0$).

Trois hypothèses sont faites pour estimer les taux de transition entre les différents états, c'est-à-dire pour remplir la matrice T :

- la section efficace d'absorption $\sigma_{abs}(h\nu)$ dépend de l'énergie du photon $h\nu$ mais pas de l'énergie vibrationnelle qu'avait le grain avant l'absorption
- on considère que les modes vibrationnels du PAH sont bien représentés par des oscillateurs harmoniques
- l'énergie des photons absorbés est également répartie entre tous les niveaux vibrationnels du PAH *avant* toute émission de photons IR

On peut distinguer deux types de transitions : les transitions "vers le haut", qui font passer le PAH d'un niveau moins énergétique à un niveau plus énergétique, et les transitions "vers le bas", qui le font passer d'un niveau énergétique à un niveau moins énergétique.

♣ Transitions "vers le haut"

D'après Draine et Li (2001), le taux de transitions entre les niveaux l et u avec $E_l < E_u$ est :

$$T_{l \rightarrow u} = \frac{c \Delta E_u}{E_u - E_l} \int_{W_1}^{W_c} G_{l \rightarrow u}(E) \sigma_{abs}(E) u_E dE \quad \text{pour } u < M \quad (3.10)$$

$$T_{l \rightarrow M} = \frac{c}{E_M - E_l} \left[\int_{W_1}^{W_c} \frac{E - W_1}{W_c - W_1} \sigma_{abs}(E) u_E dE + \int_{W_c}^{\infty} \sigma_{abs}(E) u_E dE \right] \quad (3.11)$$

où $u_E dE$ est la densité d'énergie du champ de rayonnement interstellaire due aux photons d'énergie comprise entre E et $E + dE$. Les facteurs $G_{l \rightarrow u}(E)$ corrigent le fait que l'on travaille avec des boîtes d'énergie de tailles finies (passage d'une intégrale 2D à une intégrale 1D). D'après Draine et Li (2001) :

$$\begin{aligned} G_{l \rightarrow u}(E) &= \frac{E - W_1}{\Delta E_u \Delta E_l} && \text{pour } W_1 < E < W_2 \\ &= \frac{\min(\Delta E_u, \Delta E_l)}{\Delta E_u \Delta E_l} && \text{pour } W_2 < E < W_3 \\ &= \frac{W_4 - E}{\Delta E_u \Delta E_l} && \text{pour } W_3 < E < W_4 \\ &= 0 && \text{pour } E < W_1 \text{ ou } E > W_4 \\ W_1 &= E_{u,min} - E_{l,max} \\ W_2 &= \min [E_{u,min} - E_{l,min}, E_{u,max} - E_{l,max}] \\ W_3 &= \max [E_{u,min} - E_{l,min}, E_{u,max} - E_{l,max}] \\ W_4 &= E_{u,max} - E_{l,min} \\ W_c &= E_{M,min} - E_{l,min} \end{aligned}$$

⁶1 Ryd = 1 Rydberg = $2.179 \times 10^{-11} \text{ erg} = 13.606 \text{ eV}$

Enfin, pour le cas des transitions $u - 1 \rightarrow u$, il faut ajouter les transitions dites “intrabins” (ou “intraboîtes”) :

$$T_{u-1 \rightarrow u} = \frac{c}{E_u - E_{u-1}} \left[\int_0^{W_4} \Delta E_u G_{u-1 \rightarrow u}(E) \sigma_{abs}(E) u_E dE + \int_0^{\Delta E_{u-1}} \left(1 - \frac{E}{\Delta E_{u-1}} \right) \sigma_{abs}(E) u_E dE \right] \quad (3.12)$$

En effet, la largeur des boîtes d'énergie augmentant avec l'énergie de la boîte, il est alors possible d'avoir des boîtes plus larges que l'énergie E de la transition considérée : on a alors des transitions à l'intérieur de la boîte $u - 1 \rightarrow u - 1$. On remarque cependant que la contribution des transitions intrabins est en général négligeable comparée aux autres types de transitions.

♣ Transitions “vers le bas”

Pour les transitions “vers le bas”, Draine et Li (2001) ont montré que les taux d'émission peuvent être exprimés de la manière suivante (ce sont des valeurs moyennées sur les sous-niveaux présents dans la boîte d'énergie u) :

$$T_{u \rightarrow l} = \frac{8\pi}{h^3 c^2} \frac{g_l}{g_u} \frac{\Delta E_u}{E_u - E_l} \int_{W_1}^{W_4} G_{u \rightarrow l}(E) E^3 \sigma_{abs}(E) \left[1 + \frac{h^3 c^3}{8\pi E^3} u_E \right] dE \quad \text{pour } l < u - 1 \quad (3.13)$$

où le terme proportionnel à u_E représente la contribution de l'émission stimulée (négligeable tant que $G_0 < 10^{10}$) ; g_u et g_l sont les dégénérescences des niveaux u et l respectivement. On définit la dégénérescence du niveau u comme la différence entre le nombre d'états accessibles à l'énergie $E_{u,max}$ et à l'énergie $E_{u,min}$:

$$g_u = \mathcal{N}(E_{u,max}) - \mathcal{N}(E_{u,min}) = \int_{E_{u,min}}^{E_{u,max}} \rho(E) dE \quad (3.14)$$

avec $\rho(E_u)$ la densité rovibrationnelle que l'on a calculée précédemment (voir le §3.2.4). Ensuite, comme pour les transitions “vers le haut”, dans le cas des transitions entre deux niveaux d'énergie adjacents, il faut inclure les contributions des transitions intrabins :

$$\begin{aligned} T_{u \rightarrow u-1} &= \frac{8\pi}{h^3 c^2} \frac{g_{u-1}}{g_u} \frac{\Delta E_u}{E_u - E_{u-1}} \int_0^{W_4} G_{u \rightarrow u-1}(E) E^3 \sigma_{abs}(E) \left[1 + \frac{h^3 c^3}{8\pi E^3} u_E \right] dE \\ &+ \frac{8\pi}{h^3 c^2} \frac{1}{E_u - E_{u-1}} \int_0^{\Delta E_u} \left(1 - \frac{E}{\Delta E_u} \right) E^3 \sigma_{abs}(E) \left[1 + \frac{h^3 c^3}{8\pi E^3} u_E \right] dE \end{aligned} \quad (3.15)$$

Ainsi, connaissant la densité d'états et la section efficace d'absorption en fonction de la taille des grains, il est possible de complètement déterminer la matrice T .

♣ Calcul de $P(E)$

Maintenant que la matrice de transitions est connue, il est possible de résoudre l'équation 3.9. Suivant la méthode de Draine et Li (2001), on pose :

$$T_{u \rightarrow u} = - \sum_{l < u} T_{u \rightarrow l} - \sum_{l > u} T_{u \rightarrow l} = - \sum_{l \neq u} T_{u \rightarrow l} \quad (3.16)$$

Les éléments diagonaux de la matrice sont donc égaux à l'opposé de la somme de toutes les transitions “vers le haut” et “vers le bas” qui partent du niveau u . On peut alors réécrire l'équation 3.9 :

$$\sum_{u=0}^M T_{u \rightarrow l} P_u = 0 \quad \text{pour } l = 0, \dots, M \quad (3.17)$$

En injectant dans cette équation la condition de normalisation $\sum_{u=0}^M P_u = 1$, on obtient $M + 1$ équations linéaires :

$$\sum_{u=0}^{M-1} (T_{u \rightarrow l} - T_{M \rightarrow l}) P_u = -T_{M \rightarrow l} \quad \text{pour } l = 0, \dots, M-1 \quad (3.18)$$

$$\text{et } P_M = -(T_{M \rightarrow M})^{-1} \sum_{u=0}^{M-1} T_{u \rightarrow M} P_u \quad (3.19)$$

Nous utilisons pour résoudre cette équation la méthode des gradients bi-conjugués (GBiC) qui est une méthode itérative approchée (Press *et al.* 1992). L'apport de ce travail par rapport aux travaux de Draine et Li (2001) est double : les niveaux rotationnels ont été ajoutés lors du calcul de la densité d'états et la distribution d'énergie interne est calculée précisément jusqu'au niveau fondamental vibrationnel (Draine et Li (2001) obtenaient des résultats pour $E >$ à quelques 10 cm^{-1} avec des instabilités numériques fortes pour $E \lesssim 200 \text{ cm}^{-1}$).

3.3.2 Variations de $P(E)$

La Fig. 3.7 présente les résultats du calcul de la distribution d'énergie interne des PAH interstellaires dans le cas du milieu interstellaire diffus, des nuages moléculaires et enfin de la Barre d'Orion. On peut constater que cette distribution dépend fortement de la taille des molécules considérées et de l'intensité du champ de rayonnement à laquelle elles sont soumises.

♣ Variations de $P(E)$ avec la taille des PAH

La distribution d'énergie interne pique à des énergies d'autant plus élevées que les PAH sont gros ou que l'intensité du champ de rayonnement est élevée (voir Fig. 3.7 b) et c)). En effet, dans ces conditions le taux d'absorption de photons visible/UV par un PAH est élevé et son refroidissement est ainsi plus fréquemment interrompu : il se trouve donc en moyenne à une énergie interne plus élevée. La coupure à $\sim 1.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (ou 912 \AA) est quant à elle due à la coupure Lyman de l'hydrogène dans les milieux neutres : il existe en effet de grandes quantités d'hydrogène atomique HI dans la Galaxie qui absorbe complètement le rayonnement pour $E \geq 1.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ jusqu'à ce qu'il redevienne transparent en X mous (cette coupure est donc inexistante dans les régions HII). On remarque par ailleurs l'existence d'une "queue" à plus grande énergie dont l'apparition est liée à des absorptions multiples (interruption du refroidissement IR du PAH par l'absorption d'un deuxième photon). Cette "queue" est d'autant plus importante que le PAH est grand ou le champ de rayonnement intense, ce qui accroît dans les deux cas la probabilité d'absorption d'un photon.

♣ Variations de $P(E)$ avec le champ de rayonnement incident

Ceci nous amène donc naturellement à discuter les variations de $P(E)$ avec l'intensité du champ de rayonnement. Si l'on compare les Fig. 3.7a) et b), on constate que lorsque l'intensité du champ de rayonnement incident augmente (et donc le nombre de photons absorbés par les PAH, quelle que soit leur taille) mais que sa couleur ne change pas (l'énergie moyenne des photons absorbés est donc la même dans les deux cas), la probabilité d'être à une énergie interne élevée augmente. On peut alors se demander si la couleur du champ de rayonnement influence $P(E)$: ceci est illustré par les Fig. 3.7b) et c). On compare $P(E)$ dans le cas de la Barre d'Orion où $G_0 = 14\,000$ avec un rayonnement de corps noir à $37\,000 \text{ K}$ et le cas d'un corps noir à $37\,000 \text{ K}$ ramené à $G_0 = 1$. On constate alors que la couleur n'a qu'une influence mineure sur la distribution d'énergie interne.

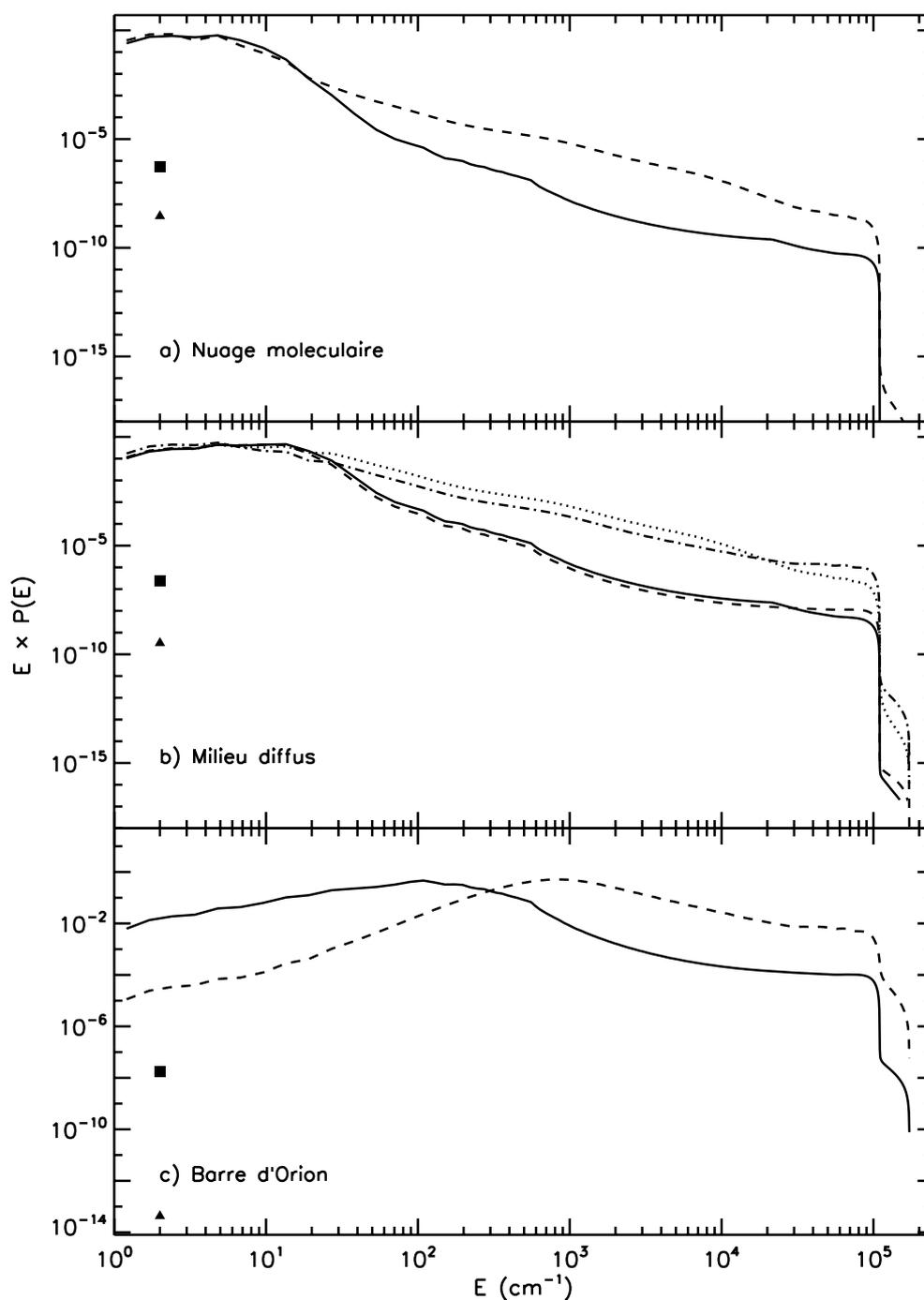


Figure 3.7 - Distribution de l'énergie interne $P(E)$ des PAH interstellaires pour $N_C = 24$ (trait plein et carré pour $P(0)$) et pour $N_C = 216$ (tirets et triangle pour $P(0)$) dans le cas a) des nuages moléculaires ($G_0 = 10^{-2}$), b) du milieu interstellaire diffus et c) de la Barre d'Orion où le champ de rayonnement est la somme de l'ISRF, du Fond Diffus Cosmologique (FDC) et d'un corps noir à 37 000 K correspondant à $G_0 = 14\,000$. A titre de comparaison, on a ajouté dans la figure b) le cas d'un champ de rayonnement du même type que celui de la Barre d'Orion mais ramené à $G_0 = 1$ (courbe en tirets-pointillés pour $N_C = 24$ et en pointillés pour $N_C = 216$).

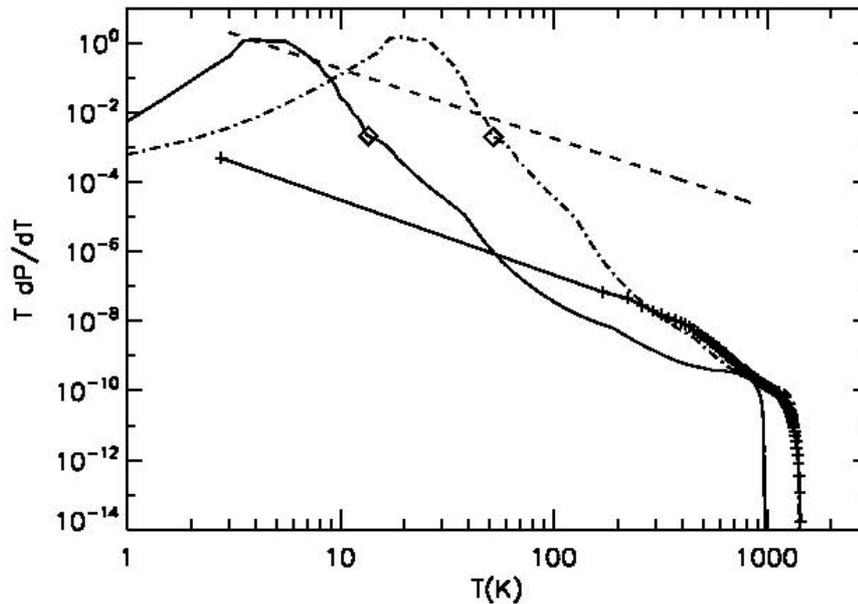


Figure 3.8 - La courbe en trait plein montre notre distribution d'énergie interne pour un PAH avec 50 atomes de carbone convertie en température à l'aide de notre relation énergie/température illustrée dans la Fig. 3.6. Les tirets pointillés montrent ce même modèle mais avec la capacité calorifique de Draine et Li (2001) pour la conversion énergie/température. Les tirets montrent une loi en T^{-2} entre 2.73 et 897 K. Elle correspond à la capacité calorifique utilisée par Draine et Lazarian (1998b). Les croix représentent la distribution de température calculée avec le modèle DUSTEM qui utilise la capacité calorifique de Draine et Li (2001). Enfin, les triangles représentent la position du premier mode vibrationnel ($E_0 = 2040/N_C = 40.8 \text{ cm}^{-1}$).

En effet, on peut voir sur la figure que son maximum est à la même énergie que dans le cas de l'ISRF. Les deux distributions ne diffèrent qu'à plus haute énergie : dans le cas du corps noir, le photon moyen absorbé ayant une énergie plus élevée, le refroidissement prend plus de temps. Mais la position du maximum ne dépend que du taux d'absorption de photons UV/visibles.

♣ Comparaison de $P(E)$ avec d'autres modèles

La Fig. 3.8 montre la distribution de température $P(T)$ équivalente à notre distribution d'énergie interne $P(E)$. La conversion entre l'énergie et la température est faite de deux façons différentes. Dans le premier cas, on l'obtient avec notre capacité calorifique (voir §3.2.5) et dans le second cas, avec celle de Draine et Li (2001). Le rapport E/T étant inférieur avec la nôtre qu'avec celle de Draine et Li (2001), le maximum est décalé à plus haute température. Par ailleurs, on peut comparer la distribution de température que l'on obtient dans le second cas à celle calculée avec le modèle DUSTEM. La capacité calorifique utilisée dans ce modèle thermique d'émission des poussières est celle de Draine et Li (2001). On constate que les deux distributions sont identiques pour $T > 200 \text{ K}$, soit la zone pour laquelle l'approche thermique est valable (Fig. 3.6, §3.2.5). En-deçà de cette température, le modèle DUSTEM place un unique état à 2.73 K, la température du corps noir cosmologique.

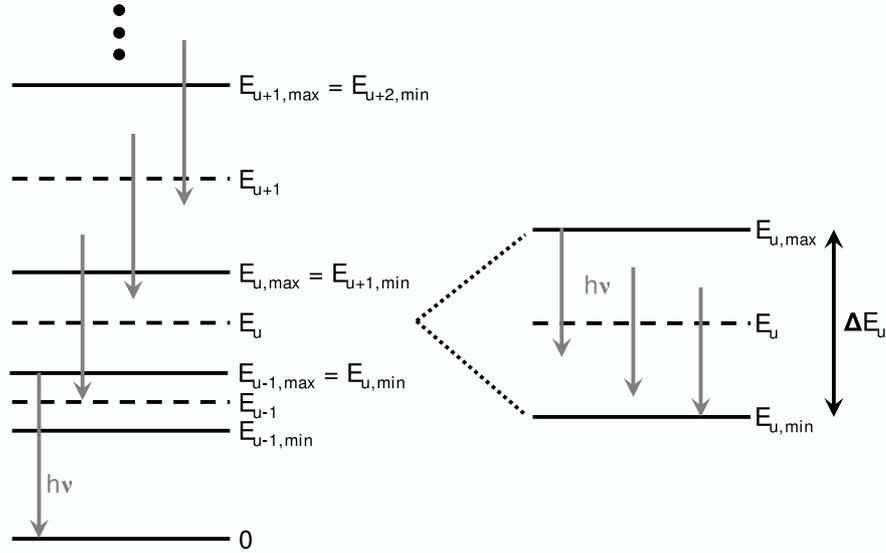


Figure 3.9 - Soit $h\nu$ l'énergie d'un photon IR émis : si $h\nu \leq E_{u,max}$ alors il peut y avoir des transitions interbins à l'origine de l'émission de ce photon (à gauche) et si $h\nu \leq \Delta E_u$ alors il peut également se produire des transitions intrabins (à droite).

3.4 Emission IR rovibrationnelle résultante

3.4.1 Détermination de νF_ν

Considérons deux niveaux d'énergie i et f tels que $E_i < E_f$ et appelons A_{ji} et B_{ji} les coefficients d'Einstein d'émissions spontanée et stimulée. Ces deux probabilités de transitions sont reliées par les relations suivantes :

$$A_{ji} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{ji} \quad (3.20)$$

$$\text{avec } B_{ji} = \frac{c}{h\nu} \sigma_{abs}(\nu) \Delta\nu \quad (3.21)$$

$$\text{ce qui donne } A_{ji} = \frac{8\pi\nu^2}{c^2} \sigma_{abs}(\nu) \Delta\nu \text{ en terme de force d'oscillateur} \quad (3.22)$$

L'énergie émise par une molécule par unité d'angle solide est :

$$F_\nu = h\nu \times A_{ji} \times \mathcal{P}(\nu) \times \frac{1}{4\pi} \quad \text{soit} \quad \nu F_\nu = \frac{2h\nu^4}{c^2} \sigma_{abs}(\nu) \times \Delta\nu \mathcal{P}(\nu) \quad (3.23)$$

où $\mathcal{P}(\nu)$ exprime la probabilité d'émettre un photon d'énergie $h\nu$. Connaissant la distribution d'énergie interne des PAH, il est possible de déterminer leur spectre d'émission IR rovibrationnelle. Pour une molécule ayant N_C atomes de carbone, on a :

$$\nu F_\nu(\nu, N_C) = \frac{2h\nu^4}{c^2} \sigma_{abs}(\nu) \left[\sum_u P_u \sum_{l=0}^{u-1} \frac{g_l}{g_u} \Delta E_u G_{l \rightarrow u}(h\nu) + \sum_u P_u \left(1 - \frac{h\nu}{\Delta E_u} \right) \right] \left[1 + \frac{\lambda^3}{8\pi} u_E \right] \quad (3.24)$$

où la somme sur u représente les contributions des transitions interbins (limitée aux niveaux u tels que $E_{u,max} > h\nu$). La seconde somme représente la contribution des transitions intrabins (limitée aux niveaux d'énergie tels que $\Delta E_u > h\nu$, Fig. 3.9). Le terme proportionnel à u_E donne la contribution de l'émission stimulée.

On obtient le spectre IR total des PAH en se donnant une distribution de tailles $n(N_C)$ pour les PAH :

$$\nu F_\nu(\nu) = \int_{N_C=N_{min}}^{N_{max}} \nu F_\nu(\nu, N_C) \times n(N_C) dN_C \quad (3.25)$$

Dans la suite, on utilise par défaut la distribution de tailles de Mathis *et al.* (1977), dite distribution MRN, telle que $n(a) \propto a^{-3.5}$ soit⁷ $n(N_C) \propto N_C^{-2.25}$. La Fig. 3.10 présente les résultats de ce modèle dans le cas du milieu interstellaire diffus et de la Barre d'Orion. L'émission IR du milieu diffus est bien expliquée avec ce modèle pour une abondance standard du carbone dans les PAH et une fraction de cations importante, comparable aux résultats de Flagey *et al.* (2006). L'accord est également bon dans le cas de la Barre d'Orion avec une déplétion des PAH importante, qui témoigne probablement d'un phénomène de photodestruction non négligeable dans cet environnement fortement excité (Giard *et al.* 1994a).

3.4.2 Comparaison avec un modèle moléculaire

L'estimation du spectre d'émission IR des PAH dépend de l'estimation de leur distribution d'énergie interne $P(E)$. Cette estimation est faite en supposant que l'IVR est toujours réalisée (voir §3.3.1). Or d'après Mulas *et al.* (2006a) et Joblin et Mulas (2008), à basse énergie, les modes sont découplés (le temps de vie radiatif est alors inférieur au temps de redistribution de l'énergie entre les modes). On note E_{dec} l'énergie seuil¹⁰ en dessous de laquelle l'IVR n'est plus réalisée. Quand un PAH atteint E_{dec} , ses populations vibrationnelles ne peuvent plus être décrites par la physique statistique. Elles doivent alors être décrites par des transitions vibrationnelles spécifiques entre des états spécifiques. Les modes à très basse énergie, qu'ils soient actifs ou non, sont donc favorisés par ce découplage des modes à basse énergie¹¹.

Notre modèle suppose que l'IVR est toujours réalisée. Nous avons testé l'influence de cette hypothèse en comparant notre spectre d'émission IR aux spectres calculés par Mulas *et al.* (2006a) qui considèrent le découplage des modes. Cette comparaison est illustrée par la Fig. 3.11. Mulas *et al.* (2006a) montrent que le spectre IR (λI_λ) d'une distribution de petits PAH ($N_C = 18 - 48$) décroît en $\lambda^{-3.3}$ pour $100 \leq \lambda \leq 1000 \mu\text{m}$. Ce résultat est en assez bon accord avec notre modèle, nous obtenons en effet une décroissance en λ^{-3} . Par ailleurs, nous avons calculé la fraction du flux total émis dans chaque mode vibrationnel de la molécule $\text{C}_{24}\text{H}_{12}^+$ (Fig. 3.11). Ces fractions ont des valeurs comparables aux fractions calculées par Joblin et Mulas (2008) en tenant compte du découplage des modes. La seule différence notable concerne la bande à $3.3 \mu\text{m}$. Cela s'explique

⁷ $n(a)da = n(N_C)dN_C$ d'où $a^{-\alpha}da \propto N_C^{-\beta}dN_C$. Avec $a = 0.9 \sqrt{N_C}$, on obtient $da/dN_C = 0.45N_C^{-1/2}$ soit $\beta = (\alpha+1)/2$. Pour $\alpha = 3.5$, on trouve $\beta = 2.25$.

⁹ISOCAM était une caméra IR embarquée sur le satellite ISO, couvrant la bande de 2.5 à $17 \mu\text{m}$ (voir Fig. 3.10).

¹⁰L'énergie seuil E_{dec} dépend de la taille, de l'état d'ionisation et de l'état d'hydrogénation de la molécule considérée. C'est donc une grandeur difficile à contraindre dans le milieu interstellaire. Par ailleurs, jusqu'à maintenant, seules les énergies seuil du pérylène et de l'anthracène ont été mesurées en laboratoire.

¹¹Quand le champ de rayonnement incident est suffisamment intense pour interrompre le refroidissement des PAH, alors ces derniers ont toujours $E > E_{dec}$. Les modes à basse énergie ne sont pas favorisés dans les environnements fortement irradiés.

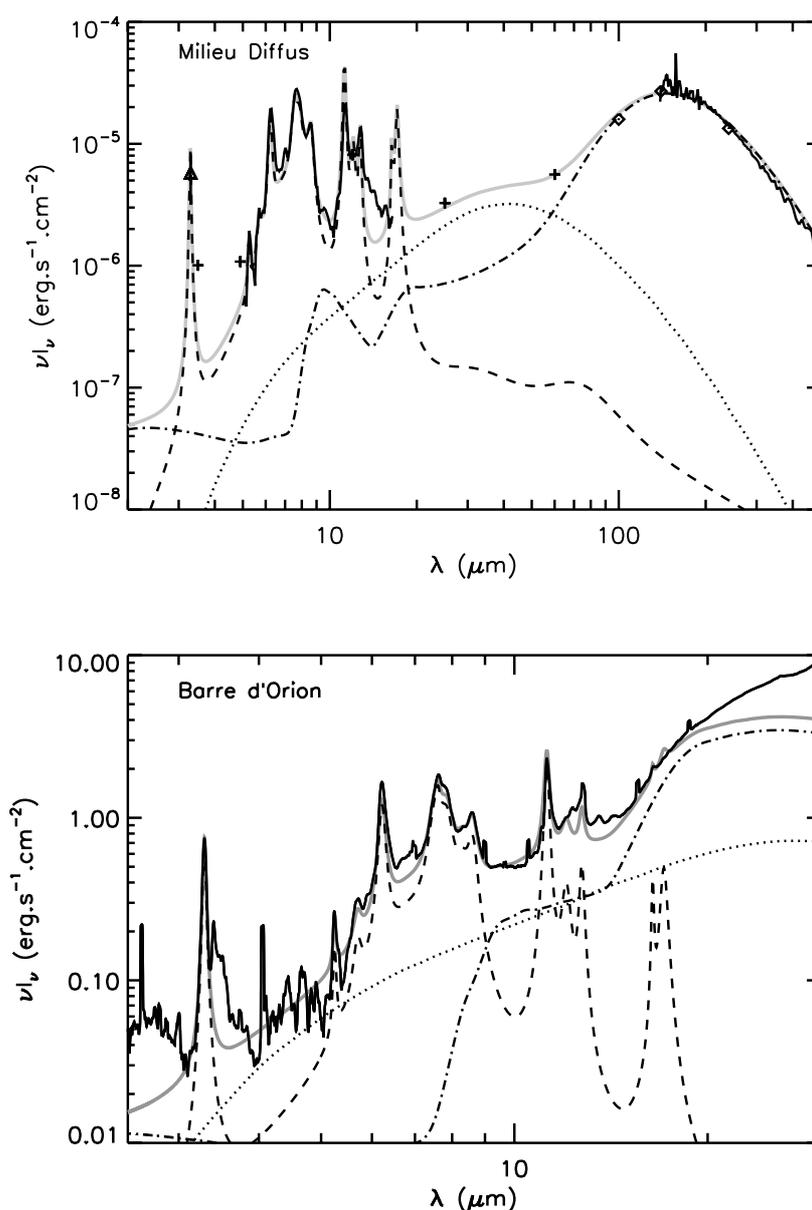


Figure 3.10 - *En haut* : spectre IR du milieu interstellaire diffus (trait plein et symboles) avec une densité de colonne $N_H \sim 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ (Boulanger 2000). Le modèle d'émission de la poussière est superposé en gris. Une distribution de tailles de type MRN a été utilisée pour toutes les populations de grains. La contribution des PAH (tirets) provient du modèle présenté dans ce chapitre avec $N_C = [18 - 96]$ pour un mélange contenant un tiers de PAH neutres pour deux tiers de cations, totalement hydrogénés avec une abondance de carbone de 43 ppm. Les contributions des grains plus grands proviennent de la version mise à jour du modèle de Désert *et al.* (1990) (Compiègne *et al.*, soumis). Les pointillés sont la contribution des VSG graphitiques de rayons $a = 0.9$ à 4 nm pour une abondance du carbone égale à 39 ppm. Les tirets-pointillés représentent la contribution des BG silicatés avec une abondance de Si de 37 ppm pour $a = 0.4$ à 250 nm. *En bas* : spectre IR de la Barre d'Orion (la courbe en trait plein est le spectre ISO-SWS de cette région) avec $N_H \sim 1.8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2}$. Les paramètres du modèle de poussières sont les mêmes que précédemment sauf pour les PAH qui sont moins abondants (18 ppm de C) et plus ionisés (82 % de cations). On peut par ailleurs remarquer l'émission des petits grains de silicate à $10 \mu\text{m}$, également révélée par des observations ISOCAM⁹(Cesarsky *et al.* 2000).

par le fait que la section efficace d'absorption déduite des observations astrophysiques est très différente de celle mesurée en laboratoire à cette longueur d'onde.

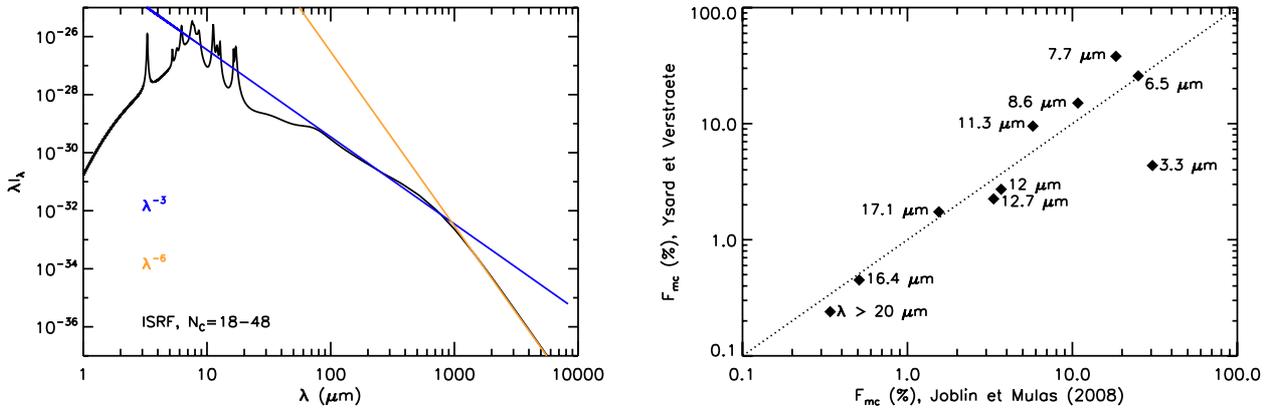


Figure 3.11 - *A gauche* : spectre d'émission IR obtenu avec notre modèle qui considère que l'IVR est réalisée quelle que soit l'énergie interne du PAH. Ce spectre est obtenu pour une distribution de taille de PAH de type MRN avec $N_C = 18 - 48$, illuminée par l'ISRF. *A droite* : pourcentage du flux total émis dans chaque bande vibrationnelle, avec le modèle moléculaire de Joblin et Mulas (2008) qui considèrent le découplage des modes pour $E \geq 500 \text{ cm}^{-1}$ en abscisse et notre modèle sans découplage des modes en ordonnée. Cette figure est faite pour la molécule $\text{C}_{24}\text{H}_{12}^+$, illuminée par l'ISRF. La droite en pointillés est la droite de pente 1.

3.4.3 Importance des photons émis à basse énergie

Nous avons vu au §3.3 qu'une modélisation précise de la distribution d'énergie interne est nécessaire à basse énergie car c'est à ces énergies là que les grains passent la plupart de leur temps. Il est également intéressant de savoir de quels niveaux d'énergie E proviennent les photons émis par les PAH. On peut représenter cela à l'aide de l'équation suivante :

$$C(E) = P_u \sum_{l=0}^{u-1} \frac{g_l}{g_u} \Delta E_u G_{l \rightarrow u}(h\nu_0) + P_u \left(1 - \frac{h\nu}{\Delta E_u} \right) \quad (3.26)$$

La quantité $C(E)$, calculée pour chaque fréquence des 18 modes vibrationnels des PAH (Tab. 3.1 et 3.2), représente le nombre de photons d'énergie $h\nu_i$ émis à partir de la boîte d'énergie E . Les résultats sont présentés sur la Fig. 3.13. On peut ainsi remarquer que la majorité des photons émis par les PAH interstellaires le sont alors que ces derniers sont à faible énergie interne. Ces photons sont souvent négligés lorsqu'on modélise l'émission IR des PAH car ils sont très peu énergétiques. En revanche, dans le cas où l'on cherche à modéliser l'émission de rotation des PAH, ce qui sera détaillé au chapitre 5, c'est alors le nombre de photons émis qui compte et non plus leur énergie. Les photons émis à basse énergie ont donc une très grande importance dans ce cas. Par ailleurs, la Fig. 3.12 montre que l'émissivité à courte longueur d'onde ($3.3 \mu\text{m}$) est dominée par les plus petits PAH avec $N_C \lesssim 100$, qui peuvent être fortement excités par l'absorption d'un seul photon UV. Quand la taille des PAH augmente, l'émissivité à courte longueur d'onde chute et une partie

de plus en plus importante de l'énergie absorbée est réémise à des longueurs d'onde plus grandes. Pour la gamme de tailles considérée ici ($N_C = 18 - 216$), l'émissivité dans l'IR moyen domine (~ 7 à $12 \mu\text{m}$).

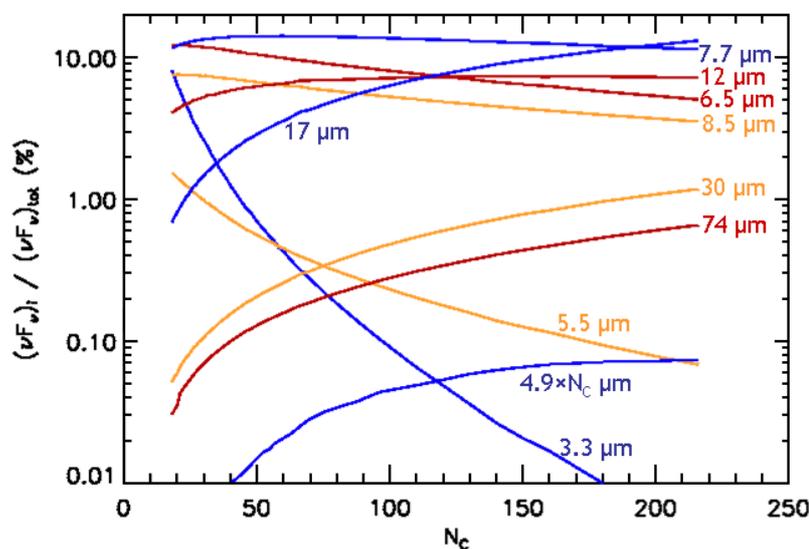


Figure 3.12 - Pourcentage de l'émissivité totale émise dans chaque mode vibrationnel en fonction de la taille des PAH (cations). Dans un souci de lisibilité, certains modes de fréquences proches ont été regroupés en fonction de leur énergie. Le regroupement et les couleurs sont similaires à ceux de la Fig. 3.13.

3.4.4 Emission rovibrationnelle dans le domaine micro-onde

Le spectre d'émission rovibrationnelle des PAH obtenu dans ce chapitre s'étend de l'IR proche au domaine micro-onde ($0.05 \mu\text{m}$ à 8.3 mm). On peut donc s'interroger sur la contribution, négligeable ou non, des transitions de rovibration à l'intensité observée dans l'IR lointain où les gros grains dominent. En effet, si l'émissivité des PAH dans l'IR moyen est strictement proportionnelle à l'intensité du champ de rayonnement G_0 , on peut montrer que la variation de l'émissivité à plus grande longueur d'onde est beaucoup plus lente (Fig. 3.14). L'émissivité des PAH dans l'IR lointain pourrait donc ne pas être négligeable comparée à celle des gros grains dans les régions faiblement irradiées. Pour mener cette étude, on utilise la bande IRIS¹² à $12 \mu\text{m}$ comme référence pour toutes les variations de l'émissivité des PAH à grande longueur d'onde. La manière d'estimer l'intensité du champ de rayonnement sur tout le ciel est détaillée dans le §7.3.2. L'étude a été menée dans la bande WMAP¹³ à 94 GHz et dans les bandes PLANCK LFI et HFI¹⁴ à 70, 100, 143, 217, 353, 545 et 857 GHz.

♣ Variations en fonction de $n(N_C)$, de G_0 et de ν

La Fig. 3.15 donne la valeur du rapport de l'émissivité des PAH dans la bande IRIS à $12 \mu\text{m}$ et de l'émissivité des PAH dans les bandes indiquées ci-dessus en fonction de la distribution de

¹²Improved Reprocessing of the IRAS Survey, voir §7.3.1

¹³Wilkinson Microwave Anisotropy Probe, voir §6.2.1

¹⁴LFI = Low Frequency Instrument ; HFI = High Frequency Instrument

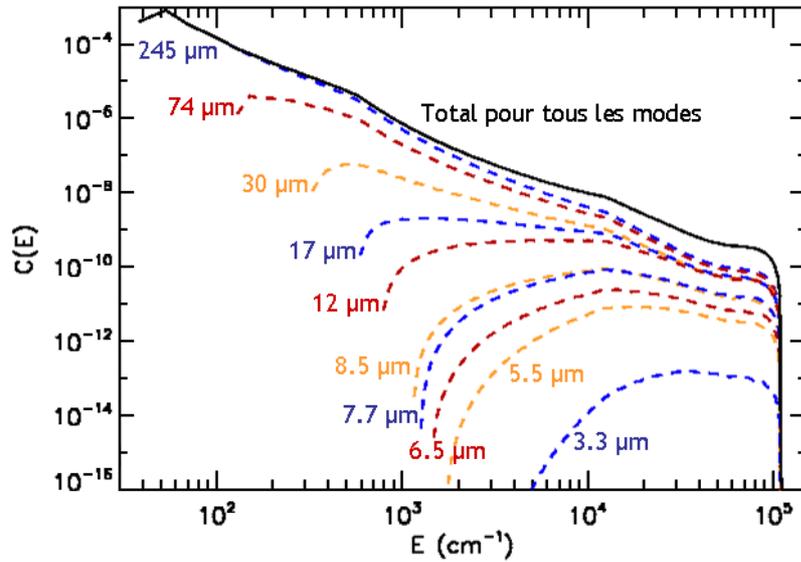


Figure 3.13 - Nombre de photons d'énergie $h\nu_0$, correspondant aux 18 modes vibrationnels décrits dans les Tab. 3.1 et 3.2, émis à partir de la boîte d'énergie E , pour un PAH⁺ avec 50 atomes de carbone illuminé par l'ISRF (tirets colorés). La courbe en trait plein noir est la somme pour toutes les bandes vibrationnelles. Certains modes ont été regroupés en fonction de leur énergie. Le mode à 5.5 μm regroupe les modes à 5.25 et 5.75 μm ; le mode à 6.5 μm les modes à 6.2 et 6.9 μm ; le mode à 7.7 μm les modes à 7.5, 7.6 et 7.8 μm ; le mode à 8.5 μm les modes à 8.3 et 8.6 μm ; le mode à 12 μm les modes à 11.3, 12 et 12.7 μm ; le mode à 17 μm les modes à 16.4 et 17.1 μm .

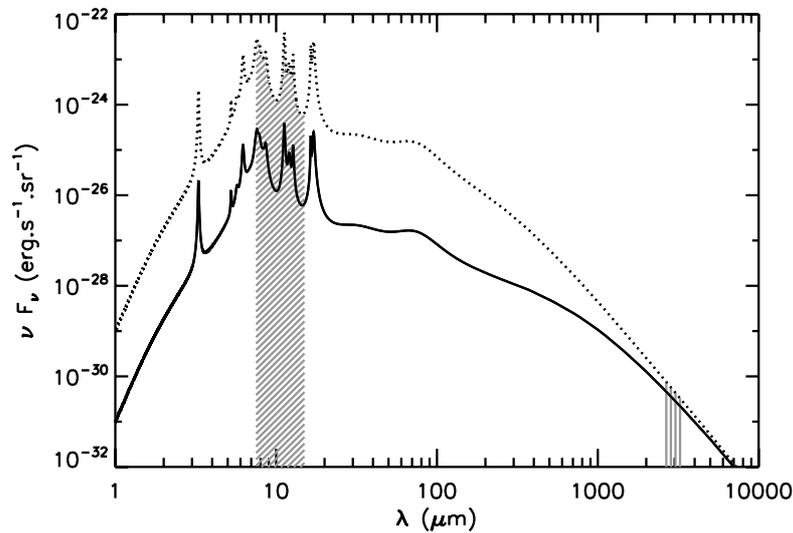


Figure 3.14 - Spectre d'émission rovibrationnelle pour une distribution de PAH avec $N_C = 18 - 216$ et $n(a) \propto a^{-3.5}$. La courbe en trait plein représente le cas de l'ISRF avec $G_0 = 1$ et les pointillés le cas où $G_0 = 100$. La zone hachurée obliquement montre la position et la largeur de la bande IRAS à 12 μm et celle hachurée verticalement la bande WMAP à 94 GHz.

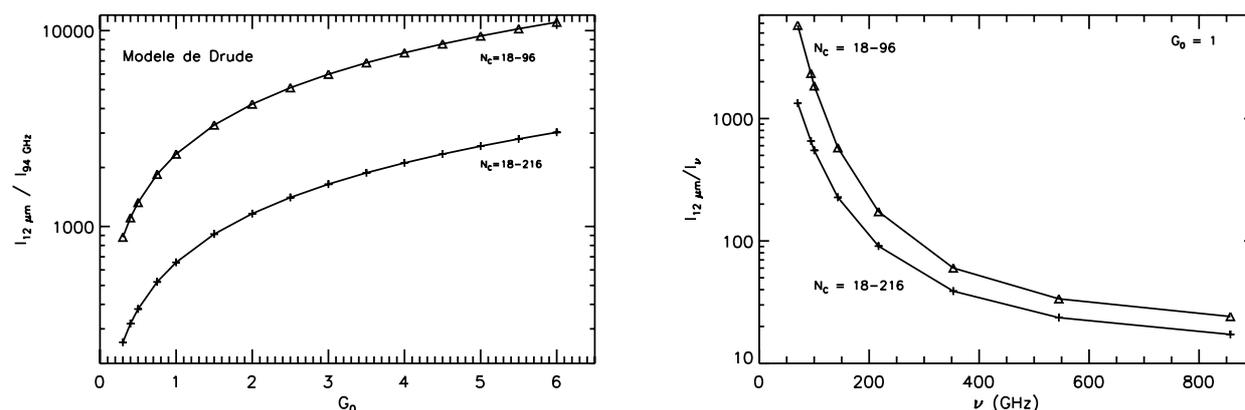


Figure 3.15 - Les figures ont été faites pour deux distribution de tailles : $N_C = 18 - 96$ représentée par les triangles et $N_C = 18 - 216$ représentée par les croix. Une distribution MRN $n(a) \propto a^{-3.5}$ est utilisée dans les deux cas. *A gauche* : rapport de l'émissivité intégrée dans la bande IRAS à $12 \mu\text{m}$ et de l'émissivité intégrée dans la bande WMAP à 94 GHz , en fonction de l'intensité du champ de rayonnement. *A droite* : rapport de l'émissivité intégrée dans la bande IRAS à $12 \mu\text{m}$ et dans la bande WMAP à 94 GHz , les bandes LFI à 70 et 100 GHz , et les bandes HFI à $143, 217, 353, 545$ et 857 GHz , calculé pour $G_0 = 1$.

tailles considérée, de l'intensité du champ de rayonnement et de la fréquence. On peut tout d'abord remarquer que lorsqu'on tronque la distribution de tailles à 96 atomes de carbone (soit $\sim 9 \text{ \AA}$) au lieu de l'étendre jusqu'à $N_C = 216$ (soit $\sim 13 \text{ \AA}$), l'émissivité à grande longueur d'onde est diminuée par rapport à celle dans l'IR moyen. On note également que le rapport $I_{12 \mu\text{m}} / I_{94 \text{ GHz}} = 3.2 \text{ mm}$ n'augmente pas de façon monotone avec G_0 : l'importance de l'émissivité dans le FIR et dans le domaine micro-onde par rapport à l'IR moyen est beaucoup plus grande pour des valeurs de G_0 faibles que pour de plus grandes valeurs. D'où la possibilité que l'émissivité des PAH dans le domaine micro-onde pourrait ne pas être négligeable dans les régions faiblement irradiées, d'autant plus que les gros grains sont plus froids dans ce type de régions. Par ailleurs, la Fig. 3.15 présente également les variations du rapport $I_{12 \mu\text{m}} / I_{94 \text{ GHz}}$ dans le cas où $G_0 = 1$: quand la fréquence augmente, l'émissivité à grande longueur d'onde augmente.

♣ Comparaison avec l'émission des gros grains

Nous sommes donc maintenant à même de comparer l'émissivité des PAH dans l'IR lointain et le domaine micro-onde, connaissant leur émissivité à $12 \mu\text{m}$, à l'émissivité des gros grains. La Fig. 3.16 présente les résultats pour les distributions de tailles et les fréquences citées précédemment. On constate tout d'abord que les résultats obtenus sont dépendants de la distribution de tailles. Dans le cas où l'on prend la distribution de tailles tronquée, la contribution des PAH est négligeable presque partout sur le ciel alors qu'elle ne l'est plus lorsqu'on considère la présence de "gros" PAH. Ce sont donc ces gros PAH avec plus de 100 atomes de carbone qui sont responsables de l'émissivité à grande longueur d'onde. Par ailleurs, les résultats obtenus ici l'ont été en modélisant les modes vibrationnels avec des profils de Lorentz ayant des queues en ν^2 . Changer la forme de ces profils pourrait donc augmenter ou diminuer la contribution des PAH à l'émissivité submillimétrique.

Finkbeiner *et al.* (1999) ont montré que pour $\nu \geq 500 \text{ GHz}$, le spectre des gros grains est compatible avec un modèle tel que $\beta = 2$ ($I_\nu \propto B_\nu(T)\nu^\beta$) mais qu'à plus basses fréquences, il y

a plus d'émission que ce que prédit ce modèle. Cela est généralement expliqué de deux manières différentes : la première explication tient au fait que l'indice spectral est susceptible de varier sur une aussi large gamme de fréquences (Meny *et al.* 2007). Boudet *et al.* (2005) ont montré au cours d'expériences en laboratoire que pour les silicates amorphes, β varie effectivement avec la fréquence. La deuxième explication fait appel à deux populations de grains de températures et d'indices spectraux différents (Finkbeiner *et al.* 1999; Bourdin *et al.* 2002). Nous apportons donc ici un nouvel élément de réponse : les transitions de rovibration des PAH pourraient également contribuer à l'aplatissement du spectre d'émission observé pour les basses fréquences. Tester cette hypothèse observationnellement risque cependant d'être compliqué vu le niveau de flux de cette contribution. Elle pourrait éventuellement être testée à l'aide d'observations en polarisation. En effet, si l'émission des gros grains est polarisée, on ne s'attend pas en revanche à ce que celle des PAH le soit. En mesurant le taux de polarisation pour $100 \leq \nu \leq 500$ GHz, on pourrait estimer une valeur limite pour la contribution des PAH à l'intensité totale. Cependant, les variations du taux de polarisation attendues sont très faibles : si on suppose que les PAH contribuent à l'émissivité dans le FIR à hauteur de 10 % de l'émissivité totale, alors la variation sera de l'ordre de quelques pourcents seulement. L'émission rovibrationnelle des PAH sera dans tous les cas négligeable par rapport à l'émission des gros grains dans le domaine FIR/submillimétrique.

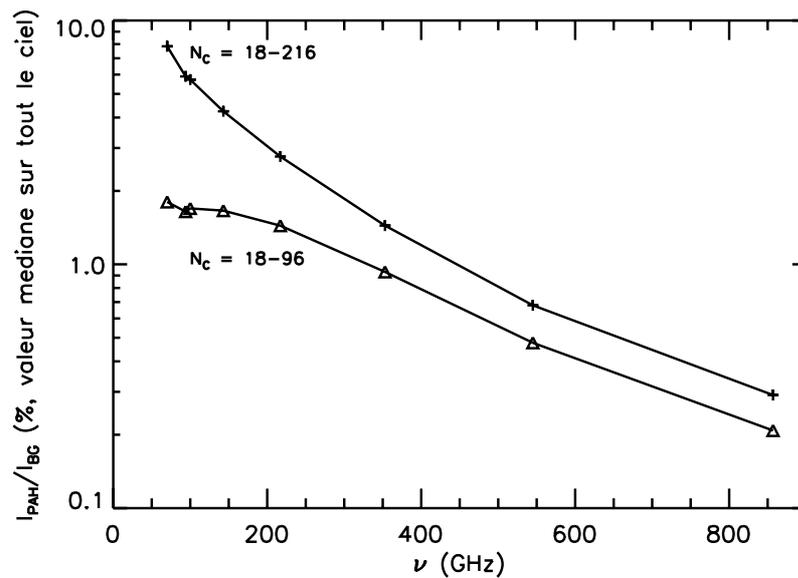


Figure 3.16 - Rapport de l'émissivité des PAH à celle des BGs dans l'IR lointain (en %) (70, 94, 143, 217 et 353 GHz) pour deux distributions de tailles données : $N_C = 18 - 96$ (croix) et $N_C = 18 - 216$ (triangles) avec $n(a) \propto a^{-3.5}$.

3.5 Conclusions

Ce chapitre présente les propriétés d'absorption et d'émission des PAH interstellaires : la position et la largeur des modes vibrationnels sont fixées quels que soient la taille et l'état d'ionisation des molécules. Cependant il existe des variations aussi bien au niveau de la position et de la largeur que de l'intensité des bandes d'émission des PAH en fonction des objets observés et de leur

position à l'intérieur d'un objet donné (Draine et Li 2007; Berné *et al.* 2007; Peeters *et al.* 2002). Certaines des variations observées, comme la variation des rapports de bandes, peuvent être expliquées par des variations de l'ionisation et/ou de l'hydrogénation et/ou de la taille des PAH. Par ailleurs, Hudgins *et al.* (2005) ont montré que l'existence de PAH contenant des hétéroatomes (azote) dans le milieu interstellaire pourrait expliquer la modification de la position centrale de la bande à $6.2 \mu\text{m}$ par exemple. Nous avons pris le parti de modéliser un spectre d'émission moyen qui permet de reproduire de façon satisfaisante le spectre d'émission d'un cirrus galactique (le Caméléon) et d'une PDR (la Barre d'Orion) à l'aide d'un mélange de PAH neutres et ionisés.

Par ailleurs, nous mettons en évidence le fait que la majorité des photons émis par les PAH le sont quand ces derniers sont à faible énergie interne. Ces photons, très peu énergétiques, sont souvent négligés quand on modélise l'émissivité IR des PAH. Ils sont cependant très importants quand on étudie leur rotation car c'est alors le nombre de photons émis qui compte plus que leur énergie (voir chapitre 5). Nos résultats sont cependant en accord avec les modèles thermiques puisque l'émissivité IR est bien dominée par l'émissivité dans l'IR moyen ($7 \leq \lambda \leq 12 \mu\text{m}$).

Nous montrons également que l'émission rovibrationnelle des PAH pourrait contribuer à l'émissivité des grains dans l'IR lointain et le submillimétrique et ainsi participer aux variations de l'indice spectral constatées pour $\nu \leq 500 \text{ GHz}$ dans les régions faiblement irradiées. On s'attend cependant à ce que cette contribution reste faible comparée à celle des gros grains ($< 10 \%$).