



HAL
open science

Excitation collisionnelle de molécules d'intérêt astrophysique : théorie et interprétation d'observations

François Lique

► **To cite this version:**

François Lique. Excitation collisionnelle de molécules d'intérêt astrophysique : théorie et interprétation d'observations. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2006. Français. NNT : . tel-00172004

HAL Id: tel-00172004

<https://theses.hal.science/tel-00172004>

Submitted on 15 Sep 2007

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

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



Laboratoire d'Étude du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique

THESE

présentée pour obtenir le titre de:

**Docteur de l'Université Paris VI - Pierre et Marie
Curie**

par

François LIQUE

SUJET:

**Excitation collisionnelle de molécules d'intérêt
astrophysique : théorie et interprétation
d'observations**

Soutenue le 28 Juin 2006 à l'Observatoire de Paris-Meudon
devant le jury composé de:

Pr. Ronald McCarroll	Président du jury
Pr. Pierre Valiron	Rapporteur
Pr. Jean-Michel Launay	Rapporteur
Pr. José Cernicharo	Examineur
Pr. Nicole Feautrier	Directrice de thèse
Dr. Annie Spielfiedel	Co-Directrice de thèse
Pr. Gilberte Chambaud	Invitée

Remerciements :

Mes premiers remerciements vont à mes directrices de thèse, Nicole Feautrier et Annie Spielfiedel, qui ont encadré mon travail et m'ont accordé soutien et disponibilité de tous les instants. Je tiens aussi à saluer leur gentillesse. Travailler avec elles a été un grand plaisir aussi bien sur le plan humain que scientifique.

Je veux aussi remercier Lydia Tchang-Brillet pour sa disponibilité et sa gentillesse ainsi que Marie Lise Dubernet pour son aide précieuse pour ce qui est des calculs des dynamique. Un grand merci à Pépé Cernicharo qui m'a initié aux joies de l'astrophysique et qui a toujours suivi mon travail avec intérêt, ce qui fut pour moi une réelle source de motivation.

Un grand merci aussi à toutes les personnes qui ont accepté de juger ce travail et d'être présents lors de la soutenance : Jean-Michel Launay et Pierre Valiron pour avoir accepté la lourde tâche d'être rapporteurs, Ronald McCarroll et Gilberte Chambaud pour avoir examiné et évalué ce travail.

Ce travail de 3 ans au sein du Laboratoire LERMA m'a apporté tout ce qu'un étudiant peut espérer avoir pour progresser dans les meilleures conditions. Je veux donc remercier collégalement les personnes qui travaillent dans ce laboratoire : Véronique, Sylvie, Dominique, Christiane, Christian, Fabrice, Fabien, Moncef, Sydney Tous contribuent chaque jour à l'ambiance conviviale qui y règne.

Enfin, j'ai rencontré bien des gens durant ces années à l'observatoire, je ne peux sûrement pas tous les citer mais je les remercie pour tout. je remercie particulièrement Léandre, Julien, Zakaria, Luc, Nicolas, Estelle, Juan, Gonzague....

Merci à tous

Table des matières

1	Introduction	1
	METHODES ET OUTILS THEORIQUES	9
2	Méthodes de calculs électroniques	11
2.1	Approximation de Born-Oppenheimer	11
2.1.1	Description d'un système moléculaire	11
2.1.2	Approximation de Born-Oppenheimer	12
2.2	Propriétés de l'énergie et de la fonction d'onde électronique	13
2.2.1	Méthodes variationnelles	14
2.2.2	Pourcentage de corrélation électronique recouverte	14
2.2.3	Erreur de superposition de base (Basis set superposition error BSSE)	14
2.2.4	Cohérence en taille	15
2.3	La méthode Hartree-Fock	15
2.3.1	Energie Hartree-Fock	15
2.3.2	Principe variationnel	16
2.3.3	Limites du modèle Hartree-Fock	18
2.4	Les méthodes d'interaction de configurations (CI)	19
2.4.1	La méthode Multi-Configuration Self-Consistent-field (MCSCF)	21
2.4.2	La méthode Multi-Reference Configuration Interaction (MRCI)	25
2.5	Les méthodes Clusters Couplés (CC)	26
2.6	Les bases d'orbitales atomiques	29
2.6.1	Critères d'une base adaptée à la description d'un potentiel intermoléculaire	29
2.6.2	Nature des fonctions analytiques	30
2.6.3	Contractions	30
2.6.4	Dimension de la base	31
2.6.5	Fonctions de liaison	31
2.7	Potentiel d'interaction entre une molécule diatomique et un atome	31
2.7.1	Définition des coordonnées	31
2.7.2	Expression analytique du potentiel	33
3	Théorie des collisions	37
3.1	Théorie générale des collisions	37
3.1.1	Fonction d'onde, matrices S et T	37
3.1.2	Sections efficaces	40
3.2	Excitation rotationnelle de molécules $^1\Sigma$ par collisions avec les atomes 1S	40
3.2.1	Dans le repère SF	41
3.2.2	Dans le repère BF	45
3.2.3	Limite "Infinite order sudden" (IOS)	48

3.3	Excitation rotationnelle de molécules $^3\Sigma$ par collisions avec les atomes 1S	49
3.3.1	Spectroscopie des molécules $^3\Sigma$	49
3.3.2	Molécule décrite dans un cas (b) de Hund	50
3.3.3	Couplage intermédiaire	54
3.4	Excitation ro-vibrationnelle de molécules linéaires $^1\Sigma$ par collisions avec les atomes 1S	54
3.5	Excitation ro-vibrationnelle de molécules $^3\Sigma$ par collisions avec les atomes 1S	56
3.6	Taux de collisions	57
3.7	Application : Calcul numérique de sections efficaces d'excitation	57
3.7.1	Implémentation de la surface	58
3.7.2	Résolution des équations couplées	58
3.7.3	Paramètres de calcul	60
4	Relaxation collisionnelle - Dépolarisation par collisions isotropes	63
4.1	Formalisme général	64
4.1.1	Représentation en tenseurs irréductibles de la matrice densité	64
4.1.2	Relaxation collisionnelle	64
4.2	Sections efficaces tensorielles pour les molécules $^1\Sigma$ en collision avec les atomes 1S	66
4.3	Sections efficaces tensorielles pour les molécules $^3\Sigma$ en collision avec les atomes 1S	67
	RESULTATS	71
5	Excitation collisionnelle de SO par He	73
5.1	La molécule SO	73
5.1.1	Structure électronique	73
5.1.2	Structure ro-vibrationnelle	75
5.2	Excitation rotationnelle de SO par He	77
5.2.1	Surfaces de potentiel 2D du système SO-He	78
5.2.2	Calculs de dynamique	84
5.2.3	Comparaison avec les précédents résultats (Green 1994)	95
5.3	Excitation ro-vibrationnelle de SO par He	96
5.3.1	Surface de potentiel 3D du système SO-He	97
5.3.2	Calculs de dynamique	100
6	Excitation collisionnelle de CS par He	107
6.1	La molécule CS	107
6.1.1	Structure électronique	107
6.1.2	Structure ro-vibrationnelle	109
6.2	Excitation rotationnelle de CS par He	109
6.2.1	Surface de potentiel 2D du système CS-He	109
6.2.2	Calculs de dynamique	111
6.2.3	Comparaison avec les précédents résultats (Green & Chapman 1978, Turner et al. 1992)	113

6.3	Excitation ro-vibrationnelle de CS par He	118
6.3.1	Surface de potentiel 3D du système CS-He	118
6.3.2	Calculs de dynamique	120
6.4	Dépolarisation et transfert de polarisation de CS par collisions avec He . .	126
APPLICATIONS ASTROPHYSIQUES		131
7	Modélisation et interprétation d'observations	133
7.1	Transfert radiatif, approximation LVG	133
7.1.1	Transfert radiatif	133
7.1.2	Approximation du grand gradient de vitesse (LVG)	135
7.2	Modélisation	136
7.2.1	Molécule SO	136
7.2.2	Molécule CS	137
7.3	Application : Interprétation d'observations	139
8	Conclusions et perspectives	145
8.1	Conclusions	145
8.2	Perspectives	147
ANNEXES		149
A	Sections efficaces tensorielles	151
A.1	Sections efficaces tensorielles pour les molécules $^1\Sigma$ en collision avec les atomes 1S	151
A.2	Sections efficaces tensorielles pour les molécules $^3\Sigma$ en collision avec les atomes 1S	154
B	Structure ro-vibrationnelle des molécules SO et CS	157
B.1	Molécule SO	157
B.2	Molécule CS	160
C	Paramètres de MOLSCAT	165
C.1	Système SO-He	165
C.2	Système CS-He	166
D	Potentiels	169
D.1	SO-He	169
D.2	CS-He	172
E	Opacité dans les ailes des raies Lyman α et Lyman β due aux collisions H / H	173
E.1	Introduction	173
E.2	Formalisme	174
E.3	Application aux raies Lyman α et Lyman β	174

E.4	Résultats	176
E.4.1	Lyman α	176
E.4.2	Lyman β	176
E.5	Conclusion	177
F	Articles à comité de lecture	179
F.1	Article I : Quantum non-adiabatic study of the quasi-molecular satellites of the Lyman α line perturbed by H	179
F.2	Article II : Rotational excitation of SO by collisions with he at low temperature	194
F.3	Article III : Rotational excitation of sulfur monoxide in collision with helium at high temperature	204
F.4	Article IV : Rotational excitation of carbon monosulfite by collision with helium	212
F.5	Article V : The excitation of SO in cold molecular cloud : TMC-1 ¹	221
F.6	Article V : Rovibrational excitation of SO molecule by collision with He atom ²	237
G	Bibliographie	251

¹Cet article a été envoyé à l’Astrophysical Journal le 19/04/2006

²Cet article a été envoyé à Astronomy & Astrophysics le 29/05/2006

Table des figures

Figure 1.1	Observations de raies de SO et CS dans Cepheus faites à l'IRAM de Grenade en Septembre 2005	3
Figure 2.1	Coordonnées de Jacobi.	32
Figure 3.1	Repère SF (xyz) et BF (XYZ)	41
Figure 5.1	Fonctions d'énergie potentielle du niveau fondamental de SO . . .	74
Figure 5.2	Premiers niveaux de structure fine de la molécule SO pour l'état vibrationnel $v=0$, l'indice à côté du niveau correspond au nombre quantique j de ce niveau.	77
Figure 5.3	Contours de la surface de potentiel SO-He calculée au niveau CASPT(2) en fonction de R et θ avec $r = 2.80$ bohr. Les énergies sont en cm^{-1} avec une distance de 1 cm^{-1} entre les contours. . . .	80
Figure 5.4	Contours de la surface de potentiel SO-He calculée au niveau RCCSD(T) avec une base d'orbitales atomiques aug-cc-pVTZ en fonction de R et θ avec $r = 2.80$ bohr. Les énergies sont en cm^{-1} avec une distance de 1 cm^{-1} entre les contours.	81
Figure 5.5	Contours de la surface de potentiel SO-He calculée au niveau RCCSD(T) avec une base d'orbitales atomiques aug-cc-pVQZ en fonction de R et θ avec $r = 2.80$ bohr. Les énergies sont en cm^{-1} avec une distance de 1 cm^{-1} entre les contours.	82
Figure 5.6	Différence entre les termes V_λ des deux surfaces. Gauche : courtes distance; droite longues distances	83
Figure 5.7	Différence entre les termes V_λ des deux surfaces. Gauche : courtes distance; droite longues distances	83
Figure 5.8	Sections efficaces d'excitation en fonction de l'énergie cinétique obtenues avec la surface RCCSD(T) et les bases AVTZ (noir) et les bases AVQZ (rouge)	86
Figure 5.9	Sections efficaces d'excitation rotationnelle à 50 cm^{-1} (panneau du haut) et 200 cm^{-1} (panneau du bas), pour les transitions $\Delta N = N' - N = 1$	87
Figure 5.10	Variation des taux de collisions avec la température	87
Figure 5.11	Comparaison des sections efficaces obtenues avec une méthode Close-Coupling (croix noires), IOSR (courbe rouge) et IOS (courbe en pointillés bleus).	90
Figure 5.12	Comparaison des taux de collisions à 50 K obtenus avec une méthode CC (cercle plein) et IOSR (diamant vide) pour des transitions avec $\Delta N = N' - N = -1$ (1ère ligne) et $\Delta N = N' - N = -3$ (2nde ligne).	91
Figure 5.13	Evolution des $\sigma^{IOS}(0 \rightarrow L)$ en fonction de l'énergie cinétique . . .	92

Figure 5.14	Comparaison des taux de collisions à 100 K obtenus avec une méthode IOSR (cercle plein) et IOS (diamant vide)	92
Figure 5.15	Comparaison des taux de collisions calculés au cours de ce travail avec ceux précédemment calculés (Green 1994).	96
Figure 5.16	Fonctions d'énergie potentielle du niveau fondamental de SO et premiers niveaux vibrationnels, les fonctions d'onde sont à l'échelle 1/1000.	98
Figure 5.17	Comparaison entre les points <i>ab initio</i> (courbe rouge) et le fit de la surface de potentiel SO-He (courbe noire).	99
Figure 5.18	Gauche : Comparaison des $\sigma^{IOS}(0 \rightarrow L)$ obtenues par un calcul rotationnel avec la surface 2D AVTZ (diamants) et ceux obtenus par un calcul rotationnel avec la surface 3D (courbe pleine); Droite : Comparaison des $\sigma^{IOS}(0 \rightarrow L)$ obtenues par un calcul rotationnel (diamants) et celles obtenues par un calcul ro-vibrationnel $v = 0$ (courbe pleine).	100
Figure 5.19	Comparaison des $\sigma^{IOS}(v = 1, 0 \rightarrow v = 0, L)$ à une énergie totale de 2500 cm^{-1} en incluant 2, 3 et 4 niveaux vibrationnels dans les calculs.	101
Figure 5.20	Variation des taux de collisions de SO avec He en fonction de la température. (a) $v = 0 \rightarrow v' = 0$, (b) $v = 1 \rightarrow v' = 1$, (c) $v = 1 \rightarrow v' = 0$	103
Figure 5.21	Distribution des niveaux de structure fine $v' = 0, n'$ après une relaxation vibrationnelle de SO à partir de $v = 1, n$. n et n' désignent les niveaux rotationnels dont la numérotation est donnée en annexe B.	105
Figure 6.1	Fonctions d'énergie potentielle du niveau fondamental de CS . . .	108
Figure 6.2	Contours de la surface de potentiel CS-He en fonction de R et θ avec $r = 2.90$ bohr. Les énergies sont en cm^{-1} avec une distance de 1 cm^{-1} entre les contours.	111
Figure 6.3	Sections efficaces d'excitation en fonction de l'énergie cinétique. . .	112
Figure 6.4	Variation des taux de collisions avec la température.	114
Figure 6.5	Taux de collisions à partir de $j = 0$ et $j = 1$ vers j pour une température de 100 K.	114
Figure 6.6	Comparaison des taux de collisions en excitation de ce travail (cercle plein) avec ceux de Turner et al. (1992) (diamant vide) à 20 K et 300 K.	115
Figure 6.7	Panneau de gauche : Comparaison des taux de collisions de ce travail multipliés par le rapport des masses réduites (cercle plein) avec ceux calculés avec la même surface mais avec la masse réduite de H_2 incluse dans les calculs de dynamique (diamant vide) à 50 K; Panneau de droite : Comparaison des taux de collisions calculés avec la masse réduite de H_2 (cercle plein) avec ceux de Turner et al. (1992) (diamant vide) à 40 K	117

Figure 6.8	Fonctions d'énergie potentielle du niveau fondamental de CS et premiers niveaux vibrationnels, les fonctions d'onde sont à l'échelle 1/1000.	119
Figure 6.9	Comparaison entre les points <i>ab initio</i> (Courbe rouge) et le fit de la surface de potentiel CS-He (courbe noire).	120
Figure 6.10	Comparaison des sections efficaces obtenues avec une méthode CC (courbe pleine) et IOS (diamants).	121
Figure 6.11	Gauche : Comparaison des $\sigma^{IOS}(0 \rightarrow L)$ obtenues par un calcul rotationnel avec la surface 2D (diamants) avec les résultats obtenus par un calcul rotationnel avec la surface 3D (courbe pleine); Droite : Comparaison des $\sigma^{IOS}(0 \rightarrow L)$ obtenues par un calcul rotationnel (diamants) et celles obtenues par un calcul ro-vibrationnel $v = 0$ (courbe pleine).	122
Figure 6.12	Variation des taux de collisions de CS avec He en fonction de la température. (a) $v = 0 \rightarrow v' = 0$, (b) $v = 1 \rightarrow v' = 1$, (c) $v = 2 \rightarrow v' = 2$, (d) $v = 1 \rightarrow v' = 0$, (e) $v = 2 \rightarrow v' = 1$, (f) $v = 2 \rightarrow v' = 0$	124
Figure 6.13	Distribution sur les niveaux de rotation après une relaxation vibrationnelle de CS par He.	125
Figure 6.14	Taux de dépolarisation en fonction du niveau rotationnel j pour des températures de 300, 500, 1000, 1500 K.	127
Figure 6.15	Taux de transfert de polarisation en fonction du niveau rotationnel j pour des transitions avec $\Delta j = j' - j = -1$ pour des températures de 300, 500, 1000, 1500 K.	128
Figure 6.16	Variation des taux de dépolarisation des niveaux $j = 3$ et 10 et des taux de transfert de polarisation de $j = 5 \rightarrow j' = 4$ en fonction de la température.	128
Figure 7.1	Rapport de température de Brillance $T_B(T_B(\text{taux de collisions de Green}) / T_B(\text{taux de collisions de ce travail}))$ pour les raies $0_1 - 1_0$, $2_2 - 1_1$, $2_3 - 1_2$, et $6_5 - 5_4$ de SO à 50, 100 et 150 K. La densité de colonne de SO varie de $3 \cdot 10^{12}$ à $3 \cdot 10^{15}$ cm^2 par facteur 10 (respectivement courbe bleue, verte, rouge et noire)	137
Figure 7.2	Température d'excitation T_{EX} (en utilisant les taux de collisions de Green & Chapman (1978) : courbe pointillée; en utilisant les taux de collisions de ce travail : courbe pleine) et rapport de température de Brillance $T_B(T_B(\text{taux de collisions de Green \& Chapman}) / T_B(\text{taux de collisions de ce travail}))$ pour les raies $1 - 0$, $2 - 1$, $3 - 2$, $4 - 3$ de CS à 10, 15 et 20 K. La colonne densité de CS varie de $3 \cdot 10^{12}$ à $3 \cdot 10^{15}$ cm^2 par facteur 10 (respectivement courbe bleue, verte, rouge et noire).	138

Figure 7.3	Température d'excitation T_{EX} (en utilisant les taux de collisions de Turner et al. (1992) : courbe pointillée; en utilisant les taux de collisions de ce travail : courbe pleine) et rapport de température de Brillance $T_B(T_B(\text{taux de collisions de Turner et al.}) / T_B(\text{taux de collisions de ce travail}))$ pour les raies $1 - 0, 2 - 1, 3 - 2, 4 - 3$ de CS à 40, 60 et 150 K. La colonne densité de CS varie de $3 \cdot 10^{12}$ à $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ par facteur 10 (respectivement courbe bleue, verte, rouge et noire).	139
Figure 7.4	Différentes raies de SO à des positions sélectionnées (haut) et cartes de l'intensité intégrée des raies $0_1 - 1_0, 2_3 - 1_2$ et $3_4 - 2_2$. Les v_{LSR} sont en km s^{-1}	140
Figure 7.5	Modèle pour TMC-1	141
Figure 7.6	Profil de raie théorique (rouge) comparé aux raies observées (noir) à des positions sélectionnées.	142
Figure E.1	Spectre HST d'absorption de la naine blanche G226	173
Figure E.2	Gauche : Différence de potentiel entre les états singulets et l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$; Droite : Différence de potentiel entre les états triplets et l'état triplet $b^3\Sigma_u^+$	175
Figure E.3	Contributions des transitions "libres-libres" (courbe rouge) et "libres-liées" (courbe noire) au coefficient d'absorption.	176
Figure E.4	Contributions des transitions "libres-libres" (courbe rouge) et "libres-liées" (courbe noire) au coefficient d'absorption.	177

Liste des tableaux

Table 1.1	Molécules interstellaires identifiées (http://aramis.obspm.fr/mol/list-mol.html)	2
Table 5.1	Energie d'excitation des premiers états électroniques de la molécule SO (Huber & Herzberg 1979)	75
Table 5.2	Grille de géométries utilisées pour le calcul de la surface globale. . .	79
Table 5.3	Comparaison des sections efficaces d'excitation à différentes énergies cinétiques obtenues avec les différentes surfaces	85
Table 5.4	Taux de collisions de SO par He en fonction de la température (en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)	88
Table 5.5	Taux de collisions de SO par He en fonction de la température (en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$).	94
Table 5.6	Eléments de matrice $\langle v(r) (r - r_e)^{n-1} v'(r)\rangle$ utilisés dans le calcul des éléments de matrice du potentiel, r_e est fixé à $2.8 a_0$	99
Table 5.7	Taux de collisions en désexcitation de SO par He $N_j \rightarrow N'_{j'}$ ($v = 0$) en fonction de la température (en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)	102
Table 5.8	Taux de collisions pour la relaxation vibrationnelle et l'excitation totale rotationnelle de SO($v, N_j = 1_0$) par l'hélium. La notation $\sum N'_{j'}$ est utilisée pour les taux de collisions sommés sur les niveaux $N'_{j'}$ finaux.	104
Table 6.1	Energie d'excitation des premiers niveaux électroniques de la molécule CS.	108
Table 6.2	Grille de géométries utilisées pour le calcul de la surface globale. . .	110
Table 6.3	Taux de collisions de CS par He en fonction de la température (en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$).	113
Table 6.4	Comparaison entre les sections efficaces obtenues avec une approche CC et CS.	116
Table 6.5	Eléments de matrice $\langle v(r) (r - r_e)^{n-1} v'(r)\rangle$ utilisés dans le calcul des éléments de matrice du potentiel, r_e est fixé à $2.9 a_0$	120
Table 6.6	Taux de collisions $j \rightarrow j'$ ($v = 0$) en désexcitation de CS par He en fonction de la température (en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$).	123
Table 6.7	Taux de collisions pour la relaxation vibrationnelle et l'excitation totale rotationnelle de CS($v, j = 0$) par l'hélium. La notation $\sum j'$ est utilisée pour les taux de collisions sommés sur les niveaux j' finaux.	126
Table B.1	Energie en cm^{-1} des niveaux de structure fine de SO ($v = 0$) ($E=0 \text{ cm}^{-1}$ pour $v = 0, N_J = 1_0$).	161
Table B.2	Energie en cm^{-1} des niveaux de structure fine de SO ($v = 1$) ($E=0 \text{ cm}^{-1}$ pour $v = 0, N_J = 1_0$).	162
Table B.3	Energie en cm^{-1} des niveaux de CS.	163

Table C.1	Paramètres de MOLSCAT des calculs Close-Coupling pour le système SO-He. ^a Lorsque la structure fine est prise en compte, le nombre de canaux ouverts et fermés est à multiplier par 3 car 3 niveaux de structure fine se corrént à 1 niveau de rotation. ^b Avec prise en compte de la structure fine.	165
Table C.2	Paramètres de MOLSCAT des calculs IOS pour le système SO-He.	166
Table C.3	Paramètres de MOLSCAT des calculs Close-Coupling pour le système CS-He.	166
Table C.4	Paramètres de MOLSCAT des calculs IOS pour le système CS-He.	167
Table D.1	Surface de potentiel de SO - He calculée au niveau CASPT(2) : Premières composantes $V_\lambda(R)$ en cm^{-1}	169
Table D.2	Surface de potentiel RCCSD(T) calculée avec la base aug-cc-aVQZ de SO - He : Premières composantes $V_\lambda(R)$ en cm^{-1}	170
Table D.3	Surface de potentiel RCCSD(T) calculée avec la base aug-cc-aVTZ de SO - He : Premières composantes $V_\lambda(R)$ en cm^{-1}	171
Table D.4	Surface de potentiel du système CS - He : Premières composantes $V_\lambda(R)$ en cm^{-1}	172
Table E.1	Etats électroniques singulets corrélés aux raies Lyman α et β	175
Table E.2	Etats électroniques triplets corrélés aux raies Lyman α et β	175

Abstract: Over the next few years, Alma and Herschel missions will open new observation windows at high spatial and spectral resolution studies at infrared and sub-millimeter wavelengths domain. This will allow to study in much greater details the composition and evolution of molecules in space. Modeling of the spectra requires the knowledge of the level populations for observed molecules and thus accurate radiative rates as well as collisional rates with the most abundant species (H, He, H₂). In addition, taking into account the possibility of the polarimetry analysis of ALMA, it is also interesting to study the problem of the depolarization by collisions of the molecule initially excited by anisotropic processes with / without magnetic field. We have calculated collisional rates with He for the SO and CS molecules, these two molecules being good tracers of ISM shocks and star forming regions.

The present thesis focuses on the calculation of new rate coefficients among the 118 first rotational levels of the two first vibrational levels of the SO molecule in collision with He for temperatures ranging from 5 to 1000 K and among the 38 first rotational levels of the two first vibrational levels of the CS molecule in collision with He for temperatures ranging from 10 K to 1500 K.

New 2D and 3D potential energy surfaces for the SO-He and CS-He systems are obtained with accurate quantum chemistry methods. The effect of the accuracy of these methods on the dynamical calculations is tested : it is found that a “coupled clusters” method is a good choice for the determination of the interaction potential of these van der Waals systems.

For the dynamics calculations, different levels of approximations (IOS, IOS scaling relationship) are tested for the rotational excitation in comparison with the exact full close coupling approach. From the analysis of the validity range of each method, we define for the two molecules an hybrid approach combining the accuracy of the full close coupling method and the less time consuming approximations (IOS methods). For the SO molecule, the propensity rules between fine-structure levels are studied : it is shown that $\Delta j = \Delta N$ transitions are much larger than the other transitions as expected from theoretical considerations. These new coefficients differ significantly from previously published ones. We also present new ro-vibrational rate coefficients. For the two molecules, the ro-vibrational rate coefficients are three orders of magnitude lower than those of the rotational excitation. Finally, the depolarization and transfer of polarization rate coefficients by isotropic collisions of He are calculated for the CS molecule. These rate coefficients are similar to the transfer of population rate coefficients.

The new rate coefficients were included in radiative transfer models and the consequences on astrophysical models are evaluated : in the interpretation of SO or CS molecular emission the use of previous published rate coefficients instead of these new ones could lead to important differences on the density, abundance and temperature structure of molecular clouds. We apply these results to observations of SO in TMC1. The structure

of the cloud is well represented by a cylindrical core ($T_K = 8$ K, $n(\text{H}_2) \sim 3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$) all along the ridge and an envelope ($T_K = 10$ K, $n(\text{H}_2) \sim 6\text{-}8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3}$) all around the core. The abundance of SO in TMC-1 is nearly constant in all the cloud : 10^{-8} , except at the ammonia peak where a higher abundance is required , $X(\text{SO}) \sim 2.5 \cdot 10^{-8}$.

Résumé: Les missions Herschel et ALMA vont ouvrir de nouvelles fenêtres d’observation dans le domaine sub-millimétrique avec des résolutions spatiales et spectrales inégalées. Pour interpréter ces observations, il est nécessaire de connaître les populations des niveaux des molécules observées et par conséquent les taux d’excitation collisionnelle par les espèces les plus abondantes (H, He, H_2). Compte tenu des possibilités d’analyse polarimétrique d’ALMA, il est aussi très intéressant d’aborder le problème de dépolarisation par collisions isotropes des molécules préalablement excitées par processus anisotropes et/ou en présence de champ magnétique. Nous avons ici calculé les taux avec He des molécules SO et CS, ces deux molécules étant des traceurs de zones de chocs dans le milieu interstellaire et des régions de formations d’étoiles.

Cette thèse présente des calculs de taux de collisions entre les 118 premiers niveaux de structure fine des deux premiers niveaux vibrationnels de SO pour des températures allant de 5 à 1000 K, ainsi que les taux de collisions pour les 38 premiers niveaux rotationnels des trois premiers niveaux vibrationnels de CS pour des températures allant de 5 à 1500 K. Des potentiels d’interaction à 2 et 3 dimensions pour les systèmes SO-He et CS-He ont été calculés par des méthodes de chimie quantique. La précision de ces méthodes sur les calculs de dynamique a été testée et il a été trouvé qu’une méthode “Clusters Couplés” était un bon choix pour ces systèmes de van der Waals.

Différentes méthodes de dynamique ont aussi été testées pour l’étude de l’excitation rotationnelle par collisions de CS et SO avec He. Une zone de validité de chacune de ces méthodes a été déterminée. A partir de cette analyse, nous avons défini une approche hybride combinant les calculs Close-Coupling exacts et les méthodes IOS moins coûteuses en temps de calcul. Pour la molécule SO, les règles de prépondérance ont été étudiées et nous avons trouvé que les taux des transitions $\Delta j = \Delta N$ sont plus importants que les autres. Les nouveaux taux de collisions ainsi calculés présentent des différences significatives par rapport aux anciennes données précédemment publiées. Pour les deux molécules, les taux d’excitation ro-vibrationnelle ont été calculés : ces taux sont de trois ordres de grandeur inférieurs aux taux d’excitation rotationnelle. Enfin, un calcul de taux de dépolarisation et de transfert de polarisation par collisions isotropes avec He a été effectué pour CS à

haute température.

Enfin, ces nouveaux taux de collisions ont été introduits dans des codes de transfert radiatif. Nous avons observé que leur utilisation comparativement à l'utilisation des anciennes données publiées pouvait changer de façon significative l'interprétation de l'abondance de SO et CS dans les nuages moléculaires. Nous avons utilisé ces données pour l'étude des conditions physiques du nuage moléculaire TMC-1. Le nuage est bien représenté par un coeur cylindrique ($T_K = 8$ K, $n(\text{H}_2) \sim 3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$) et une enveloppe ($T_K = 10$ K, $n(\text{H}_2) \sim 6\text{-}8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3}$) entourant ce coeur. L'abondance de SO dans ce nuage est quasiment constante 10^{-8} , à l'exception de la région du pic d'ammoniac où l'abondance est plus élevée $\sim 2.5 \cdot 10^{-8}$.

Chapitre 1

Introduction

L'espace entre les étoiles n'est pas vide

Nous savons maintenant que le milieu interstellaire (MIS) contient une part importante de la masse d'une galaxie telle que la nôtre (environ $\sim 10\%$) sous forme de structures plus ou moins grandes et étendues : les nuages interstellaires. Bien que sa densité soit faible, la matière interstellaire joue un rôle central dans l'évolution de l'univers. C'est à partir de celle-ci que se forment les étoiles par effondrement gravitationnel. Au cours de leur vie, et surtout pendant la phase finale de leur évolution, les étoiles rejettent une partie de leur matière dans le milieu interstellaire. Cette matière est enrichie en éléments lourds par les réactions thermonucléaires qui ont lieu au sein des étoiles. De nouvelles étoiles se forment dans ce milieu interstellaire enrichi et ainsi de suite. L'évolution de l'univers est donc caractérisée par un échange continu de masse entre les étoiles et le milieu où elles baignent.

La matière interstellaire se compose de gaz atomique, moléculaire et ionisé à diverses températures, ainsi que de poussières. La physique et la chimie interstellaires revêtent un grand intérêt car les conditions qui règnent dans le MIS sont très différentes de celles des laboratoires terrestres. Ainsi les processus élémentaires sont souvent plus visibles en raison de la faiblesse des densités. Le gaz interstellaire est essentiellement constitué d'hydrogène et d'Hélium (respectivement 90 et 10 % en nombre de particules) mais d'autres atomes plus lourds, provenant de réactions thermonucléaires qui ont lieu au sein des étoiles, sont aussi présents à l'état de traces.

Depuis qu'Eddington a émis en 1926 l'hypothèse que des molécules pouvaient exister dans le milieu interstellaire, les chimistes ont fait leurs premiers pas dans le MIS. Avec la détection des premiers radicaux et des premières molécules (CH, CH⁺ et CN) dans les années 40, suivie dans les années 1960 et surtout 1970 de la découverte de plus de 70 espèces moléculaires, c'est une nouvelle discipline qui a vu le jour : l'astro-chimie (Lequeux et Roueff 1991). La liste des molécules détectées dans le MIS n'a depuis cessé de s'allonger puisque l'on dénombreait en 2005 plus de 130 molécules (voir Table 1.1). L'étude des réactions de formation et de destruction des multiples espèces qu'abritent les coeurs moléculaires des nuages interstellaires occupe une communauté très active de chimistes et de spectroscopistes. Ceux-ci fournissent aux astrophysiciens des données cruciales pour comprendre l'état et l'évolution chimique de ces nuages. Les travaux pionniers de Hollenbach et al. (1971), Herbst & Klemperer (1973) et Black & Dalgarno (1977) ont permis de comprendre les processus physico-chimiques fondamentaux à l'oeuvre dans le MIS et d'interpréter l'émission de gaz et de poussières. Un autre aspect important de l'étude du milieu interstellaire est la détermination de l'abondance et de la densité des molécules interstellaires puisque les abondances relatives des molécules sont essentielles pour connaître les processus physico-chimiques qui s'y déroulent.

Compte tenu de la très basse température régnant dans le MIS, la détection de

Molécules hydrogénées					
H ₂	HD	H ₃ ⁺	H ₂ D ⁺		
Molécules carbonées					
CH	CH ⁺	C ₂	CH ₂	C ₂ H	*C ₃
CH ₃	C ₂ H ₂	l-C ₃ H	c-C ₃ H	*CH ₄	C ₄
c-C ₃ H ₂	l-H ₂ CCC	C ₄ H	*C ₅	*C ₂ H ₄	C ₅ H
l-H ₂ C ₄	*HC ₄ H	CH ₃ C ₂ H	C ₆ H	*HC ₆ H	H ₂ C ₆
*C ₇ H	CH ₃ C ₄ H	C ₈ H	*C ₆ H ₆		
Molécules oxygénées					
OH	CO	CO ⁺	H ₂ O	HCO	HCO ⁺
HOC ⁺	C ₂ O	CO ₂	H ₃ O ⁺	HOCO ⁺	H ₂ CO
C ₃ O	CH ₂ CO	HCOOH	H ₂ COH ⁺	CH ₃ OH	CH ₂ CHO
CH ₂ CHOH	CH ₂ CHCHO	HC ₂ CHO	C ₅ O	CH ₃ CHO	c ⁻ -C ₂ H ₄ O
CH ₃ OCHO	CH ₂ OHCHO	CH ₃ COOH	CH ₃ OCH ₃	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ CHO
(CH ₃) ₂ CO	HOCH ₂ CH ₂ OH	C ₂ H ₅ OCH ₃	(CH ₂ OH) ₂ CO		
Molécules azotées					
NH	CN	N ₂	NH ₂	HCN	HNC
N ₂ H ⁺	NH ₃	HCNH ⁺	H ₂ CN	HCCN	C ₃ N
CH ₂ CN	CH ₂ NH	HC ₂ CN	HC ₂ NC	NH ₂ CN	C ₃ NH
CH ₃ CN	CH ₃ NC	HC ₃ NH ⁺	*HC ₄ N	C ₅ N	CH ₃ NH ₂
CH ₂ CHCN	HC ₅ N	CH ₃ C ₃ N	CH ₃ CH ₂ CN	HC ₇ N	CH ₃ C ₅ N?
HC ₉ N	HC ₁₁ N				
Molécules azotées et oxygénées					
NO	HNO	N ₂ O	HNCO	NH ₂ CHO	
Autres molécules					
SH	CS	SO	SO ⁺	NS	SiH
*SiC	SiN	SiO	SiS	HCl	*NaCl
*AlCl	*KCl	HF	*AlF	*CP	PN
H ₂ S	C ₂ S	SO ₂	OCS	HCS ⁺	c-SiC ₂
*SiCN	*SiNC	*NaCN	*MgCN	*MgNC	*AlNC
H ₂ CS	HNCS	C ₃ S	c-SiC ₃	*SiH ₄	*SiC ₄
CH ₃ SH	C ₅ S	FeO			
Notes					
- les * indiquent les molécules détectées dans les enveloppes circumstellaires					
- (c-) signifie molécule cyclique, (l-) signifie molécule linéaire					

Table 1.1: Molécules interstellaires identifiées (<http://aramis.obspm.fr/mol/list-mol.html>)

molécules se fait préférentiellement grâce la radioastronomie. Même si des transitions dans le domaine visible ou UV, provenant de l'excitation par rayonnement UV sont aussi détectées, on détecte dans l'espace interstellaire des transitions millimétriques caractéristiques des molécules. La Figure 1.1 présente pour illustrer des spectres correspondant à des raies d'émission des molécules SO et CS présentes dans le nuage moléculaire Cepheus. L'analyse et l'interprétation de ces raies observées se fait grâce à des codes de transfert radiatif, Elle permet, d'une part d'identifier les molécules et d'autre part de déterminer les abondances des espèces observées, mais aussi les conditions physiques du

nuage où elles ont été observées en reproduisant théoriquement à l'aide de ces codes les raies observées.

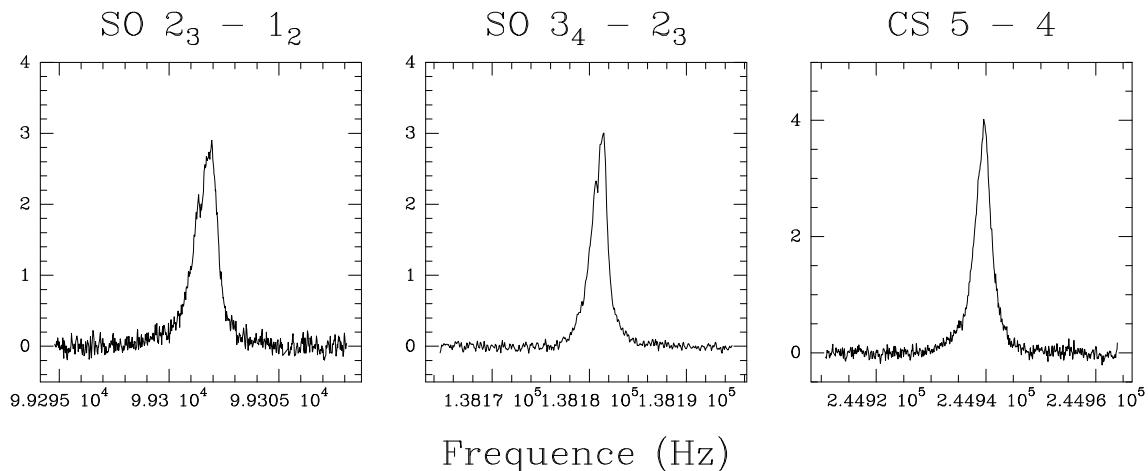


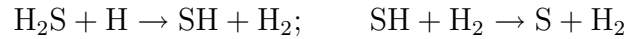
Figure 1.1: Observations de raies de SO et CS dans Cepheus faites à l'IRAM de Grenade en Septembre 2005

Or comme on l'a vu précédemment, le milieu interstellaire est particulièrement difficile à étudier car il ne peut être assimilé à un système fermé. De plus, il s'écarte considérablement de l'équilibre thermodynamique si bien que les populations des niveaux des espèces ne sont pas contrôlées uniquement par la température du gaz mais aussi par les processus gouvernant l'excitation et la désexcitation de ces niveaux ainsi que par le pompage radiatif. Parmi les processus qui gouvernent l'excitation et la désexcitation, les phénomènes de collisions avec les autres particules jouent un rôle prépondérant. On a vu que le milieu interstellaire était essentiellement constitué d'Hélium et de molécules d'hydrogène. Les partenaires de collisions privilégiés des molécules sont donc ces deux espèces. Cependant, étant donné que les températures caractéristiques du milieu interstellaire sont assez basses et que les énergies de collisions sont assez faibles, on ne s'intéresse généralement qu'au processus d'excitation ro-vibrationnelle à partir de l'état électronique fondamental de la molécule.

Au cours des 30 dernières années, la théorie quantique des collisions moléculaires a été énormément développée. Comme beaucoup d'autres branches scientifiques, l'intérêt pour ce sujet est allé de pair avec les progrès informatiques. En effet, de puissantes techniques numériques développées récemment permettent maintenant de résoudre les équations de Schrödinger particulièrement bien adaptées aux problèmes de collisions moléculaires à basse énergie. Ainsi, de nombreux articles étudiant l'excitation ro-vibrationnelle de molécules interstellaires ont été publiés depuis de nombreuses années: H₂-He (Balakrishnan et al 1999), CO-He (Balakrishnan et al. 2000), OH-H₂ (Offer & van Hemert 1994), HC₃N, (Green & Chapman 1978), HCl-H₂ (Neufeld & Green 1994), SiO (Turner et al. 1992), SO (Green 1994), SO₂-He (Green, 1995), CS (Turner et al. 1992), OCS - He (Flower 2001), CH₃OH-He (Pottage et al. 2001), Or, compte tenu de la qualité des observations (très haute résolution spatiale et spectrale) qui vont sans doute être fournies dans les toutes prochaines années par la mission spatiale Herschel et l'interféromètre ALMA, il paraît nécessaire de connaître avec une grande précision les taux d'excitation collision-

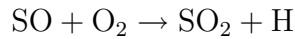
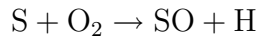
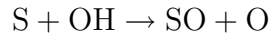
nelle des molécules interstellaires afin de pouvoir interpréter les observations. En fait, la plupart des taux de collisions déterminés dans les années 80-90 ont été obtenus avec des méthodes de dynamique approchées et sont souvent basés sur des surfaces de potentiel à la qualité limitée. Des taux de collisions calculés de façon précise ont été obtenus pour quelques molécules seulement, citons $\text{H}_2\text{-H}_2$ (Flower 1997), CO-H_2 (Wernli et al. 2006), $\text{H}_2\text{O-H}_2$ (Dubernet & Grosjean 2002). Il apparaît donc comme essentiel de connaître avec une bonne précision les taux de collisions de la plupart des autres molécules interstellaires. Ceci est un enjeu important reconnu dans le RTN FP6 “Molecular universe”.

Dans ce contexte, nous nous sommes concentrés au cours de ce travail sur les molécules soufrées SO et CS. Les molécules soufrées sont très importantes du point de vue astrophysique puisqu’elles sont présentes dans un large spectre de conditions physiques du milieu interstellaire. Le soufre originel est généralement contenu dans la molécule H_2S formée grâce à l’évaporation des grains dans les coeurs denses ou les zones de chocs (Charnley 1997; van Dishoeck & Blake 1998). La molécule H_2S réagit ensuite avec l’hydrogène atomique suivant les schémas suivants :

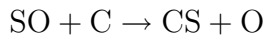
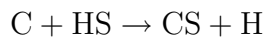


pour donner l’atome de soufre.

Les atomes de soufre résultant réagissent avec des espèces telles que OH ou O_2 en phase gazeuse pour conduire à la formation de SO ou SO_2 suivant (Leen & Graff 1988; Millar & Herbst 1990):



La chimie du soufre est donc liée à la chimie de l’oxygène et plus particulièrement des espèces O, OH, H_2O . La molécule CS est quant à elle formée par réactions avec le carbone atomique, toujours en phase gazeuse, suivant les schémas suivants (Leen & Graff 1988; Millar & Herbst 1990) :



Depuis qu’elles ont été découvertes respectivement par Penzias et al. (1971) et Gottlieb & Ball (1973), les molécules CS et SO ont été largement observées et utilisées pour étudier différents environnements comme les nuages froids, les zones de chocs ... (Snell et al. 1982; Turner et al. 1992; van Dishoeck et al. 1993; Blake et al. 1987, 1994; Pineau des Forêts et al. 1993). En plus de jouer un rôle très important dans les processus de la chimie du milieu interstellaire, elles sont d’excellents traceurs des zones de chocs et des régions de photodissociation. Elles sont très abondantes dans les régions de formation d’étoiles. Enfin, la molécule CS est même par l’intermédiaire de ses isotopes un traceur de la densité (Pratap et al. 1997).

Nous avons étudié les collisions de CS et SO avec He pour des gammes de température allant de 5 à 1500 K en considérant suivant la température soit l’excitation rotationnelle soit l’excitation ro-vibrationnelle.

On peut légitimement se demander pourquoi étudier les collisions avec He alors que c’est

H₂ qui est le plus présent dans le milieu interstellaire. La réponse à cette question est double :

- Même si He n'est pas l'espèce la plus abondante, il représente tout de même 10 à 20% des molécules du milieu interstellaire et il est donc important de connaître les taux de collisions des molécules avec He. A notre connaissance, il n'existe aucune donnée pour les collisions de ces molécules avec He.
- Compte tenu du fait que H₂($j = 0$) est quasiment sphérique et que l'espace entre les niveaux ro-vibrationnels de H₂ est très important, on peut considérer en première approche H₂ comme un partenaire de collisions sans structure avec les propriétés électroniques de He (Green 1977, Green et al. 1978). Les collisions avec He représentent une approche raisonnable pour modéliser les collisions avec H₂. On obtiendra les taux de collisions avec H₂ à partir de ceux avec He en multipliant ces derniers par un facteur 1.4 (Schöier et al. 2005) dû au rapport des masses réduites. Cette approximation, généralement admise par les astrophysiciens et globalement vérifiée à un facteur 2 près pour les quelques systèmes où les taux de collisions ont été calculés avec les deux partenaires, sera discutée dans ce travail car elle suppose beaucoup d'hypothèses.

Néanmoins, des taux de collisions avec le para-H₂ existaient au démarrage de cette thèse pour les molécules SO et CS.

Ainsi Green (1994) a calculé les taux de collisions entre les 70 premiers niveaux de rotation de SO avec para-H₂ pour des températures comprises entre 50 et 350K. Il a utilisé des méthodes approchées qui ne prennent pas en compte la structure rotationnelle exacte de SO et a basé ses calculs de dynamique sur une surface calculée au niveau gaz d'électrons pour le système CS-H₂.

Pour la molécule CS, Green & Chapman (1978) ont calculé des taux de collisions entre les 13 premiers niveaux de rotation avec le para-H₂ pour des températures comprises entre 10 et 100 K. Turner et al. (1992) ont étendu les résultats aux 23 premiers niveaux de rotation et pour des températures allant jusqu'à 300 K. Les calculs de dynamique ont été faits à partir d'une surface calculée au niveau gaz d'électrons pour le système H₂ et en utilisant là aussi des méthodes de calcul approchées

Il a donc paru essentiel de déterminer de nouveaux taux de collisions pour SO et CS puisque que ce soit pour CS ou pour SO, les méthodes de dynamique utilisées précédemment sont des méthodes approchées et les surfaces de potentiel utilisées sont des surfaces de potentiel calculées au niveau gaz d'électrons, alors que l'on sait maintenant que ce type de surfaces peut entraîner une erreur d'un facteur 2-3 sur les taux de collisions (Thomas et al. 1980). Il faut de plus noter que pour SO, la surface de potentiel utilisée par Green (1994) est une surface de potentiel calculée pour la molécule CS, et qu'a priori, il n'y a aucun moyen de supposer que les surfaces H₂-SO et H₂-CS sont identiques. Il est donc intéressant de reprendre les calculs faits par Green (1994) et Turner et al. (1992) en utilisant des méthodes de dynamique plus précises et des surfaces de potentiel calculées avec les méthodes de chimie quantique les plus récentes afin de voir quel peut être l'impact de l'utilisation de ces méthodes sur les taux de collisions.

Ces données sont essentielles pour les astrophysiciens puisque va être lancée très prochainement la mission spatiale HERSCHEL qui va apporter une qualité d'observations jusque là jamais atteinte. Cette mission aura un sens si tous les outils théoriques sont mis en oeuvre pour l'interprétation des observations.

De plus, compte tenu des possibilités d'analyse polarimétrique d'ALMA, il est aussi très intéressant d'aborder le problème de dépolarisation par collisions isotropes des molécules préalablement excitées par processus anisotropes et/ou en présence de champ magnétique. On (ré)établit dans ce manuscrit la théorie de la dépolarisation des molécules linéaires de symétrie $^1\Sigma$ et $^3\Sigma$ par collisions isotropes avec un atome 1S en utilisant les techniques des éléments de matrice réduits. On effectuera comme simple application un calcul de taux de dépolarisation et de transfert de polarisation par collisions isotropes avec He à haute température en utilisant l'approche IOS afin d'estimer l'ordre de grandeur de ces taux.

La seconde partie de ce manuscrit est consacrée aux applications astrophysiques de ces nouvelles données. En effet, les taux de collisions calculés pour CS et SO ont été insérés dans des codes de transfert radiatif afin de simuler l'excitation de CS et SO dans les nuages moléculaires. On s'est intéressé à la sensibilité de la modélisation astrophysique aux taux de collisions. La détermination de taux de collisions pour l'ensemble des molécules interstellaires peut, suivant la précision souhaitée, être relativement rapide ou extrêmement longue voire même quasiment impossible avec les moyens informatiques actuels. L'un des objectifs de ce travail de thèse est donc de déterminer et de valider une stratégie de calcul pour les taux de collisions (précision de la surface de potentiel, utilisation éventuelle de méthodes approchées dans la dynamique) tout en tenant compte de la précision demandée par les astrophysiciens. Il est d'ores et déjà évident qu'un facteur deux d'erreur sur les taux de collisions est insuffisant, et la question est plutôt de voir si pour la détermination de taux de collisions il est nécessaire d'avoir une excellente précision ou si on peut se contenter d'utiliser des méthodes approchées et des 20-30% (voire plus) d'erreur qui en découlent.

Les résultats présentés dans ce manuscrit seront divisés en deux parties : une pour la molécule SO et CS et une pour les applications astrophysiques de ces nouveaux résultats. Pour la première partie, nous présenterons tout d'abord les calculs des potentiels d'interaction 2D et 3D des systèmes SO-He et CS-He, étape préalable à un calcul de dynamique, puis nous présenterons ensuite les calculs des taux de collisions rotationnels et ro-vibrationnels pour des températures allant de 5 à 1500 K. Pour la molécule SO, plusieurs surfaces de potentiel ont été calculées avec des précisions différentes afin de pouvoir évaluer l'impact des surfaces de potentiels sur les taux de collisions. On a aussi testé pour la molécule SO plusieurs méthodes pour la dynamique afin de pouvoir déterminer quelles méthodes approchées peuvent être utilisées.

La deuxième partie, consacrée aux applications astrophysiques, montrera quel est l'impact de ces nouveaux taux de collisions sur les modèles de transfert radiatif. Enfin, on montrera aussi dans cette partie, à travers l'exemple du nuage moléculaire TMC-1 quel sera l'impact de l'utilisation des nouveaux taux de collisions sur la détermination des conditions physiques d'un nuage moléculaire et on essaiera de discuter l'influence de la précision des taux de collisions sur les modèles astrophysiques.

Enfin, préalablement à l'étude de l'excitation collisionnelle de molécules d'intérêt astrophysique, nous nous sommes intéressés à la formation des satellites quasi-moléculaires par collisions H-H. Ces raies satellites sont des outils de diagnostic très précis de température et de gravité des étoiles telles que les naines blanches DA ou les λ bootis.

On présentera en annexe E une nouvelle étude quantique des satellites quasi-moléculaires, de la raie Lyman α à 1600Å et de la raie Lyman β à 1150Å dus aux collisions H-H. Le

travail étant toujours en cours, on ne donnera ici qu'un bref aperçu des résultats.

METHODES ET OUTILS THEORIQUES

Chapitre 2

Méthodes de calculs électroniques

2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

2.1.1 Description d'un système moléculaire

On considère une molécule isolée constituée de n électrons et de N noyaux. L'Hamiltonien non relativiste de cet ensemble est donné par la somme des termes d'énergie cinétique de chaque particule et de l'interaction coulombienne entre porteurs de charge:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \quad (2.1)$$

avec:

$$\begin{aligned} \hat{T}_e &= - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \\ \hat{T}_N &= - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \\ \hat{V}_{ee} &= \sum_{i=1}^n \sum_{j<i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \\ \hat{V}_{eN} &= - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_\alpha|} \\ \hat{V}_{NN} &= \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\alpha<\beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_\alpha - R_\beta|} \end{aligned}$$

où R_α désigne l'ensemble des coordonnées des N noyaux et r_i désigne l'ensemble des coordonnées des n électrons.

La fonction d'onde totale Ψ décrivant le système moléculaire est donnée par l'équation de Schrödinger stationnaire:

$$H\Psi(R_\alpha; r_i) = E\Psi(R_\alpha; r_i) \quad (2.2)$$

où E est l'énergie totale du système considéré.

A l'exception de cas très simples, il est impossible de trouver des solutions analytiques à cette équation aux dérivées partielles à $3(n+N)$ variables par les méthodes numériques habituelles avec une précision suffisante pour des applications spectroscopiques. On est donc amené à introduire un certain nombre d'approximations qui vont permettre de pouvoir résoudre numériquement cette équation.

2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer (Born & Oppenheimer 1927) suppose que l'on peut découpler le mouvement des noyaux et celui des électrons, i.e. à chaque position des noyaux, on étudie le mouvement des électrons. L'approximation repose sur le fait que la masse d'un électron est beaucoup plus petite que la masse d'un noyau ($m_{proton}/m_e \approx 1836$) alors que les forces agissant sur ces particules sont de même ordre de grandeur. Le mouvement nucléaire est ainsi beaucoup plus lent que le mouvement électronique et on peut alors considérer que les électrons s'adaptent instantanément au mouvement des noyaux, ce qui nous permet de traiter le mouvement électronique pour une configuration fixe de noyaux. On peut alors écrire l'Hamiltonien total sous la forme d'une somme d'un Hamiltonien électronique H_e et d'un Hamiltonien nucléaire H_N :

$$\begin{aligned}\hat{H}_e &= \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \\ \hat{H}_N &= \hat{T}_N\end{aligned}$$

Dans \hat{H}_e , le terme de répulsion entre noyaux \hat{V}_{NN} ne dépend pas de la position des électrons et joue donc le rôle de constante dans cet opérateur.

Du fait de la dépendance de \hat{V}_{eN} en R_α , l'Hamiltonien électronique H_e dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires. Les fonctions d'ondes propres $\psi_{ei}(R_\alpha; r_i)$ dépendent donc également paramétriquement des coordonnées nucléaires et sont solutions de l'équation de Schrödinger électronique:

$$\hat{H}_e(R_\alpha)\psi_{ei}(R_\alpha; r_i) = E_{ei}(R_\alpha)\psi_{ei}(R_\alpha; r_i) \quad (2.3)$$

La fonction d'onde totale s'écrit alors de façon générale sous la forme d'une combinaison linéaire de produits de fonctions d'onde électroniques et fonctions d'onde nucléaires:

$$\Psi(R_\alpha; r_i) = \sum_i \psi_{Ni}(R_\alpha)\psi_{ei}(R_\alpha; r_i) \quad (2.4)$$

On détermine les valeurs propres E du système en résolvant l'équation de Schrödinger:

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi(R_\alpha; r_i) &= \left(\hat{T}_N + \hat{H}_e(R_\alpha)\right)\Psi(R_\alpha; r_i) \\ &= \sum_i \left(\sum_\alpha -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\nabla_\alpha^2 + E_{ei}(R_\alpha)\right)\psi_{Ni}(R_\alpha)\psi_{ei}(R_\alpha; r_i) \\ &\quad + \sum_i \psi_{Ni}(R_\alpha) \sum_\alpha -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\nabla_\alpha^2\psi_{ei}(R_\alpha; r_i) \\ &\quad - \sum_i \sum_\alpha -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\left(\nabla_\alpha\psi_{Ni}(R_\alpha)\right)\left(\nabla_\alpha\psi_{ei}(R_\alpha; r_i)\right)\end{aligned} \quad (2.5)$$

En intégrant sur les coordonnées électroniques, on a :

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi(R_\alpha; r_i) &= \left(\sum_\alpha -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\nabla_\alpha^2 + E_{ei}(R_\alpha)\right)\psi_{Ni}(R_\alpha) \\ &\quad + \sum_i \sum_\alpha \langle\psi_{ej}(R_\alpha; r_i)| -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\nabla_\alpha^2|\psi_{ei}(R_\alpha; r_i)\rangle\psi_{Ni}(R_\alpha) \\ &\quad - \sum_i \sum_\alpha -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\nabla_\alpha\psi_{Ni}(R_\alpha)\langle\psi_{ej}(R_\alpha; r_i)|\nabla_\alpha|\psi_{ei}(R_\alpha; r_i)\rangle\end{aligned} \quad (2.6)$$

sachant que les fonctions d'onde sont orthonormales entre elles.

L'approximation de Born-Oppenheimer consiste donc à négliger les dérivées des $\psi_{ei}(R_\alpha; r_i)$ par rapport aux coordonnées nucléaires. Cette approximation adiabatique revient donc à négliger les termes de couplages entre les états électroniques différents $\langle \psi_{ej}(R_\alpha; r_i) | \nabla_\alpha | \psi_{ei}(R_\alpha; r_i) \rangle$ mais aussi le terme $\langle \psi_{ej}(R_\alpha; r_i) | -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 | \psi_{ei}(R_\alpha; r_i) \rangle$ appelé correction diagonale. Ces termes sont appelés couplages non-adiabatiques et sont en général très faibles.

Les énergies du système sont alors déterminées en résolvant l'équation de Schrödinger nucléaire :

$$\left(\hat{T}_N + E_{ei}(R_\alpha) \right) \psi_{Ni}(R_\alpha) = E \psi_{Ni}(R_\alpha) \quad (2.7)$$

On remarque que la valeur propre de l'Hamiltonien électronique s'interprète comme l'énergie potentielle du mouvement nucléaire. Les noyaux se meuvent dans le potentiel $E_{ei}(R_\alpha)$ créé par les électrons et les noyaux. La fonction d'onde $\psi_{Ni}(R_\alpha)$ est la fonction d'onde nucléaire qui décrit les vibrations et les rotations de la molécule dans un état électronique donné. En effet, pour chaque état propre $\psi_{ei}(R_\alpha; r_i)$ de l'Hamiltonien électronique H_e , le potentiel gouvernant ces mouvements dépend de la valeur propre associée $E_{ei}(R_\alpha)$, et les mouvements nucléaires, donc les états vibrationnels et rotationnels, diffèrent d'un état électronique à l'autre.

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, l'étude d'un système moléculaire va se décomposer en 2 étapes:

- On détermine les solutions $E_{ei}(R_\alpha)$ de l'équation de Schrödinger électronique pour chaque état électronique et pour chaque configuration de noyaux à prendre en compte. La résolution de cette équation appartient au domaine de la chimie quantique, et les méthodes employées sont dites *ab initio*, car elles ne nécessitent pas l'introduction de données expérimentales. En calculant $E_{ei}(R_\alpha)$ pour un ensemble de configurations nucléaires, on obtient ce que l'on appelle une surface d'énergie potentielle.
- On résout ensuite l'équation de Schrödinger nucléaire à l'aide du potentiel $E_{ei}(R_\alpha)$ précédemment calculé. Cela nous permet par exemple de caractériser les mouvements de vibration et de rotation d'une molécule (si le système est lié), ou encore de simuler le mouvement des noyaux lors d'une collision (si le système est non lié).

L'approximation de Born-Oppenheimer est valable tant qu'il n'y a pas de dégénérescence ou quasi-dégénérescence de deux ou plusieurs solutions de l'équation de Schrödinger électronique. Dans le cas d'états électroniques bien séparés énergétiquement, cette approximation est valable tant que l'on ne considère que des états vibrationnels et rotationnels pas trop excités pour lesquels les échelles de temps des mouvements électroniques et nucléaires sont encore bien distinctes.

2.2 Propriétés de l'énergie et de la fonction d'onde électronique

Les méthodes de calcul *ab initio* ont énormément évolué au cours de ces dernières années grâce aux progrès informatiques mais aussi grâce aux méthodes employées qui permettent de travailler dans des espaces linéaires de plus en plus grands. Cependant, les énergies et les fonctions d'onde obtenues par un calcul *ab initio* restent nécessairement

approchées et des critères doivent être définis pour déterminer la méthode de calcul la mieux adaptée aux calculs de potentiels intermoléculaires.

2.2.1 Méthodes variationnelles

Lorsque l'on utilise une méthode variationnelle, l'énergie calculée est supérieure à l'énergie exacte (on entend par énergie exacte, la valeur propre exacte de l'Hamiltonien considéré et non exacte au sens propre du terme vu que les effets relativistes ne sont pas pris en compte dans l'Hamiltonien considéré) et les paramètres sont optimisés en minimisant l'énergie. L'avantage d'une telle approche est que le signe de l'erreur est connu.

Cependant, lorsque l'on s'intéresse à des systèmes van der Waals, cette propriété n'est pas essentielle car :

- Les énergies d'interaction sont obtenues par différence d'énergies et il est à priori impossible de connaître le signe de l'erreur commise sur cette différence.
- La propriété de cohérence en taille (voir partie 2.2.4) est très importante car les énergies d'interaction mises en jeu sont du même ordre de grandeur que les erreurs introduites dans les méthodes non cohérentes en taille.

2.2.2 Pourcentage de corrélation électronique recouvrée

La méthode la plus simple de résolution de l'équation de Schrödinger électronique est la méthode Hartree-Fock. Cependant, un calcul Hartree-Fock utilise la notion de particules indépendantes, et ne donne pas les énergies propres exactes de l'équation de Schrödinger électronique, même avec une base complète.

On appelle énergie de corrélation la différence entre l'énergie exacte correspondant à l'Hamiltonien non-relativiste et la valeur donnée par un calcul Hartree-Fock à l'aide d'une base complète. En général, un calcul Hartree-Fock donne au moins 99% de l'énergie totale. Toutefois, le 1% manquant peut s'avérer important parce qu'en chimie quantique on est amené à calculer de faibles variations de l'énergie totale liées aux modifications de structure des électrons de valence et parce que obtenir des résultats de qualité spectroscopique nécessite une très haute précision (qques cm^{-1}), bien supérieure au 1% manquant.

2.2.3 Erreur de superposition de base (Basis set superposition error BSSE)

Soit un système van der Waals constitué de deux parties A et B , chaque partie pouvant être un atome ou une molécule. Un jeu d'orbitales atomiques est associé à chaque atome constituant A et B . Dans le calcul *ab initio* de l'énergie électronique du système $A + B$, les orbitales de A offrent un espace supplémentaire pour décrire ce qui se passe en B . Le phénomène est d'autant plus marqué que la base est petite et il dépend évidemment de la distance entre A et B .

Boys et Bernardi (1970) ont proposé une méthode qui tend à diminuer cette erreur: C'est la méthode du contreponds. Si on désigne par $E_A(B)$ l'énergie du système B avec la base d'orbitales atomiques du système A , on calcule l'énergie d'interaction par:

$$\Delta E(A + B) = E_{A+B}(A + B) - E_{A+B}(A) - E_{A+B}(B) \quad (2.8)$$

Il est important de noter que parce qu'une différence apparaît lors du calcul de $\Delta E(A+B)$, l'énergie d'interaction ne suit pas les critères variationnels quelle que soit la méthode employée.

2.2.4 Cohérence en taille

Quand la distance intermoléculaire R séparant A et B devient suffisamment grande, les deux sous systèmes n'interagissent plus. Dans un tel cas, l'énergie du système est simplement la somme de l'énergie de A et de B et

$$\lim_{R \rightarrow +\infty} \Delta E_{A+B}(A+B; R) = 0$$

La cohérence en taille signifie que l'on traite au même niveau de précision le système $(A+B)$ et les sous systèmes individuels A et B . Toutefois, cette propriété, commune à tous les systèmes Van der Waals, n'est pas vérifiée par toutes les méthodes de calcul d'énergie électronique. Il est donc préférable de choisir des méthodes *ab initio* qui soient cohérentes en taille, i.e que l'énergie calculée est automatiquement nulle pour les grandes distances intermoléculaires.

Les méthodes de champ auto-cohérent du type Hartree-Fock, MCSCF ou clusters couplés sont cohérentes en taille. En revanche, les méthodes de type interaction de configuration limitée ne sont pas cohérentes en taille, sauf si les excitations sont prises en compte, situation rarement réalisable en pratique.

2.3 La méthode Hartree-Fock

2.3.1 Energie Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock (Hartree 1928; Slater 1929; Fock 1930) permet d'obtenir une solution de l'équation de Schrödinger électronique $\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e$ sous la forme d'une fonction d'onde monoconfigurationnelle décrite par un unique déterminant de Slater Φ_e composé de spin-orbitales monoélectroniques appelées orbitales moléculaires. Ceci permet d'assurer l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Pour un système à n électrons, ce déterminant est donné par :

$$\Phi_e = \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \dots & \phi_n(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(n) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.9)$$

L'énergie Hartree-Fock s'écrit donc sous la forme :

$$E = \langle \Phi_e | \hat{H}_e | \Phi_e \rangle \quad (2.10)$$

avec :

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^n \hat{h}(i) + \sum_{i=1}^n \sum_{j<i}^n \hat{g}(i, j) + V_{NN} \quad (2.11)$$

\hat{h} et \hat{g} représentent respectivement les opérateurs mono et biélectronique de l'hamiltonien \hat{H}_e . En comparant au \hat{H}_e de l'équation 2.1, on en déduit que (en unités atomiques):

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N N \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \quad (2.12)$$

$$\text{et } \hat{g}(i, j) = \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.13)$$

On explicite alors l'équation 2.10 qui permet alors d'exprimer l'énergie du calcul Hartree-Fock en fonction d'intégrales à un et deux électrons :

$$E = \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j<i}^n (J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (2.14)$$

avec:

$$\begin{aligned} h_i &= \langle \phi_i(1) | \hat{h}(i) | \phi_i(1) \rangle \\ J_{ij} &= \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | \hat{g}(1, 2) | \phi_i(1) \phi_j(2) \rangle \\ K_{ij} &= \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | \hat{g}(1, 2) | \phi_j(1) \phi_i(2) \rangle \end{aligned}$$

J_{ij} est appelée intégrale de Coulomb (répulsion de deux électrons chacun dans une orbitale) et K_{ij} est appelée intégrale d'échange (provenant de la nécessité d'antisymétriser la fonction d'onde).

2.3.2 Principe variationnel

Selon le principe variationnel, il faut, pour déterminer l'énergie Hartree-Fock, minimiser l'énergie en modifiant les spin-orbitales ϕ_i (i.e. modifier la fonction d'essai Φ_e) tout en leur imposant des contraintes d'orthonormalisation.

On a donc :

$$\delta E - \sum_{i,j}^n \epsilon_{ij} \delta \langle \phi_i | \phi_j \rangle = 0 \quad (2.15)$$

où les ϵ_{ij} sont les multiplicateurs de Lagrange.

δE peut alors s'exprimer en fonction des opérateurs de Coulomb et d'échange \hat{J}_i et \hat{K}_i , ainsi que de l'Hamiltonien monoélectronique \hat{h} :

$$\delta E = \sum_i^n \left(\langle \delta \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \hat{h} | \delta \phi_i \rangle \right) + \sum_{i,j}^n \left(\langle \delta \phi_i | \hat{J}_j - \hat{K}_j | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \hat{J}_j - \hat{K}_j | \delta \phi_i \rangle \right) \quad (2.16)$$

avec :

$$\begin{aligned} \hat{J}_j | \phi_i(2) \rangle &= \langle \phi_j(1) | \hat{g}(1, 2) | \phi_j(1) \rangle | \phi_i(2) \rangle \\ \hat{K}_j | \phi_i(2) \rangle &= \langle \phi_j(1) | \hat{g}(1, 2) | \phi_i(1) \rangle | \phi_j(2) \rangle \end{aligned}$$

On introduit alors l'opérateur monoélectronique de Fock :

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_j^n (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (2.17)$$

qui permet de simplifier l'équation 2.16

$$\delta E = \sum_i^n \left(\langle \delta \phi_j | \hat{F} | \phi_i \rangle + \langle \phi_j | \hat{F} | \delta \phi_i \rangle \right) \quad (2.18)$$

En utilisant le fait que les coefficients de Lagrange sont hermitiques, on peut transformer l'équation 2.15 en :

$$\sum_i^n \langle \delta \phi_i | \hat{F} | \phi_i \rangle - \sum_{i,j}^n \langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle = 0 \quad (2.19)$$

ce qui conduit aux équations Hartree-Fock suivantes :

$$\hat{F} \phi_i = \sum_j^n \epsilon_{ij} \phi_j \quad (2.20)$$

Il est possible, à l'aide d'une transformation unitaire, de diagonaliser la matrice des multiplicateurs de Lagrange ϵ_{ij} , ce qui permet d'obtenir un nouvel ensemble d'orbitales moléculaires ϕ'_i , appelées orbitales canoniques, associées aux valeurs propres ϵ'_i telles que :

$$\hat{F} \Phi'_i = \epsilon'_i \phi'_i \quad (2.21)$$

Dans la plupart des calculs, les spin-orbitales atomiques ou moléculaires sont décrites à l'aide d'un jeu de fonctions mathématiques χ nommées fonctions de base, par combinaison linéaire de la forme suivante :

$$\phi_i = \sum_{k=1}^M c_{ik} \chi_k \quad (2.22)$$

On peut donc écrire les équations Hartree-Fock comme suit :

$$\hat{F} \sum_{k=1}^M c_{ik} \chi_k = \epsilon_i \sum_{k=1}^M c_{ik} \chi_k \quad (2.23)$$

Pour une base d'orbitales atomiques données $\{\chi_k\}$, résoudre les équations Hartree-Fock revient à optimiser les coefficients c_{ik} du développement 2.22. Il existe plusieurs façons de procéder suivant que le système est à couches fermées : formalisme RHF (restricted Hartree-Fock) (Roothaan 1951) ou à couches ouvertes : formalisme UHF (unrestricted Hartree-Fock) (Berthier 1954; Pople & Nesbet 1954).

Dans le cas le plus simple d'un système à couches fermées, on a par intégration de l'équation 2.23 un système matriciel nommé équation de Roothaan-Hall (Roothaan 1951; Hall 1951) :

$$(F)(C) = (S)(C)(\epsilon) \quad (2.24)$$

où les éléments de matrice sont définis de la façon suivante

$$\begin{aligned} F_{kl} &= \langle \chi_k | (F) | \chi_l \rangle \\ S_{kl} &= \langle \chi_k | \chi_l \rangle \end{aligned}$$

Pour résoudre cette équation, il est nécessaire de procéder de façon itérative, à savoir, partir d'un ensemble initial d'orbitales (combinaisons linéaires des fonctions de base) pour construire l'opérateur de Fock correspondant, puis résoudre les équations 2.21 pour obtenir un nouvel ensemble d'orbitales qui sert à construire un nouvel opérateur de Fock et ainsi de suite jusqu'à convergence. On qualifie ce type de méthode d'autocoherente ou SCF (Self-Consistent-Field).

En reprenant la notation ϕ_i pour les orbitales canoniques et ϵ_i pour les énergies correspondantes, on peut écrire l'expression de l'énergie électronique totale du système sous la forme :

$$E = \sum_i^n \epsilon_i + \sum_{i,j}^n (J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (2.25)$$

Cette énergie Hartree-Fock s'approche de la valeur exacte de l'énergie électronique par valeurs supérieures, jusqu'à une limite fixée par la taille de la base.

La procédure du formalisme UHF est assez semblable à celle du formalisme RHF, la principale différence provient du fait que le déterminant de Slater est construit à partir de deux ensembles distincts d'orbitales d'espace $\{\chi_k^\alpha\}$ et $\{\chi_k^\beta\}$, correspondant respectivement aux deux états de spin α et β si bien que l'on aboutit à deux systèmes d'équations :

$$(F^\gamma)(C^\gamma) = (S)(C^\gamma)(\epsilon^\gamma) \quad (\gamma = \alpha, \beta) \quad (2.26)$$

2.3.3 Limites du modèle Hartree-Fock

Le modèle Hartree-Fock permet d'obtenir la meilleure fonction d'onde possible construite à partir d'une seule configuration électronique, en ne tenant compte des interactions électroniques que par l'intermédiaire d'un champ moyen. Cependant, ce modèle sous-estime les interactions électroniques puisqu'il néglige toutes les interactions instantanées entre les électrons, et ainsi toute corrélation entre les mouvements des électrons. Bien que l'énergie Hartree-Fock représente 99% de l'énergie totale exacte, la différence qui subsiste peut être chimiquement très importante, en particulier parce qu'elle varie avec la géométrie des molécules.

Pour aller au delà de cette approximation, il faut donc tenir compte des effets d'interaction individuels des électrons les uns vis à vis des autres, c'est à dire des effets de corrélation électronique.

Parmi ces effets on peut distinguer deux formes de corrélation électronique :

- La corrélation radiale, qui traduit le fait que la distance de chaque électron au noyau dépend des distances respectives des autres électrons par rapport au noyau.
- La corrélation angulaire qui regroupe les évitements, de la part de chaque électron, de zones qui se répartissent autour du noyau et qui possèdent de fortes probabilités de présence d'autres électrons.

La corrélation électronique peut être prise en compte dans une bonne mesure par plusieurs types de méthodes (méthodes post Hartree-Fock) : interaction de configurations, clusters couplés, méthodes perturbatives... Les deux premières, que nous allons décrire dans les paragraphes suivants, utilisent en général les données issues du calcul Hartree-Fock comme point de départ.

2.4 Les méthodes d'interaction de configurations (CI)

La méthode Hartree-Fock permet de déterminer la meilleure fonction d'onde décrite par un seul déterminant de Slater. Selon la qualité de la base utilisée, cette méthode permet de s'approcher de l'énergie exacte à environ 1 %, ce qui, comme on l'a précédemment vu, reste insuffisant. L'amélioration de la description passe par la construction d'une fonction d'onde du système électronique sous la forme d'une combinaison linéaire de plusieurs configurations. La méthode d'interaction de configurations (Shavitt 1977) repose sur ce principe. La fonction d'onde Hartree-Fock Φ_0 sert de point de départ pour la description de la nouvelle fonction d'onde que l'on peut écrire sous la forme :

$$\Psi_{CI} = a_0\Phi_0 + \sum_{I=1} a_I\Phi_I \quad (2.27)$$

Les différentes méthodes se distinguent par la façon de calculer les coefficients a_I . La méthode Hartree-Fock conduit, pour un système à n électrons dans un espace à M fonctions de base, à un ensemble de $n/2$ orbitales moléculaires (OM) occupées et $(M-n)/2$ OM non occupées ou virtuelles. Les déterminants Φ_I de l'équation 2.27 peuvent être construits par occupation d'OM virtuelles par excitation(s) à partir du déterminant Hartree-Fock. Le nombre de déterminants qu'il est possible de créer est fixé par la taille M de la base d'orbitales. Un calcul incluant tous les déterminants possibles permet d'obtenir la totalité de la corrélation pour une base donnée. On appelle un tel calcul Full Configuration Interaction (Full CI). Ce type de calcul permettrait, avec une base infinie, de résoudre l'équation de Schrödinger de la façon la plus exacte possible dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Il est cependant le plus souvent impossible d'effectuer de tels calculs car le nombre de déterminants devient rapidement trop grand.

Les méthodes d'interaction de configurations reposent, tout comme la méthode Hartree-Fock, sur le principe variationnel. La fonction d'onde d'essai est écrite sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants dont les coefficients sont ajustés de façon à obtenir une énergie minimale. On part donc d'un développement de la forme suivante :

$$\Psi_{CI} = a_0\Phi_0 + \sum_S a_S\Phi_S + \sum_D a_D\Phi_D + \sum_T a_T\Phi_T + \dots = \sum_{I=0} a_I\Phi_I \quad (2.28)$$

où Φ_S , Φ_D , Φ_T , ... représentent les déterminants obtenus respectivement par monoexcitation, excitation double, triple, ... à partir du déterminant Hartree-Fock Φ_0 .

Ceci est une optimisation de l'énergie sous la contrainte de normalisation de la fonction d'onde totale Ψ . On peut introduire la contrainte à l'aide d'un multiplicateur de Lagrange, comme dans la méthode de Hartree-Fock :

$$L = \langle \Psi_{CI} | \hat{H}_e | \Psi_{CI} \rangle - \lambda [\langle \Psi_{CI} | \Psi_{CI} \rangle - 1] \quad (2.29)$$

avec :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{CI} | \hat{H}_e | \Psi_{CI} \rangle &= \sum_{I,J} a_I a_J \langle \Phi_I | \hat{H}_e | \Phi_J \rangle \\ \langle \Psi_{CI} | \Psi_{CI} \rangle &= \sum_{I,J} a_I a_J \langle \Phi_e | \Phi_e \rangle = \sum_I a_I^2 \end{aligned}$$

Les éléments diagonaux $\langle \Phi_I | \hat{H}_e | \Phi_I \rangle$ sont les énergies des déterminants correspondants. D'après le principe variationnel, on doit avoir, pour chaque valeur de I , la relation :

$$\frac{\partial L}{\partial a_I} = 2 \sum_J \langle \Phi_I | \hat{H}_e | \Phi_J \rangle - 2\lambda a_I = 0 \quad (2.30)$$

d'où pour chaque valeur de I :

$$\sum_J (H_{IJ} - \delta_{IJ}) a_J = 0 \quad (2.31)$$

avec

$$H_{IJ} = \langle \Phi_I | \hat{H}_e | \Phi_J \rangle$$

On obtient alors pour l'ensemble des valeurs de I , un système d'équations séculaires à résoudre, qui peut s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} H_{00} - \lambda & H_{01} & \dots & H_{0J} & \dots \\ H_{10} & H_{11} - \lambda & \dots & H_{1J} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{J0} & \dots & \dots & H_{JJ} - \lambda & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \dots \\ a_J \\ \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \\ \dots \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

La diagonalisation de cette matrice nommée matrice d'interaction de configurations permet d'obtenir comme valeurs propres, par valeurs croissantes, les énergies successives de l'état fondamental puis des états excités. La diagonalisation de cette matrice est un calcul extrêmement prohibitif qui est cependant allégé par le fait que cette matrice contient un certain nombre d'éléments nuls (règle de Slater-Condon) pour les raisons suivantes :

- Si l'on ne tient pas compte du couplage spin-orbite, l'opérateur Hamiltonien ne contient pas de terme de spin, ce qui signifie que les configurations correspondant à des états de spin différents n'interagissent pas entre elles. Les éléments de matrice entre déterminants de spin différents sont donc nuls.
- Certaines combinaisons de déterminants sont effectuées pour construire des fonctions propres à la fois de \hat{S}_z et de \hat{S}^2 . L'introduction de telles combinaisons, appelées "Configurational state Functions" (CSF), permet de réduire également le nombre de termes non nuls de la matrice.
- L'Hamiltonien étant constitué d'opérateurs à un ou deux électrons (voir paragraphe 2.3), les seuls éléments de matrice non nuls ne font intervenir que des configurations ne différant que par 0, 1 ou 2 orbitales. Ces éléments de matrice peuvent s'exprimer en termes d'intégrales mono- ou biélectroniques de la façon suivante :

$$\langle \Phi_I | \hat{H}_e | \Phi_I \rangle = E_I \quad (2.33)$$

$$\langle \Phi_I | \hat{H}_e | \Phi_i^a \rangle = \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_a \rangle + \sum_j \left(\langle \phi_i \phi_j | \hat{g} | \phi_a \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \hat{g} | \phi_j \phi_a \rangle \right) \quad (2.34)$$

$$\langle \Phi_I | \hat{H}_e | \Phi_{ij}^{ab} \rangle = \langle \phi_i \phi_j | \hat{g} | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \hat{g} | \phi_b \phi_a \rangle \quad (2.35)$$

où Φ_i^a et Φ_{ij}^{ab} représentent respectivement les déterminants de Slater des configurations mono et diexcitées par rapport à la fonction Φ_I .

E_I n'est autre que l'énergie dans la représentation monoconfigurationnelle Φ_I correspondante.

Il est intéressant de noter que l'élément de matrice $\langle \Phi_0 | \hat{H}_e | \Phi_i^a \rangle$ est égal à l'élément de matrice de l'opérateur de Fock entre deux spinorbitales différentes :

$$\langle \phi_i | \hat{h} | \phi_a \rangle + \sum_j \left(\langle \phi_i \phi_j | \hat{g} | \phi_a \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \hat{g} | \phi_j \phi_a \rangle \right) = \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_a \rangle \quad (2.36)$$

On en déduit donc que :

$$\langle \Phi_0 | \hat{H}_e | \Phi_i^a \rangle = 0 \quad (2.37)$$

Les déterminants monoexcités Φ_i^a n'interagissent donc pas avec la fonction de référence (théorème de Brillouin). Seuls les déterminants bi-excités interagissent avec la fonction de référence.

On a donc vu que la matrice d'interaction de configuration construite était diagonale par blocs. Cependant, bien qu'elle possède de nombreux éléments de matrice nuls, le nombre élevé de configurations et donc d'éléments de matrice rend la diagonalisation de cette matrice difficilement réalisable. On est donc en général amené à limiter le nombre de déterminants inclus dans le développement, et tout le problème consiste alors à sélectionner les déterminants qui permettent de décrire la plus grande partie de l'énergie de corrélation.

2.4.1 La méthode Multi-Configuration Self-Consistent-field (MCSCF)

En général, les orbitales virtuelles issues du calcul Hartree-Fock ne sont pas adaptées à une description correcte du système et c'est pourquoi il faut ajouter à la fonction de référence Hartree-Fock un grand nombre de configurations excitées pour représenter l'énergie de corrélation. Cependant, si on veut garder des temps de calcul réalisables, et que l'on choisit par exemple de limiter le développement de la fonction d'interaction Ψ_{IC} aux configurations mono et diexcitées (méthode CISD), on ne peut pas décrire correctement un état excité puisque l'essentiel de la corrélation est dû à la contribution de configurations triexcitées qui ne sont pas prises en compte.

La méthode MCSCF (Wahl & Das 1977; Knowles & Werner 1985; Werner & Knowles 1985) est donc une méthode particulière de l'IC. Elle tire parti du fait que l'on peut représenter correctement la fonction d'onde avec un nombre limité de configurations si la base d'orbitales atomiques est bien adaptée au système considéré. Le calcul MCSCF consiste à choisir une base de spinorbitales $\{\phi_i\}$ de taille m telle que $m > n$, à partir desquelles on construit un certain nombre de CSF Φ_i . La combinaison linéaire de ces CSF constitue alors la fonction de référence.

$$\Psi_{MCSCF} = \sum_I a_I \Psi_i \quad (2.38)$$

On optimise simultanément les coefficients $\{a_I\}$ associés aux CSF et la forme des spinorbitales $\{\phi_i\}$. Contrairement au calcul d'IC, la forme des orbitales n'est plus fixée par un calcul Hartree-Fock préliminaire, mais elle est adaptée à chaque itération du calcul variationnel. Dans le but d'explicitement la procédure utilisée pour effectuer cette optimisation, on

cherche tout d'abord à déterminer l'énergie associée à Ψ_{MCSCF} .

On définit donc les opérateurs d'excitation \hat{E}_{pq} et d'excitation biélectronique $\hat{E}_{pq,rs}$:

$$\hat{E}_{pq} = \sum_{i=1}^n |\phi_p(i)\rangle\langle\phi_q(i)| \quad (2.39)$$

$$\hat{E}_{pq,rs} = \sum_{i \neq j}^n |\phi_p(i)\rangle\langle\phi_q(i)||\phi_r(j)\rangle\langle\phi_s(j)| = \hat{E}_{pq}\hat{E}_{rs} - \delta_{qs}\hat{E}_{pr} \quad (2.40)$$

où l'on suppose la base de spinorbitales $\{\phi_i\}$ orthonormée.

Lorsque \hat{E}_{pq} agit sur une fonction à n électrons, produit de spinorbitales monoélectroniques, il a pour effet de générer une nouvelle fonction dans laquelle ϕ_p est remplacée par ϕ_q . Si on considère l'ensemble des m spinorbitales $\{\phi_i\}$, alors pour tout électron i, on a :

$$\sum_i |\phi_i(1)\rangle\langle\phi_i(p)| = 1 \quad (2.41)$$

On peut donc écrire l'Hamiltonien à l'aide des opérateurs d'excitation sous la forme :

$$H_e = \sum_{ij}^m h_{ij}\hat{E}_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl}^m g_{ijkl}\hat{E}_{ij,kl} \quad (2.42)$$

avec :

$$\begin{aligned} h_{ij} &= \langle\phi_i(1)|\hat{h}(1)|\phi_j(1)\rangle \\ g_{ijkl} &= \langle\phi_i(1)|\langle\phi_j(2)|\hat{g}(1,2)|\phi_k(1)\rangle|\phi_l(2)\rangle \end{aligned}$$

On en déduit alors l'expression de l'énergie au premier ordre associée à Ψ_{MCSCF} :

$$E^{(0)} = \sum_{IJ} a_I a_J \left(\sum_{ij} h_{ij}\gamma_{ij}^{IJ} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} g_{ijkl}\Gamma_{ijkl}^{IJ} \right) \quad (2.43)$$

en introduisant les "coefficients de couplage" :

$$\begin{aligned} \gamma_{ij}^{IJ} &= \langle\Phi_I|\hat{E}_{ij}|\Phi_J\rangle \\ \Gamma_{ijkl}^{IJ} &= \langle\Phi_I|\hat{E}_{ij,kl}|\Phi_J\rangle \end{aligned}$$

Les éléments γ_{ij}^{IJ} et Γ_{ijkl}^{IJ} ne dépendent que de la structure de la fonction d'onde et pas de la forme des orbitales. On leur associe les matrices densités d_{ij} et D_{ijkl} au premier et au deuxième ordre.

$$d_{ij} = \sum_{IJ} c_i c_J \gamma_{ij}^{IJ} \quad (2.44)$$

$$D_{ijkl} = \sum_{IJ} c_I c_J \Gamma_{ijkl}^{IJ} \quad (2.45)$$

Le principe du calcul MCSCF est de minimiser l'énergie $E^{(0)}$ par rapport aux coefficients $\{a_I\}$ et aux orbitales $\{\phi_i\}$, tout en conservant les contraintes de normalisation de Ψ_{MCSCF}

et d'orthonormalité des orbitales $\{\phi_i\}$. $E^{(0)}$ étant fonction d'intégrales pouvant impliquer 4 orbitales différentes, on est souvent amené à utiliser une procédure itérative, où chaque itération fournit un nouveau jeu de coefficients $\{a_I\}$ et d'orbitales $\{\phi_i\}$ obtenu en minimisant une forme approchée de l'énergie exacte.

La méthode, que nous allons décrire, pour optimiser Ψ_{MCSCF} est celle développée par Werner & Knowles (Werner & Knowles 1985; Knowles & Werner 1985).

Pour l'optimisation des orbitales, l'approche choisie est de traduire les modifications d'orbitales par une transformation unitaire de la forme :

$$|\phi_i\rangle = \sum_r U_{ri} |\phi_r\rangle \quad (2.46)$$

U , matrice orthogonale unitaire, peut s'écrire sous la forme $U = \exp(R)$ où $R = -R^\dagger$ est une matrice antisymétrique.

La transformation U est développée au second ordre en la forme :

$$T = U - 1 \quad (2.47)$$

et l'énergie résultante approximée au second ordre est de la forme suivante :

$$\begin{aligned} E^{(2)}(T) = & E^{(0)} + 2 \sum_{ri} T_{ri} \left[\sum_j h_{ij} d_{ij} + \sum_{jkl} g_{rjkl} D_{ijkl} \right] \\ & + \sum_{ri} \sum_{sj} T_{ri} T_{sj} \left[h_{rs} d_{ij} + \sum_{kl} g_{rskl} D_{ijkl} + 2 \sum_{kl} g_{rkls} D_{ikjl} \right] \end{aligned} \quad (2.48)$$

On utilise les éléments de matrice R_{ri} comme paramètres variationnels pour l'optimisation des orbitales. La condition pour que $E^{(2)}(T)$ soit stationnaire par rapport à une variation ΔR de R est :

$$\left(\frac{\partial E^{(2)}}{\partial \Delta R_{ri}} \right)_{\Delta R=0} = (U^\dagger B - B^\dagger U)_{ri} = 0 \quad (2.49)$$

la matrice B étant composée d'éléments de la forme :

$$B_{ri} = h_{ri} U_{ri} d_{ri} + \sum_{kl} (g_{rikl} U_{ri} D_{rikl} + 2g_{rkli} T_{ri} D_{rikl}) \quad (2.50)$$

L'optimisation de la matrice U implique la résolution de l'équation non linéaire 2.49, celle-ci s'effectue de façon itérative.

On pose :

$$\Delta_{ri} = - \frac{(U^\dagger B - B^\dagger U)_{ri}}{D_{ri}} \quad (2.51)$$

où les D_{ri} sont les dérivées secondes de l'énergie par rapport à Δ_{ri} à $R = 0$. L'énergie $E^{(2)}(T)$ est développée au second ordre en ΔR en un point défini par une matrice d'essai U . On en déduit ΔR et donc une nouvelle matrice U d'après :

$$U(R, \Delta R) = U(R).U(\Delta R) \quad (2.52)$$

Ce développement conduit à une équation, linéaire en ΔR traduisant la condition de stationnarité pour ΔR .

Dans les calculs MCSCF d'états électroniquement excités d'une symétrie donnée, on peut rencontrer des problèmes de convergence du calcul en raison de l'utilisation des orbitales moléculaires correspondant à l'état fondamental et donc mal adaptées à la description de l'état excité. Ce problème peut être évité si l'on effectue une optimisation de la moyenne en énergie des états considérés. on obtient alors un jeu d'orbitales qui représente un compromis pour l'ensemble des états pris en compte.

La procédure correspondante s'effectue par remplacement des matrices densité d et D par leurs analogues moyennées sur les états :

$$d_{ij} = \sum_n W_n \sum_{IJ} c_i^n c_J^n \gamma_{ij}^{IJ} \quad (2.53)$$

$$D_{ijkl} = \sum_n W_n \sum_{IJ} c_I^n c_J^n \Gamma_{ijkl}^{IJ} \quad (2.54)$$

où les W_n sont des facteurs de pondération arbitraires pour les états n .

Les traitements de ce type, prenant en compte plusieurs états électroniques, sont nécessaires dans les cas où il y a de fortes interactions entre les états.

La méthode "Complete Active Space Self-Consistent-field" (CASSCF)

Parmi les méthodes de type MCSCF, la méthode CASSCF (Complete Active Space SCF) est très employée dans les calculs électroniques. Elle consiste à partager l'espace des orbitales moléculaires en plusieurs sous-espaces :

- Les orbitales inactives, qui sont les orbitales occupées par deux électrons dans toutes les configurations. Ce sont les orbitales de coeur (en général gelées dans le processus MCSCF) et les orbitales à couches fermées (qui peuvent être incluses dans l'optimisation MCSCF).
- Les orbitales actives, qui sont des orbitales dont le nombre d'occupation électronique peut prendre les valeurs 0,1 ou 2 selon les géométries. Elles constituent l'espace actif.
- Les orbitales virtuelles, qui ne sont jamais occupées, et donc ne figurent dans aucune configuration.

La fonction Ψ_{CASSCF} est développée sur l'ensemble des configurations correspondant à toutes les excitations possibles dans l'espace actif. La fonction d'onde est ensuite optimisée par la méthode MCSCF. La sélection des configurations à prendre en compte est ainsi remplacée par le choix de l'espace actif à considérer, lié à la nature du problème étudié (Krueenberg et al. 1982). En réalisant une IC complète dans l'espace actif associé aux orbitales de valence, on peut décrire la quasi-totalité de la corrélation statique (associée aux réarrangements électroniques dans les couches de valence) mais pas en revanche la corrélation dynamique (issue des diexcitations des électrons des couches internes vers les couches externes).

La méthode "Complete Active Space with Second-order Perturbation Theory" (CASPT(2))

Souvent, devant l'impossibilité de traiter variationnellement tout l'espace des configurations, on est amené à utiliser des méthodes qui allient le traitement perturbatif au

traitement variationnel. Dans ces méthodes, les configurations supposées les plus importantes sont traitées variationnellement, et les configurations de moindre importance sont traitées par un calcul perturbatif. Parmi ces méthodes, la méthode CASPT(2) (Anderson et al. 1990; 1992) est une méthode perturbative de deuxième ordre multiconfigurationnelle. La fonction d'onde de référence est multiconfigurationnelle et cette fonction va subir un traitement perturbatif du second ordre. La méthode CASPT(2) permet de récupérer une partie de la corrélation dynamique liée aux mono et di-excitations sur l'espace actif. La fonction d'ordre zéro est obtenue par un calcul CASSCF et est perturbée au second ordre.

$$\Psi_{CASPT(2)} = \Psi_{CASSCF} + \sum_S a_S \Psi_{CASSCF}^a + \sum_D a_D \Psi_{CASSCF}^{ab} \quad (2.55)$$

Les coefficients a_S et a_D sont évalués perturbativement. L'espace actif du CASSCF doit contenir les déterminants prédominants pour la physique du problème, de sorte que la perturbation ne sert qu'à estimer la corrélation manquante.

2.4.2 La méthode Multi-Reference Configuration Interaction (MRCI)

La méthode MRCI est une méthode d'IC où la fonction de référence est elle-même multiconfigurationnelle, en général une fonction issue d'un calcul de type MCSCF. Les interactions mettent donc en jeu les configurations issues de tous les déterminants obtenus par la méthode MCSCF, ainsi que tous ceux issus d'excitations (simples, doubles, ...) de ces déterminants de référence MCSCF. L'ensemble des orbitales permettant de construire les configurations de référence porte le nom d'espace interne, tandis que celui des orbitales occupées par les différentes excitations est dénommé l'espace externe.

La fonction d'onde Ψ_{MRCI} s'écrit comme suit :

$$\Psi_{MRCI} = a_0 \Psi_{REF} + \sum_S a_S \Psi_{REF}^a + \sum_D a_D \Psi_{REF}^{ab} + \dots \quad (2.56)$$

Ces méthodes engendrent un grand nombre de configurations et nécessitent donc un effort important au niveau des calculs. Pour remédier à ce problème, il est possible de contracter une partie des configurations avec des coefficients fixes. Il existe de nombreuses méthodes dans lesquelles la contraction des CSF est traitée de manière différente. La méthode développée par Werner et Knowles (1988) consiste à contracter les configurations issues d'excitations doubles vers l'espace externe, en assemblant les configurations qui ont le même espace externe mais des espaces internes différents (on parle dans ce cas de contraction interne). Les configurations contractées sont obtenues par application d'un opérateur d'excitation double à la fonction d'onde de référence complète, au lieu d'utiliser des CSF excitées une ou deux fois à partir de chaque configuration de référence. Les configurations contractées avec excitations doubles dans l'espace externe sont définies par :

$$\Psi_{ijp}^{ab} = \frac{1}{2} (\hat{E}_{ai,bj} + p \hat{E}_{aj,bi}) \Psi_I \quad (2.57)$$

où $p = 1$ pour un singulet, et $p = -1$ pour un triplet.

On a donc une fonction de référence multiconfigurationnelle :

$$\begin{aligned}\Psi_{ijp}^{ab} &= \sum_I c_I (\hat{E}_{ai,bj} + p\hat{E}_{aj,bi}) \Psi_I \\ &= \sum_I c_I \Psi_{ijp,I}^{ab}\end{aligned}\quad (2.58)$$

La fonction d'onde MRCI s'écrit donc :

$$\Psi_{MRCI} = \sum_I c_I \Psi_I + \sum_S \sum_a c_a^S \Psi_S^a + \sum_{i \geq j} \sum_p \sum_{ab} C_{ab}^{ijp} \Psi_{ijp}^{ab} \quad (2.59)$$

avec $C^{ijp} = p(C^{ijp})^\dagger$

La méthode MRCI permet de décrire environ 95% de l'énergie de corrélation. Par ailleurs, on a vu précédemment que les méthodes basées sur le principe d'interaction de configuration ne permettaient pas de prendre en compte l'ensemble des configurations excitées. Un des principaux défauts inhérents aux méthodes d'IC tronquées est que les méthodes ne sont pas cohérentes en taille. Ceci est mis en évidence par le fait que l'énergie obtenue n'est pas une fonction extensive du nombre d'électrons.

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H}_e - E_{REF} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.60)$$

En effet, dans cette expression, le numérateur augmente proportionnellement à la taille n du système, alors que le dénominateur augmente comme $(1+\lambda)$ où λ est une constante. On peut corriger ce défaut avec la correction de Davidson (Langhoff & Davidson 1974) en remplaçant le dénominateur de l'expression 2.60 par une fois la fonction d'onde déterminée :

$$E_{Davidson} = \frac{1 - c_0^2}{c_0^2} E_{CI} \quad (2.61)$$

où c_0^2 est le poids de la fonction d'onde de référence dans la fonction d'onde CI normalisée finale.

Cette correction permet dans une certaine mesure de compenser le manque d'excitations quadruples et au delà si bien que l'énergie de corrélation est typiquement prise en compte à environ 99%, par rapport à un calcul Full CI dans la même base.

2.5 Les méthodes Clusters Couplés (CC)

La méthode des "clusters couplés" a été introduite à l'origine par Čížek (1966; 1969) et Bartlett & Purvis (1978). Contrairement aux autres méthodes qui incluent tous les types de corrections à la fonction d'onde de référence jusqu'à un ordre donné, l'idée de la méthode des CC est d'introduire dans la fonction d'onde de référence toutes les corrections d'un certain type jusqu'à l'ordre infini. C'est la généralisation de la théorie des perturbations à plusieurs corps (MBPT) (Urban et al. 1985). La corrélation électronique

est introduite sous la forme d'une correction perturbative par rapport à l'énergie Hartree-Fock ou de référence.

On écrit la fonction d'onde sous la forme :

$$\Psi_{CC} = e^T \Phi_0 \quad (2.62)$$

avec :

$$e^T = 1 + T + \frac{T^2}{2} + \frac{T^3}{6} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{T^k}{k!} \quad (2.63)$$

T est l'opérateur de cluster et peut s'écrire sous la forme suivante :

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots T_N \quad (2.64)$$

L'opérateur T_i permet d'engendrer, par action sur la fonction d'onde de référence Φ_0 , tous les déterminants de Slater excités i fois. On a donc :

$$\begin{aligned} T_1 \Phi_0 &= \sum_i \sum_a t_i^a \Phi_i^a \\ T_2 \Phi_0 &= \sum_{i < j} \sum_{a < b} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \end{aligned}$$

Les coefficients des développements t sont habituellement nommés amplitudes. A l'aide des équations 2.63 et 2.64, on peut écrire e^T sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} e^T &= 1 + T_1 + \left(T_2 + \frac{T_1^2}{2} \right) + \left(T_3 + T_2 T_1 + \frac{T_1^3}{6} \right) \\ &+ \left(T_4 + T_3 T_1 + \frac{T_2^2}{2} + \frac{T_2 T_1^2}{2} + \frac{T_1^4}{24} \right) + \dots \end{aligned} \quad (2.65)$$

Le premier terme génère la fonction de référence, le second tous les états simplement excités, la première parenthèse tous les états doublement excités, la seconde parenthèse les états triplement excités ...

Avec la fonction d'onde Ψ_{CC} , l'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}_e e^T \Phi_0 = E e^T \Phi_0 \quad (2.66)$$

Ce qui conduit à une énergie :

$$\begin{aligned} E_{CC} &= \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H}_e e^T | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | e^T | \Phi_0 \rangle} \\ &= \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H}_e e^T | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | 1 + T_1 + T_2 + T_3 + \dots | \Phi_0 \rangle} \\ &= \langle \Phi_0 | \hat{H}_e e^T | \Phi_0 \rangle \end{aligned} \quad (2.67)$$

Sachant que l'Hamiltonien ne contient que des opérateurs mono et biélectroniques, il ne reste que les termes suivants :

$$\begin{aligned} E_{CC} &= \langle \Phi_0 | \hat{H}_e | \left(1 + T_1 + T_2 + \frac{T_1^2}{2} \right) \Phi_0 \rangle \\ &= E_0 + \sum_i \sum_a t_i^a \langle \Phi_0 | \hat{H}_e | \Phi_i^a \rangle + \sum_{i < j} \sum_{a < b} \left(t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a \right) \langle \Phi_0 | \hat{H}_e | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \end{aligned} \quad (2.68)$$

Si les déterminants de Slater sont construits à partir des orbitales Hartree-Fock, les termes $\langle \Phi_0 | \hat{H}_e | \Phi_i^a \rangle$ sont nuls (Théorème de Brillouin). L'énergie CC s'obtient donc à l'aide des termes d'amplitude simple et double ainsi que des intégrales diélectroniques.

Les équations déterminant les amplitudes simples et doubles sont obtenues par multiplication par un déterminant respectivement simplement ou doublement excité, puis par intégration, ce qui conduit aux équations suivantes.

$$E_{CC} t_i^a = \langle \Phi_i^a | \hat{H}_e | \left(1 + T_1 + \left(T_2 + \frac{T_1^2}{2} \right) + \left(T_3 + T_2 T_1 + \frac{T_1^3}{6} \right) \right) \Phi_0 \rangle \quad (2.69)$$

$$E_{CC} \left(t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a \right) = \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H}_e | \left(1 + T_1 + \left(T_2 + \frac{T_1^2}{2} \right) + \left(T_3 + T_2 T_1 + \frac{T_1^3}{6} \right) \right) + \left(T_4 + T_3 T_1 + \frac{T_2^2}{2} + \frac{T_2 T_1^2}{2} + \frac{T_1^4}{24} \right) \Phi_0 \rangle \quad (2.70)$$

Ces équations sont résolues de façon itérative; on constate que la détermination exacte des amplitudes nécessite un développement infini de l'exponentielle e^T . Avec l'ensemble des opérateurs de CC, on construit tous les déterminants excités possibles, ce qui rend la fonction d'onde Ψ_{CC} résultante équivalente à une fonction d'onde qui serait obtenue par FCI.

En pratique, si l'on veut garder des temps de calcul raisonnables, on tronque l'opérateur T à un certain ordre. La méthode la plus courante est la méthode CCSD (Purvis & Bartlett 1982) qui inclut uniquement les termes T_1 et T_2 ainsi que leur produit dans les expressions des amplitudes.

Cependant, la principale limite de la méthode CCSD est de négliger le terme T_3 . Sa participation dans l'opérateur T conduit à la méthode CCSDT, souvent trop coûteuse en temps de calcul pour être utilisée. Pour remédier à cette limite, on évalue la contribution des excitations triples par la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger (RSPT) et on l'ajoute aux résultats du niveau CCSD. Différentes méthodes procèdent de cette façon mais la plus courante est la méthode CCSD(T) (Pople et al. 1987; Raghavachari et al. 1989). Cette méthode est suffisamment peu coûteuse en temps de calcul pour être appliquée à des systèmes jusqu'à une cinquantaine d'électrons et avec des bases relativement grandes (de l'ordre de 200 fonctions de base) (Scuseria & Lee 1990).

L'évaluation de la correction (T) utilise les termes de la forme :

$$W_{abc}^{ijk} = \frac{1}{4} \sum_d g_{bdck} T_{ij}^{ad} - \sum_m g_{mjck} T_{im}^{ab} + \text{permutations} \quad (2.71)$$

dans les deux termes de correction suivants :

à l'ordre 4 :

$$T(4) = \sum_{i>j>k} \sum_{a>b>c} \left(D_{abc}^{ijk} \right)^{-1} |W_{abc}^{ijk}|^2 \quad (2.72)$$

avec $D_{abc}^{ijk} = \epsilon_i + \epsilon_j + \epsilon_k - \epsilon_a - \epsilon_b - \epsilon_c$ où ϵ_i est la valeur propre de l'opérateur de Fock associé à la spinorbitale i .

à l'ordre 5 :

$$T(5) = \sum_{i>j>k} \sum_{a>b>c} \left(D_{abc}^{ijk} \right)^{-1} V_{abc}^{ijk} W_{abc}^{ijk} \quad (2.73)$$

avec $V_{abc}^{ijk} = g_{bcjk} t_i^a$.

L'aspect important dans les méthodes de type CC est que les équations des amplitudes contiennent des termes d'excitation d'ordre plus élevé que dans celui de la troncature. C'est l'inclusion de ces produits d'excitation qui rend la théorie des CC cohérente en taille.

De plus, les méthodes CC sont maintenant réputées pour donner une excellente description de la corrélation électronique dans les molécules à condition qu'une approximation convenable de la fonction d'onde électronique soit fournie par un seul déterminant de référence.

Ces méthodes sont donc des méthodes de choix pour l'étude des systèmes van der Waals, car elles sont à la fois cohérentes en taille et donnent des résultats précis car elles prennent en compte une très grande part de la corrélation électronique. Leur seule limitation provient de la fonction d'onde de référence qui est monoconfigurationnelle et qui ne permet donc d'appliquer ces méthodes qu'aux états fondamentaux de molécules, ou bien à l'état électronique le plus bas de chaque symétrie et multiplicité de spin.

2.6 Les bases d'orbitales atomiques

Dans toutes les méthodes décrites précédemment, on a vu que la qualité du résultat ainsi que la convergence des calculs étaient conditionnées par le choix des configurations et des orbitales atomiques (OA) ou moléculaires (OM) utilisées pour les décrire.

Le choix de la base d'orbitales atomiques, à partir de laquelle on va construire les OA et les OM, porte à la fois sur la nature et l'étendue des fonctions analytiques utilisées pour représenter les orbitales atomiques ou moléculaires. Il faut que la base soit représentative du système considéré et relativement peu étendue pour que les temps de calcul restent acceptables.

2.6.1 Critères d'une base adaptée à la description d'un potentiel intermoléculaire

Van Lenthe et al. (1987) mettent en évidence cinq propriétés essentielles :

- A longue distance, les termes d'interaction mettent en jeu les moments multipolaires permanents et les polarisabilités multipolaires des monomères. La base d'orbitales atomiques doit être capable de reproduire ces grandeurs si l'on veut une bonne description du potentiel des systèmes van der Waals à grande distance.
- A courte distance intermoléculaire, les orbitales des différents sous-systèmes se recouvrent. La densité électronique doit être bien décrite pour pouvoir modéliser les interactions d'échange à courte distance.

- La base devra être la plus grande possible pour minimiser les problèmes de BSSE.
- La méthode de contreponds ne met pas complètement à l'abri des artefacts liés à la BSSE. La base doit être choisie de manière à pouvoir négliger ces erreurs.
- La corrélation intramoléculaire doit être bien décrite : pour cela, la base doit contenir des fonctions de moment angulaire élevé.

2.6.2 Nature des fonctions analytiques

On représente les orbitales atomiques et moléculaires par une combinaison linéaire des fonctions de base, chacune étant composée de deux parties : une partie radiale et une partie angulaire.

La partie angulaire est de la forme : $Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}$ avec N le facteur de normalisation. Les exposants l_x , l_y et l_z sont des entiers naturels dont la somme définit le type d'orbitale utilisé (pour $l_x + l_y + l_z = 0, 1, 2$, on a respectivement une orbitale de type s,p,d).

Pour décrire la partie radiale des fonctions de base, deux types de fonctions peuvent être utilisés :

- Les fonctions de Slater de la forme $r^n e^{-\alpha r}$ où n est le numéro de la couche électronique et α un paramètre représentant l'extension radiale. Ces fonctions sont solutions du problème hydrogénoïde.

- Les fonctions gaussiennes de la forme $e^{-\alpha r^2}$ où α est un paramètre.

Les fonctions de Slater représentent mieux la structure atomique que les fonctions gaussiennes mais il est plus facile d'évaluer les recouvrements (intégrales à deux centres) et les intégrales d'interaction électronique (intégrales à plusieurs centres) entre fonctions gaussiennes. Les fonctions gaussiennes sont donc plus simples à utiliser pour la description de structures moléculaires.

2.6.3 Contractions

Les fonctions gaussiennes décrivent moins bien la structure atomique que les fonctions de Slater. Par conséquent, il est nécessaire d'utiliser un plus grand nombre de fonctions de base que dans le cas de fonctions de Slater (Jensen 1999). Cependant, en augmentant le nombre de fonctions de base, les calculs deviennent plus lourds. Afin de résoudre ce problème, on utilise des fonctions gaussiennes contractées.

Les orbitales atomiques s'expriment en fonction des fonctions de base de la façon suivante :

$$\chi_j = \sum_{n=1}^N a_n f_n \quad (2.74)$$

avec f_n : fonctions gaussiennes de base, et N : nombre de fonctions de base

Certains sous-ensembles de gaussiennes évoluent de la même façon avec les variations de géométrie, i.e ont toujours le même coefficient a_n dans la combinaison linéaire. Ces dernières représentent en première approximation des orbitales atomiques et des combinaisons linéaires de ces gaussiennes définissent des contractions Γ_n :

$$\chi_j = A\Gamma_n + \sum_{n=k+1}^N a_n f_n \quad (2.75)$$

avec :

$$\Gamma_n = \sum_{n=1}^k c_n f_n$$

c_n : coefficients bloqués pour k gaussiennes, le reste du développement assurant l'adaptation de l'orbitale atomique.

A est une constante.

Ce procédé permet de réduire le nombre de paramètres et compense l'inconvénient d'utiliser un grand nombre de fonctions de base.

Il existe deux types de contraction :

- La contraction segmentée où une gaussienne est présente dans une seule contraction.
- La contraction généralisée où une gaussienne donnée peut intervenir dans une ou plusieurs contractions.

2.6.4 Dimension de la base

Le plus petit nombre de fonctions de base que l'on puisse utiliser est ce que l'on appelle la base *minimale*. C'est une base pour laquelle on fait correspondre à chaque OA une unique fonction contractée. Ce type de base est utilisé pour représenter les orbitales des couches internes, peu dépendantes de l'environnement chimique de l'atome.

Pour représenter les orbitales de valence, fortement déformées lors de la formation de liaisons chimiques, il est nécessaire que la base soit plus flexible. On choisit donc de représenter chaque OA de valence par plusieurs fonctions contractées ou non. On appelle ce type de base *valence double, triple, ... zeta* (VDZ, VTZ, ...) lorsqu'à chaque OA sont associées deux, trois, ... fonctions contractées.

Pour accroître la flexibilité de la base, en général on ne contracte pas les fonctions associées aux orbitales les plus externes puisque ce sont elles qui sont les plus sensibles à leur environnement.

2.6.5 Fonctions de liaison

Contrairement aux orbitales atomiques centrées sur les noyaux, les fonctions de liaison sont des fonctions placées entre les atomes. Ces fonctions permettent d'aller au-delà de la simple combinaison linéaire d'orbitales atomiques et d'augmenter la part de l'énergie de corrélation recouverte. L'idée est la suivante : au lieu de prendre une très grande base, on prend une base de taille plus petite mais on compense en introduisant des fonctions de liens par exemple centrées au milieu du segment joignant les centres de masse des deux monomères. De nombreux travaux (Tao et Pan 1992; Chang et al. 1993; Klos et al. 2000) ont confirmé l'utilité de ces fonctions. L'avantage de ces fonctions de liaison réside dans le temps de calcul : il est en général moins coûteux d'utiliser une grande base et des fonctions de liaison plutôt qu'une très grande base pour une qualité de surface équivalente.

2.7 Potentiel d'interaction entre une molécule diatomique et un atome

2.7.1 Définition des coordonnées

Cette section se propose d'explicitier la stratégie adoptée pour décrire l'énergie d'interaction entre une molécule diatomique $A - B$ et un atome C . Ce cas correspond au type de surface d'énergie potentielle d'interaction que nous avons eu à traiter au cours de ce travail de thèse. Il s'agit d'un complexe de van der Waals dans lequel l'atome C pourra

effectuer des mouvements de grande amplitude autour de la diatomique. Les coordonnées de Jacobi (Figure 2.1) sont bien adaptées à l'étude de ce type de système :

- $G(A, B)$ est le centre de masse de la diatomique
- $G(AB, C)$ est le centre de masse du complexe
- r est la longueur de la liaison de la diatomique $A - B$
- R est la distance entre le centre de masse de la diatomique $G(A, B)$ et l'atome C
- θ est l'angle entre l'axe de la diatomique $A - B$ et la droite qui relie le centre de masse de la diatomique $G(A, B)$ à l'atome C

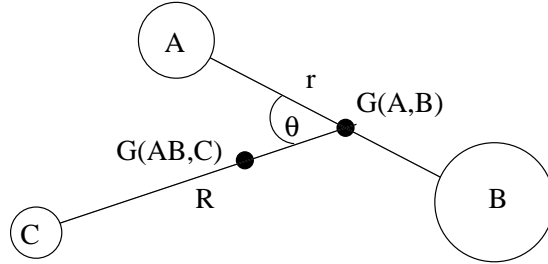


Figure 2.1: Coordonnées de Jacobi.

On distingue deux types de mouvements dans les complexes de van der Waals :

- les déplacements en R et θ correspondent à des mouvements de grande amplitude.

Il est donc nécessaire de disposer d'un grand nombre de points dans les directions correspondantes.

- la coordonnée r est associée à l'élongation de la diatomique.

Il est possible de faire une séparation du type "Born-Oppenheimer" et de geler la coordonnée r . Dans ce cas, seules les deux coordonnées R et θ sont actives.

L'étude de la structure électronique d'une molécule rigide passe par l'évaluation de l'énergie électronique E_{el} pour un ensemble de géométries. La même approche pour l'étude des systèmes van der Waals n'est pas idéale : l'erreur de superposition de base implique que l'énergie électronique $E_{AB+C}(R, \theta)$ calculée est inférieure à sa valeur exacte, car chaque monomère utilise les orbitales de l'autre monomère pour diminuer son énergie.

Les calculs *ab initio* ont donc porté sur l'énergie d'interaction donnée par :

$$V(R, \theta) = [E_{AB+C}(R, \theta) - E_{AB}(R, \theta) - E_C(R, \theta)] \quad (2.76)$$

Le calcul de l'énergie électronique $E_{AB+C}(R, \theta)$ utilise l'ensemble des orbitales atomiques des trois atomes. Pour les calculs de $E_{AB}(R, \theta)$ et $E_C(R, \theta)$ on introduit à la position définie par (R, θ) la base de l'entité manquante mais sans les charges correspondantes pour limiter les effets de superposition de base.

On peut retrouver une valeur approchée de l'énergie électronique en réécrivant $E_{AB+C}(R, \theta)$ sous la forme suivante :

$$E(R, \theta) = \underbrace{[E_{AB+C}(R, \theta) - E_{AB}(R, \theta) - E_C(R, \theta)]}_{V(R, \theta)} + \underbrace{E_{AB}}_{\text{isolé}} + \underbrace{E_C}_{\text{isolé}} \quad (2.77)$$

Chacun des trois termes $V(R, \theta)$, E_{AB} et E_C est ainsi évalué avec un minimum d'erreur liée à la superposition de base. Comme E_{AB} et E_C sont de simples constantes, on peut ne pas les prendre en compte dans l'évaluation du potentiel.

Il est aussi possible de prendre en compte la dépendance en r de l'énergie électronique. Pour éviter le problème de superposition de base, l'énergie électronique est décomposée comme suit :

$$E(r, R, \theta) = \underbrace{[E_{AB+C}(r, R, \theta) - E_{AB}(r, R, \theta) - E_C(r, R, \theta)]}_{V(R, \theta)} + \underbrace{E_{AB}(r)}_{\text{isolé}} + \underbrace{E_C}_{\text{isolé}} \quad (2.78)$$

Cette fois-ci l'énergie électronique de AB dépend de la coordonnée r . L'énergie électronique de l'atome C E_C reste constante et on peut ne pas la prendre en compte. Tous les calculs *ab initio* seront faits avec le programmes MOLPRO (Knowles & Werner 2002)

2.7.2 Expression analytique du potentiel

Les calculs *ab initio* donnent la valeur de l'énergie électronique sur une grille de points. L'étude de la dynamique requiert une expression analytique des surfaces d'énergie potentielle qui fournit l'énergie électronique pour une géométrie quelconque. La fonction d'énergie potentielle contient des paramètres qui sont ajustés sur les calculs *ab initio*.

La distance intermoléculaire R joue un rôle privilégié dans tous les systèmes van der Waals. Nous avons souhaité prendre une forme analytique qui puisse ramener le problème d'ajustement des énergies *ab initio* à une série d'ajustements selon la coordonnée R . La grille de points *ab initio* est construite en prenant N valeurs de r choisies autour de la position d'équilibre de la diatomique, L valeurs de θ couvrant l'intervalle $0^\circ - 180^\circ$ et les valeurs de R sont choisies de manière à bien sonder la partie attractive à longue distance, les puits de potentiel et la partie répulsive de la surface. Pour chaque paire (r_n, θ_l) , la dépendance en R est paramétrée par la fonction $B_{l,n}$ (Werner et al. 1988) :

$$B_{l,n}(R) = e^{-a_{l,n}(R-R_{l,n}^{(0)})} \left(\sum_{i=0}^{imax} b_{l,n}^{(i)} R^i \right) - \frac{1}{2} \left(1 + \tanh \frac{R - R_{l,n}^{(1)}}{R_{l,n}^{ref}} \right) \left(\sum_{j=jmin}^{jmax} \frac{c_{l,n}^{(j)}}{R^j} \right) \quad (2.79)$$

La première partie (polynôme multiplié par une exponentielle) sert à décrire la partie répulsive. La deuxième partie contient les termes en $1/R^i$ caractéristiques des interactions à longue portée. L'ensemble des $B_{l,n}$ forme une matrice B . Le premier indice l repère les différentes valeurs de θ_l utilisées, le second indice joue le même rôle pour r_n .

Pour reconstruire toute la surface à partir de ces ajustements unidimensionnels, il faut des fonctions de r et de θ qui permettent de retrouver $B_{l,n}(R)$ lorsque r et θ correspondent à des points de la grille :

$$V(r_n, R, \theta_l) = B_{l,n}(R) \quad (2.80)$$

La dépendance en r est construite de manière à sélectionner la colonne n .

$$S_{nm} = (r_m - r_e)^{n-1}, 1 \leq n, m \leq N \quad (2.81)$$

$$s_n(r) = (r - r_e)^{n-1} \quad (2.82)$$

S_{nm} est une matrice indépendante de r tandis que $s(r)$ est un vecteur colonne. r_e est une constante (usuellement la longueur de liaison de la diatomique à l'équilibre). Pour un

point r_i de la grille, l'égalité suivante est vérifiée :

$$\begin{aligned}
 & S \underbrace{\begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}}_{\text{1 est en } i^{\text{ème}} \text{ position}} = s(r_i) \\
 \text{i.e. } & \begin{pmatrix} (r_1 - r_e)^0 & (r_2 - r_e)^0 & \cdots & (r_N - r_e)^0 \\ (r_1 - r_e)^1 & (r_2 - r_e)^1 & \cdots & (r_N - r_e)^1 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (r_1 - r_e)^{N-1} & (r_2 - r_e)^{N-1} & \cdots & (r_N - r_e)^{N-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (r_i - r_e)^0 \\ (r_i - r_e)^1 \\ \vdots \\ (r_i - r_e)^{N-1} \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{2.83}$$

La fonction $S^{-1}s(r)$ remplit bien la condition recherchée : si $r = r_i$, $S^{-1}s(r = r_i)$ est un vecteur colonne contenant des zéros partout sauf un 1 en ligne i .

La partie en θ de l'expression analytique vise à sélectionner une ligne particulière de la matrice $B(R)$. Une matrice constante P et un vecteur ligne $p(\theta)$ sont définis comme suit :

$$\begin{aligned}
 P_{l,k} &= d_{m,0}^{k+m-1}(\theta_l), 1 \leq k, l \leq L \\
 p_l(\theta) &= d_{m,0}^{l+m-1}(\theta)
 \end{aligned}$$

Les $d_{m,n}^j(\theta)$ sont des fonctions de Wigner (Brink & Satchler 1993). m est une constante au cours de l'ajustement. L'égalité suivante est aussi vérifiée :

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & \cdots & 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \end{pmatrix}}_{\text{1 est en } j^{\text{ème}} \text{ position}} \begin{pmatrix} d_{m,0}^{1+m-1}(\theta_1) & d_{m,0}^{2+m-1}(\theta_1) & \cdots & d_{m,0}^{L+m-1}(\theta_1) \\ d_{m,0}^{1+m-1}(\theta_2) & d_{m,0}^{2+m-1}(\theta_2) & \cdots & d_{m,0}^{L+m-1}(\theta_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ d_{m,0}^{1+m-1}(\theta_L) & d_{m,0}^{2+m-1}(\theta_L) & \cdots & d_{m,0}^{L+m-1}(\theta_L) \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} d_{m,0}^{1+m-1}(\theta_j) & d_{m,0}^{2+m-1}(\theta_j) & \cdots & d_{m,0}^{L+m-1}(\theta_j) \end{pmatrix} \tag{2.84}
 \end{aligned}$$

La fonction $p(\theta)P^{-1}$ satisfait bien la relation recherchée : $p(\theta = \theta_j)P^{-1}$ renvoie bien un vecteur ligne nul partout avec un 1 en colonne j .

Par construction des matrices S et P et des vecteurs $s(r)$ et $p(\theta)$, le potentiel en un point de la grille est donné par :

$$V(R, r = r_i, \theta = \theta_j) =$$

$$\begin{aligned}
& \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & \cdots & 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \end{pmatrix}}_{1 \text{ est en } j^{\text{ème}} \text{ position}} \begin{pmatrix} B_{1,1}(R) & B_{1,2}(R) & \cdots & B_{1,N}(R) \\ B_{2,1}(R) & B_{2,2}(R) & \cdots & B_{2,N}(R) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ B_{L,1}(R) & B_{L,2}(R) & \cdots & B_{L,N}(R) \end{pmatrix} \underbrace{\begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}}_{1 \text{ est en } i^{\text{ème}} \text{ position}} \\
& = B_{j,i}(R) \tag{2.85}
\end{aligned}$$

Pour des points situés en dehors de la grille on utilise les fonctions interpolantes $S^{-1}s(r)$ et $p(\theta)P^{-1}$:

$$V(R, \theta, r) = p(\theta)P^{-1}B(R)S^{-1}s(r) \tag{2.86}$$

$$= \sum_{i,j,k,l} p_j(\theta) (P^{-1})_{j,k} B_{k,l}(R) (S^{-1})_{l,i} s_i(r)$$

$$= \sum_{i,j,k,l} p_j(\theta) A_{j,i}(R) s_i(r) \tag{2.87}$$

en définissant la matrice $A(R)$ par :

$$A(R) = P^{-1}B(R)S^{-1} \tag{2.88}$$

Au final, on a une expression analytique du potentiel d'interaction de la forme suivante :

$$V(r, R, \theta) = \sum_{n=1}^N \sum_{l=1}^L d_{m0}^{l+m-1}(\cos\theta) B_{ln}(R) (r - r_e)^{n-1} \tag{2.89}$$

Il faut préciser que je n'ai pas effectué la totalité des calculs *ab initio* présenté dans cette thèse. Le calcul des surfaces de potentiels 2D du système SO-He a été effectué par Annie Spielfiedel avant mon arrivée en thèse en 2003. J'ai en revanche pris part à la détermination de la surface 3D du système SO-He et j'ai calculé seul les surfaces de potentiel 2D et 3D du système CS-He.

Chapitre 3

Théorie des collisions

La théorie quantique des collisions, particulièrement bien adaptée aux problèmes de collisions entre particules à basse énergie, a été énormément développée à partir des années 70, essentiellement parce que les progrès informatiques permettaient de résoudre numériquement l'équation de Schrödinger pour deux systèmes en collision.

Les méthodes adaptées au traitement des collisions à faible énergie (de l'ordre de quelques centaines à quelques milliers de cm^{-1}) doivent tenir compte du fait physique important, qu'à faible énergie, le mouvement relatif des noyaux est très lent devant celui des électrons. Les électrons s'adaptent donc adiabatiquement à la position des noyaux. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer, approximation développée au chapitre précédent.

Lorsque l'on étudie un système de deux particules en collision, deux types de base peuvent être utilisés : la base fixe (SF "Space-Fixed") et la base mobile (BF "Body-Fixed") définies respectivement dans les référentiels fixe (SF) et mobile ou lié aux systèmes en interaction (BF).

La base SF est très adaptée aux calculs de collisions car les conditions asymptotiques s'y expriment directement. Le référentiel BF est lui plus naturel pour décrire les collisions du point de vue des potentiels d'interaction qui dépendent généralement des coordonnées BF. Ce dernier ne permet cependant pas de calculer la matrice S de collision directement à partir des conditions aux limites car dans ce repère, les fonctions d'onde n'ont pas la bonne forme asymptotique. On est obligé de revenir au repère SF pour définir cette matrice S. C'est pourquoi nous avons principalement utilisé la base SF pour développer les équations de collisions et que nous nous sommes servis de la base BF uniquement pour introduire l'approximation Coupled-States puisque celle-ci est plus simple à développer dans le repère BF.

Au cours de ce chapitre, nous allons donc développer, pour chacun des cas étudiés au cours de ce travail, les équations de collisions et expliquer leur résolution "exacte", puis nous indiquerons les approximations possibles ainsi que les solutions approchées qui en résultent.

3.1 Théorie générale des collisions

3.1.1 Fonction d'onde, matrices S et T

L'hamiltonien de deux systèmes quantiques en collision est de la forme suivante :

$$H = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + V_{int} - \frac{\nabla_R^2}{2\mu} \quad (3.1)$$

où \hat{H}_1 et \hat{H}_2 désignent les hamiltoniens électroniques de chacun des systèmes libres, V_{int} le potentiel d'interaction entre les deux systèmes, et $-\nabla_R^2/2\mu$ l'énergie cinétique relative

des deux systèmes. μ est la masse réduite du système. Le problème consiste donc dans un premier temps à déterminer pour une énergie totale E les solutions Ψ qui vérifient l'équation de Schrödinger suivante :

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.2)$$

Dans le système du centre de masse, l'équation de Schrödinger est une équation aux dérivées partielles faisant intervenir ∇_R^2 . En développant le mouvement relatif sur une base d'harmoniques sphériques $Y_{lm_l}(\hat{R})$, on se ramène à des équations différentielles faisant intervenir d^2/dR^2 beaucoup plus simples à traiter.

On va formuler le développement de manière générale pour la diffusion entre deux systèmes quantiques ayant des moments angulaires totaux arbitraires j_1 et j_2 ; les états de base seront notés $|j_1 m_1\rangle$ et $|j_2 m_2\rangle$. Nous suivrons pour cela Launay (1978) qui a suivi le développement de Davison (1962) ayant lui-même généralisé les travaux de Blatt & Biedenharn (1952) et d'Arthurs & Dalgarno (1960).

L'hamiltonien total étant invariant par rotation, on développe la fonction d'onde du système total sur des vecteurs propres du moment cinétique total J (projection M) donné par :

$$J = j_{12} + l \quad (3.3)$$

où

$$j_{12} = j_1 + j_2$$

et l est le moment cinétique du mouvement relatif.

La fonction d'onde peut se développer sur une base de $j_1^2, j_2^2, j_{12}^2, l^2, J^2$ et J_z^2 .

$$\begin{aligned} |j_1 j_2 j_{12} l J M\rangle &= \sum_{m_{j_1} m_{j_2} m_{j_{12}} m_l} \langle j_1 j_2 m_{j_1} m_{j_2} | j_{12} m_{j_{12}} \rangle \\ &\times \langle j_{12} l m_{j_{12}} m_l | J M \rangle |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle Y_{lm_l}(\hat{R}) \end{aligned} \quad (3.4)$$

où $\hat{R} = (\Theta, \Phi)$ sont les variables angulaires du mouvement relatif. On notera par la suite $\gamma \equiv j_1 j_2$.

Considérons l'onde stationnaire de diffusion $|\Psi^+\rangle$ représentant la diffusion des deux particules dans les états $|j_1 m_1\rangle$ et $|j_2 m_2\rangle$ d'énergie E_{j_1} et E_{j_2} respectivement. Le vecteur d'onde initial k_γ , dirigé suivant oz , est donné par :

$$k_\gamma^2 = 2\mu(E - E_{j_1} - E_{j_2}) \quad (3.5)$$

où E est l'énergie totale du système.

$|\Psi^+\rangle$ possède une partie incidente donnée par l'onde plane :

$$|\Psi_{inc}\rangle = e^{ik_\gamma z} |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \quad (3.6)$$

qui se décompose de la façon suivante sur la base des états $|\gamma j_{12} l J M\rangle$:

$$\begin{aligned} |\Psi_{inc}\rangle &= \sum_{JM j_{12} m_{j_{12}} l m_l} [4\pi(2l+1)]^{\frac{1}{2}} i^l \delta_{m_l 0} \langle j_{12} l m_{j_{12}} m_l | J M \rangle \\ &\times \langle j_1 j_2 m_{j_1} m_{j_2} | j_{12} m_{j_{12}} \rangle j_l(k_\gamma R) |\gamma j_{12} l J M \rangle \end{aligned}$$

où j_l désigne les fonctions de Bessel sphériques d'ordre l (Messiah 1964).
Le comportement asymptotique de la fonction $j_l(k_\gamma R)$ est :

$$\lim_{R \rightarrow \infty} j_l(k_\gamma R) = \frac{1}{k_\gamma R} \sin \theta_{\gamma l} = \frac{i}{2k_\gamma R} (e^{-i\theta_{\gamma l}} - e^{i\theta_{\gamma l}})$$

où $\theta_{\gamma l} = k_\gamma R - \frac{l\pi}{2}$.
On obtient donc :

$$\begin{aligned} \lim_{R \rightarrow \infty} |\Psi_{inc}\rangle &= \sum_{JM j_{12} m_{j_{12}} l m_l} \left[\frac{\pi(2l+1)}{k_\gamma} \right]^{\frac{1}{2}} i^{l+1} \delta_{m_l 0} \langle j_{12} l m_{j_{12}} m_l | JM \rangle \\ &\times \langle j_1 j_2 m_{j_1} m_{j_2} | j_{12} m_{j_{12}} \rangle \frac{1}{R} \left(\frac{e^{-i\theta_{\gamma l}}}{k_\gamma^{\frac{1}{2}}} - \frac{e^{i\theta_{\gamma l}}}{k_\gamma^{\frac{1}{2}}} \right) |\gamma j_{12} l JM\rangle \end{aligned} \quad (3.7)$$

La fonction d'onde $|\Psi_{inc}\rangle$ est donc la superposition d'ondes sphériques entrantes $\frac{e^{-i\theta_{\gamma l}}}{k_\gamma} |\gamma j_{12} l JM\rangle$ et d'ondes sphériques sortantes $-\frac{e^{i\theta_{\gamma l}}}{k_\gamma} |\gamma j_{12} l JM\rangle$. En présence d'interaction, l'onde stationnaire de diffusion présentera une partie incidente donnée asymptotiquement par : $\frac{e^{-i\theta_{\gamma l}}}{k_\gamma^{\frac{1}{2}}} |\gamma j_{12} l JM\rangle$ et une partie diffusée donnée asymptotiquement par :

$$-\frac{e^{i\theta_{\gamma' l'}}}{k_{\gamma'}^{\frac{1}{2}}} S^J(\gamma j_{12} l; \gamma' j_{12} l') |\gamma' j_{12} l' JM\rangle \quad (3.8)$$

où $S^J(\gamma j_{12} l; \gamma' j_{12} l')$ désigne un élément de la matrice S de diffusion.
On écrit l'onde stationnaire de diffusion $|\Psi^+\rangle$ sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} |\Psi^+\rangle &= \sum_{JM j_{12} m_{j_{12}} l m_l} \left[\frac{\pi(2l+1)}{k_\gamma} \right]^{\frac{1}{2}} i^{l+1} \delta_{m_l 0} \langle j_{12} l m_{j_{12}} m_l | JM \rangle \\ &\times \langle j_1 j_2 m_{j_1} m_{j_2} | j_{12} m_{j_{12}} \rangle \frac{1}{R} \sum_{\gamma' j_{12} l'} F_{\gamma j_{12} l; \gamma' j_{12} l'}^J(R) |\gamma' j_{12} l' JM\rangle \end{aligned} \quad (3.9)$$

où les fonctions radiales $F_{\gamma j_{12} l; \gamma' j_{12} l'}^J(R)$ ont le comportement asymptotique suivant :

$$\lim_{R \rightarrow \infty} F_{\gamma j_{12} l; \gamma' j_{12} l'}^J(R) = \delta_{\gamma \gamma'} \delta_{j_{12} j_{12}'} \delta_{l l'} e^{-i\theta_{\gamma l}} - \left(\frac{k_\gamma}{k_{\gamma'}} \right)^{\frac{1}{2}} S^J(\gamma j_{12} l; \gamma' j_{12} l') e^{i\theta_{\gamma' l'}}$$

La partie diffusée $|\Psi_{dif}\rangle$ de l'onde s'écrit :

$$|\Psi_{dif}\rangle = |\Psi^+\rangle - |\Psi_{inc}\rangle \quad (3.10)$$

Sa forme asymptotique est :

$$\lim_{R \rightarrow \infty} |\Psi_{dif}\rangle = \sum_{\gamma' m_{j_1}' m_{j_2}'} \frac{i}{\sqrt{k_\gamma k_{\gamma'}}} \frac{e^{i k_{j_{12}}' R}}{R} q(\gamma m_{j_1} m_{j_2}; \gamma' m_{j_1}' m_{j_2}' | \hat{R}) |\gamma' m_{j_1}' m_{j_2}'\rangle$$

où $q(\gamma m_{j_1} m_{j_2}; \gamma' m_{j'_1} m_{j'_2} | \hat{R})$ désigne l'amplitude de diffusion donnée par :

$$q(\gamma m_{j_1} m_{j_2}; \gamma' m_{j'_1} m_{j'_2} | \hat{R}) = \sum_{JMl' j_{12} m_{j_{12}} j'_{12} m_{j'_{12}} m_l m'_l} i^{l-l'} \delta_{m_l 0} [\pi(2l+1)]^{\frac{1}{2}} \langle j_{12} l m_{j_{12}} m_l | JM \rangle \langle j_1 j_2 m_{j_1} m_{j_2} | j_{12} m_{j_{12}} \rangle \langle j'_{12} l' m_{j'_{12}} m_{l'} | JM \rangle \langle j'_1 j'_2 m_{j'_1} m_{j'_2} | j'_{12} m_{j'_{12}} \rangle T^J(\gamma j_{12} l; \gamma' j'_{12} l') Y_{l' m_{l'}}(\hat{R}) \quad (3.11)$$

$\langle j_1 j_2 \dots | \dots \rangle$ étant un coefficient de Clebsch-Gordan.

$T = 1 - S$ désigne la matrice de transition, dont les lignes $\gamma j_{12} l$ représentent une condition initiale et les colonnes $\gamma' j'_{12} l'$ les conditions finales ou les produits de la réaction.

3.1.2 Sections efficaces

Les sections efficaces pour les processus $\gamma \rightarrow \gamma'$ (i.e. $j_1 j_2 \rightarrow j'_1 j'_2$) sont obtenues en intégrant le carré de l'amplitude de diffusion sur les angles (θ, Φ) , en faisant la somme sur les sous-niveaux Zeeman d'arrivée $m_{j'_1}$ et $m_{j'_2}$ et la moyenne sur les sous-niveaux Zeeman de départ m_{j_1} et m_{j_2} soit :

$$\sigma_{\gamma \rightarrow \gamma'} = \frac{1}{(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)k_\gamma^2} \sum_{m_{j_1} m_{j_2} m_{j'_1} m_{j'_2}} \int |q(j'_1 j'_2 m_{j'_1} m_{j'_2}; j_1 j_2 m_{j_1} m_{j_2} | \hat{R})|^2 d\hat{R} \quad (3.12)$$

Cette formule se réduit facilement à :

$$\sigma_{\gamma \rightarrow \gamma'} = \sum_J \sigma_{\gamma \rightarrow \gamma'}^J \quad (3.13)$$

où $\sigma_{\gamma \rightarrow \gamma'}^J$ désigne les sections efficaces partielles de diffusion données par :

$$\sigma_{\gamma \rightarrow \gamma'}^J = \frac{\pi(2J+1)}{(2j_1+1)(2j_2+1)k_\gamma^2} \sum_{j_{12} l j'_{12} l'} |T^J(j_{12} l; j'_{12} l')|^2 \quad (3.14)$$

La formule 3.14 donne l'expression des sections efficaces dans le cas général de deux particules de moment angulaire quelconque. Dans les paragraphes suivants, nous présentons le cas particulier de l'excitation ro-vibrationnelle de molécules $^1\Sigma$ et $^{2S+1}\Sigma$ par des atomes 1S . Nous présentons également les approximations qui peuvent être utilisées.

3.2 Excitation rotationnelle de molécules $^1\Sigma$ par collisions avec les atomes 1S

La théorie des collisions particule sans structure - rotateur rigide a été formulée de façon quantique par Arthurs & Dalgarno (1960). Cette approche est applicable aux collisions entre une particule sans structure interne, ou pour laquelle la structure interne peut être négligée, et un système à deux particules possédant un unique moment angulaire. Typiquement, cette approche permet d'étudier l'excitation rotationnelle d'une molécule

diatomique AB de symétrie $^1\Sigma$ par un atome C de symétrie 1S . Les degrés de liberté de ce système sont définis comme les 3 coordonnées polaires de l'atome C dans un système de coordonnées qui a pour origine le centre de masse M du rotateur rigide AB qui est fixe dans l'espace. Arthurs & Dalgarno (1960) ont établi la théorie dans le référentiel SF.

Une approche alternative a ensuite été proposée par Pack (1974) dans le référentiel BF. Elle propose de définir les angles polaires de AB par rapport à un système de coordonnées dans lequel l'axe Z coïncide avec la direction MC et qui tourne au cours de la collision.

Nous notons (Θ, Φ) l'orientation de l'axe Z du système BF par rapport au repère SF, xyz . Les coordonnées polaires de l'atome A sont donc (R, Θ, Φ) . Les angles polaires de AB sont exprimés soit par rapport au repère SF (θ, ϕ) ou BF (θ', ϕ') . Les repères SF et BF sont représentés sur la Figure 3.1.

Nous allons décrire ces deux approches en nous plaçant d'abord dans le repère SF, puis ensuite dans le repère BF. Les différentes méthodes "exactes" ou approchées (Close-coupling, Coupled States, Infinite Order Sudden Approximation) seront étudiées dans le repère le plus approprié.

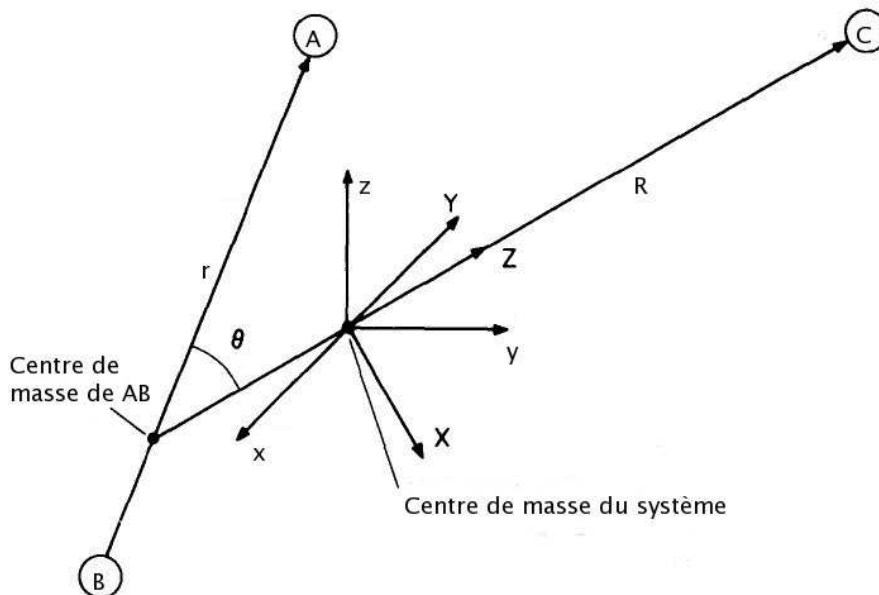


Figure 3.1: Repère SF (xyz) et BF (XYZ)

3.2.1 Dans le repère SF

3.2.1.1 Etablissement des équations couplées

j étant le moment angulaire de rotation de la molécule AB, la fonction d'onde du di-atome est de la forme $Y_{jm}(\theta, \phi)$, m étant la projection de j sur l'axe z du repère SF. On a donc :

$$Y_{jm}(\theta, \phi) = (-1)^m \left[\frac{(2j+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_j^m(\cos\theta) e^{im\phi}, \quad (m \geq 0) \quad (3.15)$$

et

$$Y_{j,-m}(\theta, \phi) = (-1)^m Y_{jm}^*(\theta, \phi)$$

où $P_j^m(\cos\theta)$ est un polynôme de Legendre (Abramowitz & Stegun 1965).

On note cette fonction $|jm\rangle$.

La fonction d'onde du moment angulaire de l'atome est aussi exprimée en fonction des harmoniques sphériques $Y_{lm_i}(\Theta, \Phi)$.

Comme indiqué dans le paragraphe précédent, il est avantageux de résoudre le problème de dynamique en utilisant le fait que le moment angulaire total se conserve. Le moment angulaire total J est la somme du moment angulaire j du rotateur rigide et du moment angulaire orbital l . On a donc :

$$J = j + l \quad (3.16)$$

Les fonctions propres de J^2 et J_z sont les suivantes :

$$\mathcal{Y}_{j l J M}(\theta, \phi, \Theta, \Phi) = \sum_{m m_l} \langle j l m m_l | J M \rangle Y_{j m_j}(\theta, \phi) Y_{l m_l}(\Theta, \Phi) \quad (3.17)$$

Cette fonction d'onde angulaire est notée $|j l J M\rangle$.

La fonction d'onde totale, pour des conditions initiales $j l$, est développée sur la base des fonctions $|j l J M\rangle$ et s'écrit :

$$\Psi_{j l}^J(R, \theta, \phi, \Theta, \Phi) = \sum_{j' l'} \frac{F_{j l; j' l'}^J(R)}{R} |j' l' J M\rangle \quad (3.18)$$

où $F_{j l; j' l'}^J(R)$ est la partie radiale de la fonction d'onde totale. $F_{j l; j' l'}^J(R)$ ne dépend que de R .

L'équation de Schrödinger est alors la suivante :

$$\hat{H} \Psi_{j l}^J(R, \theta, \phi, \Theta, \Phi) = E \Psi_{j l}^J(R, \theta, \phi, \Theta, \Phi) \quad (3.19)$$

avec

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\nabla_R^2}{2\mu} + \hat{H}_{BC} + V(R, \theta') \\ &= -\frac{\nabla_R^2}{2\mu} + \frac{j^2}{2I} + V(R, \theta') \end{aligned}$$

où μ est la masse réduite du système, $\mu = m_A(m_B + m_C)/(m_A + m_B + m_C)$ et $V(R, \theta')$ est le potentiel d'interaction entre la molécule AB et l'atome C. Il est intéressant de noter que le potentiel d'interaction entre les deux systèmes s'exprime en fonction de coordonnées R et θ' du repère BF.

$V(R, \theta')$ peut être décomposé généralement sous la forme:

$$V(R, \theta') = \sum_{\lambda} v_{\lambda}(R) P_{\lambda}(\cos\theta') \quad (3.20)$$

où $P_{\lambda}(\cos\theta')$ est un polynôme de Legendre (Abramowitz & Stegun 1965).

∇_R^2 est l'opérateur laplacien et il peut être séparé en une partie radiale et une partie angulaire:

$$-\frac{\nabla_R^2}{2\mu} = -\frac{1}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\hat{l}^2}{2\mu R^2}$$

Compte tenu du fait que l'on ne considère que l'excitation rotationnelle de la molécule AB, on a :

$$\hat{H}_{AB} = \hat{H}_{rot} = B\hat{j}^2 \quad (3.21)$$

où $B = 1/2I$ représente la constante de rotation de la molécule. L'opérateur \hat{j}^2 n'agit alors que sur la partie angulaire $|j l J M\rangle$ de la fonction Ψ_{jl}^J :

$$\hat{j}^2 |j l J M\rangle = j(j+1) |j l J M\rangle$$

L'équation 3.19 devient donc :

$$\left[-\frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\hat{l}^2}{R^2} + 2\mu V(R, \theta') - k_{j'}^2 \right] \Psi_{jl}^{JM}(R, \theta, \phi, \Theta, \Phi) = 0 \quad (3.22)$$

avec $k_{j'}^2$, le nombre d'onde défini par :

$$\begin{aligned} k_{j'}^2 &= 2\mu [E - B j'(j'+1)] \\ &= 2\mu [E - E_{j'}] \end{aligned}$$

où $E_{j'}$ est l'énergie du niveau j' .

En utilisant les propriétés d'orthonormalité des fonctions $|j l J M\rangle$:

$$\langle j l J M | j' l' J' M' \rangle = \delta_{j j'} \delta_{l l'} \delta_{J J'} \delta_{M M'}$$

et le fait que :

$$\hat{l}^2 |j l J M\rangle = l(l+1) |j l J M\rangle$$

l'équation 3.22 se réduit à un système d'équations couplées:

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l'(l'+1)}{R^2} + k_{j'}^2 \right] F_{jl;j'l'}^J(R) = 2\mu \sum_{j''l''} \langle j'l'JM | V(R, \theta') | j''l''JM \rangle F_{j'l;j''l''}^J(R) \quad (3.23)$$

3.2.1.2 Approche "Close-Coupling" (CC)

L'approche CC est la méthode la plus exacte pour résoudre les équations couplées. L'équation 3.23 nous impose d'évaluer les éléments de matrice du potentiel $\langle j'l'JM | V(R, \theta') | j''l''JM \rangle$.

$$\begin{aligned} \langle j'l'JM | V(R, \theta') | j''l''JM \rangle &= \int \mathcal{Y}_{j'l'JM}^*(\hat{r}, \hat{R}) V(R, \theta') \mathcal{Y}_{j''l''JM}(\hat{r}, \hat{R}) d\hat{r} d\hat{R} \\ &= \sum_{\lambda} v_{\lambda}(R) \int \mathcal{Y}_{j'l'JM}^*(\hat{r}, \hat{R}) P_{\lambda}(\cos\theta') \mathcal{Y}_{j''l''JM}(\hat{r}, \hat{R}) d\hat{r} d\hat{R} \end{aligned}$$

avec $\hat{r} = (\theta, \phi)$, $\hat{R} = (\Theta, \Phi)$
mais θ' étant l'angle entre \hat{r} et \hat{R} , on a :

$$P_{\lambda}(\cos\theta') = \frac{4\pi}{2\lambda+1} \sum_{\nu=-\lambda}^{\lambda} Y_{\lambda\nu}(\hat{r}) Y_{\lambda\nu}^*(\hat{R}) \quad (3.24)$$

On obtient alors :

$$\langle j'l'JM|V(R, \theta')|j''l''JM\rangle = \sum_{\lambda} v_{\lambda}(R) f_{\lambda}(j'l', j''l''; J) \quad (3.25)$$

où $f_{\lambda}(j'l', j''l''; J)$ sont les coefficients de Percival & Seaton (1957) définis comme suit :

$$f_{\lambda}(j'l', j''l''; J) = (-1)^{j'+j''-J} [(2j'+1)(2j''+1)(2l'+1)(2l''+1)]^{\frac{1}{2}} \\ \times \begin{pmatrix} j'' & j' & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'' & l' & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} j' & l' & J \\ l'' & j'' & \lambda \end{matrix} \right\} \quad (3.26)$$

Les équations couplées 3.23 se mettent donc sous la forme :

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l'(l'+1)}{R^2} + k_{j'}^2 \right] F_{jl;j'l'}^J(R) = 2\mu \sum_{j''l''\lambda} v_{\lambda}(R) f_{\lambda}(j'l', j''l''; J) F_{jl;j''l''}^J(R) \quad (3.27)$$

Les solutions $F_{jl;j'l'}^J(R)$ des équations couplées sont soumises aux conditions aux limites suivantes :

$$\lim_{R \rightarrow 0} F_{jl;j'l'}^J(R) = 0$$

et

$$\lim_{R \rightarrow \infty} F_{jl;j'l'}^J(R) = \delta_{jj'} \delta_{ll'} e^{-i(k_j R - \frac{l\pi}{2})} - \left(\frac{k_j}{k_{j'}} \right)^{\frac{1}{2}} S^J(jl; j'l') e^{i(k_{j'} R - \frac{l'\pi}{2})}$$

La matrice $S^J(jl; j'l')$ est diagonale en J et indépendante de M.

La matrice $T^J(jl; j'l')$ est liée à la matrice $S^J(jl; j'l')$ par :

$$T^J(jl; j'l') = \delta_{jj'} \delta_{ll'} - S^J(jl; j'l') \quad (3.28)$$

La section efficace totale de la transition $j \rightarrow j'$ s'exprime alors comme suit :

$$\sigma(j \rightarrow j') = \frac{\pi}{k_j^2} \sum_J (2J+1) P^J(j \rightarrow j') \quad (3.29)$$

où $P^J(j \rightarrow j')$ est la fonction d'opacité définie comme :

$$P^J(j \rightarrow j') = \frac{1}{2j+1} \sum_l \sum_{l'} |T^J(jl; j'l')|^2 \quad (3.30)$$

Une autre façon de procéder une fois que l'on a déterminé les éléments de matrice $T^J(jl; j'l')$ est d'introduire ces éléments de matrice sous la forme d'une somme d'éléments de matrice réduits (tenseurs statistique) (Alexander & Davis 1983). On a :

$$T^J(jl; j'l') = \sum_K (-1)^{j+l'+J} \left\{ \begin{matrix} J & l' & j' \\ K & j & l \end{matrix} \right\} T^K(jl; j'l') \quad (3.31)$$

Les relations d'orthogonalité des "6j" peuvent être utilisées pour exprimer les éléments de matrice réduits en fonction des $T^J(jl; j'l')$:

$$T^K(jl; j'l') = (-1)^{-j-l'} (2K+1) \sum_J (-1)^J (2J+1) \left\{ \begin{matrix} l' & j' & J \\ j & l & K \end{matrix} \right\} T^J(jl; j'l') \quad (3.32)$$

$K = j' - j = l' - l$ correspond au moment angulaire transféré durant la collision. On introduit alors le tenseur d'opacité :

$$P^K(j \rightarrow j') = \frac{1}{2K+1} \sum_{l'} |T^K(jl; j'l')|^2 \quad (3.33)$$

ce qui permet de définir les sections efficaces entre sous-niveaux Zeeman :

$$\sigma(jm \rightarrow j'm') = \frac{\pi}{k_j^2} \sum_{KQ} \left(\begin{array}{ccc} j & j' & K \\ -m & m' & -Q \end{array} \right)^2 P^K(j \rightarrow j') \quad (3.34)$$

ainsi que les sections efficaces d'un niveau j vers un niveau j'

$$\sigma(j \rightarrow j') = \frac{\pi}{(2j+1)k_j^2} \sum_K P^K(j \rightarrow j') \quad (3.35)$$

3.2.2 Dans le repère BF

3.2.2.1 Etablissement des équations couplées

Dans le repère BF, la fonction d'onde du rotateur rigide AB est cette fois notée $Y_{j\Omega}(\theta', \phi')$ où Ω est la projection de j sur l'axe Z du repère BF. On note cette fonction $|j\Omega\rangle$.

Dans le repère BF, la fonction d'onde du système $\mathcal{L}_{j\Omega JM}$ peut être développée (Launay 1976; 1977) :

$$\mathcal{L}_{j\Omega JM}(\theta', \phi', \Theta, \Phi) = \left(\frac{2J+1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} D_{M\Omega}^{J*}(\Theta, \Phi, 0) Y_{j\Omega}(\theta', \phi') \quad (3.36)$$

où $D_{M\Omega}^J(\Theta, \Phi, 0)$ sont les éléments de la matrice de rotation (Brink & Satchler 1968).

La fonction d'onde de base est aussi notée $|j\Omega JM\rangle$.

L'utilisation de la base $|j\Omega JM\rangle$ est bien adaptée aux problèmes moléculaires puisque dans le calcul des éléments de matrice de l'Hamiltonien total, les intégrations sur les variables angulaires du mouvement relatif et sur les variables internes BF de chacune des espèces en collision sont séparées. Elle présente aussi l'avantage d'avoir des éléments de matrice du potentiel d'interaction diagonaux en Ω . En revanche, elle présente l'inconvénient que le moment cinétique relatif n'est pas un bon nombre quantique, si bien que des éléments non diagonaux en Ω apparaissent (couplage rotationnel) dans les équations.

La fonction d'onde totale s'écrit alors sous la forme suivante :

$$\Psi_{j\Omega}^{JM}(R, \theta', \phi', \Theta, \Phi) = \sum_{j'\Omega'} \frac{G_{j\Omega; j'\Omega'}^J(R)}{R} |j'\Omega' JM\rangle \quad (3.37)$$

où $G_{j\Omega; j'\Omega'}^J(R)$ est la partie radiale de la fonction d'onde totale. $G_{j\Omega; j'\Omega'}^J(R)$ ne dépend que de R .

La fonction d'onde $|j\bar{\Omega}JM\rangle$ d'une parité totale ϵ donnée est définie comme une combinaison linéaire des composantes $+\Omega$ et $-\Omega$.

On note ou $\bar{\Omega} = |\Omega|$ et on a (Launay 1977) :

$$\mathcal{L}_{j\bar{\Omega}JM}(\theta', \phi', \Theta, \Phi) = \frac{(\mathcal{L}_{j\bar{\Omega}JM}(\theta', \phi', \Theta, \Phi) + \epsilon \mathcal{L}_{j-\bar{\Omega}JM}(\theta', \phi', \Theta, \Phi))}{[2(1 + \delta_{\bar{\Omega}0})]^{\frac{1}{2}}} \quad (3.38)$$

où $\bar{\Omega} = |\Omega|$ et $\epsilon = \pm 1$

En injectant la fonction d'onde totale du système dans l'équation de Schrödinger, on obtient un système d'équations couplées pour la fonction $G_{j\bar{\Omega};j'\bar{\Omega}'}^J(R)$:

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + k_{j'}^2 \right] G_{j\bar{\Omega};j'\bar{\Omega}'}^J(R) = 2\mu \sum_{j''\bar{\Omega}''} \langle j'\bar{\Omega}'JM | V(R, \theta') + \frac{\hat{l}^2}{R^2} | j''\bar{\Omega}''JM \rangle G_{j\bar{\Omega};j''\bar{\Omega}''}^J(R) \quad (3.39)$$

avec $k_{j'}^2 = 2\mu [E - E_{j'}]$.

La façon la plus simple d'obtenir les matrices S et les sections efficaces, à partir des solutions des équations couplées dans le repère BF est de convertir ces solutions BF en solutions SF à l'aide de la relation suivante (Launay 1976; 1977):

$$F_{SF}^J(R) = \sum_{\bar{\Omega}} P_{\bar{\Omega}}^J G_{BF}^J(R) \quad (3.40)$$

où $P_{\bar{\Omega}}^J$ est défini comme suit :

$$P_{\bar{\Omega}}^{J,j} = (-1)^{J+\bar{\Omega}} \left(\frac{2(2l+1)}{1 + \delta_{\bar{\Omega}0}} \right)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j & J & l \\ \bar{\Omega} & -\bar{\Omega} & 0 \end{pmatrix}$$

On obtient ensuite les sections efficaces d'un niveau $j \rightarrow j'$ en procédant de la même façon que dans le paragraphe 3.2, i.e. en définissant une matrice S^J à partir des conditions aux limites de la fonction radiale $F^{J,SF}(R)$ et que l'on va sommer sur J .

3.2.2.2 Approximation “Coupled States” (CS)

L'approche CS ou “centrifugal decoupling approximation” a été introduite par McGuire et Kouri (1974) et a été utilisée dans de nombreuses applications puisqu'elle permet de conserver des temps de calcul raisonnables tout en obtenant une bonne précision sur les résultats notamment à haute énergie.

On considère les éléments de matrice du potentiel effectif :

$$\begin{aligned} \langle j'\bar{\Omega}'JM | V(R, \theta') + \frac{\hat{l}^2}{2\mu R^2} | j''\bar{\Omega}''J'M' \rangle = \\ \int \mathcal{L}_{j'\bar{\Omega}'JM}^*(\hat{r}', \hat{R}) \left[V(R, \theta') + \frac{l^2}{2\mu R^2} \right] \mathcal{L}_{j''\bar{\Omega}''J'M'}^*(\hat{r}', \hat{R}) d\hat{r}' d\hat{R} \end{aligned} \quad (3.41)$$

avec $\hat{r}' = (\theta', \phi')$

Mais :

$$P_{\lambda}(\cos\theta') = \left(\frac{4\pi}{2\lambda + 1} \right)^{\frac{1}{2}} Y_{\lambda 0}(\theta', \phi')$$

d'où l'expression suivante de l'élément de matrice du potentiel :

$$\begin{aligned} \langle j'\bar{\Omega}'JM|V(R, \theta')|j''\bar{\Omega}''J'M'\rangle &= \delta_{\bar{\Omega}\bar{\Omega}'}(-1)^{\bar{\Omega}} \sum_{\lambda} v_{\lambda}(R) [(2j+1)(2j'+1)]^{\frac{1}{2}} \\ &\times \begin{pmatrix} j'' & j' & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j' & j'' & \lambda \\ \bar{\Omega} & -\bar{\Omega} & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.42)$$

Il reste alors à évaluer :

$$\langle j\bar{\Omega}JM|\frac{l^2}{2\mu R^2}|j'\bar{\Omega}'J'M'\rangle$$

L'idée de l'approche CS est d'approximer ce terme comme suit :

$$\langle j'\bar{\Omega}'JM|\frac{\hat{l}^2}{2\mu R^2}|j''\bar{\Omega}''J'M'\rangle \sim \delta_{\bar{\Omega}'\bar{\Omega}''} \frac{l'(l'+1)}{2\mu R^2}. \quad (3.43)$$

Les équations ne sont maintenant plus couplées que par le nombre quantique rotationnel j et se résolvent pour chaque valeur de $\bar{\Omega}$. Elles s'expriment sous la forme :

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l'(l'+1)}{R^2} + k^2 \right] G_{j;j'}^{J\bar{\Omega}}(R) = 2\mu \sum_{j''\lambda} v_{\lambda}(R) g_{\lambda}(j\bar{\Omega}, j'; \bar{\Omega}J) G_{j;j''}^{J\bar{\Omega}}(R) \quad (3.44)$$

avec

$$g_{\lambda}(j\bar{\Omega}, j'; \bar{\Omega}J) = (-1)^{\bar{\Omega}} \sum_{\lambda} [(2j+1)(2j'+1)]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j' & j & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & j' & \lambda \\ \bar{\Omega} & -\bar{\Omega} & 0 \end{pmatrix} \quad (3.45)$$

Une approche introduite par Pack (1974) propose l'approximation suivante :

$$l'(l'+1) = J(J+1) + j(j+1) - 2\Omega^2 \quad (3.46)$$

Cependant, on utilisera ici l'approximation développée par McGuire & Kouri (1974):

$$l'(l'+1) = J(J+1) \quad (3.47)$$

Les équations s'écrivent alors sous la forme suivante :

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{J(J+1)}{R^2} + k^2 \right] G_{j;j'}^{J\bar{\Omega}}(R) = 2\mu \sum_{j''\lambda} v_{\lambda}(R) g_{\lambda}(j\bar{\Omega}, j'; \bar{\Omega}'J) G_{j;j''}^{J\bar{\Omega}}(R) \quad (3.48)$$

On obtient ensuite les sections efficaces ($j \rightarrow j'$) en procédant de la même façon que dans le paragraphe 3.2, i.e. en définissant une matrice $S^J(j; j')$ à partir des conditions aux limites de la fonction radiale $F_{j;j'}^{J, SF}(R)$ obtenue par transformation des solutions BF $G_{j;j'}^{J, BF}(R)$ à l'aide de la relation 3.40 et que l'on va ensuite sommer sur J .

3.2.3 Limite “Infinite order sudden” (IOS)

L'approche IOS a été introduite par Pack (1972)

On a vu que l'approche CS néglige le couplage entre j et l , l'approche IOS va plus loin en négligeant la rotation de la molécule durant la collision si bien que θ' est considéré comme une constante. Cette approche n'est valable que pour les molécules lourdes de très faible constante rotationnelle et pour les énergies de collision grandes comparativement à l'écart d'énergie des niveaux rotationnels de la molécule. Les résultats que nous avons obtenus pour les collisions CS-He et SO-He (Voir chapitres 5.2.2 et 6.3) confirment ces critères de validité. On a :

$$k^2 = 2\mu [E - B(j(j+1))] \sim 2\mu E \quad (3.49)$$

En partant des équations couplées établies dans le repère SF et en introduisant les approximations précédemment énoncées, le système d'équations couplées devient un ensemble d'équations non couplées pour chaque valeur de θ et l :

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l(l+1)}{R^2} - 2\mu V(R, \theta) + k^2 \right] F_l(R, \theta) = 0 \quad (3.50)$$

L'équation ne dépend donc plus de j et les solutions $F_l(R, \theta)$ sont obtenues pour des paramètres θ et l donnés. Cette méthode a été très utilisée pour l'excitation rotationnelle et ro-vibrationnelle. Elle est généralisée par Secrest (1975) et Goldflam et al. (1977).

Dans le cas de la méthode IOS, nous avons donc calculé des fonctions radiales $F_l(R, \theta)$ pour des paramètres θ et l donnés. On obtient à partir des conditions aux limites de cette fonction radiale une matrice $S_l(\theta)$. Les éléments de matrice $T_l(\theta)$ sont obtenus par la relation suivante :

$$T_l(\theta) = 1 - S_l(\theta)$$

On pose alors

$$T_l(\theta) = \sum_L P_L(\cos\theta) T_l^L(\theta) \quad (3.51)$$

On définit alors $\sigma(0 \rightarrow L)$ tel que (Goldflam et al. 1977):

$$\sigma(0 \rightarrow L) = \frac{\pi}{k_0^2} \sum_l \frac{2l+1}{2L+1} |T_l^L|^2 \quad (3.52)$$

Les sections efficaces de $j \rightarrow j'$ s'obtiennent alors de la façon suivante :

$$\sigma(j \rightarrow j') = \frac{k_0^2}{k_j^2} (2j'+1) \sum_L \left(\begin{matrix} j & j' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right)^2 \sigma(0 \rightarrow L) \quad (3.53)$$

Comme pour l'approche Close Coupling, on peut introduire les éléments de matrice réduits (tenseurs statistiques). Khare (1978) a montré que la matrice T pouvait s'exprimer sous la forme d'éléments de $j = 0 \rightarrow j'$. On a donc (Alexander et Davis 1983) :

$$\begin{aligned} T^J(jl; j'l') &= (-1)^{-J+l} [(2j+1)(2j'+1)(2l+1)]^{\frac{1}{2}} \\ &\times \sum_L (-1)^L (2L+1)^{\frac{1}{2}} \left(\begin{matrix} j & j' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right) \left\{ \begin{matrix} l & j & J \\ j' & l' & L \end{matrix} \right\} T^l(0l; Kl') \end{aligned} \quad (3.54)$$

si bien que les éléments de matrice réduits s'écrivent sous la forme suivante :

$$T^K(jl; j'l') = (-1)^{-j-l'+K+l} [(2j+1)(2j'+1)(2l+1)(2K+1)]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j & j' & K \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 T^l(0l; Kl') \quad (3.55)$$

Le tenseur d'opacité dans l'approche IOS est alors :

$$P^K(j \rightarrow j') = (2j+1)(2j'+1) \begin{pmatrix} j & j' & K \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \sum_{l'} (2l+1) T^l(0l; Kl') \quad (3.56)$$

Sachant que $\sum_{l'} (2l+1) |T^l(0l; Kl')|^2 = \frac{k_K^2}{\pi} \sigma(0 \rightarrow K)$, on a alors :

$$\sigma(j \rightarrow j') = (2j'+1) \sum_K \begin{pmatrix} j & j' & K \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \sigma(0 \rightarrow K) \quad (3.57)$$

3.3 Excitation rotationnelle de molécules $^3\Sigma$ par collisions avec les atomes 1S

3.3.1 Spectroscopie des molécules $^3\Sigma$

Les molécules avec un spin électronique non nul sont souvent représentées dans la limite des cas (a) ou (b) de Hund (Orlikowski 1985). Pour le cas des molécules $^3\Sigma$, le cas (b) de Hund est connu pour donner généralement une bonne description des fonctions d'onde **ref**. Dans cette approximation, le spin et le moment angulaire de rotation sont faiblement couplés.

Cependant, pour certaines molécules comme O_2 (Orlikowski 1985) ou SO (chapitre 5.1), la levée de dégénérescence due au spin n'est pas négligeable, surtout pour les premiers niveaux de rotation, si bien que l'on doit décrire les niveaux de rotation $|F_i jm\rangle$ de la molécule par un couplage intermédiaire, i.e. une combinaison linéaire des niveaux $|N = j, Sjm\rangle$ décrits par l'approximation du cas (b) de Hund pur.

Dans la représentation du cas (b) de Hund $|N, Sjm\rangle$, l'hamiltonien moléculaire pour un diatome dans un état électronique $^3\Sigma$ peut s'écrire de la façon suivante (Herzberg 1950):

$$\hat{H}_{mol} = \hat{H}_{rot} + \hat{H}_{S-N} + \hat{H}_{S-S} \quad (3.58)$$

avec :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{rot} &= B\hat{N}^2 \\ \hat{H}_{S-N} &= \gamma(\hat{N} \cdot \hat{S}) \\ \hat{H}_{S-S} &= \frac{2}{3}\lambda(3\hat{S}_z^2 - \hat{S}^2) \end{aligned}$$

où B est la constante de rotation, γ et λ sont respectivement les constantes de couplage spin-rotation et spin-spin.

Les fonctions d'onde solutions du hamiltonien moléculaire sont donc de la forme suivante (Gordy and Cook 1984) :

$$\begin{aligned} |F_1jm\rangle &= \cos\alpha|N = j - 1, Sjm\rangle + \sin\alpha|N = j + 1, Sjm\rangle \\ |F_2jm\rangle &= |N = j, Sjm\rangle \\ |F_3jm\rangle &= -\sin\alpha|N = j - 1, Sjm\rangle + \cos\alpha|N = j + 1, Sjm\rangle \end{aligned}$$

Les états $|F_ijm\rangle$, donnés par l'équation 3.59 peuvent s'exprimer de manière générale sous la forme suivante :

$$|F_ijm\rangle = \sum_{N=j-1}^{N=j+1} c_{NF_i}^j |NSjm\rangle \quad (3.59)$$

On développera dans cette partie la théorie de l'excitation rotationnelle d'une molécule $^3\Sigma$ dont les niveaux rotationnels sont décrits dans un cas (b) de Hund pur et dans la paragrph 3.3.3, le cas où les niveaux rotationnels sont décrits par un couplage intermédiaire. Pour le cas (b) de hund pur, on a $\cos\alpha = 1$ et $\sin\alpha = 0$.

3.3.2 Molécule décrite dans un cas (b) de Hund

3.3.2.1 Etablissement des équations couplées

Le cas (b) de Hund nous donne une représentation dans laquelle les couplages sont représentés par l'équation vectorielle suivante :

$$j = N + S \quad (3.60)$$

où N désigne le moment de rotation de la molécule et S le spin de la molécule
Les vecteurs de base d'un cas (b) de Hund $|NSjm\rangle$ sont définis selon :

$$|NSjm\rangle = \sum_{m_N m_S} \langle NSm_N m_S | jm \rangle |Nm_N\rangle |Sm_S\rangle \quad (3.61)$$

où m_N , m_S et m sont les projections respectives de N , S et j dans le repère SF.
Comme dans le cas d'une molécule $^1\Sigma$ en interaction avec un atome 1S , on définit le moment angulaire total, qui va se conserver au cours d'une collision, comme la somme du moment angulaire j , défini par l'équation 3.60, et du moment angulaire orbital l .

On a donc :

$$J = j + l \quad (3.62)$$

La fonction d'onde totale du système peut se développer sur la base :

$$|(NS)jlJM\rangle = \sum_{mm_l} \langle jlm m_l | JM \rangle |NSjm\rangle |lm_l\rangle \quad (3.63)$$

où m_l représente la projection de l dans le repère SF.

La fonction d'onde totale se développe alors sous la forme suivante :

$$\Psi_{NSjl}^{JM}(R, \hat{r}, \hat{R}) = \sum_{N'j'l'} \frac{U_{NSjl;N'Sj'l'}^J(R)}{R} |(N'S)j'l'JM\rangle \quad (3.64)$$

en reportant cette fonction d'onde dans l'équation de Schrödinger, on obtient un système d'équations couplées pour les fonctions radiales $U_{N'Sj'l;N'Sj'l'}^J(R)$ de la forme suivante :

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l'(l'+1)}{R^2} + k_{N'j'}^2 \right] U_{N'Sj'l;N'Sj'l'}^J(R) = 2\mu \sum_{N''Sj''l''} \langle (N'S)j'l'JM | V(R, \theta) | (N''S)j''l''JM \rangle U_{N'Sj'l;N''Sj''l''}^J(R) \quad (3.65)$$

où :

$$k_{N'j'}^2 = 2\mu [E - E_{N'j'}]$$

et où E est l'énergie totale du système et $E_{N'j'}$ est l'énergie du niveau $N'Sj'$.

3.3.2.2 Approche "Close Coupling" (CC)

Il faut donc, comme dans le cas des molécules $^1\Sigma$ évaluer les éléments de matrice du potentiel $\langle (N'S)j'l'JM | V(R, \theta) | (N''S)j''l''JM \rangle$. Pour une collision avec un atome de symétrie 1S , le potentiel intermoléculaire est indépendant du spin S , la collision ne va pas affecter directement l'orientation du spin S (Corey & McCourt 1983). A cause de ce mécanisme collisionnel, les éléments de matrice du potentiel peuvent être évalués d'une façon simple en définissant le moment total J de la façon suivante :

$$N + l = \mathcal{J}; \quad \mathcal{J} + S = J \quad (3.66)$$

La base est alors définie comme suit :

$$|(Nl)\mathcal{J}SJM\rangle = \sum_{\mathcal{M}m_S} \langle \mathcal{J}S\mathcal{M}m_S | JM \rangle |(Nl)\mathcal{J}\mathcal{M}\rangle |Sm_S\rangle \quad (3.67)$$

avec

$$|(Nl)\mathcal{J}\mathcal{M}\rangle = \sum_{m_N m_l} \langle Nl m_N m_l | \mathcal{J}\mathcal{M} \rangle |N m_N\rangle |l m_l\rangle$$

Le vecteur $|(Nl)\mathcal{J}\mathcal{M}\rangle$ est un élément de la base sans spin du moment angulaire total \mathcal{J} appropriée pour les collisions entre les molécules $^1\Sigma$ et les atomes 1S . Les bases définies par les équations 3.63 et 3.67 sont reliées par la relation suivante :

$$|(NS)j'l'JM\rangle = \sum_{\mathcal{J}} |(Nl)\mathcal{J}SJM\rangle [(2j+1)(2\mathcal{J}+1)]^{\frac{1}{2}} (-1)^{-S+l-j+\mathcal{J}} \left\{ \begin{array}{ccc} S & N & j \\ l & J & \mathcal{J} \end{array} \right\} \quad (3.68)$$

La dépendance en spin a ainsi été extraite de la base moléculaire. En utilisant le fait que le potentiel d'interaction est indépendant du spin, les éléments de matrice du potentiel $\langle (N'S)j'l'JM | V(R, \theta) | (N''S)j''l''JM \rangle$ s'expriment alors de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \langle (N'S)j'l'JM | V(R, \theta) | (N''S)j''l''JM \rangle = & \delta_{SS''} \delta_{JJ''} \delta_{MM''} \sum_{\mathcal{J}''} (2\mathcal{J}''+1) [(2j''+1)(2j'+1)]^{\frac{1}{2}} (-1)^{-l'+l''+j'-j''} \\ & \times \left\{ \begin{array}{ccc} S & N' & j' \\ l' & J & \mathcal{J} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} S & N'' & j'' \\ l'' & J & \mathcal{J} \end{array} \right\} \langle N'l'\mathcal{J}\mathcal{M} | V(R, \theta) | N''l''\mathcal{J}\mathcal{M} \rangle \quad (3.69) \end{aligned}$$

Les éléments de matrice $\langle N'l' \mathcal{J} \mathcal{M} | V(R, \theta') | N''l'' \mathcal{J} \mathcal{M} \rangle$ sont simplement ceux qui ont été définis par l'équation 3.25 pour le cas d'une molécule sans spin et sont donc donnés par :

$$\langle N'l' \mathcal{J} \mathcal{M} | V(R, \theta') | N''l'' \mathcal{J} \mathcal{M} \rangle = \sum_{\lambda} v_{\lambda}(R) f_{\lambda}(j'l', j''l''; \mathcal{J}) \quad (3.70)$$

En substituant l'équation précédente dans l'équation 3.69 et en utilisant la relation de Racah-Elliott (Messiah 1962), on obtient alors pour les éléments de matrice du potentiel :

$$\begin{aligned} \langle (N'S)j'l' JM | V(R, \theta') | (N''S)j''l'' JM \rangle = \\ \sum_{\lambda} (-1)^{S-\lambda-J} [(2N' + 1)(2N'' + 1)(2j' + 1)(2j'' + 1)(2l' + 1)(2l'' + 1)]^{\frac{1}{2}} \\ \times V_{\lambda}(R) \begin{pmatrix} N'' & N' & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'' & l' & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} j' & l' & J \\ l'' & j'' & \lambda \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j' & N' & S \\ N'' & j'' & \lambda \end{matrix} \right\} \end{aligned} \quad (3.71)$$

Les équations couplées sont alors résolues numériquement et les solutions $U_{NSjl;N'Sj'l'}^J(R)$ sont ensuite soumises aux conditions aux limites :

$$\begin{aligned} \lim_{R \rightarrow \infty} U_{NSjl;N'Sj'l'}^J(R) &= \delta_{NN'} \delta_{SS'} \delta_{jj'} \delta_{ll'} e^{-i(k_{Nj} R - \frac{l\pi}{2})} \\ &\quad - \left(\frac{k_{Nj}}{k_{N'j'}} \right)^{\frac{1}{2}} S^J(NSjl; N'Sj'l') e^{i(k_{N'j'} R - \frac{l'\pi}{2})} \end{aligned} \quad (3.72)$$

On définit ainsi les matrices $S^J(NSjl; N'Sj'l')$ qui après sommation sur J, l et l' vont nous permettre d'obtenir les sections efficaces des transitions $NSj \rightarrow N'Sj'$.

Cependant, il est possible de simplifier de façon significative les équations couplées en définissant une fonction radiale indépendante du spin à travers la relation suivante (Corey & McCourt 1983) :

$$\begin{aligned} U_{NSjl;N'Sj'l'}^J(R) &= \delta_{SS'} \sum_{\mathcal{J}} (2\mathcal{J} + 1) [(2j + 1)(2j' + 1)] (-1)^{-l'+l+j'-j} \\ &\quad \times \left\{ \begin{matrix} S & N' & j' \\ l' & J & \mathcal{J} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} S & N & j \\ l & J & \mathcal{J} \end{matrix} \right\} U_{Nl;N'l'}^{\mathcal{J}}(R) \end{aligned} \quad (3.73)$$

où les $U_{Nl;N'l'}^{\mathcal{J}}$ sont simplement les solutions des équations couplées établies pour des systèmes $^1\Sigma$ avec les atomes 1S :

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l'(l' + 1)}{R^2} + k_{N'j'}^2 \right] U_{Nl;N'l'}^{\mathcal{J}}(R) = 2\mu \sum_{N''l''} \langle N'l' \mathcal{J} \mathcal{M} | V(R, \theta') | N''l'' \mathcal{J} \mathcal{M} \rangle U_{N''l'';N'l''}^{\mathcal{J}}(R)$$

Les matrices $S^{\mathcal{J}}(Nl; N'l')$ sont définies par la partie asymptotique de $U_{Nl;N'l'}^{\mathcal{J}}(R)$ et sont reliées aux matrices $S^J(NSjl; N'Sj'l')$ par la même relation que dans l'équation 3.73. Il est cependant plus simple d'employer les matrices T définies comme suit :

$$\begin{aligned} T^J(NSjl; N'Sj'l') &= \delta_{NN'} \delta_{jj'} \delta_{ll'} - S^J(NSjl; N'Sj'l') \\ T^{\mathcal{J}}(Nl; N'l') &= \delta_{NN'} \delta_{ll'} - S^{\mathcal{J}}(Nl; N'l') \end{aligned}$$

Les matrices T sont-elles mêmes reliées par la relation de l'équation 3.73 :

$$T^J(NSjl; N'Sj'l') = \delta_{SS'} \sum_{\mathcal{J}} (2\mathcal{J} + 1) [(2j + 1)(2j' + 1)]^{\frac{1}{2}} (-1)^{-l'+l+j'-j} \\ \times \left\{ \begin{array}{ccc} S & N' & j' \\ l' & J & \mathcal{J} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} S & N & j \\ l & J & \mathcal{J} \end{array} \right\} T^{\mathcal{J}}(Nl; N'l') \quad (3.74)$$

La section efficace totale de la transition $NSj \rightarrow N'Sj'$ s'exprime alors comme suit:

$$\sigma(NSj \rightarrow N'Sj') = \frac{\pi}{(2j + 1)k_{Nj}^2} \sum_{Jl'J'} (2J + 1) |T^J(NSjl; N'Sj'l')|^2 \\ = \delta_{SS'} \frac{\pi}{k_{Nj}^2} \sum_{\mathcal{J}\mathcal{J}'Jl'} [(2J + 1)(2\mathcal{J}' + 1)(2\mathcal{J}' + 1)(2j' + 1)] \\ \times \left\{ \begin{array}{ccc} S & N' & j' \\ l' & J & \mathcal{J} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} S & N & j \\ l & J & \mathcal{J} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} S & N' & j' \\ l' & J & \mathcal{J}' \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} S & N & j \\ l & J & \mathcal{J} \end{array} \right\} \\ \times T^{\mathcal{J}}(Nl; N'l') T^{\mathcal{J}'*}(Nl; N'l') \quad (3.75)$$

De la même façon que pour le cas de l'excitation d'une molécule $^1\Sigma$, on a défini des tenseurs d'opacité. On peut définir aussi pour les molécules $^3\Sigma$ décrites dans un cas (b) de Hund un tenseur d'opacité $P^K(NSj \rightarrow N'Sj')$ (Corey et al. 1986):

$$P^K(NSj \rightarrow N'Sj') = (2j' + 1)(2j + 1) \left\{ \begin{array}{ccc} K & j & j' \\ S & N' & N \end{array} \right\}^2 P^K(N \rightarrow N') \quad (3.76)$$

Ce qui permet d'obtenir les sections efficaces entre sous-niveaux Zeeman :

$$\sigma(NSj m \rightarrow N'Sj' m') = \frac{\pi}{(2j + 1)k_{Nj}^2} \sum_{KQ} \left(\begin{array}{ccc} j & j' & K \\ m & -m' & Q \end{array} \right)^2 P^K(N \rightarrow N') \quad (3.77)$$

ainsi que les sections efficaces entre niveaux NSj et $N'Sj'$

$$\sigma(NSj \rightarrow N'Sj') = \frac{\pi}{k_{Nj}^2} (2j' + 1) \sum_K \left\{ \begin{array}{ccc} K & j & j' \\ S & N' & N \end{array} \right\}^2 P^K(N \rightarrow N') \quad (3.78)$$

3.3.2.3 Approximation "Infinite Order Sudden" (IOS)

De la même façon que l'on a introduit l'approche IOS pour le cas de l'excitation rotationnelle de molécules $^1\Sigma$, on introduit l'approche IOS pour les molécules $^3\Sigma$. Les sections efficaces dans l'approche IOS sont alors données par la relation suivante (Corey & McCourt 1983) :

$$\sigma(NSj \rightarrow N'Sj') = \frac{k_0^2}{k_{Nj}^2} \sum_L (2N + 1)(2N' + 1)(2j' + 1) \\ \times \left(\begin{array}{ccc} N' & N & L \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right)^2 \left\{ \begin{array}{ccc} L & j & j' \\ S & N' & N \end{array} \right\}^2 \sigma(0 \rightarrow L) \quad (3.79)$$

où $\sigma(0 \rightarrow L)$ est défini dans le paragraphe 3.2.3 tel que :

$$\sigma(0 \rightarrow L) = \frac{\pi}{k_0^2} \sum_l \frac{2l + 1}{2L + 1} |T_l^L|^2 \quad (3.80)$$

3.3.3 Couplage intermédiaire

On développe la fonction d'onde du système total sur la base des vecteurs propres du moment cinétique total J :

$$|F_i j l J M\rangle = \sum_{m m_i} \langle j l m m_i | J M \rangle |l m_i\rangle |F_i j m\rangle \quad (3.81)$$

où l est le moment cinétique du mouvement relatif.

La fonction d'onde totale s'écrit alors dans le repère SF sous la forme suivante :

$$\Psi_{F_i j l J M}^{J M}(R, \hat{r}, \hat{R}) = \sum_{F_i' j' l'} \frac{U_{F_i j l; F_i' j' l'}^J(R)}{R} |F_i j l J M\rangle \quad (3.82)$$

En reportant cette fonction d'onde dans l'équation de Schrödinger, on obtient le système suivant d'équations couplées pour les fonctions radiales $U_{F_i j l; F_i' j' l'}^J(R)$:

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l'(l'+1)}{R^2} + k_{F_i' j'}^2 \right] U_{F_i j l; F_i' j' l'}^J(R) = 2\mu \sum_{F_i'' j'' l''} \langle F_i' j' l' J M | V(R, \theta') | F_i'' j'' l'' J M \rangle U_{F_i j l; F_i'' j'' l''}^J(R) \quad (3.83)$$

avec :

$$k_{F_i' j'}^2 = 2\mu [E - E_{F_i' j'}]$$

où E est l'énergie totale du système et $E_{F_i' j'}$ est l'énergie du niveau $F_i' j'$.

Les éléments de matrice du potentiel $\langle F_i' j' l' J M | V(R, \theta') | F_i'' j'' l'' J M \rangle$ sont obtenus par la relation suivante :

$$\langle F_i' j' l' J M | V | F_i'' j'' l'' J M \rangle = \sum_{N N'} c_{N' F_i'}^{j'} c_{N'' F_i''}^{j''} \langle (N' S) j' l' J M | V(R, \theta') | (N'' S) j'' l'' J M \rangle \quad (3.84)$$

Le calcul des éléments de matrice $\langle N' S j' l' J M | V(R, \theta') | N S j l J M \rangle$ est donné au paragraphe 3.3.2.2.

On obtient alors les solutions $U_{F_i j l; F_i' j' l'}^J(R)$ des équations couplées 3.83 qui par leurs conditions aux limites vont nous permettre de définir une matrice $S^J(F_i j l; F_i' j' l')$ qui va nous permettre d'obtenir les sections efficaces pour les transitions $F_i j l \rightarrow F_i' j' l'$.

3.4 Excitation ro-vibrationnelle de molécules linéaires $^1\Sigma$ par collisions avec les atomes 1S

Dans ce paragraphe, afin de tenir compte des transitions ro-vibrationnelles, on va étendre le traitement de l'excitation rotationnelle présenté au paragraphe 3.2 à l'excitation ro-vibrationnelle en suivant Pack (1974). Par comparaison avec l'excitation rotationnelle qui nécessite des températures cinétiques de l'ordre de 10-100 K, l'excitation vibrationnelle requiert des températures cinétiques beaucoup plus grandes, de l'ordre de 300-1500K.

Les transitions vibrationnelles sont cependant importantes dans de nombreux contextes astrophysiques : Atmosphère stellaire "froide", régions de choc du milieu interstellaire ... Le degré de liberté interne du diatome AB représenté par la distance internucléaire r doit être pris en compte par l'intermédiaire des fonctions d'onde vibrationnelles. La dépendance en r du potentiel d'interaction V doit être connue et doit pouvoir s'exprimer de la façon suivante :

$$V(r, R, \theta') = \sum_{\lambda} v_{\lambda}(r, R) P_{\lambda}(\cos\theta') \quad (3.85)$$

Les fonctions d'onde ro-vibrationnelles de BC satisfaisant à \hat{H}_{BC} sont de la forme suivante :

$$\frac{\chi_{jv}(r)}{r} Y_{jm}(\theta, \phi) \quad (3.86)$$

où $Y_{jm}(\theta, \phi)$ est la fonction d'onde du rotateur rigide vue au paragraphe 3.2, v est le nombre quantique vibrationnel et $\chi_{jv}(r)$ est solution de l'équation différentielle suivante :

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu r^2} + V_{BC}(r) - E_{vj} \right] \chi_{jv}(r) = 0 \quad (3.87)$$

Les fonctions d'onde ro-vibrationnelles se notent sous la forme $|jlvJM\rangle$.

Par analogie avec le paragraphe 3.2, on construit les fonctions d'onde totales du système sous la forme suivante :

$$\Psi_{jl}^J(R, \theta, \phi, \Theta, \Phi) = \sum_{j'l'v'} \frac{F_{jlv;j'l'v'}^J(R)}{R} |jlvJM\rangle \quad (3.88)$$

On doit alors résoudre l'équation de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi_{jl}^J(r, R, \theta, \phi, \Theta, \Phi) = E\Psi_{jl}^J(r, R, \theta, \phi, \Theta, \Phi) \quad (3.89)$$

avec

$$\hat{H} = -\frac{\nabla_R^2}{2\mu} + \hat{H}_{BC} + V(R, \theta')$$

où cette fois \hat{H}_{BC} est défini comme suit :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{BC} &= -\frac{\nabla_r^2}{2\mu} + V_{BC}(r) \\ &= -\frac{1}{2\mu r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{j}^2}{2\mu r^2} + V_{BC}(r) \end{aligned} \quad (3.90)$$

Les parties radiales $F_{jlv;j'l'v'}^J(R)$ de ces fonctions d'onde totales sont solutions du système d'équations couplées de la forme :

$$\begin{aligned} \left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l'(l'+1)}{R^2} + k_{j'v'}^2 \right] F_{jlv;j'l'v'}^J(R) = \\ 2\mu \sum_{j''l''v''} \langle j'l'v'JM | V(r, R, \theta') | j''l''v''JM \rangle F_{jlv;j''l''v''}^J(R) \end{aligned} \quad (3.91)$$

qui se réduit à :

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l'(l'+1)}{R^2} + k_{v'j'}^2 \right] F_{jlv;j'l'v'}^J(R) = 2\mu \sum_{j''l''v''\lambda} y_\lambda(jv, j''v'') f_\lambda(jl, j''l''; J) F_{jlv;j''l''v''}^J(R) \quad (3.92)$$

où

$$y_\lambda = \int \chi_{jv}(r)^* v_\lambda(r, R) \chi_{j''v''}(r) dr$$

On obtient ensuite les sections efficaces d'un niveau $vj \rightarrow v'j'$ en procédant de la même façon que dans le paragraphe 3.2, i.e. en définissant une matrice $S^J(vjl; v'j'l')$ à partir des conditions aux limites de la fonction radiale $F_{jlv;j'l'v'}^J(R)$.

Cependant, compte tenu du très grand nombre de canaux $|jlvJM\rangle$, les temps de calcul pour ce type d'excitation sont prohibitifs, on est souvent amené à utiliser l'approximation IOS.

Ainsi comme dans le cas de l'excitation rotationnelle (paragraphe 3.2.3), on va négliger la rotation de la molécule durant la collision de sorte que θ' est approximativement constant et que les équations couplées s'écrivent sous la forme suivante :

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l'(l'+1)}{R^2} + k_{v'}^2 \right] F_{v;v'}^{l'}(R, \theta') = 2\mu \sum_{v''\lambda} y_\lambda(v, v'') P_\lambda(\cos\theta') F_{v;v''}^{l'}(R, \theta') \quad (3.93)$$

où $k_{v'}^2 = k_{0v'}^2$, et $y_\lambda(v, v'') = y_\lambda(0v, 0v'')$

Il est important de noter que la vibration est traitée en Close-Coupling. Seule la rotation est traitée avec l'approximation IOS. Cette méthode est appelée approximation VCC-IOS (Goldflam et al. 1977, Parker et Pack 1978). Les fonctions radiales, comme pour l'excitation rotationnelle, définissent des matrices $S_{\nu}(vv'|\theta')$ qui sont ensuite intégrées sur θ' et conduisent aux sections efficaces d'excitation $\sigma(vj \rightarrow v'j')$. Comme pour l'approche IOS de l'excitation rotationnelle, les sections efficaces peuvent se mettre sous la forme :

$$\sigma(vj \rightarrow v'j') = \frac{k_{0v}^2}{k_{jv}^2} \sum_{j''} (2j''+1) \begin{pmatrix} j' & j & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \sigma(v0 \rightarrow v'L) \quad (3.94)$$

avec $\sigma(v0 \rightarrow v'L)$ défini tel que :

$$\sigma(v0 \rightarrow v'L) = \frac{\pi}{k_0^2} \sum_l \frac{2l+1}{2L+1} |T_l^L(v; v')|^2 \quad (3.95)$$

3.5 Excitation ro-vibrationnelle de molécules ${}^3\Sigma$ par collisions avec les atomes 1S

Compte tenu des temps de calcul prohibitifs pour un tel système, on utilisera pour ce type d'excitation uniquement l'approximation IOS, permettant ainsi de conserver des

temps de calculs- raisonnables. Par analogie avec ce qui a été fait pour le cas des molécules $^1\Sigma$, l'expression de la section efficace d'excitation est :

$$\begin{aligned} \sigma(vNSj \rightarrow v'N'Sj') &= \frac{k_{0v}^2}{k_{Njv}^2} \sum_L (2N+1)(2N'+1)(2j'+1) \\ &\times \left(\begin{array}{ccc} N' & N & L \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right)^2 \left\{ \begin{array}{ccc} L & j & j' \\ S & N' & N \end{array} \right\}^2 \sigma(v0 \rightarrow v'L) \end{aligned} \quad (3.96)$$

3.6 Taux de collisions

Les constantes de vitesse sont définies comme la moyenne sur la distribution de Boltzmann à une température T des sections efficaces d'excitation ou de désexcitation du niveau α vers le niveau β :

$$k_{\alpha \rightarrow \beta}(T) = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^2 \int_0^\infty E_k \sigma_{\alpha \rightarrow \beta}(E_k) e^{\frac{-E_k}{k_B T}} dE_k \quad (3.97)$$

où E_k est l'énergie cinétique et k_B la constante de Boltzmann.

Les taux de collisions sont les constantes de vitesse multipliées par la densité de perturbateur. Cependant, dans tout le manuscrit, on utilisera le terme de taux de collisions pour nommer les constantes de vitesse.

Il est important de noter que les taux de collisions $k_{\alpha \rightarrow \beta}(T)$ sont liés au taux de collisions $k_{\beta \rightarrow \alpha}(T)$ par la relation suivante :

$$k_{\beta \rightarrow \alpha} = k_{\alpha \rightarrow \beta} \frac{g_\alpha}{g_\beta} e^{\frac{-h\nu}{k_B T}} \quad (3.98)$$

où g_α et g_β sont respectivement les poids statistiques des niveaux α et β et $h\nu$ est la différence d'énergie entre les niveaux α et β .

3.7 Application : Calcul numérique de sections efficaces d'excitation

Tous les calculs numériques de dynamique ont été effectués avec le programme MOLSCAT (Hutson et Green 1995). Le code MOLSCAT est un programme qui résout les équations couplées de la dynamique en utilisant soit une méthode "exacte" (Close Coupling) soit des méthodes approchées (Coupled states ou IOS). Le programme MOLSCAT peut résoudre les équations pour plusieurs types de systèmes (atome-rotateur rigide, atome-diatome, rotateur rigide-rotateur rigide, atome-toupie, ...). Au cours de ce travail de thèse, nous avons essentiellement travaillé sur les systèmes SO-He et CS-He. Nous avons donc utilisé les collisions de type atome-rotateur rigide et atome-diatome. Si le système CS-He (CS est une molécule de symétrie $^1\Sigma^+$) est un système correspondant à un cas implémenté dans de MOLSCAT, le système SO-He, à cause de la structure fine de SO (SO est une molécule de symétrie $^3\Sigma^-$), n'est pas un cas implémenté dans le code. Il a donc fallu adapter le programme à ce type de système. Cette modification a été effectuée

par M.-L Dubernet. Il a cependant aussi fallu introduire les surfaces de potentiel dans le code MOLSCAT et aussi ajuster les paramètres pour la résolution des équations couplées. Cette partie a donc pour but de présenter les détails numériques de la résolution des équations couplées.

3.7.1 Implémentation de la surface

Deux procédures sont possibles pour introduire la surface de potentiel dans le code MOLSCAT : la procédure VSTAR qui demande en entrée les termes $V_\lambda(R)$ du développement du potentiel et la procédure VRTP qui demande la valeur du potentiel d'interaction pour des paramètres donnés (typiquement R , r et θ pour le cas des collisions atome diatome) de la surface. Le code fournit ensuite le développement en V_λ du potentiel. Etant donné que nous possédions des représentations analytiques des surfaces de potentiel des différents systèmes auxquels nous nous sommes intéressés (voir paragraphe 2.7.2), nous avons choisi d'introduire la surface par la procédure VRTP. Cela consistait donc à créer une sous-routine, qui pour un R , r et θ donnés, nous donnait la valeur numérique du potentiel d'interaction, le code MOLSCAT faisant ensuite lui-même le développement en V_λ du potentiel. Le nombre de λ du développement est un paramètre que l'on peut ajuster. Nous avons cependant choisi de développer le potentiel en un nombre de λ correspondant au nombre de blocs d'angle θ moins 1 pour lesquels nous avons calculé la surface, soit tous les termes jusqu'à $\lambda = 12$, les $V_\lambda(R)$ d'ordre supérieur n'ayant pas de sens. Le choix de n'inclure que 12 $V_\lambda(R)$ est dû au fait que l'anisotropie des potentiels d'interaction des systèmes CS-He et SO-He est faible et qu'une bonne convergence peut être obtenue avec ce nombre de $V_\lambda(R)$.

3.7.2 Résolution des équations couplées

Plusieurs algorithmes implémentés dans le code MOLSCAT peuvent résoudre les équations couplées. Nous avons choisi le propagateur "log-derivative" de Manolopoulos (1986). Ce propagateur est une variante de l'algorithme de Johnson (1973).

3.7.2.1 L'approche "log derivative"

Les équations couplées peuvent s'écrire avec les notations matricielles sous la forme suivante :

$$\Psi''(R) = W(R)\psi(R) \quad (3.99)$$

où

$$W(R) = 2\mu V(R) - k^2$$

Ψ est une matrice carrée dont chaque colonne est une solution indépendante de l'équation de Schrödinger, $V(R)$ est le potentiel d'interaction incluant le potentiel centrifuge, μ est la masse réduite du système et k est une matrice diagonale comportant les vecteurs d'onde asymptotiques des différentes voies de collision. En principe, le nombre d'équations couplées est infini, mais dans la pratique, on tronque le nombre d'équations à un nombre fini.

La dérivée logarithmique Y de Ψ est déterminée par :

$$Y(R) = \Psi'(R)\psi^{-1}(R) \quad (3.100)$$

Dans l'approche "log-derivative", on propage Y , plutôt que Ψ afin d'éviter les éventuelles problèmes de stabilité dûs à l'intégration qui commence dans la région classiquement interdite. En partant de l'équation 3.99, on obtient l'équation de Ricatti suivante

$$Y'(R) = W(R) - Y^2(R) \quad (3.101)$$

On définit un propagateur \mathcal{Y} sur chaque intervalle $[R', R'']$ permettant de propager la matrice Y en s'affranchissant des problèmes de non existence de Ψ^{-1} . \mathcal{Y} est obtenu par résolution d'une équation avec conditions aux limites de l'intervalle $[R', R'']$.

$$\begin{pmatrix} \Psi'(R') \\ \Psi'(R'') \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{Y}_1(R', R'') & \mathcal{Y}_2(R', R'') \\ \mathcal{Y}_3(R', R'') & \mathcal{Y}_4(R', R'') \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\Psi'(R') \\ \Psi'(R'') \end{pmatrix} \quad (3.102)$$

La matrice Y vérifie la relation de récurrence :

$$Y(R'') = \frac{\mathcal{Y}_4(R', R'') - \mathcal{Y}_3(R', R'')}{Y(R') + \mathcal{Y}_1(R', R'')} \mathcal{Y}_2(R', R'') \quad (3.103)$$

3.7.2.2 La méthode "improved log derivative" implémentée dans MOLSCAT

L'algorithme "improved log derivative" de Manolopoulos (1986) utilisé par MOLSCAT diffère de l'approche "log derivative" originale par l'utilisation d'un potentiel de référence continu, variant peu sur l'intervalle d'intégration, et pour lequel l'équation de Schrödinger est résolue analytiquement.

Sur un intervalle $[a, b]$, le potentiel de référence est une matrice diagonale construite à partir des éléments diagonaux de la matrice du potentiel prise au point c milieu de $[a, b]$.

$$W_{ref}(R)_{ij} = \delta_{ij} p_j^2 \quad (3.104)$$

On utilise l'intervalle $[R', R'']$ pour nommer à la fois l'intervalle $[a, c]$ et $[c, b]$.

L'équation de Schrödinger est alors homogène et les propagateurs $y_1(R', R'')$, $y_2(R', R'')$, $y_3(R', R'')$ et $y_4(R', R'')$ de la solution homogène sont définis analytiquement.

$$y_1(R', R'')_{ij} = y_4(R', R'')_{ij} = \delta_{ij} \begin{cases} |p_j| \coth|p_j|h, & p_j^2 \geq 0 \\ |p_j| \cot|p_j|h, & p_j^2 \leq 0 \end{cases}$$

$$y_2(R', R'')_{ij} = y_3(R', R'')_{ij} = \delta_{ij} \begin{cases} |p_j| \operatorname{csch}|p_j|h, & p_j^2 \geq 0 \\ |p_j| \operatorname{csc}|p_j|h, & p_j^2 \leq 0 \end{cases}$$

avec $h = (b - a)/2$

Des propagateurs effectifs $\hat{\mathcal{Y}}(R', R'')$, de l'équation 3.99 sur le demi-intervalle $[R', R]$, sont définis par Manolopoulos (1986) :

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{Y}}_1 &= y_1(R', R'') + Q(R') \\ \hat{\mathcal{Y}}_2 &= y_2(R', R'') \\ \hat{\mathcal{Y}}_3 &= y_3(R', R'') \\ \hat{\mathcal{Y}}_4 &= y_3(R', R'') + Q(R'') \end{aligned}$$

où $Q(a)$, $Q(b)$ et $Q(c)$ sont des fonctions de $U(a)$, $U(b)$ et $U(c)$ et $U = W - W_{ref}$. La matrice $Y(b) = \hat{Y}(b)$ est obtenue par propagation de la matrice effective \hat{Y} sur $[a, c]$ puis $[b, c]$ suivant l'équation :

$$\hat{Y}(R'') = \frac{\hat{Y}_4(R', R'') - \hat{Y}_3(R', R'')}{Y(\hat{R}') + \hat{Y}_1(R', R'')} \hat{Y}_2(R', R'') \quad (3.105)$$

on a alors $\hat{Y}(a) = Y(a)$ et $\hat{Y}(a) = Y(a) + O(h^4)$.

Cet algorithme devient en quelque sorte "suiveur du potentiel" puisque le potentiel de référence est de nouveau déterminé pour chaque intervalle. La convergence est améliorée avec la diminution du pas d'intégration.

3.7.3 Paramètres de calcul

On vient de voir comment le code MOLSCAT résout les équations couplées. Il est nécessaire cependant de lui spécifier les paramètres d'établissement et de résolution de ces équations.

Le premier paramètre à ajuster est le nombre de niveaux rotationnels à inclure dans les équations couplées " j_{max} ". Bien que l'énergie totale du calcul détermine le nombre de canaux ouverts ($j + l$), on sait qu'il est nécessaire d'inclure plusieurs canaux fermés afin d'obtenir la convergence des sections efficaces. Plus il y a de canaux fermés et meilleure est la convergence, mais plus il y a de canaux fermés et plus les temps de calcul sont longs. Il faut donc pour ce paramètre faire un compromis. Le nombre de canaux fermés à inclure fait l'objet d'un test pour chaque gamme d'énergie puisqu'il dépend de l'énergie à laquelle sont effectués les calculs et du nombre de niveaux rotationnels pour lesquels on souhaite obtenir des résultats.

Le second paramètre à ajuster est le paramètre "STEPS" qui détermine le pas d'intégration de la fonction radiale. Le paramètre STEPS est le nombre d'intervalles correspondant à la moitié du nombre d'onde déterminé par le programme pour le canal ouvert avec la plus grande énergie cinétique. Le pas h d'intégration est donc égal à :

$$h = \frac{\pi}{2k_{max} \times steps} \quad (3.106)$$

où le nombre d'onde k_{max} est donné par la relation suivante :

$$k_{max} = \sqrt{2\mu E_c / \hbar} \quad (3.107)$$

Plus le paramètre STEPS va être grand, et plus le pas sera petit. Ce paramètre sera aussi à tester pour chaque gamme d'énergie. Plus les énergies seront grandes et plus ce paramètre pourra être réduit.

Les bornes de la grille d'intégration doivent être ajustées. Nous avons généralement propagé la fonction d'onde jusqu'à $40 a_0$, ce qui était amplement suffisant pour atteindre la convergence. Le minimum est lui dépendant de la surface de potentiel et de l'énergie du calcul puisqu'il faut commencer à propager la fonction d'onde à partir de la région classiquement interdite. Typiquement, l'intégration a généralement été commencée aux alentours de $2.5 - 3 a_0$ mais dans certains cas comme la vibration, il a fallu commencer

la propagation pour des valeurs de R plus grandes puisque le potentiel n'était pas défini correctement pour les très petites valeurs de R . Le nombre de valeurs de J à prendre en compte peut aussi être ajusté. Nous avons cependant laissé le programme ajuster seul ce paramètre car cette procédure n'entraînait pas de problème de convergence avec ce paramètre.

Enfin, le programme MOLSCAT effectue les calculs pour une énergie donnée. Il nous appartient donc de choisir la grille en énergie pour décrire nos sections efficaces. On sait que les sections efficaces présentent une zone de résonances en énergie cinétique de l'ordre de grandeur de la profondeur du puits de potentiel. Il est très important de bien décrire les résonances, spécialement si on s'intéresse aux résultats à basse température. C'est pour cela que l'on sera amené à utiliser un pas en énergie cinétique très faible près des énergies des seuils. Le pas peut ensuite être augmenté puisqu'à plus haute énergie, les sections efficaces ont un comportement plus asymptotique.

Chapitre 4

Relaxation collisionnelle - Dépolarisation par collisions isotropes

Dans le cas où une molécule est excitée par un rayonnement isotrope, tous les sous-niveaux Zeeman sont peuplés de façon équivalente et en conséquence, le rayonnement diffusé est non polarisé.

A l'inverse, les molécules excitées par un rayonnement anisotrope ou par tout processus anisotrope (ce qui est le cas des molécules présentes dans le milieu interstellaire ou dans les environnements stellaires) émettent en se désexcitant de la lumière polarisée. Cependant, plusieurs processus se produisant dans le milieu interstellaire sont susceptibles de réduire cette polarisation : citons par exemple les processus radiatifs et les processus collisionnels isotropes. C'est ce dernier processus qui va retenir notre attention.

On sait que les collisions isotropes peuvent avoir deux effets sur le rayonnement observé :

- le profil des raies observées peut être élargi
- la polarisation du rayonnement émis peut diminuer. Cette diminution est due à un retour à l'égalisation des populations des sous-niveaux Zeeman par collisions.

Bien que la relaxation collisionnelle ait été l'objet de nombreuses études, l'intérêt pour ce phénomène s'est considérablement accru au cours des 20-30 dernières années pour les mêmes raisons que l'étude des collisions. D'une part, l'apparition de nouvelles techniques expérimentales (lasers) permet maintenant d'étudier la relaxation dans les niveaux fondamental et excités (Maté et al. 2003; Martinez et al. 2003) et d'autre part l'utilisation de méthodes de chimie quantique précises pour les potentiels d'interaction et les progrès numériques permettent maintenant de résoudre plus exactement les équations de collisions. Malgré l'apparition de ces nouvelles techniques, la relaxation collisionnelle a été étudiée pour seulement un petit nombre de systèmes moléculaires. La relaxation collisionnelle revêt un grand intérêt pour les diagnostics astrophysiques, dans les milieux hors ETL lorsque les processus collisionnels et radiatifs entrent en compétition.

Le formalisme général fait appel au développement de la matrice densité sur la base des états $|vjm_j\rangle$ ou de façon équivalente sur la base des opérateurs tensoriels irréductibles, c'est le formalisme que nous utiliserons ici.

4.1 Formalisme général

4.1.1 Représentation en tenseurs irréductibles de la matrice densité

La base des opérateurs tensoriels irréductibles a été introduite par Fano (1957) puis reprise par de nombreux auteurs (voir Omont (1977) par exemple). Les états internes ($v_j m_j$) d'une molécule peuvent être décrits par une matrice densité ρ . On a :

$$\rho = \sum_{v_a j_a m_a v_b j_b m_b} \langle v_a j_a m_a | \rho | v_b j_b m_b \rangle |v_a j_a m_a\rangle \langle v_b j_b m_b| \quad (4.1)$$

La base irréductible est définie par (e.g. Omont 1977) :

$$T_q^k(v_a j_a, v_b j_b) = \sum_{m_a m_b} (-1)^{j_a - m_a} \sqrt{2k+1} \begin{pmatrix} j_a & k & j_b \\ -m_a & q & m_b \end{pmatrix} |v_a j_a m_a\rangle \langle v_b j_b m_b| \quad (4.2)$$

On note généralement cette base $|v_a j_a(v_b j_b)^+; kq\rangle$.

Un des avantages de cette base par rapport à la base dyadique $|v_a j_a m_a\rangle \langle v_b j_b m_b|$ est que la base irréductible se transforme sous l'effet des rotations du système de coordonnées comme les fonctions propres d'un moment angulaire $j = k$.

La matrice densité peut alors être développée sur la base des opérateurs tensoriels irréductibles :

$$\rho = \sum_{v_a j_a k v_b j_b q} \rho_q^k(v_a j_a, v_b j_b) T_q^k(v_a j_a, v_b j_b) \quad (4.3)$$

avec :

$$\rho_q^k(v_a j_a, v_b j_b) = \sum_{m_a m_b} (-1)^{j_a - m_a} \sqrt{2k+1} \begin{pmatrix} j_a & k & j_b \\ -m_a & q & m_b \end{pmatrix} \langle v_a j_a m_a | \rho | v_b j_b m_b \rangle \quad (4.4)$$

Les éléments de la matrice densité sur la base des opérateurs tensoriels irréductibles sont appelés termes ou éléments multipolaires. Si $v_a j_a = v_b j_b$, les composantes d'ordre $k = 0$, $k = 1$ et $k = 2$ représentent respectivement la population, l'orientation et l'alignement du niveau j_a . Pour $v_a j_a \neq v_b j_b$ les termes $k = 0$, $k = 1$ et $k = 2$ décrivent la cohérence entre les niveaux $v_a j_a$ et $v_b j_b$.

4.1.2 Relaxation collisionnelle

Les propriétés (intensité, polarisation) du rayonnement absorbé ou émis par un ensemble d'atomes ou de molécules plongés dans un bain de perturbateurs sont directement liées aux processus d'excitation et d'émission du rayonnement, à l'évolution du système sous l'influence éventuelle de champs externes magnétiques ou électriques et aux processus de relaxation (ici collisions avec les particules du bain). L'évolution de la matrice densité ρ est donnée à l'équilibre par une équation pilote, ou équation d'équilibre statistique, incluant tous les processus radiatifs, collisionnels et de champs externes (Omont 1977). La description quantique de la relaxation collisionnelle est généralement faite dans le cadre de l'approximation des impacts (Baranger 1958a, 1958b; Fano 1963; Ben Reuven 1966; Shafer & Gordon 1973 et références incluses) dont les conditions de validité sont les suivantes :

- les collisions sont binaires
- la durée des collisions est courte devant l'intervalle de temps entre deux collisions de telle manière que les collisions sont "complètes" et séparées dans le temps
- le bain de perturbateurs est un large ensemble qui ne conserve pas la mémoire de ses interactions avec le système.

Sous ces conditions, l'effet des collisions sur la matrice densité ρ des atomes ou molécules étudiés est donné par un opérateur de relaxation Γ proportionnel à la densité :

$$\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{coll} = -\Gamma\rho \quad (4.5)$$

Si l'on suppose les collisions isotropes, les composantes tensorielles $\rho_q^k(v_a j_a, v_b j_b)$ de la matrice densité de la molécule considérée obéissent au système d'équations suivant :

$$\left(\frac{d\rho_q^k(v_a j_a', v_b j_b')}{dt}\right)_{coll} = - \sum_{v_a j_a v_b j_b} \Gamma^k(v_a j_a', v_b j_b'; v_a j_a, v_b j_b) \rho_q^k(v_a j_a, v_b j_b) \quad (4.6)$$

$\Gamma^k(v_a j_a', v_b j_b'; v_a j_a, v_b j_b)$ est donc un élément de la matrice de relaxation Γ^k (Bréchnignac et al. 1980).

La matrice de relaxation est indépendante de la valeur de q et les composantes de différents ordres k ne sont pas couplées.

Les Γ^k sont reliés à une matrice de sections efficaces de relaxation $\sigma^k(v_a j_a', v_b j_b'; v_a j_a, v_b j_b)$ par la relation suivante :

$$\begin{aligned} \Gamma^k(v_a j_a', v_b j_b'; v_a j_a, v_b j_b) &= n_p \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{k_B T}\right)^2 \\ &\times \int_0^\infty E_k \sigma^k(v_a j_a', v_b j_b'; v_a j_a, v_b j_b)(E_k) e^{\frac{-E_k}{k_B T}} dE_k \end{aligned} \quad (4.7)$$

où n_p est la densité de perturbateurs.

Les sections efficaces de relaxation $\sigma^k(v_a j_a', v_b j_b'; v_a j_a, v_b j_b)$ s'expriment en fonction des matrices S de collision (Shafer & Gordon 1973) selon :

$$\begin{aligned} \sigma^k(v_a j_a', v_b j_b'; v_a j_a, v_b j_b) &= \frac{\pi}{k_j^2} \sum_{j_a j_b l l'} \sqrt{\frac{2j_a' + 1}{2j_a + 1}} (2J_a + 1)(2J_b + 1) \left\{ \begin{matrix} j_a & k & j_b \\ J_b & l & J_a \end{matrix} \right\} \\ &\times \left\{ \begin{matrix} j_a' & k & j_b' \\ J_b & l' & J_a \end{matrix} \right\} (\delta_{j_a j_a'} \delta_{j_b j_b'} \delta_{l l'} - S^{J_a}(j_a l; j_a' l') S^{*J_b}(j_b l; j_b' l')) \end{aligned} \quad (4.8)$$

Les matrices $S^{J_a}(j_a l; j_a' l')$ et $S^{*J_b}(j_b l; j_b' l')$ sont calculées pour la même énergie cinétique de collision. Le terme $\sqrt{\frac{2j_a' + 1}{2j_a + 1}}$ est introduit dans l'équation pour se conformer à la définition de éléments des matrice réduits de Brink & Satchler (1993), définition qui diffère d'un facteur $\sqrt{2j' + 1}$ de la définition de Edmonds (1960). Pour $k = 1$, $j_a = j_a'$ et $j_b = j_b'$: la section efficace représente l'élargissement collisionnel de la raie $j_a - j_b$.

Ici, nous nous intéressons aux sections telles que $j_a = j_b = j$ et $j_a' = j_b' = j'$ qui sont les sections de transfert (pour $j' \neq j$) et de destruction (pour $j' = j$) de la composante k de la matrice densité de la molécule. $k = 0$ correspond à la population, $k = 1$ à l'orientation et $k = 2$ à l'alignement.

4.2 Sections efficaces tensorielles pour les molécules $^1\Sigma$ en collision avec les atomes 1S

On va dans tout ce que va suivre ôter l'indice v pour simplifier les expressions. L'expression de la section efficace tensorielle devient donc :

$$\begin{aligned} \sigma^k(j'j'; jj) &= \frac{\pi}{k_j^2} \sum_{J_a J_b l l'} \sqrt{\frac{2j'+1}{2j+1}} (2J_a+1)(2J_b+1) \left\{ \begin{matrix} j & k & j \\ J_b & l & J_a \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j' & k & j' \\ J_b & l' & J_a \end{matrix} \right\} \\ &\quad \times (\delta_{jj'} \delta_{ll'} - S^{J_a}(jl; j'l') S^{*J_b}(jl; j'l')) \end{aligned} \quad (4.9)$$

On sait que $S = 1 - T$, $\sigma^k(j'j'; jj)$ devient alors :

$$\begin{aligned} \sigma^k(j'j'; jj) &= \frac{\pi}{k_j^2} \sum_{J_a J_b l l'} \sqrt{\frac{2j'+1}{2j+1}} (2J_a+1)(2J_b+1) \left\{ \begin{matrix} j & k & j \\ J_b & l & J_a \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j' & k & j' \\ J_b & l' & J_a \end{matrix} \right\} \\ &\quad \times (\delta_{jj'} \delta_{ll'} T^{*J_b}(jl; j'l') + \delta_{jj'} \delta_{ll'} T^{J_a}(jl; j'l') - T^{J_a}(jl; j'l') T^{*J_b}(jl; j'l')) \end{aligned} \quad (4.10)$$

Comme on l'a vu au chapitre précédent, les matrices T peuvent s'exprimer sous forme d'éléments de matrice réduits.

On a (Alexander & Davis 1983):

$$T_{jl; j'l'}^J = \sum_K (-1)^{j+l+J} \left\{ \begin{matrix} J & l' & j' \\ K & j & l \end{matrix} \right\} T^K(jl; j'l') \quad (4.11)$$

si bien que sous forme tensorielle (annexe A) :

$$\begin{aligned} \sigma^k(j'j'; jj) &= \frac{\pi}{k_j^2} \sqrt{\frac{2j'+1}{2j+1}} \sum_{l l' K} \left[\delta_{jj'} \delta_{ll'} \delta_{K0} \frac{\sqrt{(2j+1)(2l+1)}}{2j+1} 2\text{Re} T^K(jl; j'l') \right. \\ &\quad \left. - (-1)^{l+l'+k+K} \frac{1}{2K+1} \left\{ \begin{matrix} j & j' & K \\ j' & j & k \end{matrix} \right\} |T^K(jl; j'l')|^2 \right] \end{aligned} \quad (4.12)$$

Il est important de noter que l'on peut relier les sections tensorielles d'ordre 0 aux sections efficaces inélastiques définies au chapitre précédent. On a :

$$\sigma^0(j'j'; jj) = -\sigma(j \rightarrow j') \quad (4.13)$$

$$\sigma^0(jj; jj) = \sum_{j' \neq j} \sigma(j \rightarrow j') \quad (4.14)$$

Limite IOS

On cherche comme on l'a fait pour les sections efficaces inélastiques à exprimer les sections de relaxation dans le cadre de l'approximation IOS, puisque cette approximation permet de réduire considérablement les temps de calcul tout en gardant une précision acceptable lorsque les énergies de collision sont grandes.

A la limite IOS les éléments de matrice réduits peuvent s'écrire sous la forme (Alexander et Davis 1983):

$$T^K(jl; j'l') = (-1)^{K-j+l-l'} \sqrt{(2j+1)(2j'+1)(2l+1)(2K+1)} \begin{pmatrix} j & K & j' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} T^l(0l; K'l') \quad (4.15)$$

En portant cette expression dans l'expression de la section efficace tensorielle, on retrouve (annexe A) donc l'équation 68 établie par Goldflam et al. (1977) dans le cas de l'IOS :

$$\sigma^k(j'j'; jj) = \frac{k_0^2}{k_j^2} \sqrt{\frac{2j'+1}{2j+1}} \sum_{K \neq 0} \sigma(0 \rightarrow K) [\delta_{jj'} - f_K(jj, j'j'; k)] \quad (4.16)$$

avec $\sum_l (2l+1) |T^l(0l; K'l')|^2 = \frac{k_0^2}{\pi} \sigma(0 \rightarrow K)$ (Alexander et Davis 1983).
car pour $K = 0$ $f_K(jj, j'j'; k) = 1$

En réintroduisant les indices v , on a :

$$\sigma^k(v'j'v'j'; vjvj) = \frac{k_0^2}{k_j^2} \sqrt{\frac{2j'+1}{2j+1}} \sum_{K \neq 0} \sigma(v0 \rightarrow v'K) [\delta_{jj'} - f_K(jj, j'j'; k)] \quad (4.17)$$

Cette équation montre que dans l'approximation IOS, les sections efficaces tensorielles sont déterminées à partir des sections efficaces à partir de $j = 0$ et ont donc une forme relativement simple. D'autre part, ce résultat est très important car il signifie que des mesures de sections efficaces tensorielles et de collisions fournissent la même information si l'approche IOS est validée. Cela permet donc de déterminer les sections efficaces de collisions à partir par exemple de mesures d'élargissement de raie (Goldflam et al. 1977).

4.3 Sections efficaces tensorielles pour les molécules $^3\Sigma$ en collision avec les atomes 1S

On a donc déterminé les sections efficaces effectives tensorielles pour les molécules $^1\Sigma$ sous forme tensorielle. On va donc pouvoir maintenant déduire simplement les sections efficaces tensorielles pour les molécules $^3\Sigma$ décrites à la limite du cas (b) de Hund. On rappelle que pour une molécule décrite à la limite du cas (b) de hund, on a

$$j = N + S \quad (4.18)$$

où N désigne le moment de rotation de la molécule et S le spin de la molécule
Les vecteurs de base d'un cas (b) de Hund sont notés $|NSjm\rangle$.

On sait que (Corey et Smith 1985) :

$$T^K(Njl; N'j'l') = (-1)^{S+j+N'+K} \sqrt{(2j'+1)(2j+1)} \begin{Bmatrix} N & N' & K \\ j' & j & S \end{Bmatrix} T^K(Nl; N'l') \quad (4.19)$$

En reportant cette relation dans l'équation 4.12 on a (annexe A) :

$$\begin{aligned}
\sigma^k(N'jN'j'; NjNj) &= \frac{\pi}{k^2} \sqrt{\frac{2j'+1}{2j+1}} \sum_{l'K} \left[\delta_{jj'} \delta_{l'K} \sqrt{(2j'+1)(2l'+1)} (-1)^{S+j+N'+K} \right. \\
&\times \left\{ \begin{matrix} N & N' & K \\ j' & j & S \end{matrix} \right\} 2ReT^K(Nl; N'l') \\
&- (-1)^{l'+K+k} \frac{(2j'+1)(2j+1)}{2K+1} \\
&\left. \times \left\{ \begin{matrix} N & N' & K \\ j' & j & S \end{matrix} \right\}^2 \left\{ \begin{matrix} j & j' & K \\ j' & j & k \end{matrix} \right\} |T^K(Nl; N'l')|^2 \right] \quad (4.20)
\end{aligned}$$

On constate que, comme pour les sections efficaces de transfert de population, on peut exprimer les sections efficaces tensorielles entre niveaux de structure fine d'une molécule $^3\Sigma$ en fonction des éléments de matrice réduits de cette molécule sans tenir compte de la structure fine.

Limite IOS

Comme pour les molécules $^1\Sigma$, on se place dans l'approximation IOS et on cherche ainsi à exprimer les sections efficaces tensorielles dans l'approximation IOS à partir des sections efficaces $\sigma(0 \rightarrow L)$.

A la limite IOS, on a :

$$\begin{aligned}
T^K(Njl; N'j'l') &= \sqrt{(2N+1)(2N'+1)(2K+1)(2j'+1)(2j+1)} \\
&\times (-1)^{l-l'+S+N'+j-N} \left\{ \begin{matrix} N & N' & K \\ j' & j & S \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} N' & N & K \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} T^l(0l; Kl') \quad (4.21)
\end{aligned}$$

On obtient alors dans le cadre de l'approximation IOS une section efficace tensorielle sous la forme suivante (annexe A) :

$$\begin{aligned}
\sigma^k(N'j'N'j'; NjNj) &= \frac{k_0^2}{k^2} \sqrt{\frac{2j'+1}{2j+1}} \sum_{K \neq 0} \sigma(0 \rightarrow K) [\delta_{jj'} \delta_{NN'} \\
&(-1)^k (2N+1)(2N'+1)(2j'+1)(2j+1) \\
&\times \left(\begin{matrix} N & K & N' \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right)^2 \left\{ \begin{matrix} j & j' & K \\ j' & j & k \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} N & N' & K \\ j' & j & S \end{matrix} \right\}^2 \right] \quad (4.22)
\end{aligned}$$

En réintroduisant les indices v , on a :

$$\begin{aligned}
\sigma^k(v'N'j'v'N'j'; vNjvNj) &= \frac{k_0^2}{k^2} \sqrt{\frac{2j'+1}{2j+1}} \sum_{K \neq 0} \sigma(v0 \rightarrow v'K) [\delta_{jj'} \delta_{NN'} \\
&(-1)^k (2N+1)(2N'+1)(2j'+1)(2j+1)
\end{aligned}$$

$$\times \left(\begin{array}{ccc} N & K & N' \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right)^2 \left\{ \begin{array}{ccc} j & j' & K \\ j' & j & k \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} N & N' & K \\ j' & j & S \end{array} \right\}^2 \quad (4.23)$$

On constate que, comme dans le cas des molécules $^1\Sigma$, les sections efficaces tensorielles sont déterminées à partir des sections efficaces à partir de $j = 0$.

RESULTATS

Chapitre 5

Excitation collisionnelle de SO par He

La première partie de ce travail de thèse est consacrée à l'excitation de la molécule SO par collisions avec He. Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'excitation rotationnelle par collisions pour les 91 premiers niveaux de structure fine de SO pour une gamme de températures allant de 5 à 300 K. Au delà de 300 K, il nous faut inclure l'excitation vibrationnelle puisque celle-ci n'est pas supposée négligeable à haute température, ce sera l'objet du deuxième paragraphe.

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, une telle modélisation est effectuée en deux étapes : on calcule tout d'abord les potentiels d'interaction entre deux particules, puis on s'intéresse à la dynamique. Pour l'étude de la dynamique, sachant que la molécule SO possède une structure fine et par conséquent un très grand nombre de niveaux rotationnels, les calculs exacts (approche Close-Coupling) ne peuvent pas être effectués à haute température si l'on souhaite garder des temps de calcul raisonnables. C'est pour cela que nous allons au cours de ce chapitre tester puis utiliser différentes approximations afin de pouvoir couvrir la gamme de température souhaitée.

Nous présenterons ici tout d'abord la structure de la molécule SO, puis les résultats à basse et haute température et ensuite la comparaison avec les résultats précédents de Green (1994).

5.1 La molécule SO

On s'intéresse dans un premier temps aux propriétés électroniques et ro-vibrationnelles de la molécule SO. Cependant, étant donné que les processus d'excitation par collisions étudiés ici se produisent dans le milieu interstellaire, les énergies de collisions sont assez faibles, ce qui fait que l'excitation est une excitation ro-vibrationnelle et non électronique. Nous nous intéressons donc avant tout à la structure ro-vibrationnelle de cette molécule. Nous rappelons cependant brièvement les propriétés électroniques (principalement de l'état fondamental) de la molécule qui nous serviront dans le calcul du potentiel d'interaction de la molécule SO avec He mais aussi à la détermination des fonctions d'onde des états ro-vibrationnels de SO intervenant dans les calculs de dynamique dans le cas de l'excitation ro-vibrationnelle.

5.1.1 Structure électronique

La molécule SO appartient au groupe de symétrie $C_{\infty v}$. On associe les orbitales atomiques de type s et p_z aux orbitales moléculaires de type σ , et les orbitales p_x et p_y

respectivement aux orbitales π_x et π_y . L'atome S $[1s^2 2s^2 2p^6] 3s^2 3p^4$ correspond donc à 5 orbitales σ , 2 orbitales π_x et 2 orbitales π_y et l'atome O $[1s^2] 2s^2 2p^4$ à 3 orbitales σ , 1 orbitale π_x et 1 orbitale π_y . On a donc un espace complet de valence ($8\sigma 3\pi_x 3\pi_y$) associé à la molécule SO dans son état fondamental et la configuration électronique correspondante :

$$[1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 4\sigma^2] 5\sigma^2 6\sigma^2 7\sigma^2 2\pi_x^2 2\pi_y^2 3\pi_x^1 3\pi_y^1$$

L'état fondamental de SO est donc un état de symétrie $^3\Sigma^-$.

L'énergie potentielle de l'état fondamental de SO a été calculée au niveau CASSCF+MRCI en utilisant la base d'orbitales atomiques aug-cc-pVQZ (Woon & Dunning 1993, Kendall et al. 1992). Pour l'atome d'oxygène, la base aug-cc-pVQZ comporte au total les fonctions gaussiennes ($12s, 6p, 3d, 2f, 1g$) contractées en $[5s, 4p, 3d, 2f, 1g]$ plus les fonctions diffuses ($1s, 1p, 1d, 1f, 1g$). Pour l'atome de soufre, la base aug-cc-pVQZ comporte les fonctions gaussiennes ($16s, 11p, 3d, 2f, 1g$) contractées en $[6s, 5p, 3d, 2f, 1g]$ plus les fonctions diffuses ($1s, 1p, 1d, 1f, 1g$). Seules les fonctions de base S,O ($spdf$) ont été incluses. Au total, la base utilisée contient 128 fonctions gaussiennes contractées. L'ensemble des orbitales ($8\sigma 3\pi$) n'est pas utilisé comme espace actif. Les orbitales de coeur ($4\sigma 1\pi$) sont optimisées au niveau Hartree-Fock mais ne le sont plus ensuite. 12 électrons de valence sont ensuite corrélés dans l'espace actif ($5\sigma - 8\sigma, 2\pi - 3\pi$). La fonction d'onde a été optimisée au niveau CASSCF (Werner et Knowles 1985, Knowles et Werner 1985) puis a servi de référence dans le calcul MRCI (Werner et Knowles 1988, Knowles et Werner 1988). On n'a pas pour ce calcul tenu compte de la correction de Davidson. Le potentiel électronique pour l'état fondamental $X^3\Sigma^-$ est représenté sur la Figure 5.1.

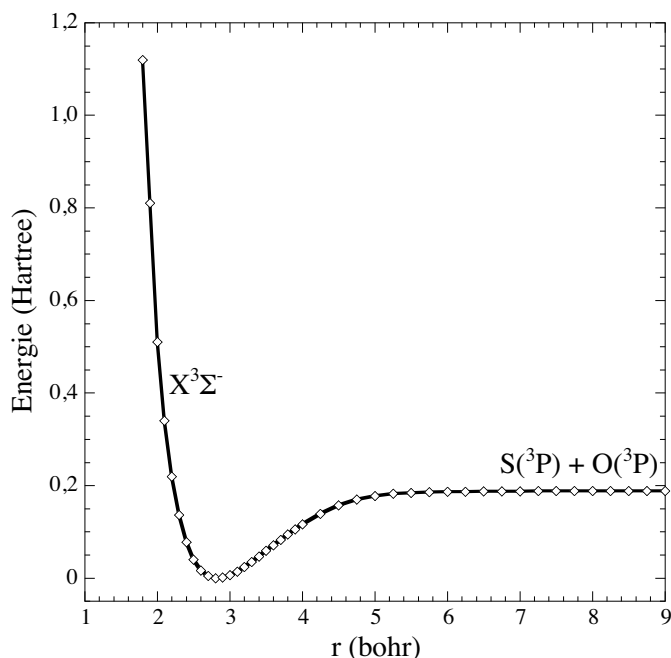


Figure 5.1: Fonctions d'énergie potentielle du niveau fondamental de SO

La distance d'équilibre de l'état électronique fondamental de la molécule SO calculée de façon théorique à partir de la courbe de potentiel précédemment calculée est de 2.83

bohr. Cette valeur est en très bon accord avec la distance d'équilibre déterminée de manière expérimentale et égale à $r_e = 2.80$ bohr (Bogey et al. 1982a).

Les états électroniques excités de la molécule ne seront pas utilisés pour les calculs de dynamique. Cependant, il est intéressant de lister l'énergie d'excitation de ces états. (Table 5.1).

Niveau	Energie (cm ⁻¹)
X ³ Σ ⁻	0
a ¹ Δ	6350
b ¹ Σ ⁺	10510
A ³ Π 0	38306
A ³ Π 1	38462
A ³ Π 2	38622
B ³ Σ ⁻	41629

Table 5.1: Energie d'excitation des premiers états électroniques de la molécule SO (Huber & Herzberg 1979)

On constate donc que le premier état électronique excité est situé à plus de 6000 cm⁻¹ et que c'est un état singulet. Le premier état triplet excité est situé à plus de 38000 cm⁻¹. Ceci rend donc une méthode monoconfigurationnelle susceptible d'être valide pour les calculs du potentiel d'interaction avec He et nous permettra sans doute d'utiliser une méthode "Clusters Couplés" (après avoir testé la validité de cette méthode pour toutes les géométries) pour les calculs électroniques.

5.1.2 Structure ro-vibrationnelle

Les constantes ω_e et $\omega_e x_e$ de vibration de la molécule SO sont respectivement égales à 1149.22 cm⁻¹ et 5.6 cm⁻¹ (Hopkins et Brown 1975).

La structure rotationnelle de la molécule est complexe car il faut prendre en compte le couplage entre le moment angulaire de rotation et le spin. La molécule SO possède alors une structure fine. Le calcul des énergies et des fonctions d'onde des niveaux rotationnels s'effectue de la façon suivante :

On couple le moment de rotation avec le moment de spin tel que :

$$j = N + S \quad (5.1)$$

N : Moment angulaire de rotation de la molécule

S : Spin de la molécule

j : Moment angulaire total de la molécule

L'hamiltonien moléculaire est dans ce cas de la forme suivante (Gordy & Cook 1984):

$$\hat{H}_{mol} = \hat{H}_{rot} + \hat{H}_{S-N} + \hat{H}_{S-S} \quad (5.2)$$

avec :

$$\hat{H}_{rot} = B_\nu \hat{N}^2 - D_\nu \hat{N}^4$$

$$\begin{aligned}\hat{H}_{S-N} &= \gamma^{(0)}(\hat{N} \cdot \hat{S}) + \gamma^{(1)}(\hat{N} \cdot \hat{S})\hat{N}^2 \\ \hat{H}_{S-S} &= \frac{2}{3}(\lambda^{(0)} + \lambda^{(1)}\hat{N}^2)(3S_z^2 - S^2)\end{aligned}$$

où B est la constante de rotation, γ et λ sont respectivement les constantes de couplage spin-rotation et spin-spin.

Les fonctions d'onde solutions du hamiltonien moléculaire pour $j \geq 1$ sont donc de la forme suivante (Annexe B) :

$$\begin{aligned}|F_1jm\rangle &= \cos\theta|N = j - 1, Sjm\rangle + \sin\theta|N = j + 1, Sjm\rangle \\ |F_2jm\rangle &= |N = j, Sjm\rangle \\ |F_3jm\rangle &= -\sin\theta|N = j - 1, Sjm\rangle + \cos\theta|N = j + 1, Sjm\rangle\end{aligned}$$

On est dans le cas d'un couplage intermédiaire.

Le cas $\theta = 0$ correspond à la limite du cas (b) de Hund pour laquelle la levée de dégénérescence de la structure fine est considérée comme négligeable devant l'écart en énergie des niveaux rotationnels.

Les énergies correspondantes sont données par les relations suivantes :

$$\begin{aligned}E_{|F_1jm\rangle} &= B_\nu(j^2 + j + 1) - D_\nu(j^4 + 2j^3 + 7j^2 + 6j + 1) - \frac{3}{2}\gamma^{(0)} - \frac{1}{2}\gamma^{(1)}(7j^2 + 7j + 4) \\ &\quad - \frac{1}{3}\lambda^{(0)} - \frac{1}{3}\lambda^{(1)}(j^2 + j + 4) + \left[(2j + 1) \left(B_\nu - 2D_\nu(j^2 + j + 1) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{1}{2}\gamma^{(1)}(j^2 + j + 4 - \frac{1}{2}\gamma^{(0)}) \right) \frac{3\lambda^{(0)} + \lambda^{(1)}(7j^2 + 7j + 4)^2}{3(2j + 1)} \right. \\ &\quad \left. + 4j(j + 1) \left(\frac{\lambda^{(0)} + \lambda^{(1)}(j^2 + j + 1)}{(2j + 1)} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\ E_{|F_2jm\rangle} &= B_\nu j(j + 1) - D_\nu j^2(j + 1)^2 - \gamma^{(0)} - \gamma^{(1)}j(j + 1) + \frac{2}{3}[\lambda^{(0)} + \lambda^{(1)}j(j + 1)] \\ E_{|F_3jm\rangle} &= B_\nu(j^2 + j + 1) - D_\nu(j^4 + 2j^3 + 7j^2 + 6j + 1) - \frac{3}{2}\gamma^{(0)} - \frac{1}{2}\gamma^{(1)}(7j^2 + 7j + 4) \\ &\quad - \frac{1}{3}\lambda^{(0)} - \frac{1}{3}\lambda^{(1)}(j^2 + j + 4) - \left[(2j + 1) \left(B_\nu - 2D_\nu(j^2 + j + 1) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{1}{2}\gamma^{(1)}(j^2 + j + 4 - \frac{1}{2}\gamma^{(0)}) \right) \frac{3\lambda^{(0)} + \lambda^{(1)}(7j^2 + 7j + 4)^2}{3(2j + 1)} \right. \\ &\quad \left. + 4j(j + 1) \left(\frac{\lambda^{(0)} + \lambda^{(1)}(j^2 + j + 1)}{(2j + 1)} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}\end{aligned}\tag{5.3}$$

Les valeurs numériques des constantes de rotation que nous avons utilisées sont celles déterminées expérimentalement par Bogey et al. (1982a).

Il est important de noter que les résultats que nous présentons ont été effectués avec les niveaux $|F_ijm\rangle$ mais que ces niveaux seront notés suivant leur label usuel N_j . On a donc :

$$|F_i j\rangle \text{ noté } N_j \text{ avec } \begin{cases} N = j - 1 & \text{pour } F_1 \\ N = j & \text{pour } F_2 \\ N = j + 1 & \text{pour } F_3 \end{cases}\tag{5.4}$$

Nous avons représenté sur la Figure 5.2 les premiers niveaux rotationnels ($v = 0$) de l'état électronique fondamental de SO. On constate que les premiers niveaux de structure fine sont fortement mélangés puisque la levée de dégénérescence due à la structure fine est de l'ordre de l'énergie de rotation pour les premiers niveaux. On retrouve une structure plus "classique" quand $N > 5$. Ceci s'explique par le fait que pour N grand, l'angle θ tend vers 0 et l'on peut considérer que l'on est dans un cas (b) de Hund pur.

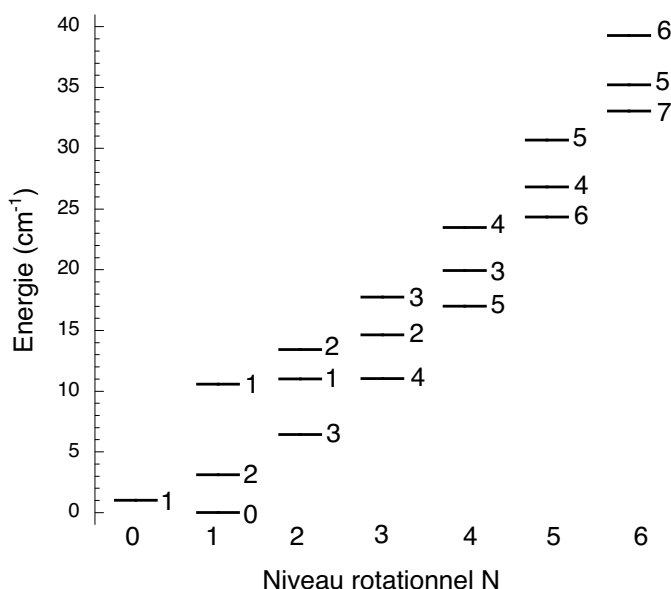


Figure 5.2: Premiers niveaux de structure fine de la molécule SO pour l'état vibrationnel $v=0$, l'indice à côté du niveau correspond au nombre quantique j de ce niveau.

Les énergies des premiers niveaux de structure fine de la molécule SO pour les deux premiers niveaux de vibration sont données dans la Table B.1 et la Table B.2 de l'annexe B. Seuls les niveaux pour lesquels des calculs de taux de collisions ont été effectués sont donnés dans les tableaux. Il existe des niveaux rotationnels élevés de $v = 0$ qui s'intercalent avec ceux de $v = 1$ mais qui ne sont pas listés dans ce tableau car il n'ont pas été utilisés.

5.2 Excitation rotationnelle de SO par He

Nous allons dans ce paragraphe traiter l'excitation rotationnelle de SO par collisions avec l'hélium. Nous présentons donc dans un premier paragraphe le calcul de différentes surfaces de potentiel du système SO-He, puis après avoir testé l'impact de ces surfaces nous présentons dans les paragraphes suivants les calculs de dynamique et des tests des différentes méthodes approchées. Ces tests nous permettent de dégager les conditions de validité de ces différentes méthodes. Des règles de prépondérance sur les sections seront aussi présentées.

5.2.1 Surfaces de potentiel 2D du système SO-He

Nous avons déterminé plusieurs surfaces de potentiel en utilisant des méthodes ou des bases d'orbitales atomiques différentes. Ces différentes surfaces de potentiel ont été calculées dans le but de pouvoir évaluer l'impact de la précision et de la qualité des surfaces sur les calculs de dynamique. En effet, les méthodes *ab initio* pouvant théoriquement atteindre l'énergie exacte du système, le choix du niveau de calcul nous permet en quelque sorte de choisir à l'avance la précision obtenue pour la surface.

La stratégie de calcul (coordonnées, expression analytique ...) a été expliquée dans le chapitre 2.

5.2.1.1 Etats électroniques impliqués dans la collision

On ne considère que les collisions entre particules dans leur état électronique fondamental. On a vu au paragraphe précédent que l'état électronique fondamental de la molécule SO était un état $^3\Sigma^-$. La configuration électronique fondamentale de l'atome d'He est $1s^2$, ce qui conduit à un état fondamental He (1S). Le potentiel d'interaction SO-He, décrit dans le groupe de symétrie C_s , est dans l'état électronique fondamental un état de symétrie $^3A''$.

On a vu au paragraphe précédent que les premiers états excités de SO étaient des états de symétrie singulet et qu'ils étaient situés à au moins 6000 cm^{-1} au dessus de l'état fondamental. Cela nous permet donc d'être confiants dans le caractère mono-configurationnel de l'état fondamental du complexe. Cependant, le fait que les premiers niveaux excités de SO soient à environ 6000 cm^{-1} nous a conduit à limiter les calculs de la partie répulsive de la surface $^3A''$ à une énergie d'environ 4500 cm^{-1} afin d'éviter des interactions éventuelles avec un état électronique excité.

5.2.1.2 Calculs électroniques de la surface 2D SO-He

En symétrie C_s , on associe à la molécule SO dans son état électronique fondamental $^3\Sigma^-$ 11 orbitales moléculaires de type a' et 3 de type a'' et on associe à l'atome d'hélium 1 orbitale de type a' .

La configuration électronique fondamentale du complexe SO-He est :

$$[1a'^2 2a'^2 3a'^2 4a'^2 1a''^2 5a'^2] 6a'^2 7a'^2 8a'^2 9a'^2 10a'^2 2a''^2 11a'^1 3a''^1$$

On a donc 12 électrons de coeur répartis dans $[5a', 1a'']$ et 14 électrons de valence répartis dans l'espace de valence $[6a' - 12a', 2a'' - 3a'']$ (l'occupation des orbitales correspondant à l'état fondamental est donnée au dessus).

Pour les calculs électroniques, nous avons utilisé les bases d'orbitales atomiques cc-pVTZ et cc-pVQZ optimisées par Dunning (1989) et Woon et Dunning (1993, 1994) augmentées respectivement par les fonctions diffuses s , p , d et f (aug-cc-pVTZ) et s , p , d , f et g (aug-cc-pVQZ) (Kendall et al. 1992, Woon et Dunning 1993). La base aug-cc-pVTZ offre un bon compromis entre la précision sur l'énergie et le temps de calcul, la base aug-cc-pVQZ est plus coûteuse en temps de calcul mais offre une très bonne précision sur le calcul de l'énergie.

Pour l'atome d'Helium, les bases aug-cc-pVTZ et aug-cc-pVQZ comportent respectivement les fonctions gaussiennes $(6s, 2p, 1d)$ contractées en $[3s, 2p, 1d]$ plus les fonctions diffuses $1s, 1p, 1d$ et les fonctions gaussiennes $(7s, 3p, 2d, 1f)$ contractées en $[4s, 3p, 2d, 1f]$ plus les fonctions diffuses $1s, 1p, 1d, 1f$. Pour l'atome d'oxygène, les bases aug-cc-pVTZ et aug-cc-pVQZ comportent respectivement les fonctions gaussiennes $(10s, 5p, 2d, 1f)$ contractées en $[4s, 3p, 2d, 1f]$ plus les fonctions diffuses $1s, 1p, 1d, 1f$ et les fonctions gaussiennes $(12s, 6p, 3d, 2f, 1g)$ contractées en $[4s, 3p, 2d, 1f]$ plus les fonctions diffuses $1s, 1p, 1d, 1f, 1g$. Enfin pour l'atome de soufre, les bases aug-cc-pVTZ et aug-cc-pVQZ comportent respectivement les fonctions gaussiennes $(15s, 9p, 2d, 1f)$ contractées en $[5s, 4p, 2d, 1f]$ plus les fonctions diffuses $1s, 1p, 1d, 1f$ et les fonctions gaussiennes $(16s, 11p, 3d, 2f, 1g)$ contractées en $[6s, 5p, 3d, 2f, 1g]$ plus les fonctions diffuses $1s, 1p, 1d, 1f, 1g$.

Les bases aug-cc-pVTZ et aug-cc-pVQZ sont respectivement augmentées par des fonctions de liaison $(3s3s2d1f)$ de Tao & Pan (1992) et $(3s3s2d2f1g)$ de Cybulski et Toczyłowski (1999). Ces fonctions, placées à mi-distance entre l'Helium et le centre de masse de SO, améliorent la convergence de la base (Tao & Pan 1992). Au total, la base aug-cc-pVTZ correspond à 148 gaussiennes contractées et la base aug-cc-pVQZ correspond à 255 gaussiennes contractées.

Nous avons utilisé pour le calcul des surfaces de potentiel le système de coordonnées de Jacobi (R, r, θ) défini dans le chapitre 2. Pour le calcul de l'excitation rotationnelle, la distance $r(\text{SO})$ a été gardée fixe à sa valeur expérimentale $r = 2.80$ bohr (Huber & Hertzberg 1979). Cette approximation est justifiée puisque la distance d'équilibre pour les plus hauts niveaux rotationnels étudiés calculée par une méthode de grille (FGH) de Clay Marston & Balint-Kurti (1989) à partir du potentiel de SO calculé au paragraphe 5.1 diffère par moins de 0.01 bohr de la distance d'équilibre choisie. On suppose donc que la distorsion centrifuge a un effet négligeable. L'angle θ est défini comme suit : $\theta = 0^\circ$ correspond à He adjacent à l'atome d'oxygène, $\theta = 180^\circ$ correspond à He adjacent à l'atome de soufre. On a utilisé une grille de géométries régulière donnée dans la Table 5.2

Coordonnées	Etendue de la grille	Pas de grille
R	3.5 \rightarrow 16 bohr	0.25 bohr
θ	0 \rightarrow 180°	15°

Table 5.2: Grille de géométries utilisées pour le calcul de la surface globale.

Quelques géométries supplémentaires ont été calculées pour les courtes distances R afin qu'à chaque angle calculé, l'énergie d'interaction devienne au moins égale à 4500 cm^{-1} .

Etude multiconfigurationnelle du potentiel

Pour ce calcul, nous avons choisi d'utiliser la base d'orbitales atomiques aug-cc-pVQZ. La première étape consiste à optimiser toutes les orbitales au niveau Hartree-Fock et MCSCF avec l'espace actif restreint à $(11a', 3a'')$. Les orbitales de coeur sont ensuite gelées, et on corrèle les 14 électrons de valence dans l'espace actif $[6a' - 12a', 2a'' - 3a'']$ qui correspond aux orbitales de valence par un calcul CASSCF. On a constaté que pour toutes

les géométries explorées, le poids de la configuration dominante de l'état fondamental est au minimum égal à 0.92.

La fonction d'onde CASSCF a ensuite été utilisée comme référence dans un calcul CASPT(2) (Anderson et al. 1990; 1992; Celani & Werner 2000). 684 géométries ont été calculées. La surface analytique a ensuite été construite à partir des points *ab initio* en utilisant la méthode de détermination d'une représentation analytique décrite au chapitre 2. Sur la totalité de la grille, la différence entre les points *ab initio* et la représentation analytique est inférieure à 1%.

Les contours de la surface sont présentés sur la Figure 5.3

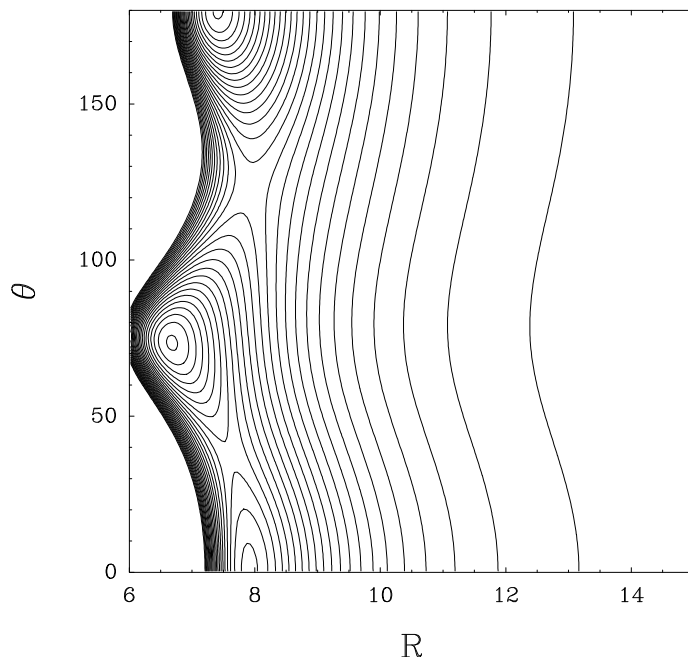


Figure 5.3: Contours de la surface de potentiel SO-He calculée au niveau CASPT(2) en fonction de R et θ avec $r = 2.80$ bohr. Les énergies sont en cm^{-1} avec une distance de 1 cm^{-1} entre les contours.

Le minimum global de l'énergie d'interaction est égal à 28.19 cm^{-1} ($\theta = 180^\circ$, $R = 7.41 a_0$). Comme demandé par le code MOLSCAT (Hutson & Green 1995), pour les calculs de dynamique, la surface de potentiel peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$V(r = r_e, R, \theta) = \sum_{\lambda} V_{\lambda}(R) P_{\lambda}(\cos\theta) \quad (5.5)$$

Les premiers termes de développement $V_{\lambda}(R)$ sont donnés dans la Table D.1 de l'annexe D

Méthode “Clusters Couplés”

Les méthodes de “Clusters Couplés” sont particulièrement bien adaptées au calcul de potentiel d'interaction de systèmes van der Waals dans la mesure où l'état calculé est bien représenté par une configuration dominante à toutes les géométries calculées.

La vérification du caractère monoconfigurationnel de l'état nous a permis d'utiliser la méthode RCCSD(T) (Knowles et al. 1993, 2000). Les deux bases d'orbitales atomiques aug-cc-pVTZ et aug-cc-pVQZ ont été successivement utilisées.

Comme pour la méthode CASPT(2), la première étape consiste à optimiser toutes les orbitales, y compris les orbitales de coeur, au niveau Hartree-Fock. La fonction d'onde Hartree Fock sert ensuite de référence pour un calcul RCCSD(T).

Un total de 636 et 668 géométries a été calculé pour décrire les surfaces de potentiel avec respectivement les bases aug-cc-pVTZ et aug-cc-pVQZ. Les surfaces analytiques ont été ensuite construites à partir des points *ab initio* en utilisant la méthode décrite au chapitre 2. Pour les deux surfaces, sur la totalité de la grille, la différence entre les énergies calculées par la méthode *ab initio* et les énergies calculées à partir de la représentation analytique est inférieure à 1%. Les écarts sont concentrés dans la partie répulsive.

Les contours des surfaces de potentiel sont présentés sur les Figure 5.4 et Figure 5.5.

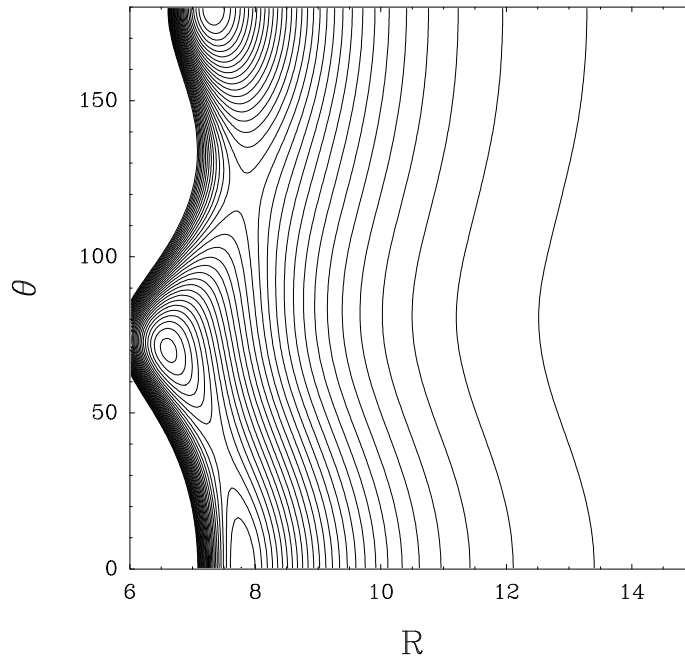


Figure 5.4: Contours de la surface de potentiel SO-He calculée au niveau RCCSD(T) avec une base d'orbitales atomiques aug-cc-pVTZ en fonction de R et θ avec $r = 2.80$ bohr. Les énergies sont en cm^{-1} avec une distance de 1 cm^{-1} entre les contours.

Le minimum global des énergies d'interaction est égal à 33.96 cm^{-1} ($\theta = 180^\circ$, $R = 7.32 \text{ a}_0$) pour la surface calculée avec la base aug-cc-pVTZ (notée AVTZ) et 34.94 cm^{-1} ($\theta = 180^\circ$, $R = 7.29 \text{ a}_0$) pour la surface calculée avec la base aug-cc-pVQZ (notée AVQZ). Comme pour la surface calculée au niveau CASPT(2) les surfaces de potentiel s'expriment sous la forme donnée par l'expression 5.5. Les premiers termes de développement $V_\lambda(R)$ des deux surfaces sont donnés dans la Table D.3 et la Table D.2 de l'annexe D.

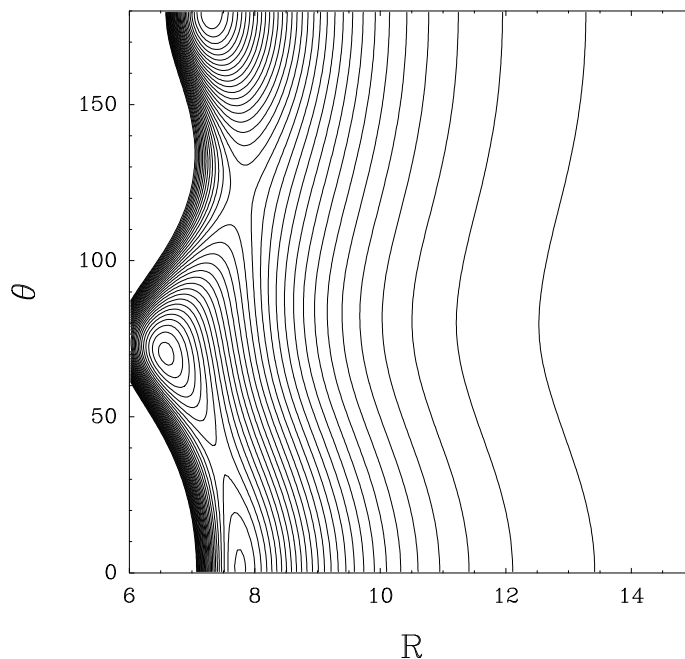


Figure 5.5: Contours de la surface de potentiel SO-He calculée au niveau RCCSD(T) avec une base d’orbitales atomiques aug-cc-pVQZ en fonction de R et θ avec $r = 2.80$ bohr. Les énergies sont en cm^{-1} avec une distance de 1 cm^{-1} entre les contours.

5.2.1.3 Comparaison des surfaces de potentiel

Nous avons vu que le choix du niveau de calcul nous permet de choisir à l’avance la précision à obtenir pour la surface de potentiel et nous savons que parmi les trois surfaces dont nous disposons, la surface “Clusters Couplés” calculée avec la base aug-cc-pVQZ est celle qui tient le mieux compte de la corrélation électronique et donc par conséquent celle qui peut être considérée comme la surface de référence. Nous avons donc comparé les autres surfaces à cette dernière afin d’analyser et d’évaluer les différences.

aug-cc-pVQZ vs aug-cc-pVTZ

On a vu au paragraphe précédent que les surfaces calculées au niveau “Clusters Couplés” avec les bases d’orbitales atomiques aug-cc-pVTZ et aug-cc-pVQZ ont un puits d’une profondeur assez similaire (33.96 cm^{-1} vs 34.94 cm^{-1}) et situé quasiment à la même géométrie. Il y a donc très peu de différence au niveau du puits. Pour faire une étude plus systématique, nous avons représenté sur la Figure 5.6 la différence entre les termes V_λ des deux surfaces.

On constate que les différences entre les deux surfaces sont très faibles à longue distance et au niveau du puits (quelques cm^{-1}) mais qu’à plus courte distance des différences non négligeables commencent à apparaître. La partie répulsive du potentiel est donc influencée par le choix de la base contrairement à la partie attractive qui en apparaît relativement indépendante. Cependant, les différences qui n’affectent que la partie répulsive auront à priori peu d’influence sur les collisions à basse énergie sensibles essentiellement aux potentiels à grandes distances. ceci sera confirmé par nos résultats (paragraphe 5.2.2.1)

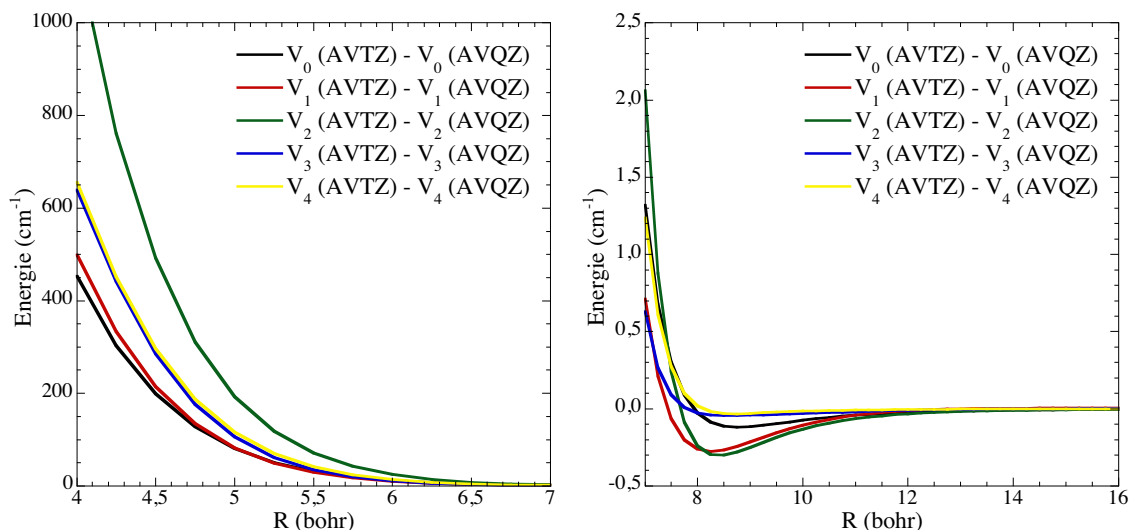


Figure 5.6: Différence entre les termes V_λ des deux surfaces. Gauche : courtes distance; droite longues distances

CASPT(2) vs “Clusters Couplés”

Contrairement au choix de la base d’orbitales atomiques, le choix du niveau de calcul influence nettement plus la profondeur et la position de puits. En effet, le minimum de la surface de potentiel SO-He est nettement plus faible si on utilise une méthode CASPT(2) par rapport à une méthode “Clusters Couplés” (28.19 cm^{-1} vs 34.94 cm^{-1}). Ces différences peuvent avoir des effets importants pour les calculs de dynamique à basse température car la profondeur du puits y joue un rôle prépondérant (Balakrishnan 2002).

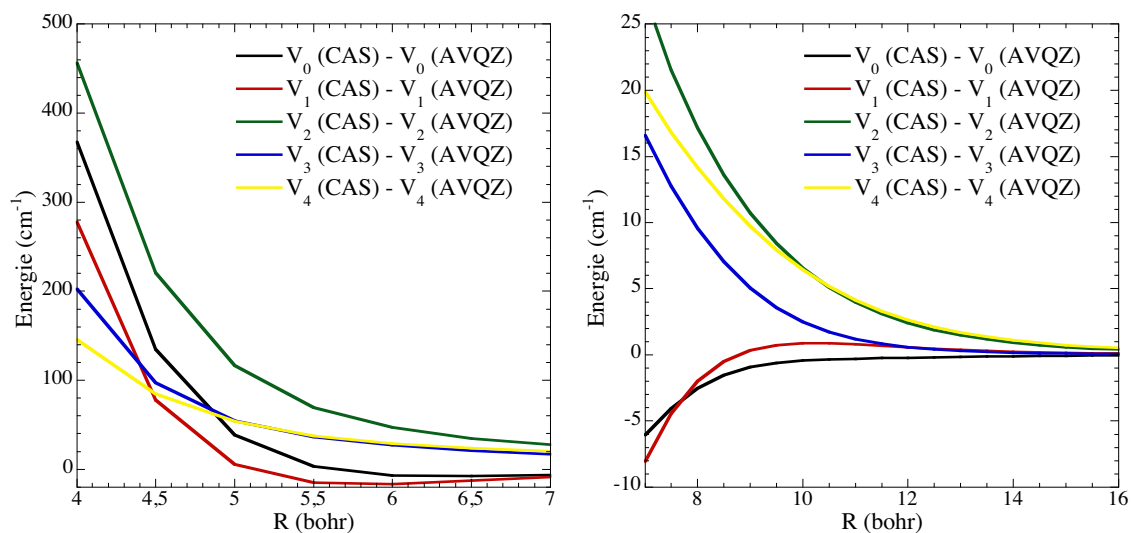


Figure 5.7: Différence entre les termes V_λ des deux surfaces. Gauche : courtes distance; droite longues distances

Comme pour la comparaison précédente nous avons représenté sur la Figure 5.7 la

différence entre les V_λ des deux surfaces. On constate que les différences entre les deux surfaces sont importantes que ce soit à longue distance, dans le puits ou à courte distance. La surface de potentiel semble affectée dans sa globalité. Les conséquences sur les sections efficaces sont présentées au paragraphe suivant.

5.2.2 Calculs de dynamique

Les paramètres des calculs numériques effectués avec MOLSCAT sont rassemblés dans l'annexe C.

5.2.2.1 Excitation rotationnelle de SO à basse température

Compte tenu de la structure rotationnelle complexe de la molécule SO, il est apparu impossible d'utiliser une méthode qui ne tienne pas compte de la structure rotationnelle exacte de la molécule. C'est pour cela que pour l'étude de l'excitation rotationnelle à basse température, le choix d'une méthode Close Coupling pour les calculs de dynamique nous a paru s'imposer bien que cette méthode soit très coûteuse en temps de calcul. On verra par la suite (paragraphe 5.2.2.2) que ce choix était tout à fait justifié. Au préalable, nous avons testé l'influence de la surface de potentiel sur les résultats de dynamique et ainsi déterminé une stratégie de calcul pour les surfaces de potentiel.

Influence de la surface de potentiel

On dispose pour les calculs de dynamique d'une part de 2 surfaces calculées au niveau "Clusters Couplés" (AVTZ et AVQZ) et d'autre part d'une surface calculée au niveau CASPT(2) (notée CAS). Nous savons que la meilleure surface est la surface AVQZ, nous l'avons choisie comme surface de référence.

La Table 5.3 présente, pour trois énergies de collision, les sections efficaces calculées en Close-Coupling à partir des trois surfaces de potentiel. Les énergies cinétiques sélectionnées pour la comparaison ont été choisies de façon à se situer au delà de la zone de résonances qui correspond généralement à la profondeur du puits de potentiel ($\simeq 35 \text{ cm}^{-1}$ pour le système SO-He), ceci afin d'éviter d'importants écarts dus uniquement aux légers déplacements en énergie des résonances, déplacements qui n'ont que peu d'influence sur le taux de collisions correspondant.

On constate des différences de l'ordre de 30-40% entre les résultats obtenus avec la surface CAS et les résultats obtenus avec les surfaces "Clusters Couplés". Ces différences, sont peu surprenantes compte tenu de l'importante différence qui existe entre les surfaces (voir discussion au paragraphe 5.2.1). La précision attendue pour les taux de collisions est meilleure que 40%. Ceci justifie le choix de la surface de potentiel calculée au niveau "Clusters Couplés" pour effectuer les calculs de dynamique de collisions.

Par contre, les résultats obtenus avec les deux surfaces RCCSD(T) sont très voisins (différence inférieure généralement à 3%). Ceci est confirmé pour toutes les énergies ainsi que le montre la Figure 5.8.

On peut aussi remarquer Figure 5.8 que les sections efficaces présentent une zone de résonance sur une gamme d'énergies cinétiques de l'ordre de grandeur de la profondeur du puits de potentiel. Ces résonances sont directement liées à la forme de la surface de

Transitions	$E_c = 50 \text{ cm}^{-1}$			$E_c = 100 \text{ cm}^{-1}$			$E_c = 250 \text{ cm}^{-1}$		
	AVQZ	AVTZ	CAS	AVQZ	AVTZ	CAS	AVQZ	AVTZ	CAS
$1_0 \rightarrow 0_1$	0.36	0.38	0.21	0.26	0.27	0.18	0.17	0.17	0.14
$1_0 \rightarrow 1_2$	1.34	1.32	1.51	1.17	1.16	1.30	0.73	0.74	0.82
$1_0 \rightarrow 2_3$	2.40	2.35	1.95	1.61	1.62	1.30	0.87	0.87	0.72
$1_0 \rightarrow 2_1$	7.27	7.78	4.35	5.51	5.78	3.84	3.75	3.85	3.01
$1_0 \rightarrow 4_3$	11.05	10.83	8.82	7.92	7.91	6.34	4.34	4.37	3.6
$1_0 \rightarrow 4_5$	1.45	1.42	1.35	2.22	2.20	2.09	2.19	2.20	1.98
$1_0 \rightarrow 5_4$	1.56	1.56	1.80	0.86	0.86	1.36	0.63	0.61	1.18
$1_0 \rightarrow 7_6$	0.38	0.38	0.10	0.15	0.16	0.04	0.14	0.13	0.31
$1_0 \rightarrow 9_8$	0.37	0.37	0.15	0.75	0.76	0.31
$0_1 \rightarrow 1_2$	5.61	5.91	3.68	3.98	4.14	2.88	2.51	2.57	2.03
$0_1 \rightarrow 2_3$	5.27	5.20	5.69	4.54	4.53	5.06	2.88	2.88	3.24
$0_1 \rightarrow 1_1$	3.71	3.97	2.22	2.80	2.95	1.94	1.90	1.95	1.52
$0_1 \rightarrow 3_4$	5.86	5.76	4.72	4.27	4.27	3.51	2.61	2.63	2.22
$0_1 \rightarrow 4_5$	0.80	0.80	0.90	0.44	0.43	0.64	0.29	0.28	0.53
$0_1 \rightarrow 3_3$	6.37	6.20	5.29	4.62	4.62	3.72	2.51	2.53	2.09
$0_1 \rightarrow 6_7$	0.18	0.18	0.05	0.13	0.14	0.05	0.17	0.17	0.18
$0_1 \rightarrow 8_9$	0.20	0.20	0.10	0.39	0.40	0.18

Table 5.3: Comparaison des sections efficaces d'excitation à différentes énergies cinétiques obtenues avec les différentes surfaces

potentiel et de légers décalages de pics de résonance calculés à partir des deux surfaces RCCSD(T) existent. Ces différences n'ont pas d'influence sur les taux résultants après intégration sur la distribution de vitesse. Par contre, il faut noter la nécessité d'utiliser pour cette intégration un pas très petit en énergie afin de représenter correctement les petits pics de résonance.

Il faut aussi noter que les différences plus importantes qui existent à courte distance entre les surfaces calculées avec la base AVTZ et AVQZ n'auront qu'une influence limitée sur les calculs de taux de collisions à plus haute énergie compte tenu des approximations utilisées pour les calculs de collisions. En conclusion de cette étude, il apparaît que l'utilisation de la base AVTZ notablement moins coûteuse en temps de calcul est suffisante. C'est le choix qui sera fait pour la surface 3D nécessaire au calcul des taux d'excitation ro-vibrationnelle.

Résultats

Les sections efficaces de collisions ont été calculées avec une méthode CC pour les 31 premiers niveaux de structure fine de SO jusqu'à une énergie totale de 300 cm^{-1} . La Figure 5.9 présente les sections efficaces d'excitation rotationnelle à 50 cm^{-1} et 200 cm^{-1} , pour les transitions $\Delta N = N' - N = 1$.

On constate que des règles de prépondérance se dégagent : l'intensité des transitions $\Delta j = \Delta N$ est supérieure à celle des autres transitions et plus N est grand et plus ces règles de prépondérance sont marquantes. Il faut tout de même noter que pour les très faibles valeurs de N , ces règles ne sont pas aussi marquées. Ceci s'explique par le fait que la

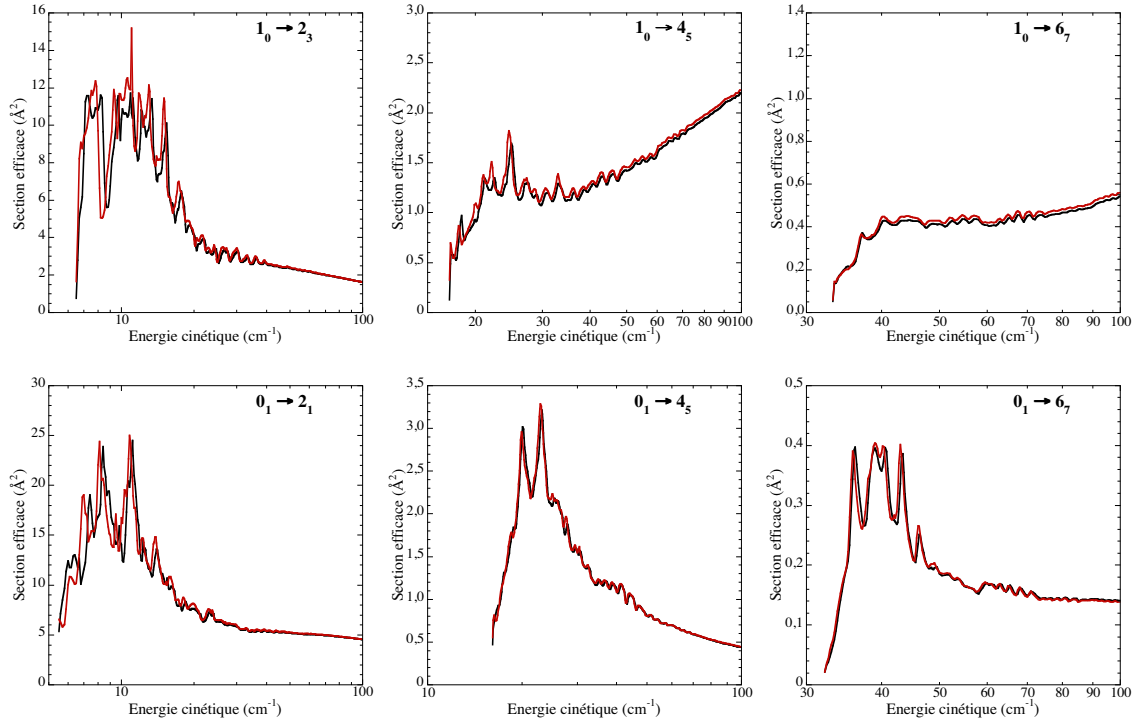


Figure 5.8: Sections efficaces d'excitation en fonction de l'énergie cinétique obtenues avec la surface RCCSD(T) et les bases AVTZ (noir) et les bases AVQZ (rouge)

structure des premiers niveaux rotationnels n'est pas décrite à la limite du cas (b) de Hund et que les niveaux sont décrits en couplage intermédiaire par des combinaisons linéaires de cas (b) de Hund dont les poids sont voisins. Ces résultats, prédits théoriquement (Alexander & Dagdigian 1988), confirment les règles de prépondérance trouvées par Green (1994) pour SO ou pour les systèmes $^3\Sigma$ comme O_2 (Corey et al. 1986).

Les sections efficaces calculées jusqu'à une énergie totale de 300 cm^{-1} ont permis de déterminer des taux de collisions pour des températures comprises entre 5 et 50 K. Les taux de collisions impliquant les premiers niveaux sont présentés dans la Table 5.4 pour des températures égales à 10, 20, 30, 40 et 50 K.

Les taux de collisions en désexcitation impliquant les 16 premiers niveaux de structure fine sont présentés en annexe (Article II) Les résultats complets (entre les 31 premiers niveaux de structure fine) sont disponibles sur le site web basecol.

La Figure 5.10 montre la variation des taux de collisions avec la température pour quelques transitions observées en radioastronomie millimétrique.

On constate que les taux de collisions varient de façon importante pour les basses températures mais que cette variation se stabilise lorsque la température augmente.

5.2.2.2 Excitation rotationnelle de SO à haute température

Nous avons vu (chapitre 3) que différentes méthodes pouvaient être utilisées pour effectuer les calculs de dynamique (Close Coupling, Coupled States, IOS ..). La méthode Close Coupling, utilisée à basse température, donne bien évidemment les meilleurs résultats puis-

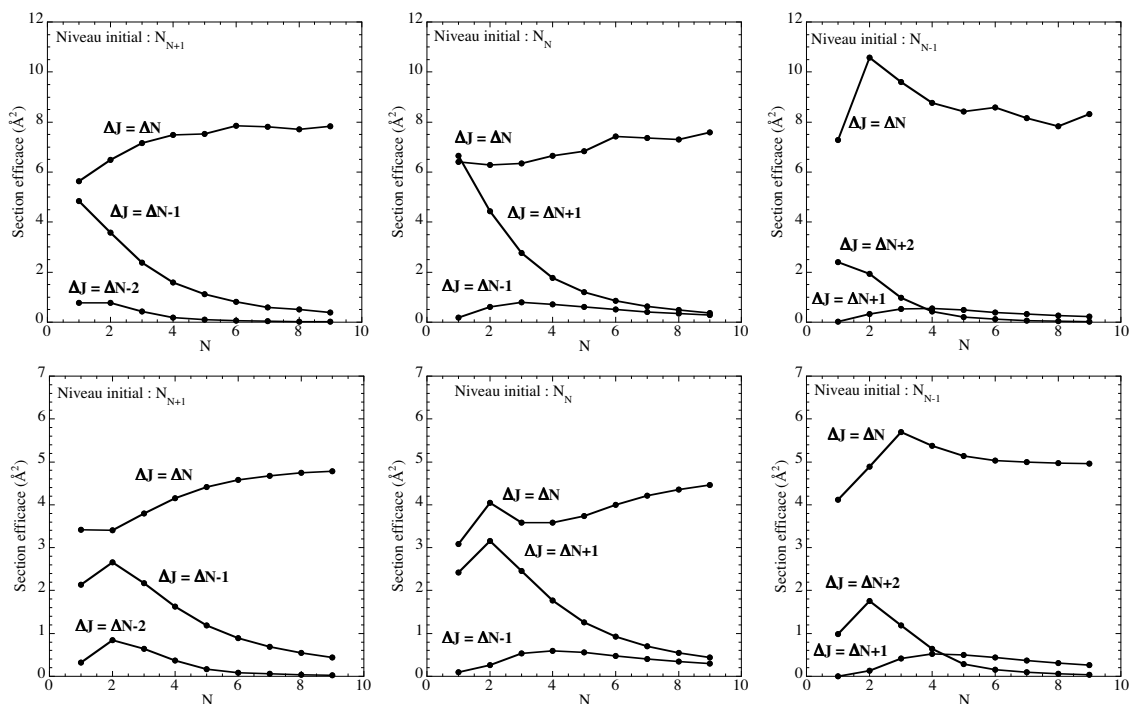


Figure 5.9: Sections efficaces d'excitation rotationnelle à 50 cm⁻¹ (panneau du haut) et 200 cm⁻¹ (panneau du bas), pour les transitions $\Delta N = N' - N = 1$.

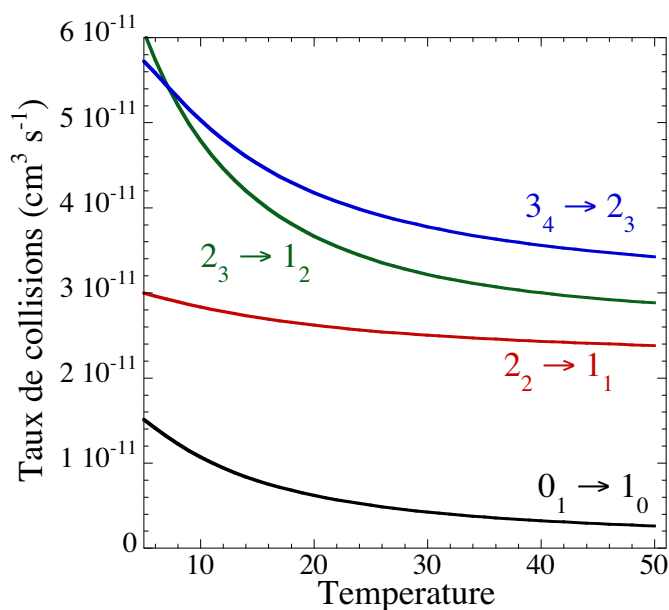


Figure 5.10: Variation des taux de collisions avec la température

qu'elle tient compte de tous les couplages, mais elle a l'inconvénient d'être très coûteuse en temps de calcul (temps de calcul proportionnel au cube du nombre de niveaux rotationnels inclus dans le calcul) et par conséquent, elle ne peut être utilisée pour déterminer des taux de collisions à haute température et entre niveaux rotationnels élevés. Nous sommes donc

N_j		N'_j		10K	20K	30K	40K	50K
0 ₁	..	1 ₀	..	1.07e-11	6.20e-12	4.24e-12	3.22e-12	2.61e-12
1 ₂	..	1 ₀	..	5.68e-12	3.71e-12	2.93e-12	2.55e-12	2.35e-12
1 ₂	..	0 ₁	..	4.12e-11	3.20e-11	2.77e-11	2.54e-11	2.39e-11
2 ₃	..	1 ₀	..	4.70e-12	3.45e-12	2.93e-12	2.65e-12	2.48e-12
2 ₃	..	0 ₁	..	2.11e-11	1.71e-11	1.59e-11	1.54e-11	1.53e-11
2 ₃	..	1 ₂	..	4.79e-11	3.67e-11	3.22e-11	3.00e-11	2.88e-11
1 ₁	..	1 ₀	..	1.92e-12	1.03e-12	6.57e-13	4.66e-13	3.53e-13
1 ₁	..	0 ₁	..	3.02e-11	2.79e-11	2.66e-11	2.59e-11	2.54e-11
1 ₁	..	1 ₂	..	3.15e-11	3.09e-11	3.14e-11	3.21e-11	3.29e-11
1 ₁	..	2 ₃	..	5.13e-11	4.63e-11	4.33e-11	4.13e-11	3.97e-11
2 ₁	..	1 ₀	..	2.20e-11	1.93e-11	1.80e-11	1.73e-11	1.69e-11
2 ₁	..	0 ₁	..	6.50e-12	4.83e-12	4.15e-12	3.82e-12	3.64e-12
2 ₁	..	1 ₂	..	1.44e-11	1.15e-11	1.02e-11	9.47e-12	8.96e-12
2 ₁	..	2 ₃	..	9.70e-12	6.99e-12	5.85e-12	5.26e-12	4.91e-12
2 ₁	..	1 ₁	..	5.30e-12	3.43e-12	2.61e-12	2.18e-12	1.92e-12
3 ₄	..	1 ₀	..	1.69e-12	1.02e-12	7.50e-13	6.08e-13	5.21e-13
3 ₄	..	0 ₁	..	1.86e-11	1.58e-11	1.45e-11	1.39e-11	1.34e-11
3 ₄	..	1 ₂	..	2.57e-11	2.25e-11	2.14e-11	2.11e-11	2.10e-11
3 ₄	..	2 ₃	..	5.03e-11	4.18e-11	3.78e-11	3.56e-11	3.42e-11
3 ₄	..	1 ₁	..	5.74e-12	4.28e-12	3.48e-12	2.99e-12	2.67e-12
3 ₄	..	2 ₁	..	3.46e-12	3.36e-12	3.48e-12	3.69e-12	3.92e-12
2 ₂	..	1 ₀	..	9.41e-13	4.99e-13	3.20e-13	2.28e-13	1.73e-13
2 ₂	..	0 ₁	..	2.12e-11	2.14e-11	2.20e-11	2.26e-11	2.32e-11
2 ₂	..	1 ₂	..	3.89e-11	3.58e-11	3.40e-11	3.27e-11	3.18e-11
2 ₂	..	2 ₃	..	2.06e-11	1.82e-11	1.73e-11	1.69e-11	1.67e-11
2 ₂	..	1 ₁	..	2.83e-11	2.62e-11	2.50e-11	2.43e-11	2.38e-11
2 ₂	..	2 ₁	..	2.93e-12	2.03e-12	1.66e-12	1.47e-12	1.37e-12
2 ₂	..	3 ₄	..	2.50e-11	2.46e-11	2.49e-11	2.56e-11	2.64e-11
3 ₂	..	1 ₀	..	1.76e-11	1.64e-11	1.62e-11	1.62e-11	1.63e-11
3 ₂	..	0 ₁	..	6.25e-12	5.14e-12	4.59e-12	4.26e-12	4.02e-12
3 ₂	..	1 ₂	..	5.18e-12	3.53e-12	2.80e-12	2.39e-12	2.14e-12
3 ₂	..	2 ₃	..	7.53e-12	6.91e-12	7.08e-12	7.50e-12	7.96e-12
3 ₂	..	1 ₁	..	3.79e-12	2.93e-12	2.65e-12	2.55e-12	2.52e-12
3 ₂	..	2 ₁	..	5.49e-11	4.74e-11	4.38e-11	4.18e-11	4.04e-11
3 ₂	..	3 ₄	..	4.58e-12	3.29e-12	2.74e-12	2.45e-12	2.27e-12
3 ₂	..	2 ₂	..	6.92e-12	5.49e-12	4.81e-12	4.43e-12	4.17e-12

Table 5.4: Taux de collisions de SO par He en fonction de la température (en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)

amenés à utiliser des méthodes approchées puisque nous nous sommes intéressés à l'excitation rotationnelle de SO pour des températures allant jusqu'à 300 K (ce qui nécessite des calculs jusqu'à une énergie cinétique d'environ 1500 cm^{-1} pour obtenir la convergence de l'intégrale sur la distribution des vitesses). Il nous faut donc évaluer la précision de ces différentes approches afin de définir une stratégie nous permettant d'obtenir des taux de collisions avec une précision suffisante.

Comparaison entre la méthode Close-Coupling et les méthodes IOS

Les résultats Close-Coupling sont comparés aux résultats obtenus par une méthode de recouplage (IOSR), définie et décrite en détail dans l'article de Neufeld et Green (1994) pour le calcul de taux de collisions de HCl par He et utilisée par Green (1994) pour calculer les taux de collisions de la molécule SO avec le para-H₂ ($J = 0$). Le principe de la méthode est le suivant : des sections efficaces approchées entre niveaux de structure fine sont obtenues à partir des sections efficaces $\sigma^{CC}(N \rightarrow N')$ de collisions de la molécule SO calculées en négligeant la structure fine. Il faut pour cela se placer dans un cas (b) de Hund pur.

On écrit :

$$\sigma(NSj \rightarrow N'Sj') = \frac{\sigma^{IOS}(NSj \rightarrow N'Sj')}{\sigma^{IOS}(N \rightarrow N')} \sigma^{CC}(N \rightarrow N') \quad (5.6)$$

où $\sigma^{IOS}(NSj \rightarrow N'Sj')$ et $\sigma^{IOS}(N \rightarrow N')$ sont les sections efficaces calculées à l'approximation IOS décrite dans le chapitre 3 et données par :

$$\sigma(N \rightarrow N')^{IOS} = (2N' + 1) \sum_L \left(\begin{matrix} N & N' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right)^2 \sigma(0 \rightarrow L) \quad (5.7)$$

et

$$\begin{aligned} \sigma(NSj \rightarrow N'Sj')^{IOS} &= \sum_L (2N + 1)(2N' + 1)(2j' + 1) \\ &\times \left(\begin{matrix} N' & N & L \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right)^2 \left\{ \begin{matrix} L & j & j' \\ S & N' & N \end{matrix} \right\}^2 \sigma(0 \rightarrow L) \end{aligned} \quad (5.8)$$

On applique cette relation de proportionnalité aux sections efficaces de désexcitation pour s'affranchir des problèmes de seuil. Cette méthode (appelée par la suite IOSR) permet de calculer les sections efficaces de collisions entre niveaux de structure fine à partir des sections efficaces Close-Coupling ne prenant pas en compte la structure fine et des sections efficaces calculées avec une méthode IOS. Elle est donc beaucoup moins coûteuse en temps de calcul qu'une méthode Close-Coupling prenant en compte explicitement la structure fine de SO.

La Figure 5.11 compare les sections efficaces obtenues avec cette méthode IOSR avec les résultats Close-Coupling. On représente aussi sur ce graphe les sections efficaces obtenues avec la méthode IOS (formule 5.8).

Tout d'abord, l'approche IOSR donne globalement de bien meilleurs résultats que l'IOS pur. D'autre part, on constate que les sections efficaces IOSR et Close-Coupling sont nettement différentes pour les faibles énergies cinétiques. Les résonances sont mal reproduites et les écarts sur les sections efficaces peuvent atteindre un facteur deux à basse énergie. Comme cela est bien connu, il est donc impossible d'utiliser les méthodes IOSR et IOS pour le calcul des taux à basse température puisque ce sont les sections efficaces à basse énergie cinétique qui contribuent le plus au calcul des taux de collisions.

Si on analyse maintenant de plus près les résultats, on constate que pour les sections efficaces correspondant à des transitions entre les premiers niveaux de structure fine (Figure 5.11, 1ère ligne), la méthode IOSR n'est pas applicable quel que soit le type de

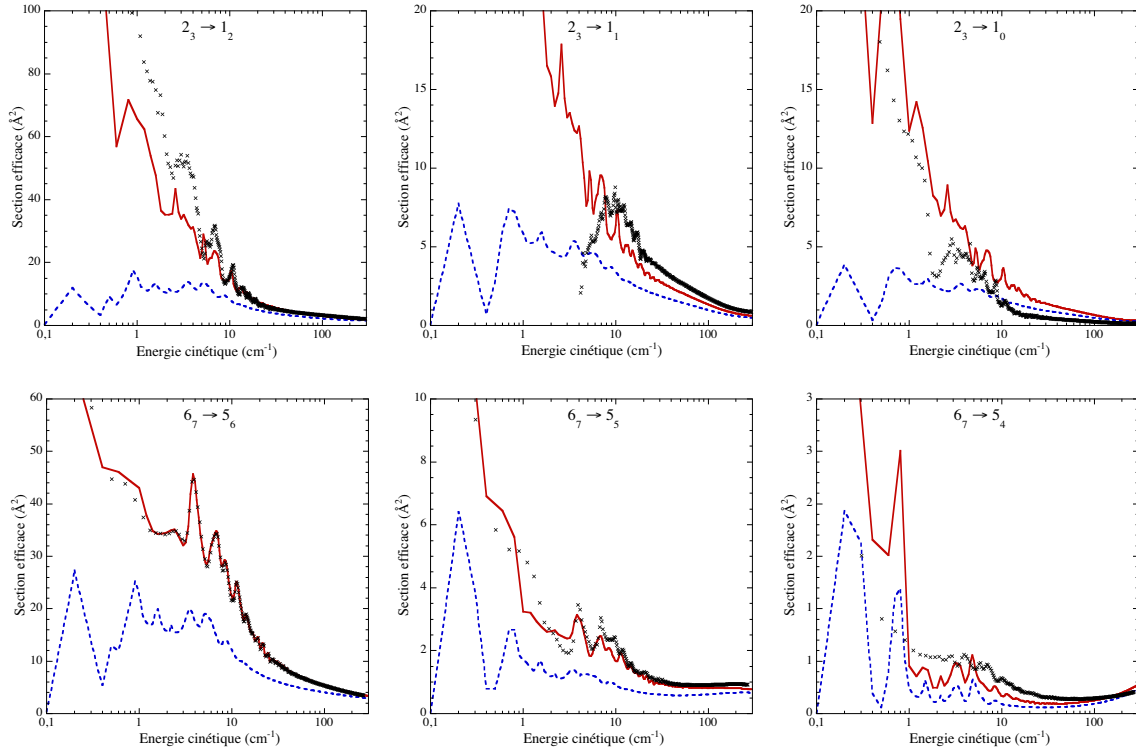


Figure 5.11: Comparaison des sections efficaces obtenues avec une méthode Close-Coupling (croix noires), IOSR (courbe rouge) et IOS (courbe en pointillés bleus).

transition ($\Delta j = \Delta N$ ou $\Delta j \neq \Delta N$). Ce résultat s'explique simplement par le fait que l'approximation IOSR oblige à décrire les niveaux de SO par un cas (b) de Hund qui n'est pas valable pour les premiers niveaux de structure fine de SO ($N < 5$). Il est aussi intéressant de noter que la méthode de recouplage IOSR est totalement non valable pour la transition $2_3 \rightarrow 1_1$: la méthode CC considère une section efficace d'excitation alors que la méthode IOSR considère une section efficace de désexcitation ! Ce résultat, observé pour toutes les transitions de désexcitation avec $\Delta N > 0$ (i.e. transitions d'excitation avec $\Delta N < 0$) est simplement dû au fait que la méthode IOSR ne prend pas en compte la levée de dégénérescence exacte de la molécule et donc la structure complexe de SO pour les premiers niveaux.

Par contre si on s'intéresse aux transitions entre niveaux de plus haute énergie (Figure 5.11, 2nde ligne), on constate que les sections efficaces obtenues avec les méthodes Close-Coupling et IOSR se comparent bien pour les transitions $\Delta j = \Delta N$ et donc que l'utilisation de la méthode IOSR semble valable pour ce type de transitions. Pour les autres transitions, l'accord est moins bon mais néanmoins raisonnable spécialement pour les transitions avec $\Delta j = \Delta N \pm 1$. Il apparaît donc possible d'utiliser une méthode IOSR pour les transitions incluant au moins un niveau de structure fine avec $N > 5$. Ces résultats demandent cependant à être confirmés par une étude plus systématique. La Figure 5.12 présente les taux de collisions Close-Coupling en désexcitation et ceux correspondant obtenus avec la méthode IOSR à 50 K pour des transitions $N_j \rightarrow N'_j$, avec $\Delta N = N' - N = -1$ (1ère ligne) et $\Delta N = N' - N = -3$ (2nde ligne).

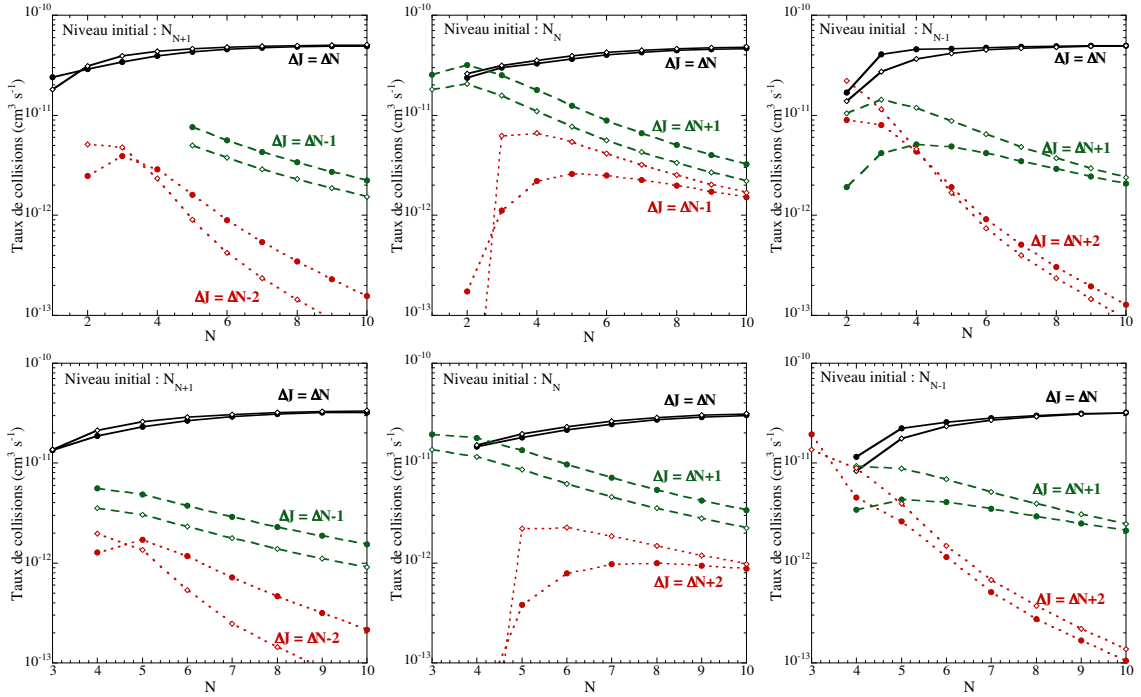


Figure 5.12: Comparaison des taux de collisions à 50 K obtenus avec une méthode CC (cercle plein) et IOSR (diamant vide) pour des transitions avec $\Delta N = N' - N = -1$ (1ère ligne) et $\Delta N = N' - N = -3$ (2nde ligne).

Les résultats entrevus lors de la comparaison des sections efficaces sont confirmés pour la comparaison des taux. En effet, il apparaît que l'approximation IOSR n'est pas valable pour les transitions impliquant deux niveaux de basse énergie ($N, N' < 5$). Par contre lorsque le niveau initial correspond à un niveau rotationnel $N > 5$, un bon accord est trouvé pour les transitions $\Delta j = \Delta N$. Pour les transitions avec $\Delta j \neq \Delta N$ (à l'exception du cas $N_{N+1} \rightarrow N'_{N'-1}$, $\Delta j = \Delta N - 2$), la différence entre les deux méthodes décroît quand N augmente, et l'approximation IOSR devient raisonnable pour les grands N . Le cas des faibles taux de collisions correspondant aux transitions $N_{N+1} \rightarrow N'_{N'-1}$ ($\Delta j = \Delta N - 2$) est particulier, puisque, dans ce cas, des différences importantes persistent. Ces différences peuvent être expliquées par les règles de sélection imposées par les coefficients "6-j" apparaissant dans l'expression des sections efficaces calculées à l'approximation IOS. En effet, les deux premières valeurs permises de L dans la somme des $\sigma^{IOS}(0 \rightarrow L)$ (formule 5.8) sont exclues dans l'approximation IOSR alors que de telles règles de sélection n'apparaissent pas dans les équations Close-Coupling.

Or ces premières valeurs de L contribuent très largement au calcul des sections efficaces comme on peut le voir sur la Figure 5.13 qui présente la variation de $\sigma^{IOS}(0 \rightarrow L)$ en fonction de L pour différentes énergies cinétiques.

On constate effectivement le poids très important des deux premières valeurs de L pour les faibles énergies cinétiques. Le fait de ne pas les prendre en compte (correspondant aux règles de sélection i.e. $N - N'$ et $N - N' + 1$) conduit à une erreur systématique particulièrement importante à basse énergie. C'est pour cela que l'approximation IOSR

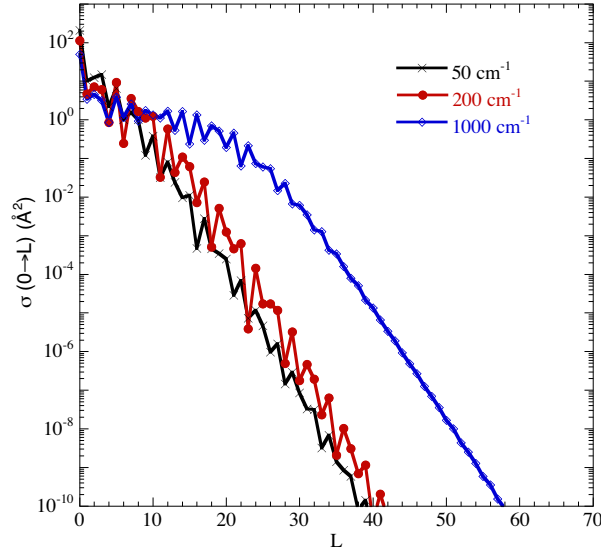


Figure 5.13: Evolution des $\sigma^{IOS}(0 \rightarrow L)$ en fonction de l'énergie cinétique

ne devient une approche raisonnable pour ce type de transitions qu'à haute énergie.

La Figure 5.11 montre que les sections efficaces IOSR et IOS pur, divergent particulièrement à basse énergie mais convergent raisonnablement à haute énergie. Il est important de vérifier que les résultats obtenus par ces deux méthodes donnent des résultats voisins pour les taux de collisions à haute température puisque cela permet d'utiliser l'approche IOS pour les calculs à haute énergie avec un considérable gain de temps dans les calculs. La Figure 5.14 présente les taux de collisions en désexcitation obtenus avec les méthodes IOSR et IOS à 100 K pour des transitions $N_j \rightarrow N'_j$, avec $\Delta N = N' - N = -1$.

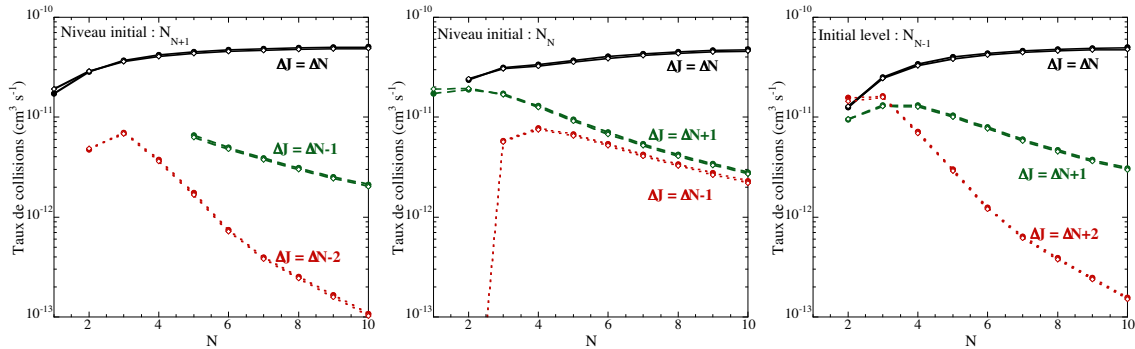


Figure 5.14: Comparaison des taux de collisions à 100 K obtenus avec une méthode IOSR (cercle plein) et IOS (diamant vide)

On constate qu'il y a un excellent accord entre ces deux méthodes pour cette température. Ceci est dû au fait que les sections efficaces $\sigma^{CC}(N \rightarrow N')$ et $\sigma^{IOS}(N \rightarrow N')$ sont pratiquement égales à haute énergie. Il apparaît donc que l'approximation IOS donne des résultats très voisins de ceux obtenus avec l'approche IOSR à haute température et que par conséquent, on peut alors "se contenter" d'une simple approche IOS pour le calcul des taux de collisions.

Résultats

Les sections efficaces ont été calculées pour les 91 premiers niveaux de structure fine de SO et pour des énergies totales allant jusqu'à 2000 cm^{-1} , ceci nous permettant d'obtenir des taux de collisions pour des températures allant jusqu'à 300 K. En accord avec les discussions sur les méthodes présentées précédemment, nous avons choisi la procédure hybride suivante pour le calcul des sections efficaces :

- pour les 16 premiers niveaux ($N \leq 5$), des calculs Close-Coupling ont été effectués jusqu'à une énergie de 2000 cm^{-1} .
- pour les niveaux suivants ($5 < N \leq 15$), les sections efficaces de désexcitation ont été calculées avec une méthode Close-Coupling jusqu'à 300 cm^{-1} , une méthode IOSR jusqu'à 700 cm^{-1} et une méthode IOS jusqu'à 2000 cm^{-1} .
- pour les plus hauts niveaux ($15 < N \leq 30$), les sections efficaces de désexcitation ont été calculées avec une méthode IOSR jusqu'à 700 cm^{-1} et une méthode IOS jusqu'à 2000 cm^{-1} .

Grâce à ce traitement hybride, nous avons pu déterminer toutes les énergies proches du seuil avec soit une méthode Close-Coupling, soit une méthode IOSR et ainsi éviter l'utilisation de la méthode IOS pour les faibles énergies cinétiques.

Les taux de collisions ont ensuite été calculés par intégration sur la distribution de Maxwell des vitesses. La grille en énergie est donnée en annexe C. Il est important de noter que tous les taux de collisions à basse température impliquant des niveaux d'énergie élevés ne sont pas nécessaires à la modélisation astrophysique car ces niveaux ne sont pas peuplés. Ainsi, les taux de collisions jusqu'à 50 K ne sont calculés que pour les 31 premiers niveaux (donc entièrement avec une méthode Close-Coupling), les taux de collisions jusqu'à 100 K ne sont calculés que pour les 46 premiers niveaux. Les taux de collisions impliquant les premiers niveaux de structure fine de SO sont présentés dans la Table 5.5, pour les températures 100, 200 et 300 K.

Les taux de collisions en désexcitation impliquant toujours les premiers niveaux sont présentés à d'autres températures en annexe (Article III). Les taux de collisions en excitation sont obtenus par une méthode de bilan détaillé. Les taux de collisions complets (entre les 91 premiers niveaux de structure fine de SO sont disponibles sur le site web basecol. Nous constatons que les taux varient peu avec la température. Nous notons aussi que l'on retrouve à haute température la règle de prépondérance pour les transitions $\Delta j = \Delta N$, résultat qui confirme les règles de prépondérance trouvées à basse température.

il est important d'évaluer les erreurs induites par les méthodes utilisées pour obtenir les taux de collisions. La première source d'erreur provient de la surface de potentiel. Des investigations menées par Wernli (2006) ont montré que les surfaces avec quelques cm^{-1} de précision entraînaient une erreur inférieure à 10 - 20 % sur les taux de collisions. La source d'erreur principale reste donc la méthode de calcul de dynamique. Pour $N > 5$, il apparaît clairement que l'utilisation des méthodes IOSR et IOS entraîne des incertitudes par rapport à un calcul Close-Coupling. Le passage d'une méthode IOSR à une méthode IOS à une énergie totale de 700 cm^{-1} n'entraîne quasiment pas d'erreur puisque la différence entre les deux méthodes est très faible à cette énergie. En revanche l'utilisation d'une méthode IOSR pour des énergies totales supérieures à 300 cm^{-1} crée une importante erreur par rapport au Close-Coupling. Pour les transitions impliquant des niveaux rotationnels avec $5 < N < 15$ la différence à 300 cm^{-1} entre les sections efficaces Close-Coupling et IOSR

N_j	N'_j	100 K	200 K	300 K	N_j	N'_j	100 K	200 K	300 K		
0 ₁	..	1 ₀	1.47e-12	1.05e-12	9.84e-13	4 ₅	..	1 ₀	1.74e-12	2.11e-12	2.21e-12
1 ₂	..	1 ₀	2.04e-12	2.02e-12	2.09e-12	4 ₅	..	0 ₁	1.43e-12	1.37e-12	1.53e-12
1 ₂	..	0 ₁	2.13e-11	2.09e-11	2.17e-11	4 ₅	..	1 ₂	1.70e-11	1.62e-11	1.60e-11
2 ₃	..	1 ₀	2.08e-12	1.85e-12	1.77e-12	4 ₅	..	2 ₃	2.57e-11	2.73e-11	2.91e-11
2 ₃	..	0 ₁	1.55e-11	1.64e-11	1.74e-11	4 ₅	..	1 ₁	7.62e-12	9.20e-12	9.65e-12
2 ₃	..	1 ₂	2.74e-11	2.84e-11	2.99e-11	4 ₅	..	2 ₁	3.98e-13	4.65e-13	6.16e-13
1 ₁	..	1 ₀	1.43e-13	5.76e-14	3.50e-14	4 ₅	..	3 ₄	3.74e-11	3.80e-11	3.99e-11
1 ₁	..	0 ₁	2.47e-11	2.60e-11	2.79e-11	4 ₅	..	2 ₂	1.44e-12	1.50e-12	1.82e-12
1 ₁	..	1 ₂	3.55e-11	3.88e-11	4.16e-11	4 ₅	..	3 ₂	3.90e-12	5.29e-12	6.01e-12
1 ₁	..	2 ₃	3.51e-11	3.15e-11	3.02e-11	3 ₃	..	1 ₀	2.67e-14	1.09e-14	6.52e-15
2 ₁	..	1 ₀	1.64e-11	1.71e-11	1.84e-11	3 ₃	..	0 ₁	1.75e-11	1.60e-11	1.54e-11
2 ₁	..	0 ₁	3.38e-12	3.43e-12	3.59e-12	3 ₃	..	1 ₂	1.35e-11	1.42e-11	1.51e-11
2 ₁	..	1 ₂	7.73e-12	6.95e-12	6.73e-12	3 ₃	..	2 ₃	2.71e-11	2.88e-11	2.94e-11
2 ₁	..	2 ₃	4.35e-12	4.44e-12	4.79e-12	3 ₃	..	1 ₁	1.41e-11	1.57e-11	1.70e-11
2 ₁	..	1 ₁	1.43e-12	1.30e-12	1.33e-12	3 ₃	..	2 ₁	8.97e-13	7.69e-13	7.27e-13
3 ₄	..	1 ₀	3.55e-13	3.12e-13	3.35e-13	3 ₃	..	3 ₄	9.38e-12	1.02e-11	1.13e-11
3 ₄	..	0 ₁	1.25e-11	1.19e-11	1.17e-11	3 ₃	..	2 ₂	3.04e-11	3.25e-11	3.42e-11
3 ₄	..	1 ₂	2.15e-11	2.30e-11	2.46e-11	3 ₃	..	3 ₂	1.65e-12	1.66e-12	1.75e-12
3 ₄	..	2 ₃	3.20e-11	3.26e-11	3.44e-11	3 ₃	..	4 ₅	2.03e-11	2.42e-11	2.60e-11
3 ₄	..	1 ₁	1.99e-12	1.80e-12	1.92e-12	4 ₃	..	1 ₀	1.03e-11	9.32e-12	8.98e-12
3 ₄	..	2 ₁	4.84e-12	5.58e-12	5.81e-12	4 ₃	..	0 ₁	1.02e-12	9.69e-13	1.02e-12
2 ₂	..	1 ₀	7.03e-14	2.72e-14	1.55e-14	4 ₃	..	1 ₂	5.87e-12	6.88e-12	7.14e-12
2 ₂	..	0 ₁	2.49e-11	2.68e-11	2.84e-11	4 ₃	..	2 ₃	7.98e-13	9.43e-13	1.25e-12
2 ₂	..	1 ₂	2.92e-11	2.76e-11	2.75e-11	4 ₃	..	1 ₁	2.97e-12	2.65e-12	2.53e-12
2 ₂	..	2 ₃	1.68e-11	1.80e-11	1.93e-11	4 ₃	..	2 ₁	2.18e-11	2.33e-11	2.49e-11
2 ₂	..	1 ₁	2.28e-11	2.30e-11	2.40e-11	4 ₃	..	3 ₄	5.95e-12	8.27e-12	9.50e-12
2 ₂	..	2 ₁	1.23e-12	1.24e-12	1.30e-12	4 ₃	..	2 ₂	2.47e-12	2.56e-12	2.73e-12
2 ₂	..	3 ₄	2.96e-11	3.20e-11	3.27e-11	4 ₃	..	3 ₂	4.54e-11	4.68e-11	4.84e-11
3 ₂	..	1 ₀	1.66e-11	1.72e-11	1.80e-11	4 ₃	..	4 ₅	2.09e-12	2.60e-12	2.96e-12
3 ₂	..	0 ₁	3.43e-12	3.02e-12	2.89e-12	4 ₃	..	3 ₃	5.33e-12	5.61e-12	5.71e-12
3 ₂	..	1 ₂	1.66e-12	1.58e-12	1.70e-12	4 ₄	..	1 ₀	1.21e-14	4.87e-15	2.86e-15
3 ₂	..	2 ₃	9.91e-12	1.15e-11	1.19e-11	4 ₄	..	0 ₁	2.06e-12	2.08e-12	2.32e-12
3 ₂	..	1 ₁	2.56e-12	2.75e-12	2.93e-12	4 ₄	..	1 ₂	1.96e-11	2.08e-11	2.11e-11
3 ₂	..	2 ₁	3.74e-11	3.67e-11	3.76e-11	4 ₄	..	2 ₃	7.92e-12	8.48e-12	9.35e-12
3 ₂	..	3 ₄	2.02e-12	2.33e-12	2.83e-12	4 ₄	..	1 ₁	1.48e-11	1.49e-11	1.49e-11
3 ₂	..	2 ₂	3.60e-12	3.30e-12	3.25e-12	4 ₄	..	2 ₁	1.37e-13	1.11e-13	1.14e-13

Table 5.5: Taux de collisions de SO par He en fonction de la température (en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$).

est de l'ordre de 10 % pour les transitions $\Delta j = \Delta N$ et de 30 - 40 % pour les autres transitions. Pour les transitions impliquant des niveaux avec $15 < N < 30$, la différence peut être importante (jusqu'à un facteur 2) pour les basses énergies cinétiques, mais les différences décroissent très vite avec l'accroissement de l'énergie. Après une moyenne sur une fonction de Boltzmann, nous estimons avoir l'erreur suivante pour tous les taux de collisions déterminés, environ 5 % pour ceux correspondant aux transitions $\Delta j = \Delta N$ et 20 - 30 % pour les autres transitions.

5.2.3 Comparaison avec les précédents résultats (Green 1994)

Nous avons comparé nos résultats avec ceux obtenus par Green (1994) pour le système SO-para-H₂($J = 0$). En supposant que les sections efficaces ne dépendent pas de la masse réduite, on s'attend à avoir une différence d'un facteur 1.4 (Schöier et al. 2005) entre les taux de collisions de SO-para-H₂($J = 0$) et les taux SO-He. Cette différence est due au facteur $1/\sqrt{\mu}$ reliant à une énergie donnée les vitesses de collision du couple SO-para-H₂($J = 0$) par rapport à SO-He, la vitesse intervenant directement dans l'expression des taux (expression 3.97 du chapitre 3). Cependant, il faut remarquer que l'hypothèse des sections efficaces égales doit être prise avec précaution pour les raisons suivantes :

- les surfaces de potentiel peuvent différer notablement.
- la masse réduite intervient aussi dans les équations de collision de sorte que même pour des surfaces de potentiel identiques les sections efficaces peuvent être a priori différentes.

Ce dernier point a été testé pour le système CS-He (chapitre 6). L'effet des différentes masses réduites utilisées dans les équations de dynamique, d'après l'étude faite sur CS, peut être important pour les transitions de faible intensité mais n'intervient que modérément pour les transitions prépondérantes. Ce résultat est de plus confirmé par l'étude de l'excitation par collision d'autre molécules où les sections efficaces ont été calculées avec He et le para-H₂($J = 0$) tels que CO (Green & Thaddeus 1976), CH₃OH (Pottage et al. 2004), HD (Schaefer 1990), où il a été vu que le rapport entre les sections efficaces d'excitation avec He et para-H₂($J = 0$) oscillait autour de 1 lorsque les valeurs de ces dernières étaient relativement élevées. Il faut tout de même noter que pour d'autres systèmes tels que H₂O (Green et al. 1993; Dubernet & Grosjean 2002), le rapport trouvé entre les sections efficaces diffère notablement de 1.

La Figure 5.15 compare pour plusieurs transitions les taux de collisions que nous avons calculés à ceux obtenus par Green (1994).

On constate tout d'abord que les différences entre les deux ensembles de taux varient peu avec la température. Pour les transitions entre les niveaux rotationnels élevés (transition $6_5 \rightarrow 5_4$), le rapport des taux (k_{SO-H_2} (Green) / k_{SO-He} (nos calculs)) est environ 0.7, et pour la transition $2_3 \rightarrow 1_2$ ce rapport est environ 0.3. La différence est encore plus grande pour la transition $0_1 \rightarrow 1_0$ (rapport de l'ordre 10). Il apparaît donc très nettement que les sections efficaces correspondantes sont très différentes. Plusieurs raisons sont à l'origine de ces différences :

- Tout d'abord Green (1994) a utilisé pour les calculs de dynamique une surface calculée pour le système CS-He par une méthode de gaz d'électrons, modifiée à grande distance pour rejoindre asymptotiquement l'interaction de CS avec H₂. Or on sait d'après les résultats que nous avons obtenus pour la surface CS-He (voir chapitre 6) que les surfaces impliquant CS et SO peuvent être très différentes et par ailleurs, comme mentionné par Thomas et al. (1980), la méthode gaz d'électrons peut entraîner une erreur d'un facteur 2 ou 3 sur les taux de collisions.
- Les calculs de dynamique présentés dans Green (1994) ont été effectués en négligeant la structure fine des niveaux rotationnels, ce qui revient en particulier à considérer en excitation toutes les transitions $\Delta N > 0$ alors que pour les plus bas niveaux certaines transitions (en particulier $0_1 \rightarrow 1_0$) sont en désexcitation.

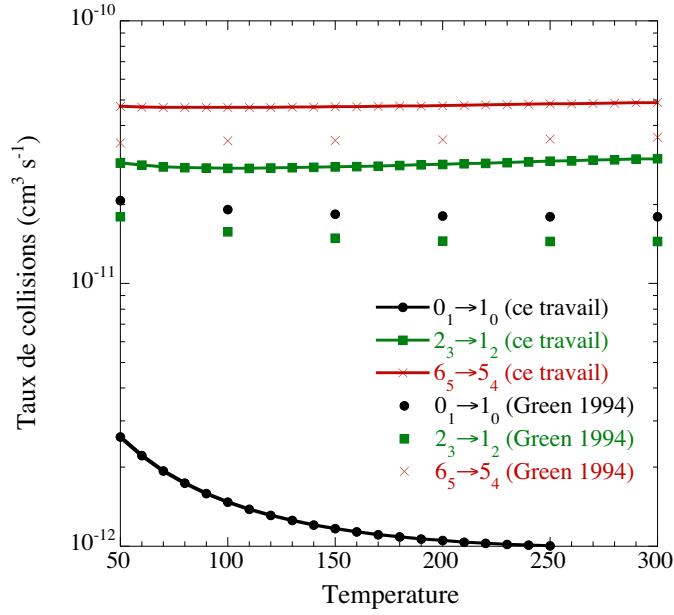


Figure 5.15: Comparaison des taux de collisions calculés au cours de ce travail avec ceux précédemment calculés (Green 1994).

L'effet des différentes masses réduites utilisées dans les équations de dynamique, analysé pour la molécule CS (paragraphe 5.2.2), ne peut donc être responsable de la grande différence observée. De cette analyse, il nous apparaît donc que les différences sont essentiellement dues aux méthodes choisies pour les calculs de dynamique et/ou à la surface de potentiel. En attendant des calculs nouveaux sur le système SO-H₂, étant donné que les méthodes de dynamique et la surface de potentiel que nous avons utilisées nous paraissent être de meilleure qualité que celle utilisée par Green (1994), nous pensons qu'un bon ordre de grandeur des taux du système SO-H₂ peut être obtenu, à partir de nos résultats sur SO-He, par la relation 5.9 qui représente probablement une approche raisonnable notamment pour les premiers niveaux rotationnels.

$$k_{SO-H_2} = k_{SO-He} \left(\frac{\mu_{SO-He}}{\mu_{SO-H_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.9)$$

5.3 Excitation ro-vibrationnelle de SO par He

L'étude de l'excitation par collision de la molécule SO à plus haute température passe par la prise en compte de l'excitation vibrationnelle. En effet, lorsque les énergies de collisions sont grandes, l'excitation ro-vibrationnelle est possible et elle ne peut être a priori négligée. Nous avons étudié l'excitation ro-vibrationnelle de la molécule SO pour des températures allant jusqu'à 1000 K. Nous avons considéré l'excitation de SO (électronique fondamental) pour les 118 premiers niveaux de structure fine de chacun des 2 premiers niveaux vibrationnels. Compte tenu du nombre très important de niveaux pris en compte (236 niveaux de structure fine), la seule approche utilisable pour les calculs de dynamique (afin de conserver des temps de calculs raisonnables) est l'approche VCC-IOS. On a vu

au paragraphe précédent que l’approche IOS donnait des résultats acceptables à haute température, ce qui nous donne confiance dans la qualité des résultats que nous allons obtenir. Avant de présenter les calculs de dynamique, nous allons comme pour tout calcul de dynamique détailler les calculs de la surface de potentiel 3D du système SO-He, surface nécessaire pour un calcul d’excitation ro-vibrationnelle.

5.3.1 Surface de potentiel 3D du système SO-He

Nous avons vu au paragraphe précédent que :

- le calcul d’une surface *ab initio* pour traiter le problème de collisions entre un atome et une molécule doit être préférablement fait au niveau “Clusters couplés”
- une base d’orbitales atomiques de type aug-cc-pVTZ est suffisante pour le calcul de la surface.

Nous avons donc calculé la surface 3D SO-He au niveau RCCSD(T) en utilisant la base d’orbitales atomiques aug-cc-pVTZ. On a vu au chapitre 2 qu’il était possible de geler la coordonnée r et de laisser les deux coordonnées R et θ actives lors du calcul d’une surface de potentiel. La stratégie de calcul de la surface est donc la suivante : on calcule une surface globale SO-He à 2D pour plusieurs distances intermoléculaires r en faisant varier R et θ . La représentation analytique globale de la surface est ensuite obtenue en prenant en compte la totalité des points *ab initio* calculés.

Le problème se réduit donc à calculer plusieurs surfaces 2D du système SO-He à différentes distances r . Il nous faut cependant choisir une grille de distances intramoléculaires r de la molécule SO. Nous avons vu au chapitre 2 que la dépendance en r de la représentation analytique de la surface était construite avec une fonction polynomiale de type :

$$\sum_{n=1}^N (r - r_e)^{n-1} \quad (5.10)$$

N étant le nombre de valeurs de r calculées et r_e une constante.

Or, on sait que la variation du potentiel d’interaction en fonction de r pour un R et θ donnés est pour les premiers niveaux vibrationnels proche d’une variation parabolique centrée sur la distance d’équilibre. Ceci se confirme en représentant sur la Figure 5.17 la variation de l’énergie potentielle d’interaction en fonction de la distance intermoléculaire r de SO pour deux couples de valeurs (R, θ) . Il apparaît donc suffisant de choisir 3 distances r pour déterminer la surface analytique afin de construire la dépendance en r de la surface avec un polynôme de degré 2.

Etant donné que nous disposons d’une grille complète pour la distance r d’équilibre de SO ($r = 2.8 a_0$), nous avons choisi de prendre celle-ci comme première distance. Les deux autres distances ont été choisies de sorte que le potentiel d’interaction de SO-He soit décrit correctement pour des valeurs de r correspondant à toute valeur non nulle des fonctions d’onde vibrationnelles de SO des niveaux considérés. On représente sur la Figure 5.16 les énergies des premiers niveaux vibrationnels ($j = 0$) de SO ainsi que les fonctions d’onde correspondantes obtenues par une méthode de grille (FGH) (Clay Marston & Balint-Kurti 1989) à partir du potentiel de SO calculé au paragraphe 5.1.

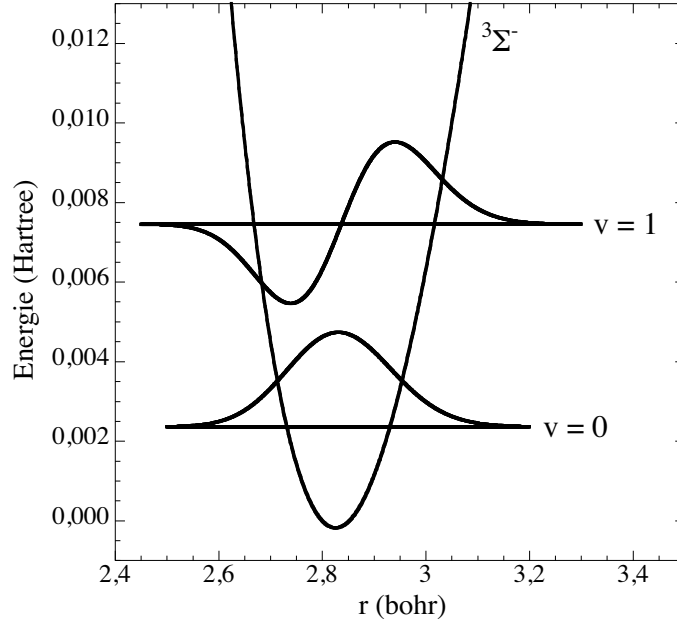


Figure 5.16: Fonctions d'énergie potentielle du niveau fondamental de SO et premiers niveaux vibrationnels, les fonctions d'onde sont à l'échelle 1/1000.

On constate que la fonction d'onde vibrationnelle de $v = 1$ a des valeurs non nulles pour des distances r comprises entre 2.4 et 3.3 a_0 . Nous avons donc choisi de construire une représentation analytique en incluant ces distances extrêmes.

2 nouvelles surfaces de potentiel 2D ont été calculées pour des distances $r = 2.4$ et $r = 3.3 a_0$. Pour ces deux valeurs de r , nous avons vérifié que l'état fondamental du système SO-He restait bien monoconfigurationnel pour toutes les géométries. La grille de points est identique à celle utilisée pour la distance d'équilibre et nous avons calculé des géométries supplémentaires pour les plus courtes distance de R afin qu'à chaque angle calculé l'énergie d'interaction soit au moins égale à 4500 cm^{-1} .

Un total de 1941 géométries a ainsi été calculé. La surface analytique a ensuite été construite à partir de ces points *ab initio* avec une fonction de la forme (voir chapitre 2) :

$$V(r, R, \theta) = \sum_{n=1}^N \sum_{l=1}^L d_{m0}^{l+m-1} (\cos\theta) A_{ln}(R) (r - r_e)^{n-1} \quad (5.11)$$

où L est le nombre d'angles pour lesquels le potentiel est calculé.

Pour la totalité de la grille, la différence entre les points *ab initio* et la représentation analytique est inférieure à 2%. La variation en R et θ est donc bien reproduite. Nous avons étudié le comportement de la variation en r . Pour cela, nous avons calculé quelques géométries supplémentaires pour des R et θ donnés. On représente sur la Figure 5.17 une comparaison entre les points *ab initio* et la représentation analytique de la surface de potentiel pour deux valeurs de R et θ voisines du minimum.

On constate que l'accord entre les points *ab initio* et la représentation analytique de la surface de potentiel est satisfaisant. Quelques écarts apparaissent pour les distances de r interpolées, mais l'écart reste inférieur à 3 - 4%. Ce comportement est représentatif

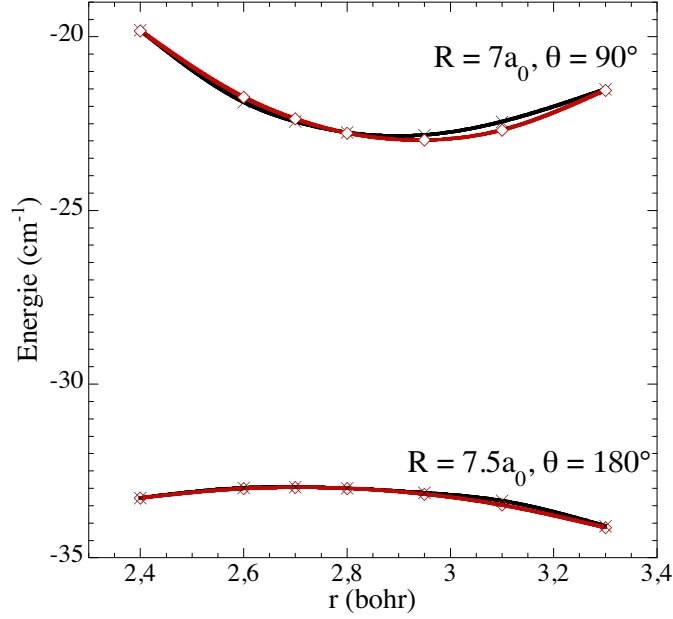


Figure 5.17: Comparaison entre les points *ab initio* (courbe rouge) et le fit de la surface de potentiel SO-He (courbe noire).

de l'ensemble de la représentation analytique de la surface : les différences restent donc acceptables (compte tenu de l'approximation VCC-IOS utilisée en dynamique).

Les calculs de dynamique ont été effectués à l'approximation VCC-IOS. En utilisant cette approche, et grâce à la manière dont est représenté le potentiel, on peut simplifier les calculs de dynamique. En effet, la surface analytique est construite de façon à séparer la dépendance en r de la dépendance en R et θ (équation 5.11) et dans les cas de l'approche VCC-IOS, les éléments de matrice du potentiel entre les états vibrationnels de la molécule SO sont demandés pour des valeurs de R et θ donnés. Nous pouvons écrire les éléments de matrice nécessaires au calcul de dynamique sous la forme suivante :

$$V_{v,v'}(R, \theta) = \langle v(r) | V(r, R, \theta) | v'(r) \rangle \quad (5.12)$$

où $v(r)$ et $v'(r)$ sont les fonctions vibrationnelles de la molécule SO.

Les éléments de matrice $\langle v(r) | (r - r_e)^{n-1} | v'(r) \rangle$ correspondants sont donnés dans la Table 5.6. Il a fallu pour les faire converger calculer les fonctions $v(r)$ avec un incrément de $0.00025 a_0$.

v	v'	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
0	0	1.00000	0.03531	0.00628
0	1	0.00000	0.07084	0.00580
1	1	1.00000	0.05227	0.01790

Table 5.6: Eléments de matrice $\langle v(r) | (r - r_e)^{n-1} | v'(r) \rangle$ utilisés dans le calcul des éléments de matrice du potentiel, r_e est fixé à $2.8 a_0$.

5.3.2 Calculs de dynamique

Nous avons, dans un premier temps, effectué un calcul ro-vibrationnel avec la nouvelle surface 3D en incluant uniquement le premier niveau de vibration dans les calculs et comparé les résultats avec ceux obtenus pour le même calcul mais avec la surface 2D. La Figure 5.18 présente une comparaison entre les sections efficaces $\sigma^{IOS}(0 \rightarrow L)$ obtenues avec les deux calculs.

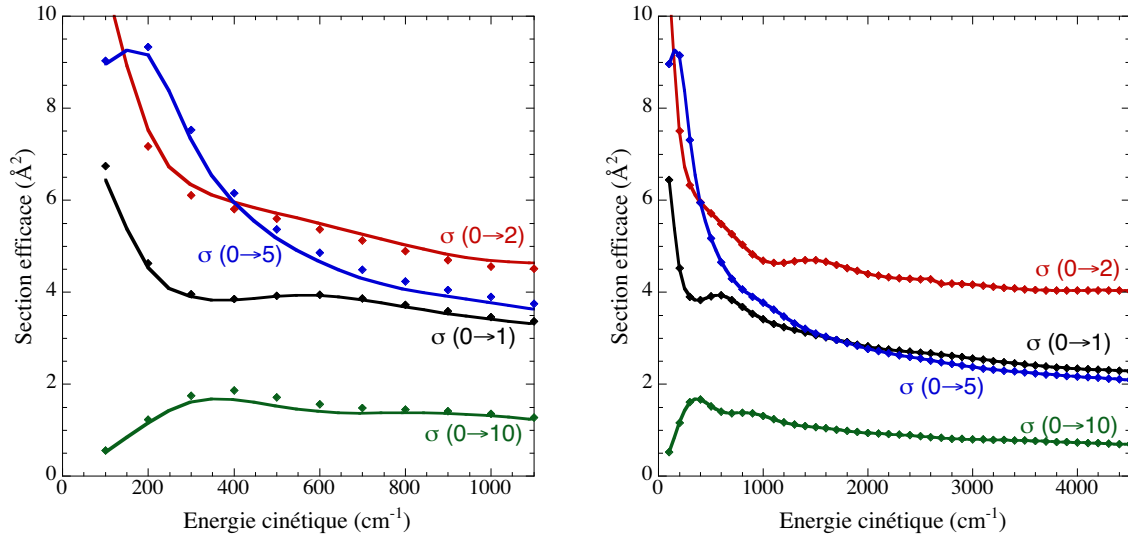


Figure 5.18: Gauche : Comparaison des $\sigma^{IOS}(0 \rightarrow L)$ obtenues par un calcul rotationnel avec la surface 2D AVTZ (diamants) et ceux obtenus par un calcul rotationnel avec la surface 3D (courbe pleine); Droite : Comparaison des $\sigma^{IOS}(0 \rightarrow L)$ obtenues par un calcul rotationnel (diamants) et celles obtenues par un calcul ro-vibrationnel $v = 0$ (courbe pleine).

On constate un très bon accord. Ce résultat nous permet de valider le choix du calcul d'une surface 2D pour l'excitation rotationnelle. En effet, on constate que fixer r à la distance d'équilibre de SO ou faire un calcul complet de la surface de potentiel à 3D et moyenner ensuite sur le premier niveau de vibration n'affecte que peu les résultats. Par cette comparaison, nous validons donc le choix de fixer r à sa distance d'équilibre expérimentale pour l'excitation rotationnelle.

Nous avons calculé les sections efficaces de désexcitation pour les 118 premiers niveaux de structure fine de $v = 0$ et $v = 1$ et pour une gamme d'énergie allant de 0 à 5000 cm^{-1} en utilisant l'approche VCC-IOS. Nous n'avons pas inclus dans les calculs de niveaux de rotation de $v = 0$ d'énergie supérieure à l'énergie du premier niveau de rotation de $v = 1$ afin de ne considérer que des transitions ro-vibrationnelles en désexcitation à partir de $v = 1$. Nous avons testé l'influence des couplages vibrationnels avec les niveaux plus élevés. La Figure 5.19 présente une comparaison de $\sigma(v = 1, 0 \rightarrow v = 0, L)$ obtenues en incluant 2, 3 et 4 niveaux vibrationnels (le nombre de niveaux de rotation considérés est le même sur tous les niveaux que sur $v = 0$).

On constate donc que les $\sigma^{IOS}(v = 1, 0 \rightarrow v = 0, L)$ sont convergées à mieux que 10% en n'incluant pas de couplage avec les niveaux $v > 1$. Etant donné que la prise en compte

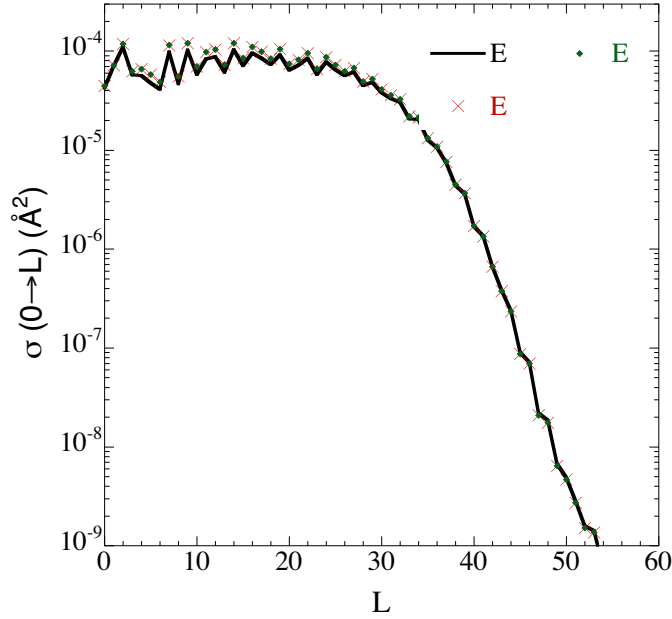


Figure 5.19: Comparaison des $\sigma^{IOS}(v = 1, 0 \rightarrow v = 0, L)$ à une énergie totale de 2500 cm^{-1} en incluant 2, 3 et 4 niveaux vibrationnels dans les calculs.

des états vibrationnels plus excités passe par la détermination d'une surface de potentiel pour des plus grandes valeurs de r et donc par une dégradation de la validité de la surface calculée au niveau RCCSD(T) et que l'approche utilisée est l'approche VCC-IOS qui ne donne pas des résultats d'une très grande précision (non prise en compte des états ro-vibrationnels quasi-résonnants), nous n'avons pas inclus au niveau de l'exploitation les couplages avec des niveaux vibrationnels plus élevés. De plus, on verra que les transitions purement rotationnelles, transitions prépondérantes pour la gamme de température dans laquelle nous avons travaillé, ne sont pas du tout affectées par le couplage vibrationnel.

Nous avons comparé sur la Figure 5.18 les $\sigma^{IOS}(0 \rightarrow L)$ $v = 0$ obtenus par un calcul rotationnel pur avec ceux du calcul ro-vibrationnel pour les transitions rotationnelles dans $v = 0$. On constate qu'il n'y a aucune différence entre les deux résultats. Ce résultat, relativement logique à basse énergie n'était pas a priori évident à haute énergie. Cependant, ceci a déjà été observé pour CO et HF (Krems & Nordholm 2001; Krems et al. 2001; Krems 2002). Cela peut certainement s'expliquer par le fait que les sections efficaces des transitions ro-vibrationnelles sont très faibles devant celles des transitions rotationnelles et que l'ouverture de canaux vibrationnels ne contribue pas à perturber l'excitation rotationnelle. Ce résultat, s'il venait à être confirmé, serait très important puisqu'il permettrait de calculer les taux d'excitation rotationnelle entre les premiers niveaux rotationnels de $v = 0$ à très haute température sans prendre en compte l'excitation vibrationnelle, tout en gardant une très grande précision dans les résultats. On pourrait ainsi avoir un gain en temps de calcul considérable.

Les calculs de sections efficaces jusqu'à 5000 cm^{-1} nous ont permis de déterminer des taux de collisions pour tous les niveaux considérés jusqu'à 1000 K. Les taux de collisions impliquant les premiers niveaux de structure fine de $v = 0$ de SO sont présentés dans la Table 5.7 pour des températures 300, 400, 500, 700 et 1000 K. Les résultats complets

(entre les 118 premiers niveaux de structure fine des 2 premiers niveaux de vibration) sont disponibles sur le site web basecol.

N_j		N'_j		300K	400K	500K	700K	1000K
0 ₁	..	1 ₀	..	6.67e-12	7.11e-12	7.51e-12	8.20e-12	8.96e-12
1 ₂	..	1 ₀	..	7.24e-12	7.65e-12	8.03e-12	8.73e-12	9.63e-12
1 ₂	..	0 ₁	..	2.00e-11	2.13e-11	2.25e-11	2.46e-11	2.69e-11
2 ₃	..	1 ₀	..	4.38e-12	4.37e-12	4.41e-12	4.52e-12	4.72e-12
2 ₃	..	0 ₁	..	1.81e-11	1.91e-11	2.01e-11	2.18e-11	2.41e-11
2 ₃	..	1 ₂	..	2.93e-11	3.08e-11	3.23e-11	3.49e-11	3.79e-11
1 ₁	..	1 ₀
1 ₁	..	0 ₁	..	2.00e-11	2.13e-11	2.25e-11	2.46e-11	2.69e-11
1 ₁	..	1 ₂	..	2.71e-11	2.87e-11	3.01e-11	3.28e-11	3.61e-11
1 ₁	..	2 ₃	..	2.04e-11	2.04e-11	2.06e-11	2.11e-11	2.20e-11
2 ₁	..	1 ₀	..	1.33e-11	1.42e-11	1.50e-11	1.64e-11	1.79e-11
2 ₁	..	0 ₁	..	1.81e-11	1.91e-11	2.01e-11	2.18e-11	2.41e-11
2 ₁	..	1 ₂	..	1.91e-11	1.91e-11	1.93e-11	1.98e-11	2.07e-11
2 ₁	..	2 ₃	..	5.71e-12	6.22e-12	6.69e-12	7.54e-12	8.61e-12
2 ₁	..	1 ₁	..	1.00e-11	1.07e-11	1.13e-11	1.23e-11	1.34e-11
3 ₄	..	1 ₀	..	6.88e-13	7.59e-13	8.26e-13	9.44e-13	1.09e-12
3 ₄	..	0 ₁	..	1.02e-11	1.02e-11	1.03e-11	1.06e-11	1.10e-11
3 ₄	..	1 ₂	..	2.39e-11	2.53e-11	2.66e-11	2.90e-11	3.20e-11
3 ₄	..	2 ₃	..	3.67e-11	3.85e-11	4.02e-11	4.31e-11	4.65e-11
3 ₄	..	1 ₁	..	1.29e-12	1.42e-12	1.55e-12	1.77e-12	2.05e-12
3 ₄	..	2 ₁	..	9.27e-12	9.57e-12	9.74e-12	9.97e-12	1.02e-11
2 ₂	..	1 ₀
2 ₂	..	0 ₁	..	1.81e-11	1.91e-11	2.01e-11	2.18e-11	2.41e-11
2 ₂	..	1 ₂	..	1.83e-11	1.86e-11	1.91e-11	2.00e-11	2.13e-11
2 ₂	..	2 ₃	..	1.26e-11	1.34e-11	1.41e-11	1.55e-11	1.73e-11
2 ₂	..	1 ₁	..	2.41e-11	2.53e-11	2.65e-11	2.85e-11	3.08e-11
2 ₂	..	2 ₁	..	9.05e-12	9.56e-12	1.00e-11	1.09e-11	1.20e-11
2 ₂	..	3 ₄	..	2.16e-11	2.20e-11	2.23e-11	2.29e-11	2.35e-11
3 ₂	..	1 ₀	..	1.09e-11	1.15e-11	1.20e-11	1.31e-11	1.44e-11
3 ₂	..	0 ₁	..	1.02e-11	1.02e-11	1.03e-11	1.06e-11	1.10e-11
3 ₂	..	1 ₂	..	4.21e-12	4.57e-12	4.91e-12	5.51e-12	6.28e-12
3 ₂	..	2 ₃	..	2.09e-11	2.16e-11	2.20e-11	2.25e-11	2.30e-11
3 ₂	..	1 ₁	..	1.09e-11	1.15e-11	1.20e-11	1.31e-11	1.44e-11
3 ₂	..	2 ₀	..	2.49e-11	2.63e-11	2.76e-11	2.99e-11	3.25e-11
3 ₂	..	3 ₄	..	3.13e-12	3.88e-12	4.51e-12	5.48e-12	6.42e-12
3 ₂	..	2 ₂	..	1.22e-11	1.24e-11	1.27e-11	1.34e-11	1.42e-11

Table 5.7: Taux de collisions en désexcitation de SO par He $N_j \rightarrow N'_j$ ($v = 0$) en fonction de la température (en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)

On représente sur la Figure 5.20 la variation des taux de collisions de SO avec la température, entre deux niveaux rotationnels appartenant au même niveau vibrationnel (Figure 5.20a et Figure 5.20b) et entre les niveaux rovibrationnels $v = 1 \rightarrow v' = 0$ (Figure 5.20c).

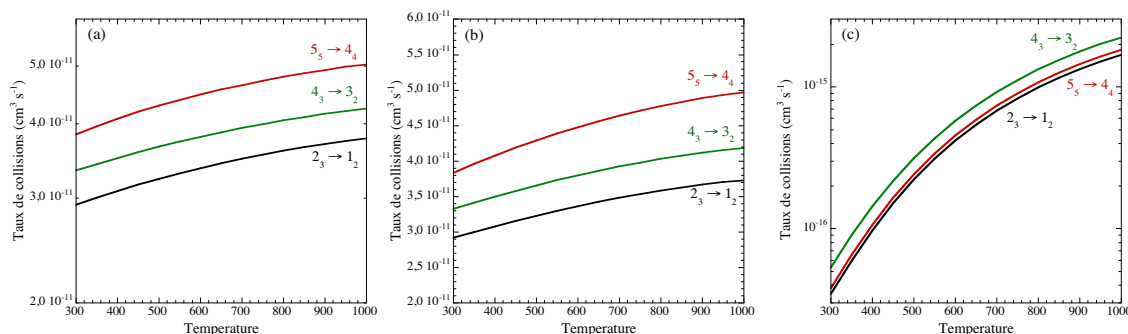


Figure 5.20: Variation des taux de collisions de SO avec He en fonction de la température. (a) $v = 0 \rightarrow v' = 0$, (b) $v = 1 \rightarrow v' = 1$, (c) $v = 1 \rightarrow v' = 0$

On constate que la variation avec la température est relativement lente pour les transitions rotationnelles au sein d'un niveau vibrationnel donné (Figure 5.20a et Figure 5.20b) mais que lorsqu'il s'agit d'une transition ro-vibrationnelle, les taux de collisions croissent fortement avec la température (Figure 5.20c).

On remarque aussi qu'aux températures considérées les taux de collisions ro-vibrationnels sont très inférieurs à ceux purement rotationnels. Il faudrait certainement considérer des températures plus élevées et / ou peupler des niveaux rotationnels très élevés de $v = 0$ (en coïncidence avec les premiers niveaux rotationnels de $v = 1$) pour trouver des taux ro-vibrationnels plus importants. Compte tenu du fait que l'approche VCC-IOS ne tient pas compte de la structure énergétique des niveaux de rotation dans les calculs de dynamique, il n'est pas possible d'obtenir des valeurs de taux de collisions avec une bonne précision pour des transitions entre niveaux rotationnels de $v = 0$ et $v = 1$ quasi dégénérés puisque dans ce type de calcul $E_{v,j} = E_{v,j'}$ quels que soient j et j' . Il est donc possible qu'un calcul prenant en compte la structure énergétique exacte des niveaux de rotations de la molécule (méthode Close-coupling ou Coupled-states) fasse apparaître pour certains niveaux proches des taux de collisions ro-vibrationnels plus élevés que ceux trouvés par la méthode VCC-IOS. Cependant, les ordres de grandeur trouvés pour SO sont les mêmes que ceux trouvés pour d'autres molécules diatomiques telles que CO ou SiO. Les transitions ro-vibrationnelles sont donc très peu importantes pour la gamme de températures dans laquelle nous avons effectué nos calculs et ne semblent pas pouvoir jouer un rôle important dans la gamme de températures caractéristiques des milieux interstellaire et circumstellaire.

On a aussi constaté que les taux d'excitation purement rotationnelle ne sont pas affectés par le couplage vibrationnel. Ainsi les taux de collisions correspondant à une transition rotationnelle donnée sont identiques quel que soit le niveau de vibration. Ce résultat nous est confirmé dans la Table 5.8 qui montre que, quel que soit le niveau v , le quenching dans ce niveau v à partir de $j = 0$ est le même. Ce résultat s'explique par le fait que les éléments de matrice diagonaux du potentiel sont pratiquement égaux quel que soit v (Table 6.5).

Enfin, il est intéressant d'analyser la distribution des niveaux de structure fine $v' = 0$, n' (voir numérotation des niveaux rotationnels annexe B) après une relaxation vibrationnelle de SO par He, en partant de différents niveaux de structure fine de $v = 1$, n . La Figure

v	T (K)	$k_{v, N_j=1_0 \rightarrow v, \sum N'_{j'}}$	$k_{v, N_j=1_0 \rightarrow v-1, \sum N'_{j'}}$
0	300	$2.14 \cdot 10^{-10}$...
	500	$2.61 \cdot 10^{-10}$...
	1000	$3.47 \cdot 10^{-10}$...
1	300	$2.14 \cdot 10^{-10}$	$2.44 \cdot 10^{-15}$
	500	$2.61 \cdot 10^{-10}$	$1.37 \cdot 10^{-14}$
	1000	$3.41 \cdot 10^{-10}$	$9.27 \cdot 10^{-14}$

Table 5.8: Taux de collisions pour la relaxation vibrationnelle et l'excitation totale rotationnelle de $\text{SO}(v, N_j = 1_0)$ par l'hélium. La notation $\sum N'_{j'}$ est utilisée pour les taux de collisions sommés sur les niveaux $N'_{j'}$ finaux.

5.21 présente cette distribution pour des températures de 500 et 1000 K.

On constate qu'il y a une forte prépondérance $v', N_j \rightarrow v, N_j$. Ce résultat a déjà été observé pour la molécule CO (Krems 2002). Il est important de noter que l'on retrouve les règles de prépondérance des transitions rotationnelles $\Delta N = \Delta j$ et que comme pour les transitions rotationnelles, plus N augmente et plus l'intensité de ces transitions est importante par rapport aux transitions $\Delta N \neq \Delta j$.

Synthèse

Nous avons présenté dans ce chapitre les taux de collisions entre niveaux ro-vibrationnels de SO par He pour une gamme de températures allant de 5 à 1000 K. Des surfaces de potentiel 2D et 3D pour le système SO-He ont été calculées au niveau "Clusters Couplés". Les calculs de dynamique ont été effectués en utilisant, suivant la température et les niveaux ro-vibrationnels considérés, des méthodes Close-Coupling, IOSR et IOS. Le domaine de validité de chacune de ces méthodes a été analysé et l'on estime la précision des taux de collisions présentés de l'ordre de 5% pour les transitions $\Delta j = \Delta N$ et moins de 20-30% pour les autres transitions. Des règles de prépondérance pour les transitions $\Delta j = \Delta N$ ont pu être dégagées. Il a été montré que les taux de collisions des transitions ro-vibrationnelles étaient très inférieurs à ceux des transitions rotationnelles. Enfin, la comparaison avec les anciennes données (Green 1994) a montré que d'importantes différences existaient et qu'elles étaient susceptibles d'avoir un impact important sur la modélisation astrophysique.

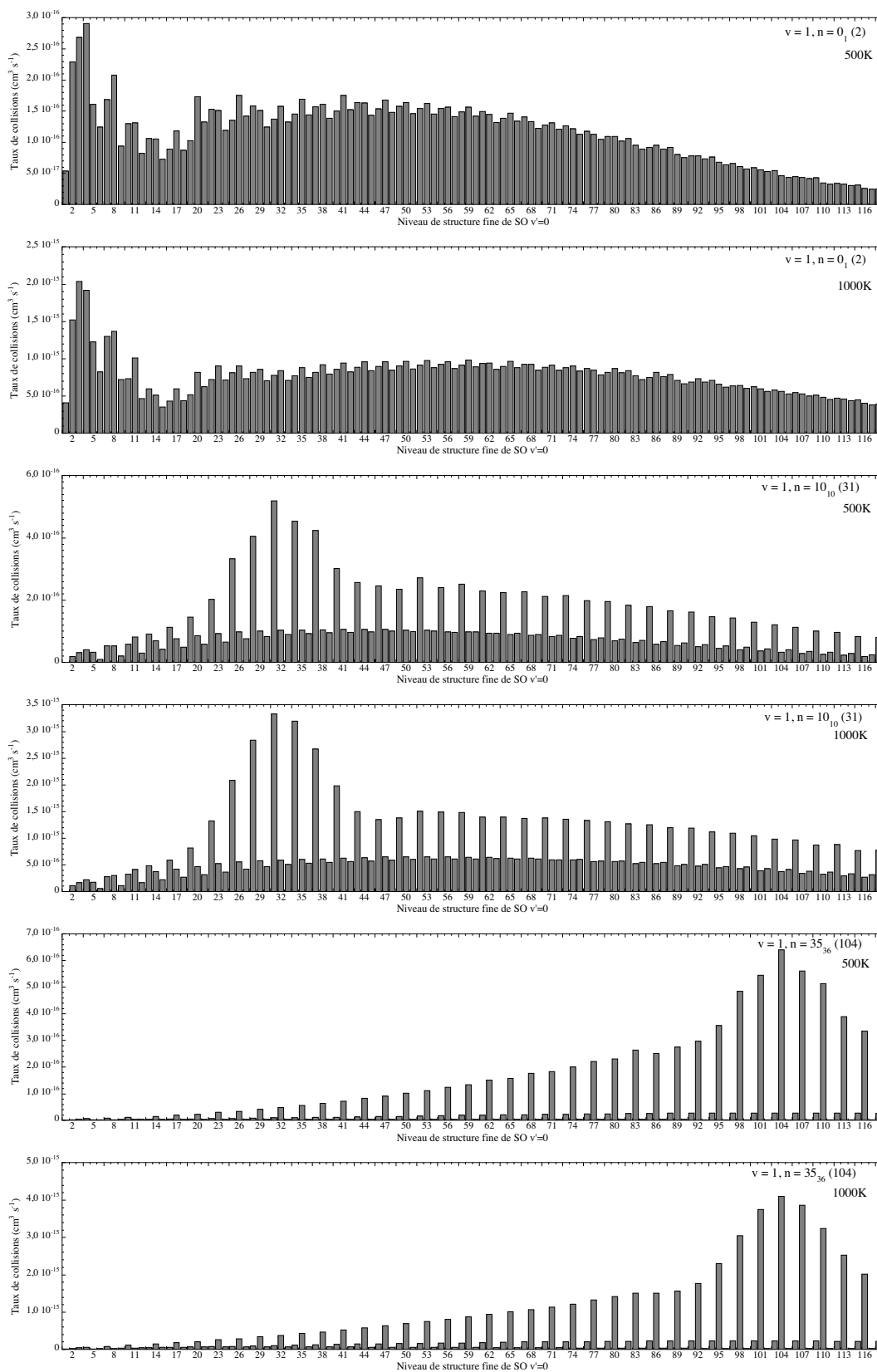


Figure 5.21: Distribution des niveaux de structure fine $v' = 0, n'$ après une relaxation vibrationnelle de SO à partir de $v = 1, n$. n et n' désignent les niveaux rotationnels dont la numérotation est donnée en annexe B.

Chapitre 6

Excitation collisionnelle de CS par He

La deuxième partie de ce travail de thèse est consacrée à l'excitation de la molécule CS par collisions avec He. On a dégagé lors de l'étude de l'excitation collisionnelle de la molécule SO une stratégie possible pour l'étude de l'excitation collisionnelle d'une molécule diatomique. Nous avons donc appliqué, pour l'excitation de la molécule CS, les méthodes utilisées et validées dans l'étude de l'excitation de la molécule SO.

Après avoir rappelé brièvement la structure électronique et ro-vibrationnelle de CS, nous allons traiter, dans un premier temps, l'excitation rotationnelle de CS. Nous nous sommes intéressés à l'excitation, pour les 31 premiers niveaux rotationnels pour une gamme de températures allant de 5 à 300 K. Dans un second temps et au delà de 300 K, nous avons, comme pour la molécule SO, inclus l'excitation vibrationnelle et ainsi déterminé les taux de collisions entre les 38 premiers niveaux de rotation des 3 premiers niveaux de vibration pour des températures allant jusqu'à 1500 K.

6.1 La molécule CS

Nous présentons ici les propriétés électroniques et ro-vibrationnelles de la molécule CS.

6.1.1 Structure électronique

La molécule CS appartient au groupe de symétrie $C_{\infty v}$. L'atome de carbone a 6 électrons, sa configuration électronique fondamentale est : $[1s^2]2s^22p^2$. L'atome de soufre a 16 électrons et sa configuration électronique fondamentale est $[1s^22s^22p^6]3s^23p^4$. L'espace complet de valence associé à la molécule CS dans son état fondamental est $(8\sigma 3\pi_x 3\pi_y)$, et la configuration électronique correspondante :

$$[1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 4\sigma^2] 5\sigma^2 6\sigma^2 7\sigma^2 2\pi_x^2 2\pi_y^2$$

L'état fondamental de CS est alors un état de symétrie $^1\Sigma^+$.

L'énergie potentielle de l'état fondamental de CS a été calculée en utilisant la base d'orbitales atomiques aug-cc-pVQZ. Pour l'atome de carbone, la base aug-cc-pVQZ comporte les fonctions gaussiennes $(12s, 6p, 3d, 2f, 1g)$ contractées en $[5s, 4p, 3d, 2f, 1g]$ plus les fonctions diffuses $(1s, 1p, 1d, 1f, 1g)$. Pour l'atome de soufre, la base aug-cc-pVQZ comporte les fonctions gaussiennes $(16s, 11p, 3d, 2f, 1g)$ contractées en $[6s, 5p, 3d, 2f, 1g]$ plus les fonctions diffuses $(1s, 1p, 1d, 1f, 1g)$. Au total, la base contient 164 fonctions gaussiennes contractées car toutes les fonctions de la base ont été incluses pour C et S y compris

les fonctions g . L'ensemble des orbitales ($8\sigma 3\pi$) n'est pas utilisé comme espace actif. Les orbitales de coeur ($4\sigma 1\pi$) sont optimisées au niveau Hartree-Fock mais ne le sont plus ensuite. 10 électrons de valence sont ensuite corrélés dans l'espace actif ($5\sigma - 8\sigma, 2\pi - 3\pi$). La fonction d'onde a été optimisée au niveau CASSCF puis a servi de référence dans le calcul MRCI. On n'a pas pour ce calcul tenu compte de la correction de Davidson. Le potentiel électronique de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ est représenté sur la Figure 6.1

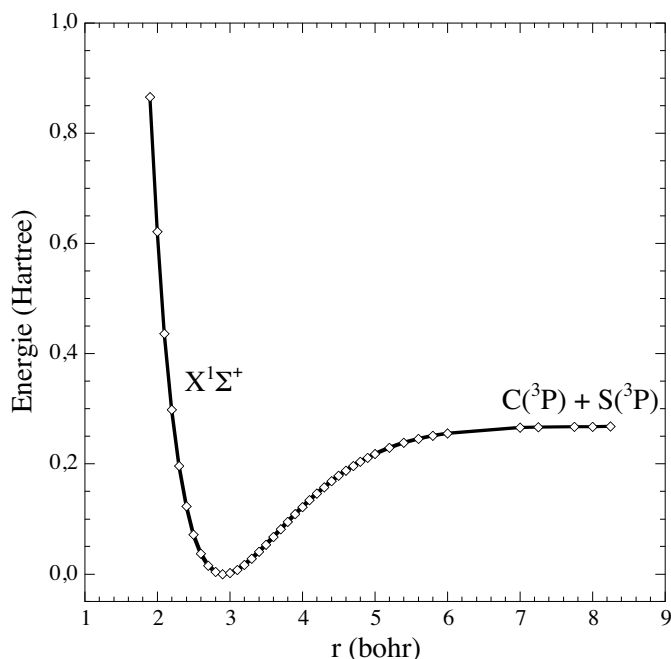


Figure 6.1: Fonctions d'énergie potentielle du niveau fondamental de CS

La distance d'équilibre déterminée à partir de la courbe de potentiel précédemment calculée est de 2.92 bohr. Cette valeur est en bon accord avec la distance d'équilibre $r_e = 2.90$ bohr (Huber & Herzberg 1979) déterminée de manière expérimentale.

L'énergie d'excitation des premiers états électroniques excités est donnée dans la Table 6.1 (Huber & Herzberg 1979).

Niveau	Energie (cm^{-1})
$X^1\Sigma^+$	0
$a^3\Pi$	27661
$a'^3\Sigma^+$	31331
$d^3\Delta$	35675
$e^3\Sigma^-$	38683
$A^1\Pi$	38904

Table 6.1: Energie d'excitation des premiers niveaux électroniques de la molécule CS.

On constate que le premier état électronique excité est situé à plus de 27000 cm^{-1} . Les états électroniques excités sont donc très au dessus en énergie de l'état fondamental, de plus les premiers états excités sont des triplets.

6.1.2 Structure ro-vibrationnelle

Les constantes ω_e et $\omega_e x_e$ de CS sont respectivement égales à 1185.15 cm^{-1} et 6.501 cm^{-1} (Bogey et al. 1982b).

La structure rotationnelle de la molécule est une simple structure rotationnelle sans structure fine ou hyperfine. L'énergie des niveaux est donnée par l'expression suivante :

$$E_{v,j} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + B_v J(J+1) - D_v (J(J+1))^2 \quad (6.1)$$

Les valeurs numériques des constantes de rotation sont celles données par Bustreel et al. (1979) pour $v = 0$ et Bogey et al. (1982b) pour les autres niveaux de vibration.

Les énergies des niveaux rotationnels de CS pour les trois premiers niveaux de vibration sont données dans la Table B.3 de l'annexe B. Comme pour la molécule SO, seuls les niveaux pour lesquels des calculs de taux de collisions ont été effectués sont donnés.

6.2 Excitation rotationnelle de CS par He

La molécule CS a un état fondamental de symétrie $^1\Sigma^+$, le nombre de niveaux de rotation à prendre en compte est nettement plus petit que dans le cas de SO car CS ne possède pas de structure fine. Il nous a alors été possible de procéder à des calculs en utilisant l'approche Close-Coupling tout en gardant des temps de calculs acceptables. Nous présentons, dans cette partie, des taux de collisions entre les 31 premiers niveaux rotationnels de CS après avoir expliqué le calcul de la surface de potentiel 2D du système CS-He. Enfin, nous comparons nos résultats aux résultats précédemment publiés.

6.2.1 Surface de potentiel 2D du système CS-He

Nous avons vu au paragraphe 5.2.2 qu'une méthode "Clusters Couplés" était adaptée au calcul des collisions des molécules diatomiques avec He. Bien qu'une base d'orbitales atomiques aug-cc-pVTZ semble suffisante, nous optons pour une base d'orbitales aug-cc-pVQZ parce que l'on a vu que quelques différences apparaissaient à courte distance entre les surfaces calculées avec les bases aug-cc-pVTZ et aug-cc-pVQZ. Ceci peut avoir son importance sur les sections efficaces car nous nous intéressons à l'excitation à plus haute énergie (jusqu'à $\sim 10000 \text{ cm}^{-1}$ dans le cas de l'excitation ro-vibrationnelle).

L'état électronique fondamental de CS est un état $^1\Sigma^+$. L'état électronique fondamental de CS-He est donc un état de symétrie $^1A'$.

On a vu au paragraphe précédent que les premiers états excités de CS étaient des états de symétrie triplet et qu'ils étaient situés à au moins 27000 cm^{-1} . Ce fait nous permet alors d'être confiants dans le caractère mono-configurationnel de l'état fondamental du complexe pour toutes les géométries investiguées et d'adopter une méthode "Clusters Couplés" pour le calcul de la surface. D'autre part, le fait que les premiers niveaux excités de CS soient à au moins 27000 cm^{-1} nous a conduit à penser qu'il était possible de faire les calculs de la partie répulsive de la surface $^1A'$ jusqu'à une énergie d'au moins 10000 cm^{-1} sans risquer des interactions éventuelles avec un état électronique excité.

En symétrie C_s , on associe à la molécule CS dans son état électronique fondamental $^1\Sigma^+$ 11 orbitales moléculaires de type a' et 3 de type a'' et on associe à l'atome d'hélium 1 orbitale de type a' .

La configuration électronique fondamentale du complexe CS-He est :

$$[1a'^2 2a'^2 3a'^2 4a'^2 1a''^2 5a'^2] 6a'^2 7a'^2 8a'^2 9a'^2 10a'^2 2a''^2$$

On a donc 12 électrons de coeur répartis dans $[5a', 1a'']$ et 12 électrons de valence répartis dans l'espace de valence $[6a' - 12a', 2a'' - 3a'']$ (l'occupation des orbitales correspondant à l'état fondamental est donnée au dessus).

Pour les calculs électroniques, nous avons utilisé la base d'orbitales atomiques aug-cc-pVQZ (Kendall et al. 1992, Woon et Dunning 1993).

Pour l'atome d'hélium, la base aug-cc-pVQZ comporte les fonctions gaussiennes ($7s, 3p, 2d, 1f$) contractées en $[4s, 3p, 2d, 1f]$ plus les fonctions diffuses ($1s, 1p, 1d, 1f$). Les bases pour l'atome de carbone et de soufre ont été décrites précédemment (paragraphe 6.1). La base aug-cc-pVQZ est augmentée par les fonctions de lien ($3s3p2d2f1g$) de Cybulski et Toczyłowski (1999). Ces fonctions de lien sont placées à mi-distance entre l'Hélium et le centre de masse de CS. Au total, la base aug-cc-pVQZ correspond à 255 gaussiennes contractées.

Nous avons utilisé le système de coordonnées de Jacobi défini dans le chapitre 2. Pour le calcul de l'excitation rotationnelle, la distance r a été gardée fixe à sa valeur expérimentale $r = 2.90$ bohr (Huber & Herzberg 1979). L'angle θ est défini comme suit : $\theta = 0^\circ$ correspond à He adjacent à l'atome de Carbone, $\theta = 180^\circ$ correspond à He adjacent à l'atome de soufre. On a utilisé, comme pour SO, une grille de géométries régulière donnée dans la Table 6.2.

Coordonnées	Etendue de la grille	Pas de grille
R	3.5 \rightarrow 16 bohr	0.25 bohr
θ	0 \rightarrow 180°	15°

Table 6.2: Grille de géométries utilisées pour le calcul de la surface globale.

Quelques géométries supplémentaires ont été calculées pour les courtes distances R afin qu'à chaque angle, l'énergie d'interaction devienne au moins égale à 10000 cm^{-1} .

Nous avons utilisé la méthode CCSD(T) (Hampel et al. 1993) pour déterminer le potentiel d'interaction du complexe CS-He. Comme pour l'utilisation de la méthode RCCSD(T), toutes les orbitales sont optimisées au niveau Hartree-Fock puis la fonction Hartree Fock sert ensuite de référence pour le calcul CCSD(T).

630 géométries ont été calculées. La surface analytique a été ensuite construite en utilisant la méthode de détermination d'une représentation analytique décrite au chapitre 2. Sur la totalité de la grille, la différence entre les points *ab initio* et la représentation analytique est inférieure à 1%.

Les contours de la surface sont présentés sur la Figure 6.2.

Le minimum global des énergies d'interaction est égal à -21.80 cm^{-1} ($\theta = 75^\circ$, $R = 7.26a_0$).

La surface de potentiel a été développée en polynômes sous la forme suivante :

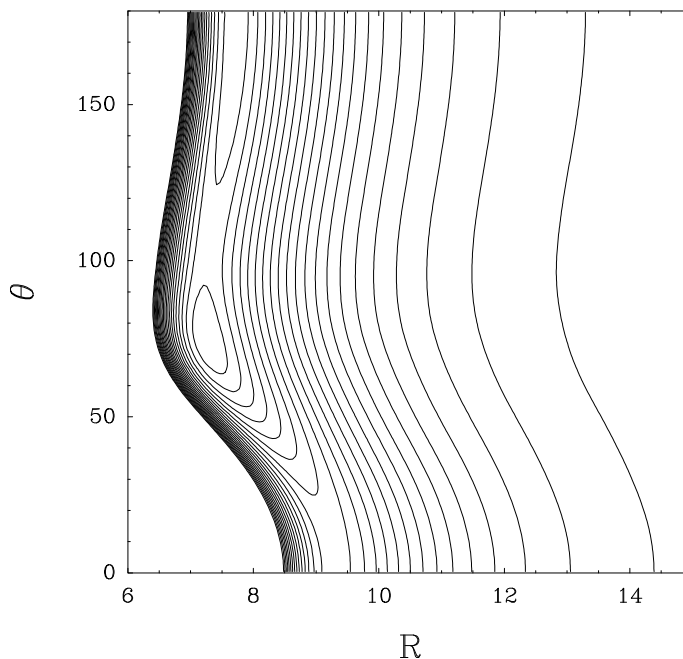


Figure 6.2: Contours de la surface de potentiel CS-He en fonction de R et θ avec $r = 2.90$ bohr. Les énergies sont en cm^{-1} avec une distance de 1 cm^{-1} entre les contours.

$$V(r = r_e, R, \theta) = \sum_{\lambda} V_{\lambda}(R) P_{\lambda}(\cos\theta) \quad (6.2)$$

Les premiers termes de développement $V_{\lambda}(R)$ sont donnés dans la Table D.4 de l'annexe D

6.2.2 Calculs de dynamique

Les paramètres des calculs de dynamique sont rassemblés dans l'annexe C.

Les sections efficaces entre les 31 premiers niveaux de rotation de CS (jusqu'à $J = 30$) ont été calculées avec une méthode Close-Coupling jusqu'à une énergie totale de 2000 cm^{-1} . La Figure 6.3 montre des sections efficaces d'excitation à partir des deux premiers niveaux rotationnels de CS en fonction de l'énergie cinétique.

Les sections efficaces présentent des résonances en dessous de 30 cm^{-1} , ces résonances correspondent à un puits de potentiel localisé à une distance de $7.26 a_0$ et profond d'environ 22 cm^{-1} . On constate que les sections efficaces décroissent avec l'augmentation de Δj , mettant donc en avant les règles de prépondérance. Il est important de noter que les résonances disparaissent à haute énergie cinétique et, par conséquent, ne sont plus présentes pour les transitions impliquant des niveaux avec un grand Δj ou deux niveaux rotationnels élevés.

Les taux de collisions ont été ensuite calculés par intégration sur la distribution des vitesses. La gamme en énergie cinétique pour laquelle nous avons obtenu des sections efficaces nous permettait d'obtenir des taux de collisions entre les 31 premiers niveaux de rotation pour des températures allant jusqu'à 300 K. Les taux de collisions en désexcitation

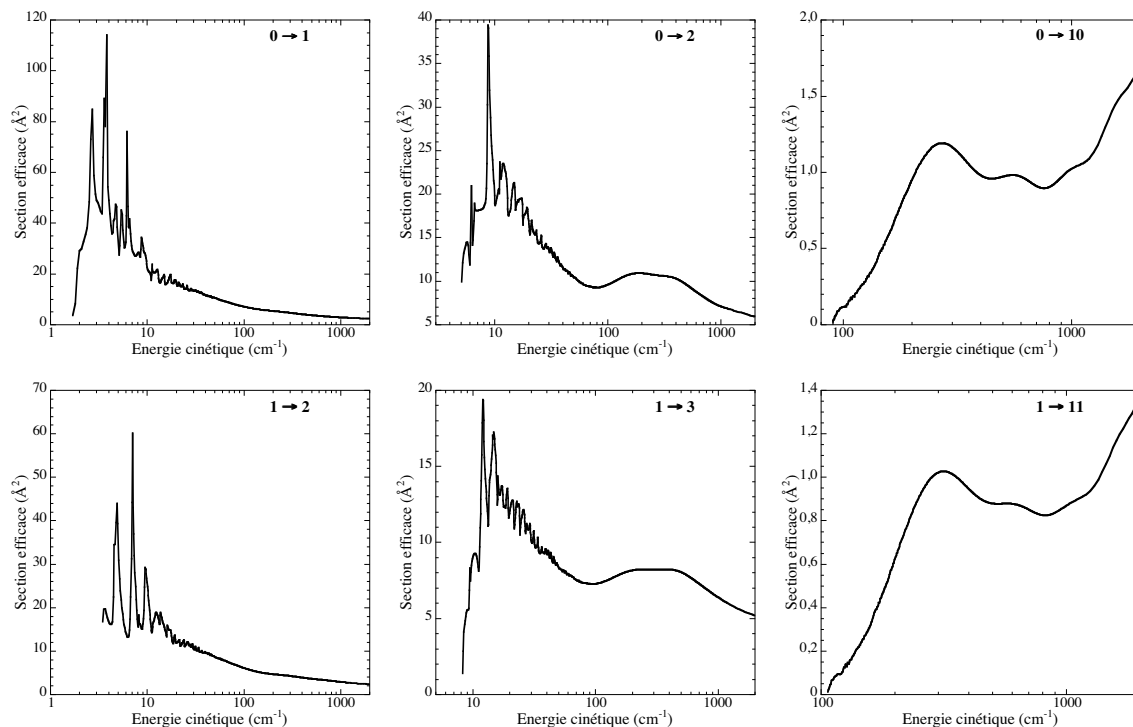


Figure 6.3: Sections efficaces d'excitation en fonction de l'énergie cinétique.

impliquant les premiers niveaux sont dans la Table 6.3 pour des températures égales à 10, 20, 40, 80, 120, 200 et 300 K.

Les taux de collisions impliquant toujours les premiers niveaux sont présentés à d'autres températures en annexe (Article IV). Les résultats complets sont disponibles sur le site basecol.

La Figure 6.4 montre la variation des taux de collisions avec la température pour quelques transitions observées en mm.

Les taux de collisions varient donc peu avec la température.

D'autre part, on représente sur la Figure 6.5 la variation en fonction du niveau j' final des taux de collisions $k_{j \rightarrow j'}$ en excitation à partir de $j = 0$ et $j = 1$ pour une température de 100 K.

Les taux correspondant à Δj pair sont pour les premiers niveaux rotationnels systématiquement plus grands que les taux avec Δj impair. Cet effet a été analysé dans l'article de McCurdy & Miller (1977). Ces auteurs ont relié les intensités relatives des transitions avec Δj pair ou impair à la forme de la surface de potentiel. Plus l'anisotropie du potentiel est importante et plus le potentiel s'éloigne d'une molécule diatomique homonucléaire et plus l'intensité des transitions avec Δj impair augmente. Pour la molécule CS, on a vu lors du calcul de la surface de potentiel que l'anisotropie du potentiel était assez faible, si bien que les transitions avec Δj pair sont favorisées par rapport aux transitions avec Δj impair. Cet effet d'alternance Δj pair / impair disparaît progressivement pour les grands Δj qui font intervenir des termes de plus en plus élevés en λ du potentiel d'interaction.

j	j'	10K	20K	40K	80K	120K	200 K	300K
1	.. 0	2.51e-11	2.25e-11	2.10e-11	2.04e-11	2.04e-11	2.08e-11	2.14e-11
2	.. 0	1.48e-11	1.41e-11	1.40e-11	1.62e-11	1.88e-11	2.29e-11	2.63e-11
2	.. 1	3.65e-11	3.35e-11	3.18e-11	3.13e-11	3.18e-11	3.34e-11	3.52e-11
3	.. 0	3.28e-12	3.33e-12	3.52e-12	3.78e-12	4.06e-12	4.66e-12	5.33e-12
3	.. 1	2.55e-11	2.46e-11	2.45e-11	2.77e-11	3.18e-11	3.91e-11	4.58e-11
3	.. 2	4.24e-11	3.85e-11	3.65e-11	3.60e-11	3.65e-11	3.81e-11	4.03e-11
4	.. 0	3.15e-12	3.34e-12	3.49e-12	3.79e-12	4.29e-12	5.50e-12	6.92e-12
4	.. 1	7.28e-12	7.51e-12	7.91e-12	8.42e-12	8.87e-12	9.87e-12	1.11e-11
4	.. 2	2.88e-11	2.82e-11	2.86e-11	3.25e-11	3.71e-11	4.52e-11	5.29e-11
4	.. 3	4.40e-11	4.04e-11	3.85e-11	3.83e-11	3.90e-11	4.08e-11	4.29e-11
5	.. 0	1.52e-12	1.64e-12	1.81e-12	1.95e-12	2.01e-12	2.14e-12	2.37e-12
5	.. 1	6.37e-12	6.77e-12	7.22e-12	7.95e-12	8.88e-12	1.10e-11	1.38e-11
5	.. 2	9.52e-12	9.81e-12	1.03e-11	1.11e-11	1.17e-11	1.29e-11	1.43e-11
5	.. 3	3.23e-11	3.09e-11	3.10e-11	3.53e-11	4.02e-11	4.87e-11	5.67e-11
5	.. 4	4.18e-11	4.05e-11	3.92e-11	3.94e-11	4.03e-11	4.24e-11	4.47e-11
6	.. 0	1.00e-12	1.17e-12	1.41e-12	1.66e-12	1.82e-12	2.16e-12	2.67e-12
6	.. 1	3.35e-12	3.62e-12	4.09e-12	4.58e-12	4.80e-12	5.12e-12	5.56e-12
6	.. 2	8.70e-12	8.89e-12	9.25e-12	1.02e-11	1.14e-11	1.40e-11	1.73e-11
6	.. 3	1.14e-11	1.16e-11	1.19e-11	1.27e-11	1.35e-11	1.50e-11	1.66e-11
6	.. 4	3.57e-11	3.34e-11	3.28e-11	3.70e-11	4.22e-11	5.10e-11	5.92e-11
6	.. 5	4.12e-11	4.11e-11	4.00e-11	4.01e-11	4.11e-11	4.34e-11	4.59e-11
7	.. 0	6.45e-13	7.46e-13	9.38e-13	1.15e-12	1.24e-12	1.32e-12	1.39e-12
7	.. 1	2.28e-12	2.58e-12	3.13e-12	3.78e-12	4.19e-12	4.93e-12	5.95e-12
7	.. 2	4.61e-12	4.84e-12	5.39e-12	6.12e-12	6.54e-12	7.09e-12	7.70e-12
7	.. 3	1.08e-11	1.06e-11	1.06e-11	1.16e-11	1.29e-11	1.59e-11	1.95e-11
7	.. 4	1.35e-11	1.34e-11	1.33e-11	1.40e-11	1.48e-11	1.63e-11	1.81e-11
7	.. 5	3.84e-11	3.54e-11	3.42e-11	3.83e-11	4.36e-11	5.26e-11	6.09e-11
7	.. 6	4.20e-11	4.23e-11	4.10e-11	4.09e-11	4.18e-11	4.41e-11	4.67e-11

Table 6.3: Taux de collisions de CS par He en fonction de la température (en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$).

6.2.3 Comparaison avec les précédents résultats (Green & Chapman 1978, Turner et al. 1992)

Nous avons comparé nos résultats avec ceux précédemment publiés. Deux articles (Green & Chapman 1978, Turner 1992) présentent des résultats de taux de collisions de CS. Green & Chapman (1978) ont donné pour la gamme de température 10 - 100 K des taux de collisions pour les 13 premiers niveaux de rotation de la molécule CS en collision avec para- H_2 ($j = 0$) en utilisant une surface calculée avec une méthode de gaz d'électrons pour le système CS-He et modifiée à longue distance pour rejoindre asymptotiquement l'interaction de CS avec H_2 . La méthode utilisée pour les calculs de dynamique est une méthode approchée : la méthode Coupled States. Turner et al. (1992) ont ensuite étendu les calculs de Green & Chapman (1978) aux 21 premiers niveaux de rotation de CS et pour des températures allant jusqu'à 300 K en utilisant les mêmes méthodes de dynamique et la même surface que Green & Chapman (1978). Nous limiterons donc notre comparaison à une comparaison avec les résultats de Turner et al. (1992).

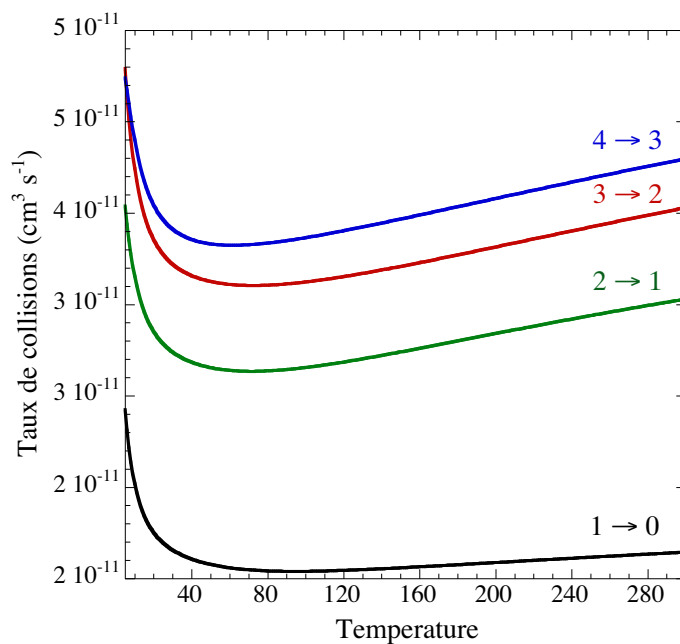
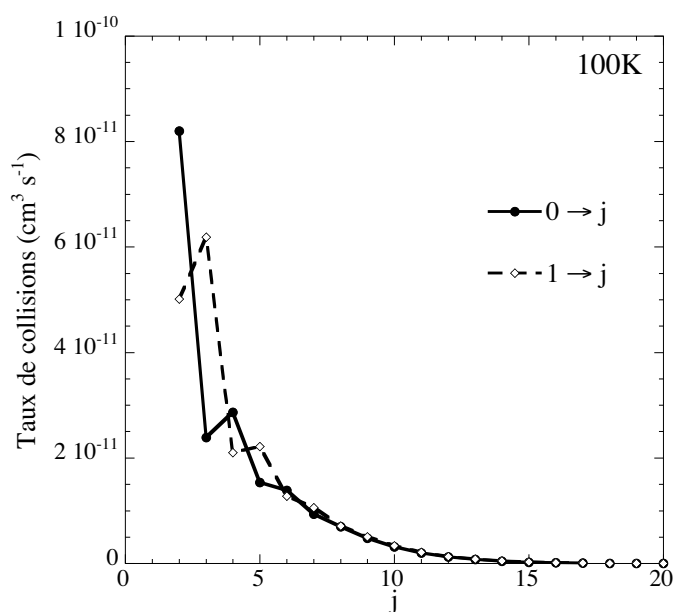


Figure 6.4: Variation des taux de collisions avec la température.

Figure 6.5: Taux de collisions à partir de $j = 0$ et $j = 1$ vers j pour une température de 100 K.

La Figure 6.6 compare les taux de collisions calculés au cours de ce travail avec ceux précédemment calculés par Turner et al. (1992) pour des transitions $\Delta j = j' - j = 1, 2$ et 5. D'autres comparaisons à d'autres températures sont présentées dans l'article IV.

Comme indiqué précédemment, les taux de collisions de CS obtenus par Turner et al. (1992) ont été calculés par l'excitation par le para- $H_2(j = 0)$. Pour les mêmes raisons

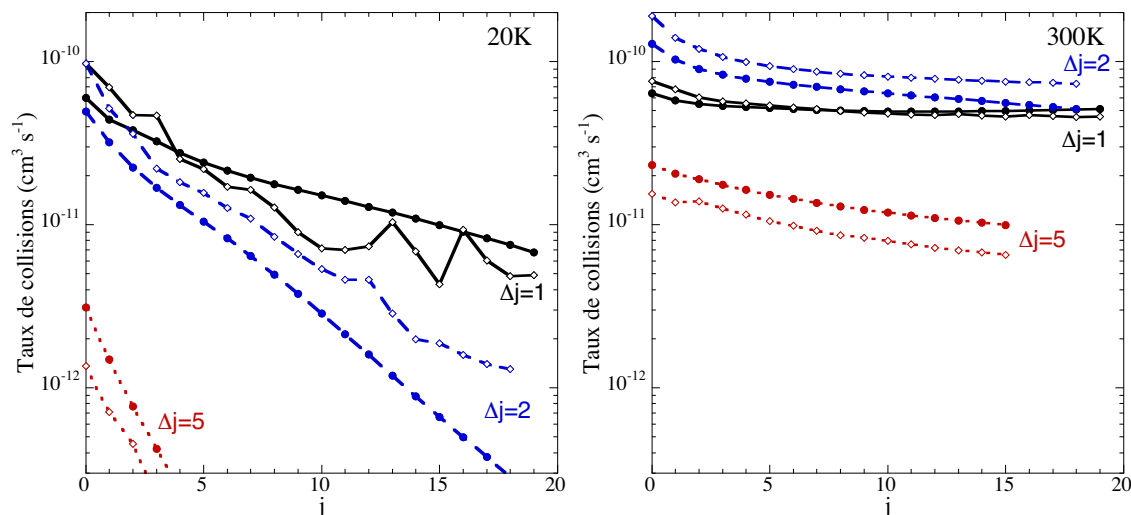


Figure 6.6: Comparaison des taux de collisions en excitation de ce travail (cercle plein) avec ceux de Turner et al. (1992) (diamant vide) à 20 K et 300 K.

que pour la molécule SO, on peut s'attendre à trouver un facteur 1.4 entre les taux de collisions de CS-para-H₂($j = 0$) et CS-He si l'on suppose que les sections efficaces sont identiques. Or comme on peut le voir sur la Figure 6.6, le rapport entre les deux séries de taux de collisions varie de façon significative avec j et la température. En particulier, à basse température les taux de CS-He sont soit supérieurs, soit inférieurs à ceux de CS-para-H₂($j = 0$) suivant la valeur de j . Hormis les différentes masses réduites des deux systèmes, plusieurs facteurs peuvent contribuer à l'explication de ces différences :

- les deux surfaces de potentiel utilisées dans les calculs de dynamique diffèrent pour toutes les distances : dans la partie répulsive et à longue distance. De plus, la position et la profondeur du puits sont assez différentes. Les différences à longue distance peuvent s'expliquer par le fait que la surface de potentiel utilisée par Turner et al. (1992) est une surface CS-H₂. En revanche, les différences à plus courte distance (position du puits, profondeur du puits et partie répulsive) ne sont dues qu'à la méthode de calcul, puisque la surface de potentiel à courte distance utilisée par Turner (1992) est une surface de potentiel CS-He. Les différences s'expliquent donc par la méthode de calcul de la surface. Turner et al. (1992) ont d'ailleurs indiqué qu'une erreur, pouvant atteindre un facteur 2 - 3, provenant de la surface gaz d'électrons pouvait affecter les taux de collisions calculés.

- les taux de collisions de Turner et al. (1992) ont été calculés en utilisant l'approche Coupled States, approximation qui ne prend pas en compte tous les couplages. Afin d'analyser l'effet de cette approximation, nous avons comparé les sections efficaces calculées avec notre surface de potentiel et une méthode Coupled-States aux sections efficaces Close-Coupling précédemment calculées. Comme attendu, nous avons trouvé que les résultats Coupled-States conduisent à d'importantes erreurs sur les sections efficaces à basse énergie ($< 30 \text{ cm}^{-1}$) affectant les taux de collisions à très basse température ($< 50 \text{ K}$).

Par contre ceci n'est pas le cas à plus haute énergie. La Table 6.4 montre une comparai-

son entre les sections efficaces obtenues avec les approches Close-Coupling et Coupled-States à plus grande énergie cinétique. Celles-ci sont choisies pour être au dessus de la zone de résonances afin d'éviter les décalages de position des résonances. On constate qu'il y a un accord global entre les deux méthodes ($\sim 10 - 15 \%$). Les taux de collisions à moyenne température ne sont donc que peu affectés par le choix de la méthode Coupled-States bien que des différences relativement importantes (jusqu'à un facteur 2) puissent survenir pour les très faibles sections efficaces.

Transitions $J_i \rightarrow J_f$	$E_k=50 \text{ cm}^{-1}$		$E_k=100 \text{ cm}^{-1}$		$E_k=500 \text{ cm}^{-1}$		$E_k=1000 \text{ cm}^{-1}$	
	CC	CS	CC	CS	CC	CS	CC	CS
$0 \rightarrow 1$	10.511	10.968	7.105	7.114	3.758	3.504	2.887	2.601
$0 \rightarrow 2$	10.437	10.397	9.617	9.714	9.555	9.588	7.092	7.138
$0 \rightarrow 5$	2.177	2.304	2.586	2.532	1.561	1.460	1.906	1.823
$0 \rightarrow 10$	0.116	0.174	0.972	0.936	1.023	0.997
$0 \rightarrow 20$	0.044	0.075	0.408	0.387
$1 \rightarrow 2$	8.671	8.802	6.114	6.032	3.644	3.408	2.914	2.650
$1 \rightarrow 3$	8.356	7.841	7.273	7.073	8.043	8.021	6.393	6.389
$1 \rightarrow 6$	1.578	1.663	2.169	2.154	1.384	1.293	1.566	1.493
$1 \rightarrow 11$	0.879	0.843	0.869	0.843
$1 \rightarrow 21$	0.018	0.017	0.394	0.379
$10 \rightarrow 11$	7.079	7.163	5.202	4.998	3.239	3.067	2.683	2.483
$10 \rightarrow 12$	4.121	3.896	3.954	4.187	5.294	5.348	4.535	4.566
$10 \rightarrow 15$	1.020	0.974	1.117	1.052
$10 \rightarrow 20$	0.404	0.411	0.530	0.537
$10 \rightarrow 30$	0.117	0.140

Table 6.4: Comparaison entre les sections efficaces obtenues avec une approche CC et CS.

Cette comparaison montre donc qu'une part des différences entre les deux jeux de taux de collisions peut être expliquée par les différentes surfaces et dans une moindre mesure par les méthodes de calcul de dynamique. L'effet des différences de masses réduites dans les équations de collisions est également une source de différence. Des tests effectués en changeant la masse réduite dans les calculs de dynamique sont présentés dans le paragraphe qui suit.

Effet de la masse réduite du système dans la dynamique

L'approximation consistant à transformer les taux avec He en taux avec para- H_2 , fréquemment utilisée par les astrophysiciens, est donnée par la relation suivante :

$$k_{CS-\text{H}_2} = k_{CS-\text{He}} \left(\frac{\mu_{CS-\text{He}}}{\mu_{SO-\text{H}_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.3)$$

Cette approximation ne tient pas compte du fait, qu'en plus de la différence existant entre les potentiels d'interaction, la masse réduite des systèmes considérés intervient dans les

équations de collisions et que par conséquent, les sections efficaces d'excitation calculées pour une molécule en collision avec He sont différentes des sections efficaces d'excitation avec para-H₂. Nous avons donc voulu étudier cet effet.

Nous avons calculé des taux de collisions pour le système CS-para-H₂($j = 0$) en utilisant la surface de potentiel du système CS-He. On a déterminé des sections efficaces entre les 11 premiers niveaux rotationnels de CS jusqu'à une énergie de 300 cm⁻¹ ce qui nous a permis d'obtenir des taux de collisions à 50 K. Nous présentons sur la Figure 6.7 (gauche) une comparaison entre les taux de collisions de CS-He multipliés par le rapport des masses réduites et ceux calculés avec la même surface mais avec la masse réduite de H₂.

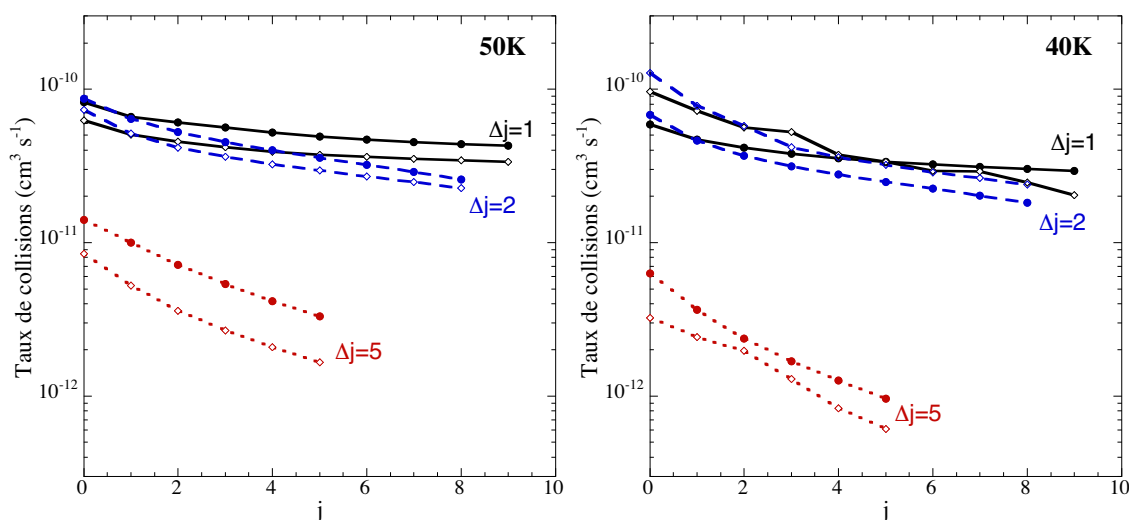


Figure 6.7: Panneau de gauche : Comparaison des taux de collisions de ce travail multipliés par le rapport des masses réduites (cercle plein) avec ceux calculés avec la même surface mais avec la masse réduite de H₂ incluse dans les calculs de dynamique (diamant vide) à 50 K; Panneau de droite : Comparaison des taux de collisions calculés avec la masse réduite de H₂ (cercle plein) avec ceux de Turner et al. (1992) (diamant vide) à 40 K

On constate qu'il y a un relativement bon accord ($\sim 15 - 25\%$) pour les transitions avec un faible Δj et que l'écart tend à diminuer lorsque la température augmente. En revanche, l'écart croît et peut devenir important (supérieur à un facteur 2) lorsque Δj augmente. Ce résultat nous montre donc que pour les taux de collisions les plus importants (Δj petits), la relation 6.3 peut donner un bon ordre de grandeur mais que pour les plus faibles taux (grands Δj), cette approximation perd sa validité. Il est aussi important de noter que les différences relativement faibles trouvées pour les petites valeurs de Δj ne sont malgré tout pas négligeables pour l'interprétation astrophysique. On peut donc légitimement s'interroger sur l'utilisation de la relation 6.3, qui ne peut donner qu'un ordre de grandeur des taux de collisions avec H₂($j = 0$) à partir des taux de collision avec He.

Les taux de collisions CS-H₂($j = 0$) que nous avons obtenus à partir de notre surface CS-He sont comparés sur la Figure 6.7 (droite) aux taux de collisions obtenus par Turner et al. (1992) à 40 K. On constate d'importants écarts quelle que soit la valeur Δj des

transitions, écarts qui ne peuvent provenir que des différences entre les surfaces et les méthodes utilisées.

Pour conclure, cette étude a montré l'importance de la surface de potentiel sur les taux calculés (ce qui était bien connu évidemment pour d'autres systèmes). Nous avons aussi montré que les effets de masse réduite entre collisions avec He et H₂ ne se limitent pas à un facteur multiplicatif et qu'un résultat précis pour les taux de collisions avec H₂ ne peut être déduit des taux avec He.

6.3 Excitation ro-vibrationnelle de CS par He

L'étude de l'excitation par collision de la molécule CS à plus haute température nécessite la prise en compte de l'excitation vibrationnelle. Bien qu'il ait été vu lors de l'étude de l'excitation ro-vibrationnelle de la molécule SO que cette dernière était relativement négligeable, nous avons tout de même considéré l'excitation ro-vibrationnelle de CS puisque (i) nous voulions confirmer les résultats entrevus pour la molécule SO (ii) nous voulions voir si à très haute énergie ($\sim 10000 \text{ cm}^{-1}$) celle-ci était toujours négligeable. Comme pour la molécule SO, compte tenu du nombre important de niveaux pris en compte (les 38 premiers niveaux de rotation de chacun des 3 premiers niveaux de vibration), la seule approche utilisable pour les calculs de dynamique est l'approche VCC-IO. Nous avons évalué la validité de cette approche, bien que l'on puisse d'ores et déjà considérer que l'étude de l'excitation de la molécule CS à haute température rentre dans le cadre de validité des méthodes IO puisque CS est une molécule relativement lourde et les énergies de collisions prépondérantes à haute température sont les hautes énergies. Avant de présenter les calculs de dynamique et de discuter les résultats, nous détaillons le calcul de la surface de potentiel 3D du système CS-He.

6.3.1 Surface de potentiel 3D du système CS-He

La surface 3D CS-He a été calculée au niveau CCSD(T) en utilisant la base d'orbitales atomiques aug-cc-pVQZ comme ce fut déjà le cas pour l'étude rotationnelle de CS. On a adopté la même stratégie de calcul que pour la détermination de la surface 3D de SO-He (i.e. calculer plusieurs surfaces 2D du système CS-He à 3 distances intermoléculaires r de CS).

Nous disposons déjà d'une grille complète pour la distance r d'équilibre de CS, cette distance $r = 2.9 a_0$ est donc la première distance. Les deux autres distances ont été choisies de sorte que le potentiel d'interaction de CS-He soit décrit correctement pour toute valeur de r correspondant à toute valeur non nulle des fonctions d'onde vibrationnelles de CS des niveaux considérés. On représente donc sur la Figure 6.8 les énergies des premiers niveaux vibrationnels de CS ainsi que les fonctions d'onde correspondantes. Les fonctions d'onde vibrationnelles ($j = 0$) ont été obtenues par la méthode de grille (FGH) (Clay Marston & Balint-Kurti 1989) à partir du potentiel de CS calculé au paragraphe 6.1.

La fonction d'onde vibrationnelle de $v = 2$ a des valeurs non nulles pour des distances r comprises entre 2.4 et 3.4 a_0 . Ces distances extrêmes ont été choisies pour construire une représentation analytique de la surface de potentiel CS-He 3D. 2 surfaces de potentiel 2D pour des distances $r = 2.4$ et $r = 3.4 a_0$ ont ainsi été calculées en utilisant la même

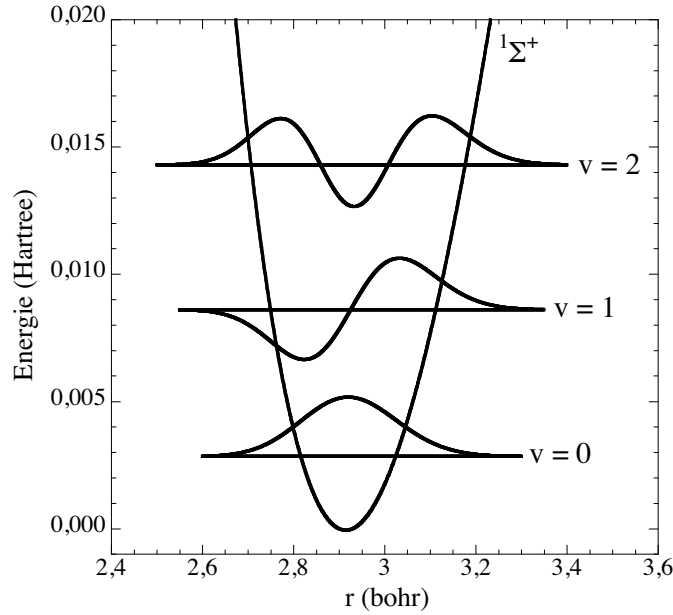


Figure 6.8: Fonctions d'énergie potentielle du niveau fondamental de CS et premiers niveaux vibrationnels, les fonctions d'onde sont à l'échelle 1/1000.

stratégie que pour le calcul de la surface à la distance d'équilibre $r = 2.9 a_0$ (paragraphe 6.2).

1895 géométries ont été calculées pour décrire la surface de potentiel 3D. La surface analytique est ensuite construite à partir de ces points *ab initio* avec une fonction de la forme (voir chapitre 2) :

$$V(r, R, \theta) = \sum_{n=1}^N \sum_{l=1}^L d_{m0}^{l+m-1}(\cos\theta) A_{ln}(R) (r - r_e)^{n-1} \quad (6.4)$$

où L est le nombre d'angles pour lesquels le potentiel a été calculé.

La qualité de la représentation analytique a été analysée de la façon suivante : nous avons calculé quelques géométries supplémentaires pour R et θ donnés et une comparaison entre les points *ab initio* et la représentation analytique de la surface de potentiel pour deux valeurs de R et θ est présentée sur la Figure 6.9.

L'accord entre les points *ab initio* et la représentation analytique de la surface de potentiel est satisfaisant. Quelques écarts apparaissent pour certaines distances r , mais l'écart reste inférieur à 4 - 5%. Ce comportement est représentatif de l'ensemble de la représentation analytique de la surface, on peut donc considérer que les différences restent raisonnables compte tenu de l'approximation VCC-IOS utilisée en dynamique.

Comme indiqué précédemment pour l'excitation ro-vibrationnelle de SO, on peut simplifier les calculs de dynamique dans le cas de l'approche VCC-IOS en écrivant les éléments de matrice nécessaires au calcul de dynamique sous la forme suivante :

$$V_{v,v'}(R, \theta) = \langle v(r) | V(r, R, \theta) | v'(r) \rangle \quad (6.5)$$

où $v(r)$ et $v'(r)$ sont les fonctions vibrationnelles de la molécule CS.

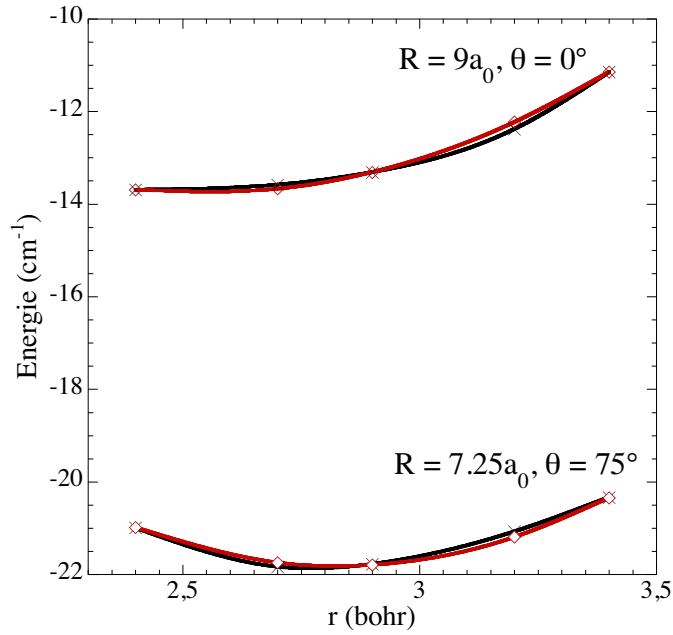


Figure 6.9: Comparaison entre les points *ab initio* (Courbe rouge) et le fit de la surface de potentiel CS-He (courbe noire).

Les éléments $\langle v(r)|(r - r_e)^{n-1}|v'(r)\rangle$ correspondants sont donnés dans la Table 6.5. Il a fallu, pour faire converger le calcul des intégrales, utiliser un pas de $0.0004 a_0$.

v	v'	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
0	0	1.00000	0.02228	0.00594
0	1	0.00000	0.07368	0.00408
0	2	0.00000	-0.00380	0.00744
1	0	0.00000	0.07368	0.00408
1	1	1.00000	0.03850	0.01786
1	2	0.00000	0.10444	0.00862
2	0	0.00000	-0.00380	0.00744
2	1	0.00000	0.10444	0.00862
2	2	1.00000	0.05488	0.03047

Table 6.5: Eléments de matrice $\langle v(r)|(r - r_e)^{n-1}|v'(r)\rangle$ utilisés dans le calcul des éléments de matrice du potentiel, r_e est fixé à $2.9 a_0$.

6.3.2 Calculs de dynamique

Les calculs ro-vibrationnels ont été effectués au niveau VCC-IOS. Nous avons testé cette approximation en comparant, pour un calcul purement rotationnel, les sections efficaces obtenues par un calcul Close-Coupling et un calcul IOS. La Figure 6.10 montre les sections efficaces partant du niveau rotationnel $j = 0$.

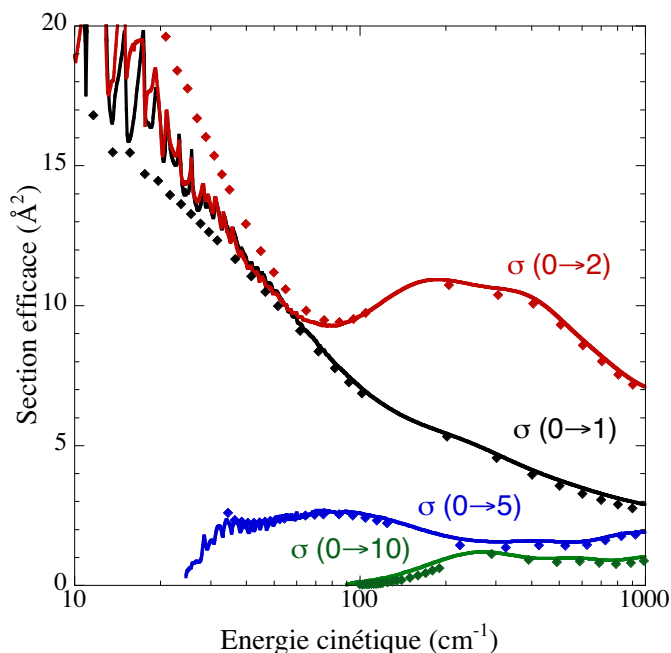


Figure 6.10: Comparaison des sections efficaces obtenues avec une méthode CC (courbe pleine) et IOS (diamants).

On constate qu'il y a un écart pour les faibles énergies et que les résonances ne sont pas reproduites mais que, quel que soit le ΔJ de la transition, les sections efficaces obtenues par les deux méthodes convergent à plus haute énergie. Cette comparaison montre, comme attendu, que l'IOS peut être utilisé pour l'excitation rotationnelle à haute énergie.

Par ailleurs, nous avons, comme pour SO, effectué un calcul ro-vibrationnel avec la nouvelle surface 3D en incluant uniquement le premier niveau de vibration dans les calculs afin de vérifier la validité de l'utilisation d'une surface 2D pour l'excitation rotationnelle. La Figure 6.11 (gauche) présente une comparaison entre les sections efficaces $\sigma^{IOS}(0 \rightarrow L)$ $v = 0$ obtenues avec les deux surfaces 2D et 3D.

Comme pour la molécule SO, l'accord entre les deux sections efficaces $\sigma^{IOS}(0 \rightarrow L)$ est bon. Ce résultat, ainsi que le résultat analogue sur SO confirme que le choix du calcul d'une surface à 2D (r étant fixé à sa distance d'équilibre expérimentale) pour l'excitation rotationnelle de molécules diatomiques est justifié.

Nous avons ensuite calculé les sections efficaces entre niveaux ro-vibrationnels pour une gamme d'énergie allant de 0 à 9000 cm^{-1} pour les 38 premiers niveaux rotationnels de $v = 0$, $v = 1$ et $v = 2$. Comme discuté précédemment pour SO, nous n'avons pas inclus de niveaux de vibration supplémentaires puisque les couplages induits sont faibles et ne modifient a priori pas les résultats alors qu'ils augmentent grandement les temps de calcul.

Nous avons aussi comparé les taux de collisions obtenus par calcul rotationnel pur avec ceux du calcul ro-vibrationnel pour les transitions rotationnelles dans $v = 0$. La Figure 6.11 (droite) présente une comparaison des sections efficaces $\sigma^{IOS}(0 \rightarrow L)$ obtenues par les deux calculs. On constate là encore qu'il n'y a aucune différence entre les deux résultats. Ces résultats confirment donc ce qui a été entrevu pour la molécule SO, mais cette fois à

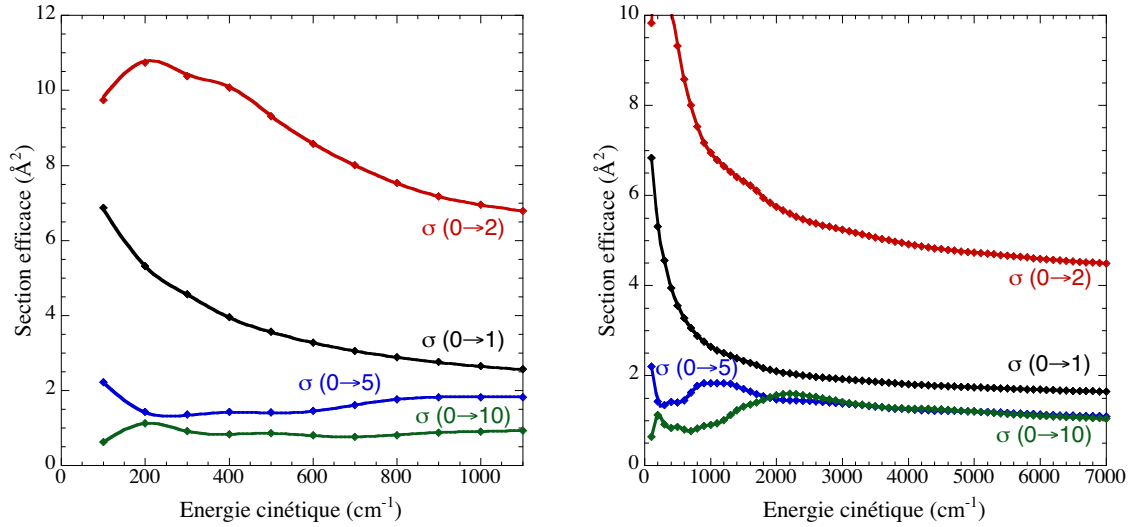


Figure 6.11: Gauche : Comparaison des $\sigma^{IOS}(0 \rightarrow L)$ obtenues par un calcul rotationnel avec la surface 2D (diamants) avec les résultats obtenus par un calcul rotationnel avec la surface 3D (courbe pleine); Droite : Comparaison des $\sigma^{IOS}(0 \rightarrow L)$ obtenues par un calcul rotationnel (diamants) et celles obtenues par un calcul ro-vibrationnel $v = 0$ (courbe pleine).

des énergies plus élevées puisque pour la molécule CS, les calculs sont effectués jusqu'à des énergies de l'ordre de 10000 cm^{-1} . Les résultats rotationnels ne sont donc pas affectés par l'excitation vibrationnelle. Ce résultat, déjà observé pour CO et HF (Krems & Nordholm 2001; Krems et al. 2001; Krems 2002) est ici retrouvé que les énergies de collisions soient faibles ou grandes. Comme pour SO, la faiblesse des taux de collisions des transitions ro-vibrationnelles devant ceux des transitions rotationnelles même à très hautes énergies ne perturbe pas l'excitation rotationnelle. Ce résultat est très important puisque de par l'expérience que nous avons eue en étudiant SO et CS, et de par les précédentes études sur les molécules diatomiques, il est sans doute possible de calculer l'excitation rotationnelle à très haute température sans prendre en compte l'excitation vibrationnelle tout en gardant une grande précision dans les résultats. On pourrait donc avoir un gain en temps de calcul considérable et ainsi fournir des résultats pour un très grand nombre de molécules.

Les calculs de sections efficaces d'excitation ro-vibrationnelle effectués jusqu'à 9000 cm^{-1} nous ont permis de déterminer des taux de collisions pour tous les niveaux considérés jusqu'à 1500 K. Les taux de collisions impliquant les premiers niveaux rotationnels de $v = 0$ de CS sont présentés dans la Table 6.6 pour les températures 300, 500, 700, 1000 et 1500 K. Les résultats complets (entre les 38 premiers niveaux de rotation des 3 premiers niveaux de vibration) sont disponibles sur le site web basecol.

On représente sur la Figure 6.12 la variation des taux de collisions de CS avec la température entre 2 niveaux rotationnels appartenant au même niveau vibrationnel (Figure 6.12a, Figure 6.12b et Figure 6.12c) et entre niveaux rovibrationnels (Figure 6.12d, Figure 6.12e et Figure 6.12f) pour quelques transitions $\Delta j = -1$.

On constate, comme pour la molécule SO, que la variation avec la température est relativement lente pour les transitions rotationnelles au sein d'un niveau vibrationnel

j	j'	300K	500K	700K	1000K	1500K
1	.. 0	2,01e-11	2,10e-11	2,17e-11	2,26e-11	2,40e-11
2	.. 0	2,54e-11	2,93e-11	3,17e-11	3,44e-11	3,76e-11
2	.. 1	3,28e-11	3,56e-11	3,75e-11	3,98e-11	4,28e-11
3	.. 0	4,77e-12	5,76e-12	6,39e-12	7,03e-12	7,74e-12
3	.. 1	4,27e-11	5,14e-11	5,68e-11	6,25e-11	6,90e-11
3	.. 2	3,68e-11	4,06e-11	4,34e-11	4,67e-11	5,09e-11
4	.. 0	5,88e-12	8,00e-12	9,36e-12	1,07e-11	1,20e-11
4	.. 1	9,53e-12	1,18e-11	1,34e-11	1,52e-11	1,71e-11
4	.. 2	4,85e-11	5,91e-11	6,62e-11	7,36e-11	8,21e-11
4	.. 3	3,87e-11	4,28e-11	4,60e-11	4,99e-11	5,51e-11
5	.. 0	1,91e-12	2,48e-12	2,94e-12	3,47e-12	4,06e-12
5	.. 1	1,13e-11	1,59e-11	1,90e-11	2,22e-11	2,55e-11
5	.. 2	1,19e-11	1,47e-11	1,69e-11	1,94e-11	2,23e-11
5	.. 3	5,14e-11	6,27e-11	7,05e-11	7,89e-11	8,87e-11
5	.. 4	4,00e-11	4,41e-11	4,74e-11	5,16e-11	5,73e-11
6	.. 0	2,02e-12	3,02e-12	3,82e-12	4,68e-12	5,59e-12
6	.. 1	4,27e-12	5,48e-12	6,57e-12	7,91e-12	9,52e-12
6	.. 2	1,38e-11	1,94e-11	2,35e-11	2,78e-11	3,25e-11
6	.. 3	1,33e-11	1,64e-11	1,88e-11	2,17e-11	2,53e-11
6	.. 4	5,33e-11	6,49e-11	7,29e-11	8,18e-11	9,22e-11
6	.. 5	4,07e-11	4,49e-11	4,83e-11	5,26e-11	5,86e-11
7	.. 0	1,01e-12	1,27e-12	1,55e-12	1,92e-12	2,41e-12
7	.. 1	4,33e-12	6,44e-12	8,25e-12	1,03e-11	1,26e-11
7	.. 2	5,71e-12	7,25e-12	8,68e-12	1,05e-11	1,29e-11
7	.. 3	1,54e-11	2,14e-11	2,59e-11	3,09e-11	3,63e-11
7	.. 4	1,42e-11	1,76e-11	2,01e-11	2,32e-11	2,72e-11
7	.. 5	5,46e-11	6,64e-11	7,45e-11	8,35e-11	9,43e-11
7	.. 6	4,11e-11	4,55e-11	4,89e-11	5,33e-11	5,94e-11

Table 6.6: Taux de collisions $j \rightarrow j'$ ($v = 0$) en désexcitation de CS par He en fonction de la température (en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$).

donné (Figure 6.12a, Figure 6.12b et Figure 6.12c) mais que pour les transitions ro-vibrationnelles, les taux de collisions croissent fortement avec la température (Figure 6.12d, Figure 6.12e et Figure 6.12f). Ces résultats confirment une tendance précédemment observée pour SO.

Les taux de collisions ro-vibrationnels (Figure 6.12d, Figure 6.12e et Figure 6.12f) sont inférieurs de plusieurs ordres de grandeur aux taux rotationnels, y compris à haute température. Les ordres de grandeur trouvés pour CS sont les mêmes que ceux trouvés pour SO à plus basse température ou pour d'autres molécules diatomiques telles que CO (Balakrishnan et al. 2000, Krems 2002) ou SiO (Palov et al. 2002). Comme indiqué précédemment pour SO, on pourrait penser que les taux de collisions ro-vibrationnels peuvent être considérablement augmentés s'il y a quasi dégénérescence de deux niveaux mais des calculs effectués pour CO (Krems 2002) avec une méthode qui tient compte de la structure énergétique des niveaux ont montré qu'il n'en était rien. Il est donc peu probable

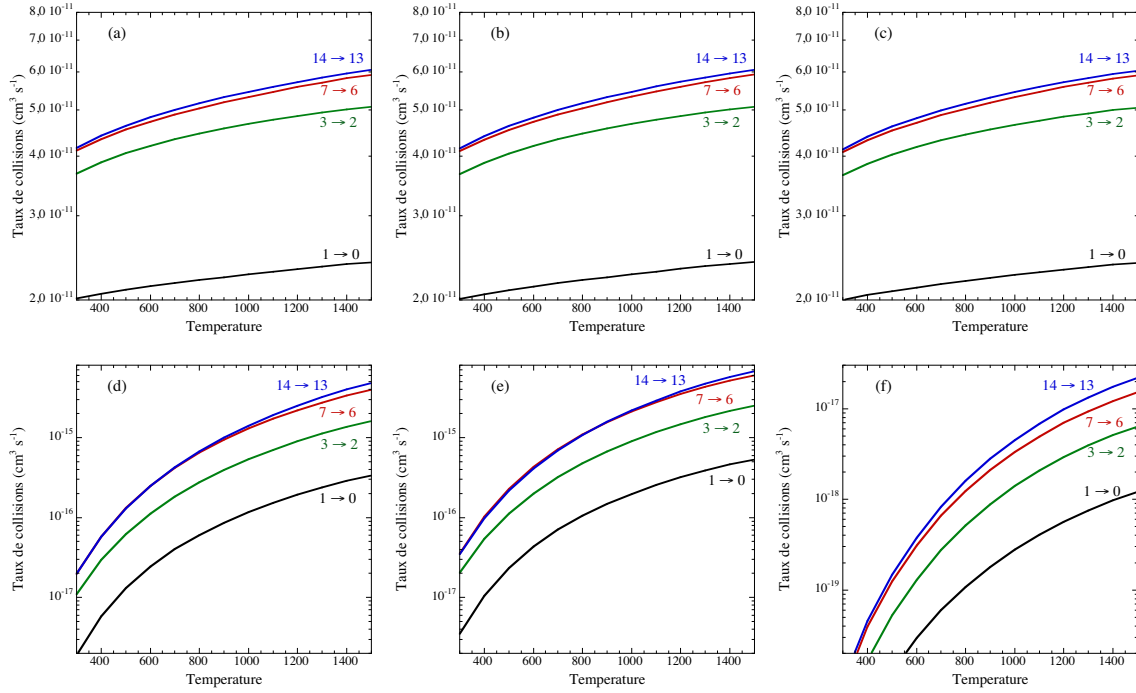


Figure 6.12: Variation des taux de collisions de CS avec He en fonction de la température. (a) $v = 0 \rightarrow v' = 0$, (b) $v = 1 \rightarrow v' = 1$, (c) $v = 2 \rightarrow v' = 2$, (d) $v = 1 \rightarrow v' = 0$, (e) $v = 2 \rightarrow v' = 1$, (f) $v = 2 \rightarrow v' = 0$.

de trouver des taux ro-vibrationnels ayant un ordre de grandeur similaire à ceux des taux rotationnels. Ces calculs montrent que l'excitation ro-vibrationnelle par collision est très peu importante dans la gamme des températures interstellaires ou circumstellaires. De plus, si Δv est plus grand que 1, les taux de collisions sont complètement négligeables.

On constate aussi, comme on l'a vu pour la molécule SO, que les taux de collisions purement rotationnels ne sont pas affectés par le couplage vibrationnel. Ainsi les taux de collisions correspondant à une transition rotationnelle donnée sont identiques quel que soit le niveau de vibration. Ces résultats nous sont confirmés dans la Table 6.7 qui montre que quel que soit le niveau v le quenching dans ce niveau v à partir de $j = 0$ est très voisin. Ce résultat s'explique, une nouvelle fois, par le fait que les éléments de matrice diagonaux du potentiel entre deux niveaux v sont peu différents quel que soit v (Table 6.5). A l'inverse, on remarque en regardant la Table 6.7 et la Figure 6.12 que les taux ro-vibrationnels avec $\Delta v = 1$ augmentent avec l'augmentation de v initial.

Enfin, il est intéressant d'analyser la distribution des niveaux rotationnels de $v' = 0$ après une relaxation vibrationnelle de CS par He en partant de différents niveaux de rotation de $v = 1, j$. La Figure 6.13 présente donc cette distribution.

A l'exception des transitions provenant du niveau $v = 1, j = 0$, on observe, comme on l'a déjà vu pour SO que les transitions avec un Δj petit ($\Delta j = 0$ est la plus importante) sont privilégiées quelle que soit la température. Le cas des transitions provenant du niveau $v = 1, j = 0$ est plus complexe. En effet, la probabilité d'avoir une transition avec un $\Delta j = 0$ est très faible et les transitions les plus probables sont les transitions ayant un niveau de rotation final compris entre 10 et 20. Ce résultat a déjà été observé pour

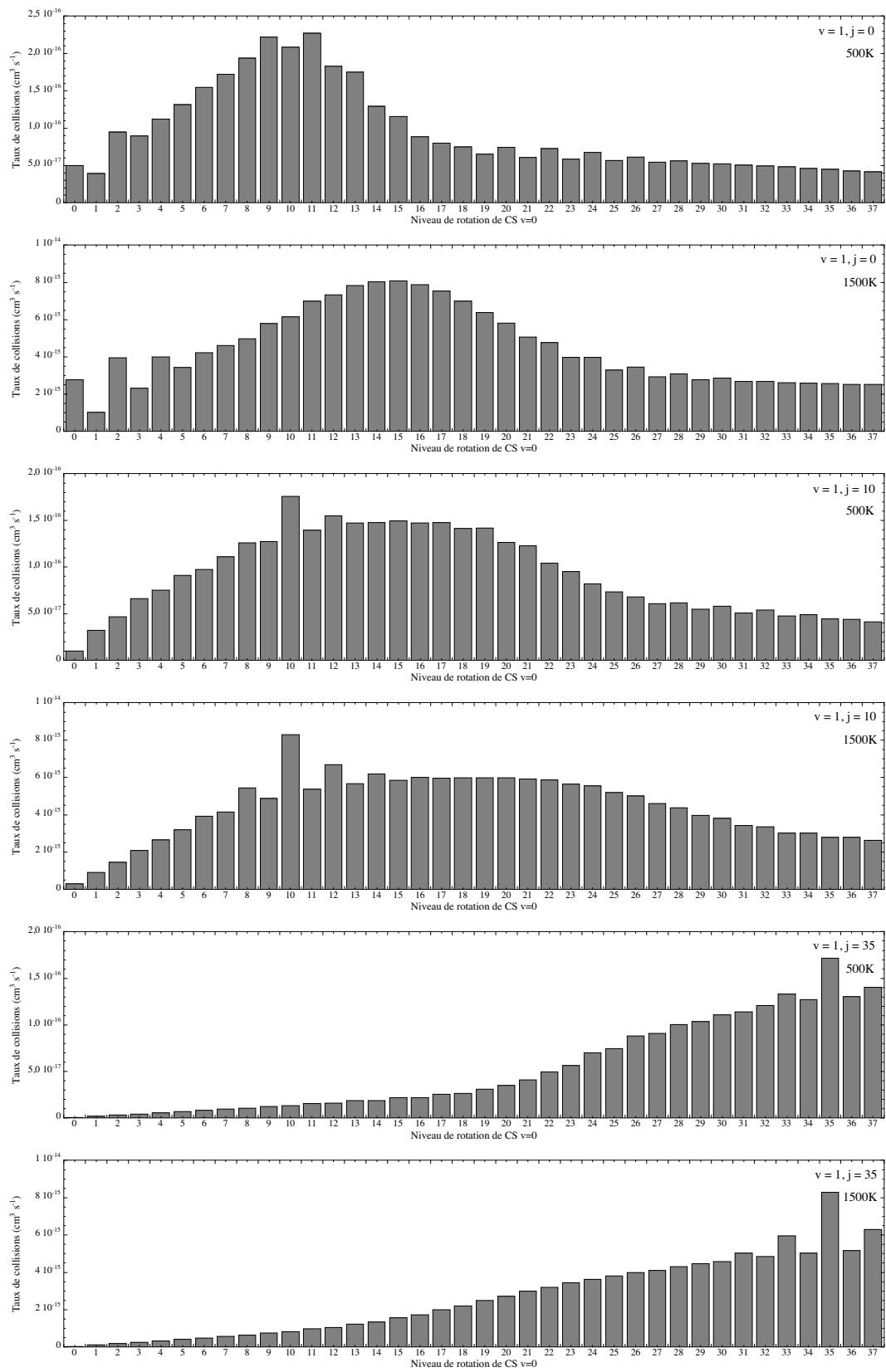


Figure 6.13: Distribution sur les niveaux de rotation après une relaxation vibrationnelle de CS par He.

v	T (K)	$k_{v,j=0 \rightarrow v, \sum j'}$	$k_{v,j=0 \rightarrow v-1, \sum j'}$
0	300	$1.88 \cdot 10^{-10}$...
	800	$3.05 \cdot 10^{-10}$...
	1500	$4.09 \cdot 10^{-10}$...
1	300	$1.88 \cdot 10^{-10}$	$4.86 \cdot 10^{-16}$
	800	$3.06 \cdot 10^{-10}$	$2.17 \cdot 10^{-14}$
	1500	$4.10 \cdot 10^{-10}$	$1.76 \cdot 10^{-13}$
2	300	$1.89 \cdot 10^{-10}$	$8.27 \cdot 10^{-16}$
	800	$3.06 \cdot 10^{-10}$	$3.28 \cdot 10^{-14}$
	1500	$4.09 \cdot 10^{-10}$	$2.33 \cdot 10^{-13}$

Table 6.7: Taux de collisions pour la relaxation vibrationnelle et l'excitation totale rotationnelle de CS($v, j = 0$) par l'hélium. La notation $\sum j'$ est utilisée pour les taux de collisions sommés sur les niveaux j' finaux.

la molécule CO (Balakrishnan et al. 2000, Krems 2002) où les transitions provenant de $v = 1, j = 0$ avaient des probabilités plus importantes de terminer sur un niveau de rotation compris entre 5 et 15.

Une remarque que nous avons faite en étudiant SO et CS est que l'excitation rotationnelle au sein d'un niveau vibrationnel ne dépend quasiment pas du niveau de vibration considéré. On peut donc considérer que les taux rotationnels déterminés pour $v = 0$ sont aussi valables pour les v supérieurs (une étude systématique sur un plus grand nombre de niveaux de vibration doit être effectuée afin de confirmer ce résultat).

6.4 Dépolarisation et transfert de polarisation de CS par collisions avec He

Le paragraphe précédent a présenté les sections efficaces $\sigma(v, 0 \rightarrow v', L)$ pour les trois premiers niveaux de vibration de l'état électronique fondamental de CS pour une gamme d'énergie allant de 0.1 à 10000 cm^{-1} . Ces sections efficaces permettent d'obtenir de façon rapide les taux de dépolarisation et de transfert de polarisation de la molécule CS. Nous ne présentons ici que les résultats concernant les niveaux rotationnels à l'intérieur du niveau $v = 0$ car, comme montré précédemment, les sections efficaces rotationnelles sont pratiquement indépendantes de v et les sections ro-vibrationnelles sont extrêmement petites. Enfin, on ne présente ici que des résultats pour des températures supérieures à 300 K car nous avons utilisé l'approximation IOS pour obtenir ces taux de dépolarisation et de transfert de polarisation, et que cette approximation a son domaine de validité situé à haute température.

Dans le cadre de l'approximation IOS, les sections efficaces de relaxation sont données par l'expression :

$$\sigma^k(j'j'; jj) = \sqrt{\frac{2j'+1}{2j+1}} \sum_{L \neq 0} \sigma(0 \rightarrow L)$$

$$\times \left[\delta_{jj'} - (-1)^k (2j+1)(2j'+1) \begin{pmatrix} j' & j & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{Bmatrix} j & j' & L \\ j' & j & k \end{Bmatrix} \right] \quad (6.6)$$

La Figure 6.14 présente les taux de destruction de l'orientation ($k = 1$) et de l'alignement ($k = 2$) des 40 premiers niveaux rotationnels j de CS pour des températures de 300, 500, 1000, 1500 K.

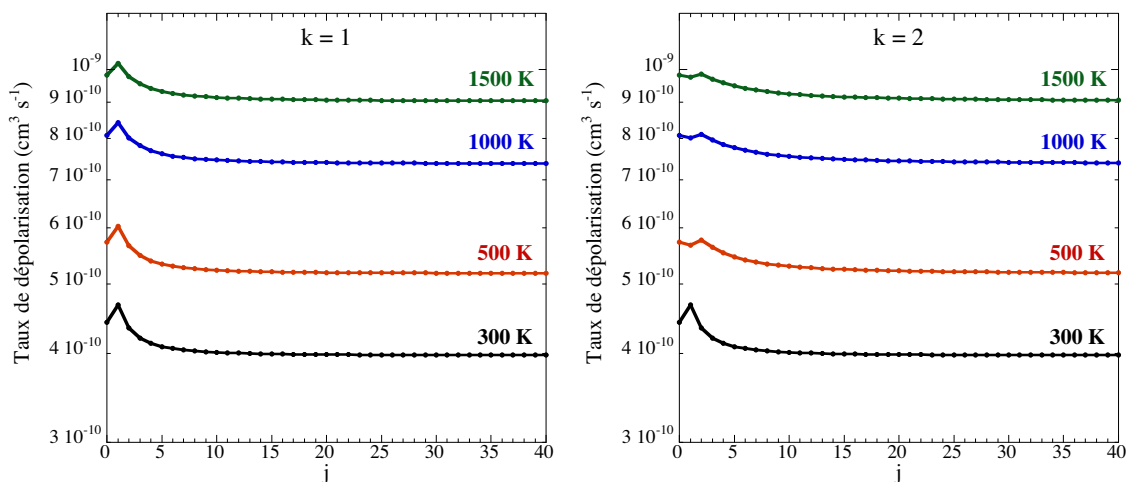


Figure 6.14: Taux de dépolarisation en fonction du niveau rotationnel j pour des températures de 300, 500, 1000, 1500 K.

On constate que les taux de dépolarisation des niveaux rotationnels augmentent avec la température (voir aussi Figure 6.16) et qu'ils sont relativement indépendants du niveau rotationnel considéré sauf pour les premières valeurs de j . Ceci s'explique par le fait que les sections $\sigma(0 \rightarrow L)$ pour L petit contribuent majoritairement aux σ^k et que pour L petit, les coefficients “3- j ” et “6- j ” sont petits, la contribution dominante du terme entre parenthèses étant alors $\delta_{jj'}$. On note aussi que les taux de destruction de l'alignement ($k = 2$) et de l'orientation ($k = 1$) sont similaires (voir aussi Figure 6.16).

La Figure 6.15 présente les taux de transfert de polarisation pour des transitions avec $\Delta j = j' - j = -1$ à des températures de 300, 500, 1000, 1500 K.

On constate, comme pour les taux de dépolarisation, que les taux de transfert de polarisation augmentent avec la température (voir aussi Figure 6.16) mais de façon moins significative (il y a un facteur 1.5 entre les taux de dépolarisation à 300 et 1500 K) que les taux de dépolarisation. On remarque aussi que contrairement aux taux de dépolarisation, il y a une variation en fonction du niveau j initial. Plus j augmente et plus le taux de transfert augmente. Ce comportement est très similaire au comportement des taux de collisions. On note aussi que les taux de transfert de l'alignement ($k = 2$) et de l'orientation ($k = 1$) sont du même ordre de grandeur.

Enfin, on remarque que les taux de transfert de polarisation sont inférieurs d'au moins un ordre de grandeur au taux de dépolarisation.

La Figure 6.16 présente la variation des taux de dépolarisation et de transfert de polarisation en fonction de la température.

Ces graphes confirment une croissance avec la température très rapide pour les taux de dépolarisation et un peu moins rapide des taux de transfert de polarisation. On a

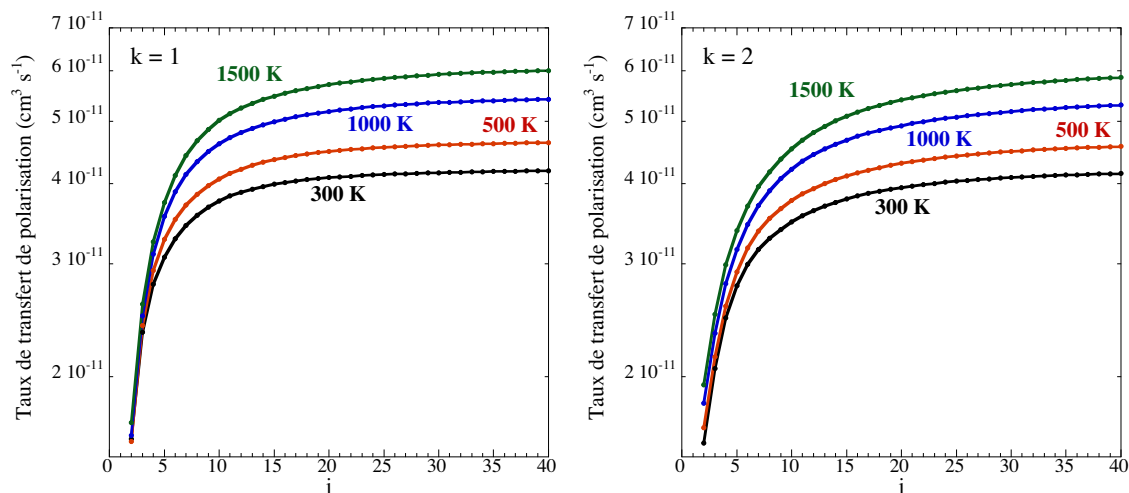


Figure 6.15: Taux de transfert de polarisation en fonction du niveau rotationnel j pour des transitions avec $\Delta j = j' - j = -1$ pour des températures de 300, 500, 1000, 1500 K.

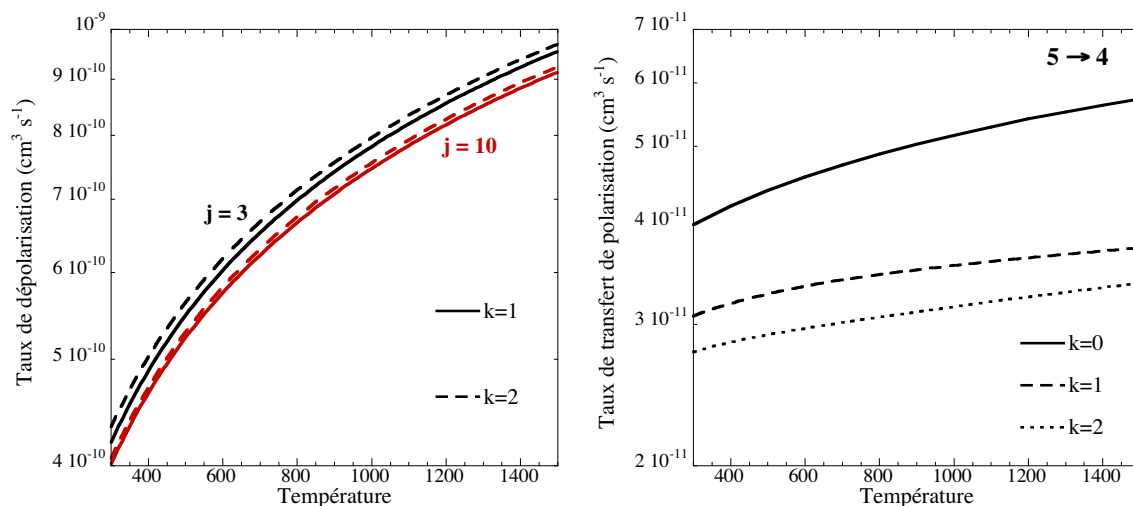


Figure 6.16: Variation des taux de dépoléarisation des niveaux $j = 3$ et 10 et des taux de transfert de polarisation de $j = 5 \rightarrow j' = 4$ en fonction de la température.

aussi représenté sur la Figure 6.16 en plus des taux de transfert de polarisation les taux d'excitation collisionnelle ($k=0$). On constate que les taux de transfert de polarisation sont du même ordre de grandeur (légèrement inférieurs) que les taux de collisions.

Ces résultats ne sont que des résultats préliminaires basés sur l'approximation IOS et une étude plus complète sera faite en utilisant l'approche Close-Coupling afin de voir si ces premiers ordres de grandeur et résultats sont confirmés.

Synthèse

Nous avons présenté dans ce chapitre la détermination de taux de collisions entre niveaux ro-vibrationnels de CS par He pour une gamme de températures allant de 10

à 1500 K. Une surface de potentiel 2D et une surface 3D ont été calculées au niveau clusters couplés. Les calculs de dynamique ont été effectués en utilisant suivant la température des méthodes Close-Coupling (excitation rotationnelle) ou VCC-IOS (excitation ro-vibrationnelle). Comme pour la molécule SO, il a été montré que les taux de collisions des transitions ro-vibrationnelles étaient très inférieurs à ceux des transitions rotationnelles. La comparaison avec les résultats plus anciens de Turner (1992) a montré que d'importantes différences existaient et qu'elles étaient susceptibles d'avoir un impact important sur la modélisation astrophysique. L'effet de la masse réduite dans les calculs de dynamique a été étudié et on a montré qu'il pouvait avoir un rôle important dans la détermination des sections efficaces surtout si ces dernières sont petites. Enfin, nous avons calculé dans le cadre de l'approximation IOS les taux de dépolarisation et de transfert de polarisation de CS par He et nous avons vu que les taux de dépolarisation étaient supérieurs aux taux de transfert de polarisation qui sont eux même du même ordre de grandeur que les taux de collisions inélastiques.

APPLICATIONS ASTROPHYSIQUES

Chapitre 7

Modélisation et interprétation d'observations

Les taux de collisions calculés pour les molécules SO et CS diffèrent (pour certains nettement) des taux précédemment publiés. Le but de ce chapitre est d'en déduire l'impact sur la modélisation astrophysique et les diagnostics associés mais aussi de tester la sensibilité des résultats de transfert radiatif aux taux de collisions : les taux de collisions de CS calculés par Turner (1994) sont voisins des taux de collisions de ce travail et il est intéressant de voir si ces différences raisonnables se retrouvent sur les spectres simulés. Il faut cependant noter que les taux de collisions utilisés dans cette modélisation astrophysique sont les taux de collisions avec H₂ obtenus à partir des taux de collisions avec He et que par conséquent, ils ne représentent qu'une estimation raisonnable des taux de collisions avec H₂ et bien évidemment la détermination de taux de collisions de SO et CS avec H₂ devra être effectué pour confirmer ces tendances. une modélisation d'observations de SO dans le nuage moléculaire froid effectuée à partir des nouveaux taux est présentée.

7.1 Transfert radiatif, approximation LVG

Quel est le mécanisme d'émission du rayonnement provenant du MIS ?
Le milieu interstellaire se compose d'un mélange de molécules gazeuses et de poussières. Deux grandes familles de processus gouvernent l'excitation et la désexcitation des molécules en phase gazeuse : les collisions et les processus radiatifs. Le mouvement des particules lié à la température du milieu induit des collisions permettant le transfert d'énergie d'une particule à l'autre. Cette énergie permet aux molécules d'atteindre des niveaux d'énergie vibrationnelle, rotationnelle supérieurs. L'absorption d'un photon se propageant dans le milieu est le deuxième mécanisme principal d'excitation des espèces. Les collisions sont également une source importante de désexcitation; une autre source importante étant les processus radiatifs par l'émission d'un photon, soit de façon spontanée, soit sous l'effet du champ de rayonnement (émission induite). La fréquence des photons ainsi émis dépend de la différence d'énergie entre les deux niveaux (niveau inférieur l et supérieur u) tels que $\Delta E = E_u - E_l = h\nu$. L'ensemble des photons émis par une même espèce constitue un signal observable par les radiotélescopes.

7.1.1 Transfert radiatif

La modélisation de ces observations se fait à l'aide de codes de transfert radiatif dont voici brièvement le principe.

Lorsqu'un photon est émis par une molécule du gaz, il peut soit traverser le milieu

et s'échapper pour parvenir au détecteur soit être absorbé par une autre espèce du gaz mettant cette espèce dans un état excité qui, pour se désexciter, émettra à son tour un photon

Le problème du transfert radiatif provient de la dépendance non linéaire de l'émission des espèces en un point P du milieu par rapport à toutes les autres molécules de la région. A ce problème s'ajoute le fait que le champ de rayonnement dépend des populations des niveaux de toutes les espèces présentes dans le milieu. C'est un second problème qui est en fait couplé au problème du transfert radiatif. Dans la pratique, le problème du transfert radiatif revient à calculer comment les photons émis dans un milieu se déplacent dans ce milieu et combien d'entre eux s'en échappent pour parvenir jusqu'à nous.

Les équations de base nécessaires pour le traitement du transfert radiatif sont les suivantes (Lequeux 2002; Wakelam 2004):

– L'équation statistique locale, qui exprime le fait que le nombre de transitions en excitation par unité de temps est égal au nombre de transitions en désexcitation, s'écrit :

$$n_u \sum_{l=1}^{N_{lev}} (A_{ul} + B_{ul}J + C_{ul}) = \sum_{l=1}^{N_{lev}} n_l (B_{lu}J + C_{lu}) \quad (7.1)$$

où B_{lu} et B_{ul} sont les coefficients d'Einstein pour l'absorption et l'émission induite, C_{lu} et C_{ul} sont des taux de collisions qui caractérisent, respectivement, le transfert de population du niveau supérieur u vers le niveau inférieur l et le transfert du niveau l vers le niveau u à cause des collisions. A_{ul} est le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée. J est le champ de rayonnement interne du milieu (en l'absence d'un champ externe). n_u et n_l sont respectivement les densités de la molécule aux niveaux d'énergie u et l.

– L'équation générale du transfert radiatif décrivant la variation de l'intensité de radiation I_ν à une fréquence ν s'écrit :

$$\frac{dI_\nu}{d\tau_\nu} = -I_\nu + S_\nu \quad (7.2)$$

où la fonction source S_ν est définie par :

$$S_\nu = \frac{\epsilon_\nu}{\kappa_\nu} = \frac{n_u A_{ul}}{n_l B_{lu} - n_u B_{ul}} \quad (7.3)$$

ϵ_ν étant le coefficient d'émission et κ_ν le coefficient d'absorption. $d\tau_\nu = \kappa_\nu dl$ est l'épaisseur optique le long d'un trajet dl .

On a donc vu que l'équilibre des niveaux est déterminé à la fois par la densité locale et par le champ de rayonnement dans la raie. Or ce champ de rayonnement est lui même déterminé par les propriétés des atomes et des molécules émetteurs du milieu. On est donc contraint de résoudre simultanément l'équation d'équilibre statistique et l'équation de transfert pour l'ensemble du milieu considéré. Pour un système complexe à plusieurs niveaux d'énergie (comme c'est le cas pour les molécules), il est souvent nécessaire de faire une approximation permettant de simplifier les équations de population des niveaux et ainsi de découpler les deux types d'équations. La première et la plus simple des approximations consiste à supposer que le milieu est à l'équilibre thermodynamique local (ETL),

c'est-à-dire que la densité du gaz est suffisante pour permettre aux collisions de dominer l'excitation des espèces, et que le milieu est optiquement mince. Cette méthode est très pratique et a souvent été utilisée mais elle a un domaine de validité très limité puisque comme on l'a vu précédemment, le milieu interstellaire est rarement à l'ETL.

7.1.2 Approximation du grand gradient de vitesse (LVG)

Lorsque le milieu n'est pas à l'ETL, une des méthodes fréquemment utilisée permettant de découpler les équations de transfert radiatif de celles des populations des niveaux est la méthode de probabilité d'échappement, introduite pour la première fois par Sobolev (1958, 1960). L'idée de base est d'introduire un facteur multiplicateur local qui décrit la probabilité qu'un photon a de s'échapper d'une enveloppe de gaz après avoir été généré. Dans le cadre de l'approximation LVG, on considère que le rapport J/S correspond à la quantité de photons qui sont piégés dans le milieu et ne s'échappent pas du nuage. Ainsi il est possible d'écrire : $J = S(1 - \beta)$, β étant la probabilité qu'un photon a de s'échapper du milieu sans être absorbé. La clé de l'approximation de probabilité d'échappement est que β ne dépend pas du champ de rayonnement. En remplaçant J et S ($S_\nu = \frac{n_u A_{ul}}{n_l B_{lu} - n_u B_{ul}}$) dans l'équation 7.1 et en utilisant la relation $B_{ul} = A_{ul} c^3 / 8\pi h \nu^3$, l'équation de population devient :

$$n_u \sum_{l=1}^{N_{lev}} (C_{ul} - \beta A_{ul}) = \sum_{l=1}^{N_{lev}} n_l C_{lu} \quad (7.4)$$

Cette expression est totalement indépendante du champ de rayonnement et exprime le fait que seuls les photons qui vont s'échapper du milieu vont réellement modifier la population des niveaux puisque seul le terme de βA_{ul} intervient dans cette expression en plus des collisions.

L'expression de β peut être variable et dépend à la fois de la géométrie de la source et de l'épaisseur optique mais pas du rayonnement. Par exemple, lorsqu'un rayonnement I entre dans une couche sphérique dont la profondeur optique est τ , l'intensité qui ressort est $I e^{-\tau}$. La probabilité pour que le rayonnement s'échappe du milieu est donc $e^{-\tau}$. Pour un milieu de température uniforme, la probabilité d'échappement β peut s'écrire :

$$\beta = e^{-\tau} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau e^{-\tau'} d\tau' = \frac{1 - e^{-\tau}}{\tau} \quad (7.5)$$

L'un des modèles fréquemment appliqué utilisant la méthode de probabilité d'échappement est le modèle du grand gradient de vitesse (Large Velocity Gradient). Dans un milieu où règne un grand gradient de vitesse, la fréquence d'un photon à n'importe quelle position sera modifiée par effet Doppler à cause du gradient de vitesse pour les particules ayant le même axe de propagation et à cause de la différence de direction pour les particules se propageant sur des axes différents. Ainsi le milieu considéré est divisé en petites cellules à l'intérieur desquelles les particules interagissent entre elles et à l'extérieur desquelles les particules sont découplées.

Le code LVG que j'ai utilisé a été développé par J. Cernicharo. La probabilité d'échappement de ce modèle est basée sur l'expression 7.4. Le modèle calcule les flux en fonction de trois paramètres : la densité de colonne de la molécule, la température et

la densité du gaz. Ces trois paramètres sont supposés constants dans tout le nuage. La densité de colonne d'une molécule N correspond au nombre de molécules dans un cylindre de section unité le long de la ligne de visée. L'unité de la densité de colonne est : molécules / cm². L'épaisseur optique est proportionnelle à la densité de colonne.

Les radioastronomes ont pris l'habitude d'exprimer les intensités en termes de température de brillance T_B . Dans le cas de la radioastronomie millimétrique, $h\nu \ll kT$ (approximation de Rayleigh-Jeans) la température de brillance est donnée par :

$$T_B \simeq \frac{c^2}{2k\nu^2} I_\nu \quad (7.6)$$

7.2 Modélisation

7.2.1 Molécule SO

Afin de mesurer l'impact des taux de collisions de la molécule SO que nous avons calculés sur l'interprétation de données astrophysiques, nous avons simulé l'excitation de la molécule SO à travers un code LVG en utilisant nos taux de collisions et ceux de Green (1994).

La Figure 7.1 compare, en fonction de la densité de H₂ les rapports de température de brillance obtenus avec nos taux de collisions et ceux de Green (1994) pour plusieurs transitions fréquemment observées, et plusieurs valeurs de la densité de colonne de SO.

On remarque tout d'abord que les températures de brillance sont insensibles aux taux de collisions à haute densité de H₂. Ceci est attendu car les niveaux sont alors thermalisés, donc insensibles aux détails des équations d'équilibre statistique. Par contre, lorsque la densité décroît, les températures de brillance diffèrent notablement (un facteur 2 à 3 pour la plupart des transitions et beaucoup plus pour la transition $0_1 - 1_0$). En particulier, les températures de brillance obtenues avec les taux de collisions de Green (1994) sont sous estimées à basse densité, ce qui conduit à surestimer la densité de colonne de SO et/ou la densité de H₂ déduites des observations. Il est aussi important de noter, que quelle que soit la transition utilisée, les erreurs commises sur l'interprétation seront du même ordre de grandeur. Ce résultat n'est pas surprenant puisque l'on a vu qu'il y avait une différence d'un facteur 2-3 entre les taux de collisions de Green (1994) et nos taux de collisions.

Le cas de la transition $0_1 - 1_0$ est particulièrement intéressant puisque nous avons obtenu des écarts sur les températures de brillance pouvant atteindre un facteur 10, voire supérieur. Même s'il est vrai que cette transition est rarement observée dans les nuages avec des températures supérieures à 50 K, certains diagnostics de l'abondance de SO dans des nuages moléculaires ont été basés sur l'observation de cette transition (Rydbeck et al. 1980), si bien que la densité ou l'abondance obtenue, comporte une erreur très importante. Les importantes différences obtenues sont directement liées aux différences existant entre les constantes de vitesse correspondantes (transitions de désexcitation avec $\Delta N > 0$).

L'utilisation des taux de collisions de Green (1994) peut donc conduire à d'importantes erreurs dans l'interprétation d'observations de SO provenant de nuages moléculaires.

A plus basse température, les mêmes différences entre les températures de brillance existent si l'on utilise les taux de collisions présentés ici ou les taux de collisions de

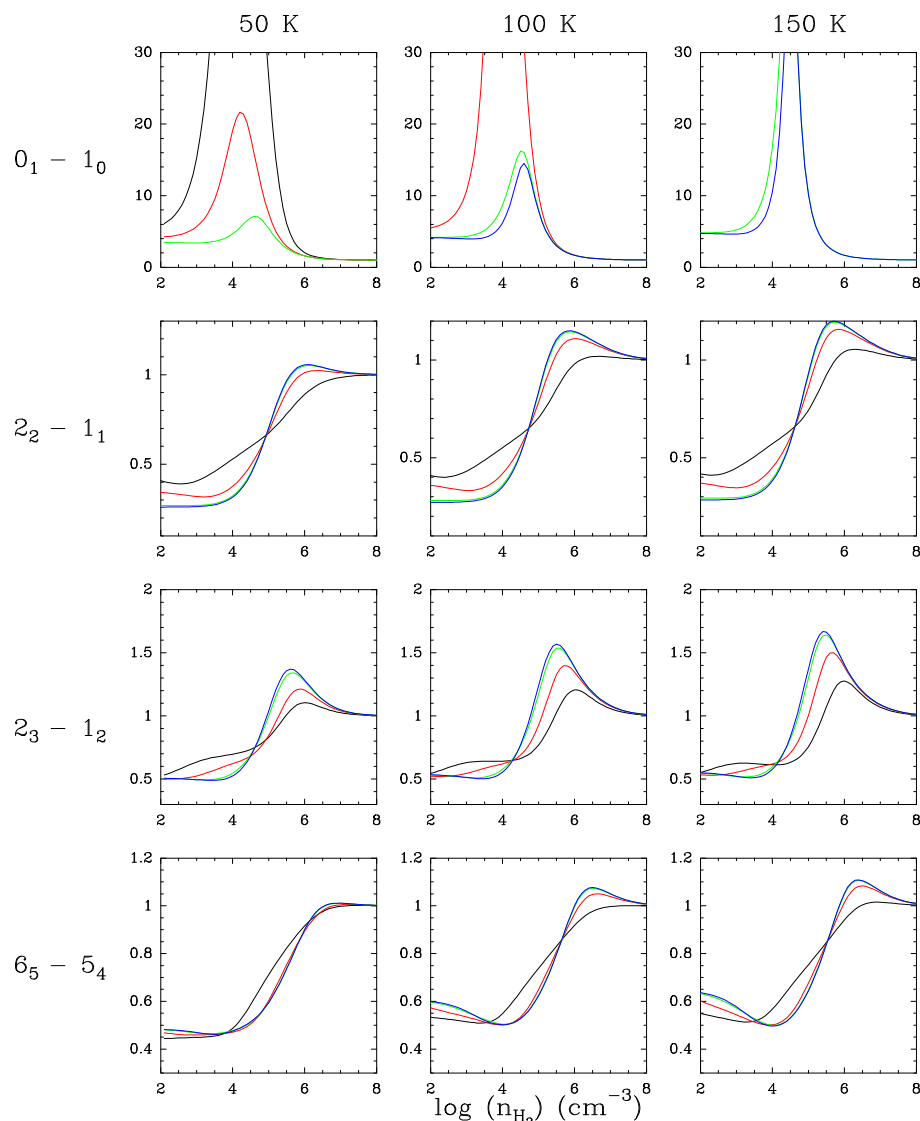


Figure 7.1: Rapport de température de Brilliance $T_B(T_B(\text{taux de collisions de Green}) / T_B(\text{taux de collisions de ce travail}))$ pour les raies $0_1 - 1_0$, $2_2 - 1_1$, $2_3 - 1_2$, et $6_5 - 5_4$ de SO à 50, 100 et 150 K. La densité de colonne de SO varie de $3 \cdot 10^{12}$ à $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^2$ par facteur 10 (respectivement courbe bleue, verte, rouge et noire)

Green (1994) extrapolés (en adoptant une extrapolation linéaire du logarithme des taux de collisions). La comparaison est présentée en détail dans l'article V.

7.2.2 Molécule CS

Nous avons simulé l'excitation de la molécule CS à travers un code LVG en utilisant nos taux de collisions et ceux de Green & Chapman (1978) pour les basses températures ($\leq 20 \text{ K}$) et ceux de Turner et al. (1992) pour les plus hautes températures.

La Figure 7.2 montre une comparaison entre les températures d'excitation et les rapports de température de brillance obtenus avec nos taux de collisions et ceux de Green &

Chapman (1978).

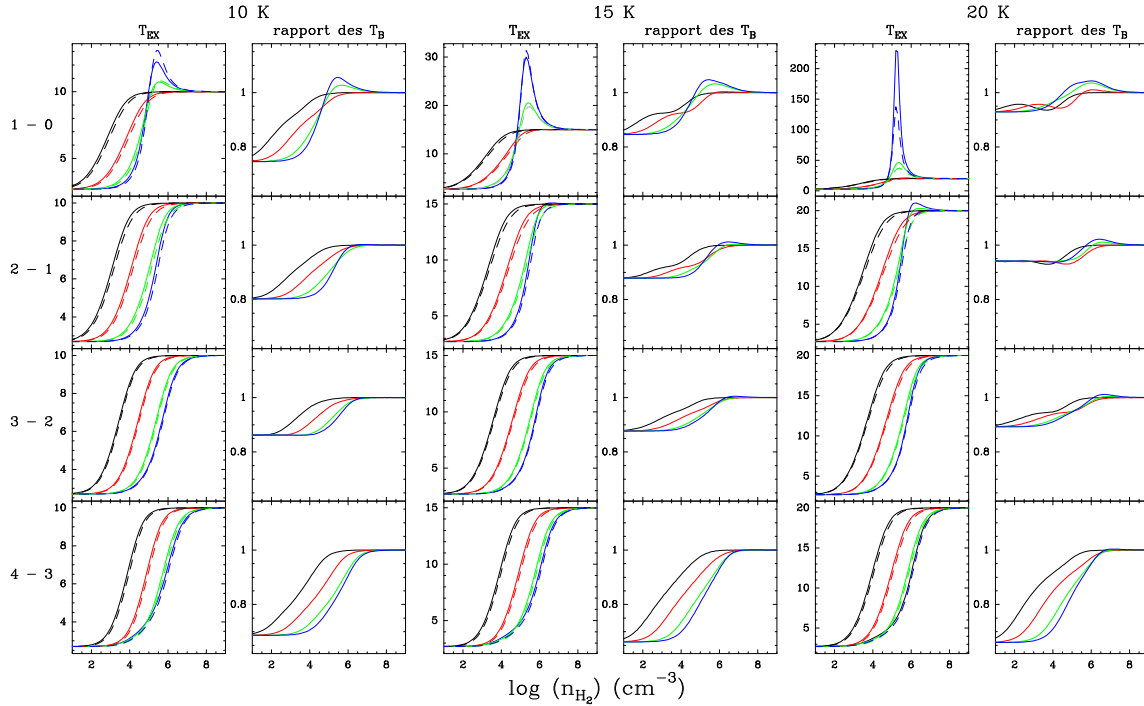


Figure 7.2: Température d'excitation T_{EX} (en utilisant les taux de collisions de Green & Chapman (1978) : courbe pointillée; en utilisant les taux de collisions de ce travail : courbe pleine) et rapport de température de Brillance T_B (T_B (taux de collisions de Green & Chapman) / T_B (taux de collisions de ce travail)) pour les raies $1-0$, $2-1$, $3-2$, $4-3$ de CS à 10, 15 et 20 K. La colonne densité de CS varie de $3 \cdot 10^{12}$ à $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ par facteur 10 (respectivement courbe bleue, verte, rouge et noire).

Les températures d'excitation obtenues pour les raies $j-j' = 1-0$ à $4-3$ ont un comportement similaire bien que celles obtenues avec nos taux de collisions soient légèrement supérieures à celles obtenues avec les taux de Green & Chapman (1978). Ceci se remarque plus facilement lorsque l'on représente les rapports de température de brillance qui indiquent des différences de l'ordre de 20-30% pour les quatre raies. De plus, les différences semblent s'accroître avec la température puisque les différences sont plus importantes à 20 K qu'à 10 K. Les effets d'excitation suprathermique pour les faibles opacités dans la raie $1-0$ sont assez similaires avec les deux séries de taux de collisions. Cependant, on sait que les prochaines observations avec ALMA ou Herschel vont pouvoir fournir des observations d'une qualité encore jamais atteinte (moins de 5% d'erreur de calibration) si bien que les légères différences constatées entre les spectres simulés avec les deux séries de taux de collisions vont conduire à une surestimation de la densité ou de l'abondance de CS dans les nuages moléculaires froids si les taux de Green & Chapman (1978) sont utilisés pour l'interprétation de ces futures observations.

La Figure 7.3 présente les mêmes comparaisons à plus haute température à partir des taux de collisions de Turner et al. (1992).

On constate ici que les différences deviennent importantes quand j et la température augmentent (voir le panneau en bas à droite). De plus, alors que la comparaison avec

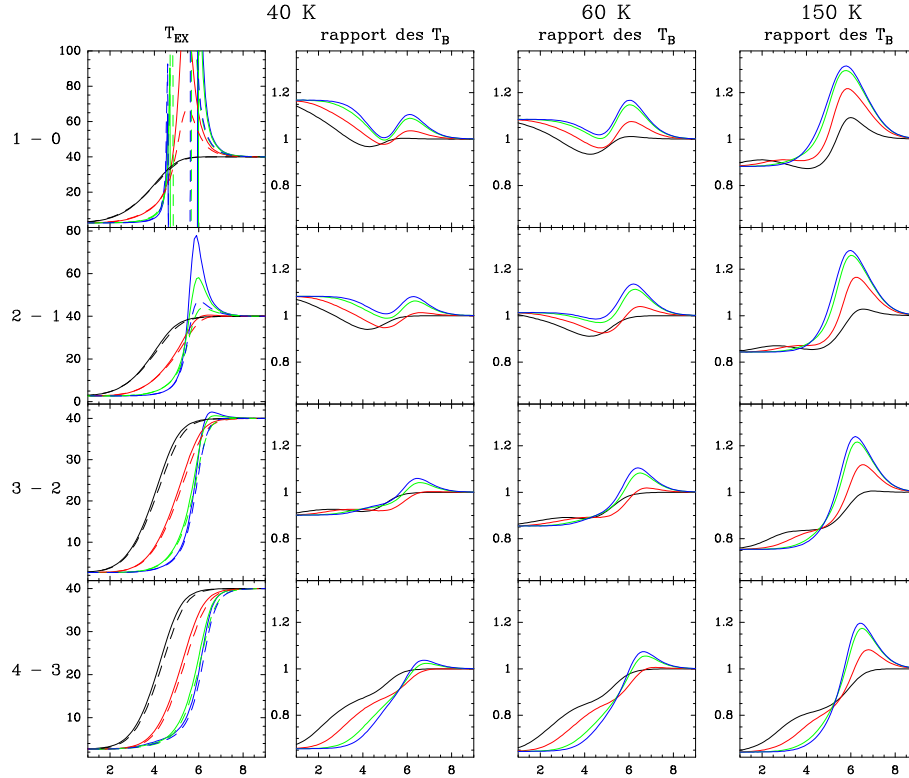


Figure 7.3: Température d'excitation T_{EX} (en utilisant les taux de collisions de Turner et al. (1992) : courbe pointillée; en utilisant les taux de collisions de ce travail : courbe pleine) et rapport de température de Brillance T_B (T_B (taux de collisions de Turner et al.) / T_B (taux de collisions de ce travail)) pour les raies 1 – 0, 2 – 1, 3 – 2, 4 – 3 de CS à 40, 60 et 150 K. La colonne densité de CS varie de $3 \cdot 10^{12}$ à $3 \cdot 10^{15}$ cm^{-2} par facteur 10 (respectivement courbe bleue, verte, rouge et noire).

les taux de Green & Chapman (1978) indiquait une tendance systématique au niveau des rapports de température de brillance, les températures de brillance déduites des taux de collisions de Turner et al. (1992) sont systématiquement surestimées à haute densité de H_2 et sous estimées à faible densité de H_2 pour les niveaux rotationnels les plus bas, ce qui conduit à une sous-estimation de la densité de colonne de CS pour $n(\text{H}_2) < 10^5 \text{ cm}^{-3}$ et une surestimation pour les plus hautes densités. Les résultats s'inversent pour les transitions entre plus grands niveaux j (voir la raie 4 – 3 en comparaison avec la raie 1 – 0). Les différences, non montrées sur cette figure, sont même encore plus importantes pour les raies entre niveaux rotationnels plus grands. L'utilisation des taux de collisions de Turner et al. (1992) peut conduire à d'importante erreurs dans l'interprétation d'observations de CS provenant de régions plus chaudes telles que les régions de formation d'étoiles.

7.3 Application : Interprétation d'observations

Nous venons de montrer que l'interprétation de données observationnelles et la détermination des conditions physiques dans un nuage moléculaire dépendaient directe-

ment des taux de collisions utilisés. Nous avons recherché, à travers l'exemple d'un nuage moléculaire froid, les conséquences de l'utilisation de nouveaux taux de collisions sur la détermination des conditions physiques de ce nuage.

Nous avons interprété des observations de SO dans le nuage moléculaire froid TMC-1. Depuis la détection de ce nuage moléculaire par Morris et al. (1976), TMC-1 a été l'objet de nombreuses études (Avery et al. 1982; Cernicharo et al. 1984; Cernicharo & Guélin 1987; Pratap et al. 1997), certaines basées sur des observations de SO (Rydbeck et al. 1980; Hirahara et al. 1995). Nous nous intéressons ici à la façon dont les taux de collisions changent les paramètres physiques du nuage.

Les raies observées dans TMC-1 sont les raies $0_1 - 1_0$, $2_3 - 1_2$, $3_4 - 2_2$ et $2_2 - 1_1$. Les observations de la raie $0_1 - 1_0$ ont été faites au télescope d'Effelsberg alors que les observations des autres raies ont été faites à l'IRAM. La Figure 7.4 présente les raies observées pour quelques positions sélectionnées ainsi qu'une carte de l'intensité intégrée des raies $0_1 - 1_0$, $2_3 - 1_2$ et $3_4 - 2_2$.

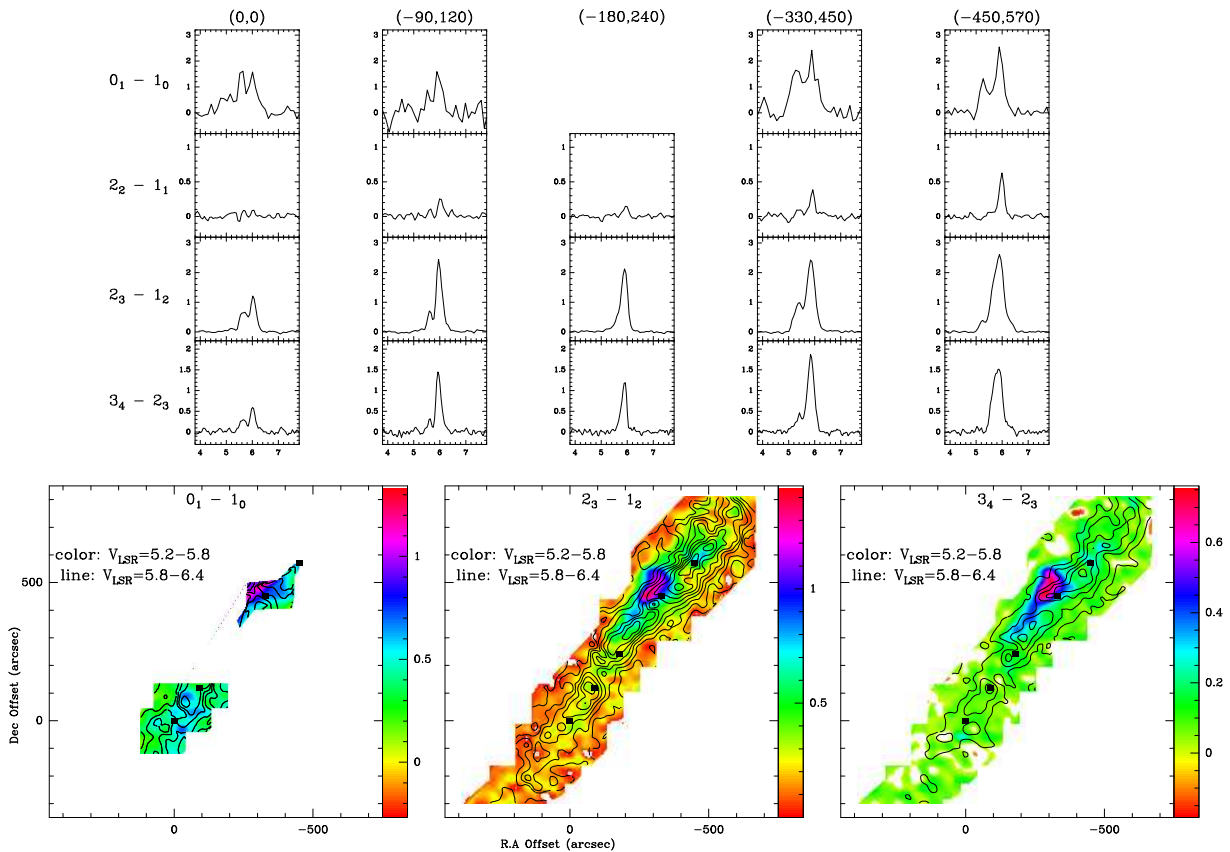


Figure 7.4: Différentes raies de SO à des positions sélectionnées (haut) et cartes de l'intensité intégrée des raies $0_1 - 1_0$, $2_3 - 1_2$ et $3_4 - 2_2$. Les v_{LSR} sont en km s^{-1}

La modélisation du nuage et la simulation des raies observées sont décrites en détail dans l'article V. Les profils des raies théoriques ont été calculés avec le code Monte Carlo de J. Cernicharo. Le code est basé sur la méthode Monte Carlo de Bernes (1979) et utilise les améliorations décrites par Gonzalez-Alfonso & Cernicharo (1993). Le nuage moléculaire est supposé avoir une symétrie sphérique et il est divisé en plusieurs couches

aux conditions physiques uniformes.

Les profils des raies observées ne semblent pas refléter d'autoabsorption mais sont plutôt le signe de multiples composantes de vitesse dans le nuage. Ce premier résultat n'est pas surprenant car TMC-1 est bien connu pour avoir une structure en vitesse complexe (Harju et al. 2000; Avery et al. 1982). Pour toutes les positions observées, on détecte une composante de vitesse à 5.8 – 6.0 km/s plus grande que les autres.

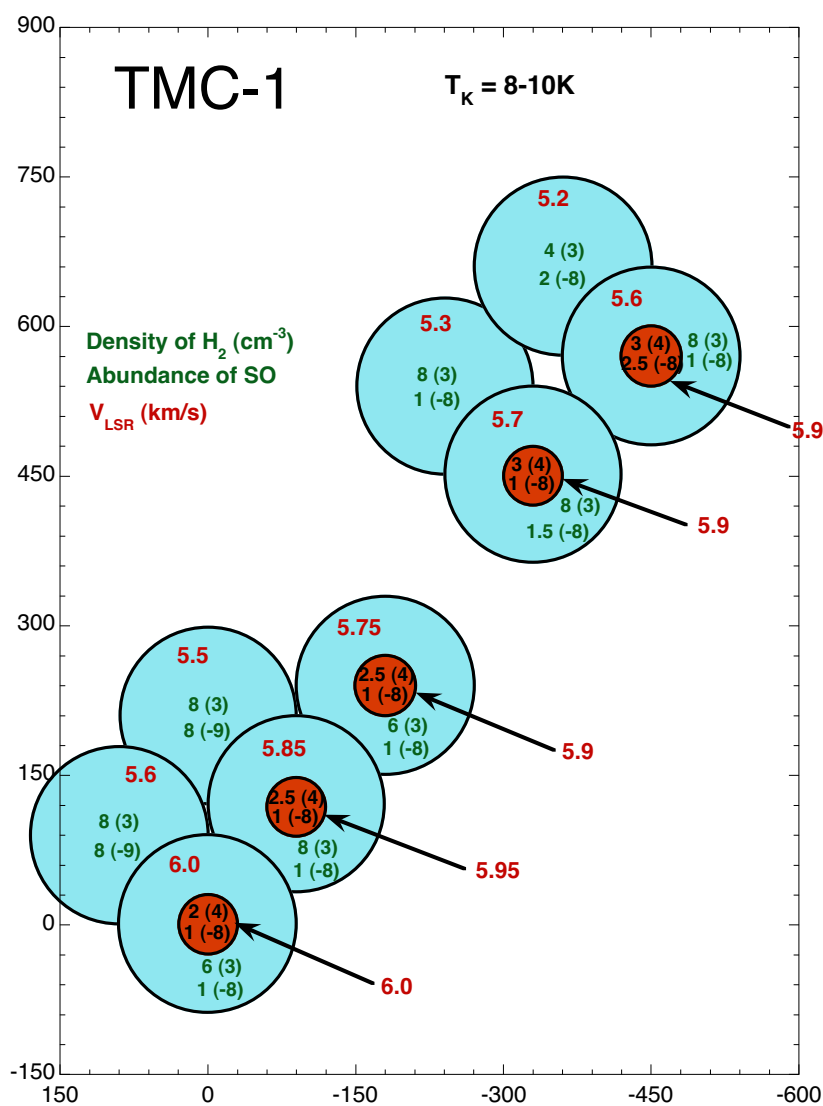


Figure 7.5: Modèle pour TMC-1

La Figure 7.4 montre que la géométrie de TMC-1 semble être cylindrique. Cependant, étant donné que le code de transfert radiatif que nous avons utilisé est à géométrie sphérique, nous avons modélisé le nuage en sommant plusieurs sphères en espérant que le résultat ne serait pas trop différent d'un modèle cylindrique. La détermination des paramètres physiques est détaillée dans l'article V. Typiquement, la structure de TMC-1 est bien représentée par un filament cylindrique composé de plusieurs coeurs ($T_K = 8$ K,

$n(\text{H}_2) = 3 \cdot 10^4$) et entouré d'une enveloppe ($T_K = 10 \text{ K}$, $n(\text{H}_2) = 6 - 8 \cdot 10^4$) mettant ainsi en évidence une structure en vitesse complexe. L'abondance de SO dans TMC-1 est quasiment constante le long du filament : $X(\text{SO}) \sim 10^{-8}$. La Figure 7.5 présente donc notre modélisation de TMC-1.

La Figure 7.6 compare les profils de raie théoriques obtenus à partir de la modélisation du nuage aux raies observées.

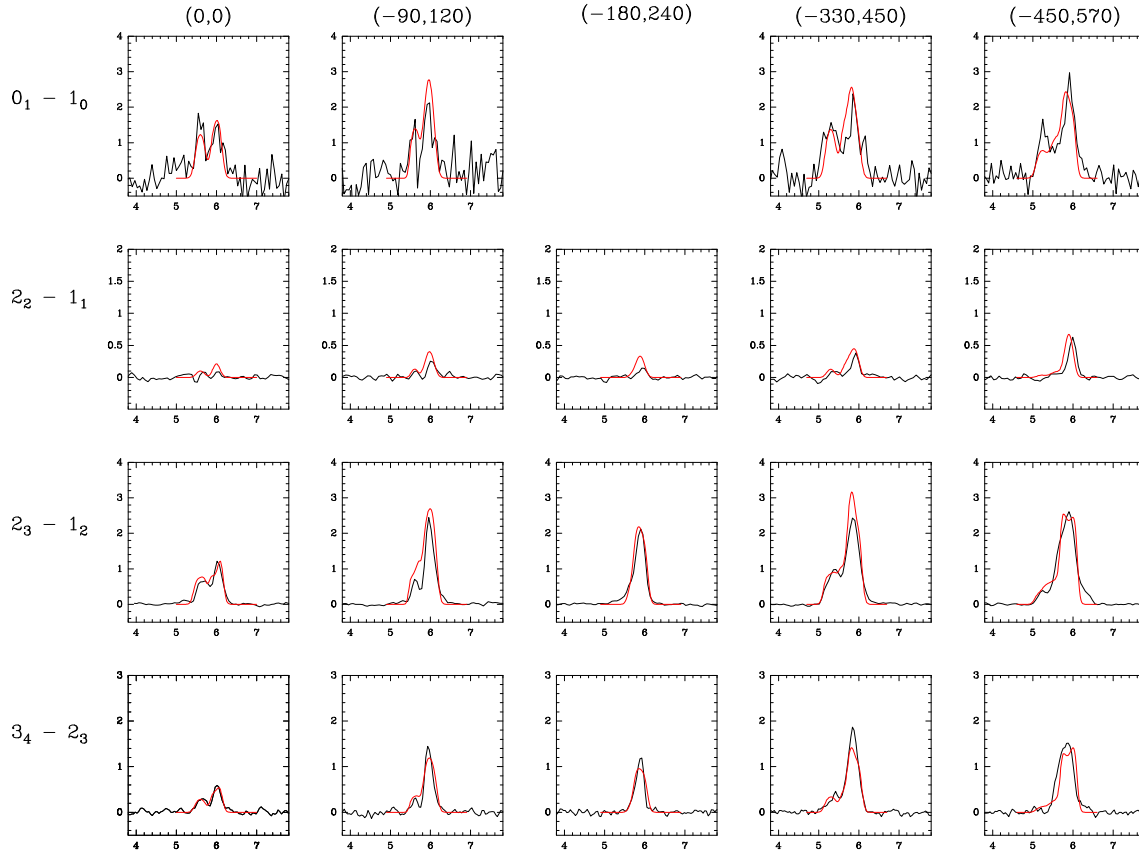


Figure 7.6: Profil de raie théorique (rouge) comparé aux raies observées (noir) à des positions sélectionnées.

On constate alors que l'on réussit à modéliser TMC-1 et à reproduire de façon satisfaisante les observations. Les paramètres physiques que nous avons déterminés diffèrent de façon significative de ceux qui ont été déterminés par les autres auteurs ayant travaillé sur ce nuage. Les écarts sont longuement étudiés dans l'article V.

Cependant, parmi tous les paramètres physiques qui ont été déterminés, il faut particulièrement discuter l'abondance de SO. En effet, nous avons trouvé une abondance inférieure à celle trouvée par les précédents travaux (Pratap et al. 1997; Hirahara et al. 1995). Deux facteurs peuvent expliquer ces différences :

- Pratap et al. (1997) et Hirahara et al. (1995) ont utilisé un code LVG pour la détermination de l'abondance pouvant ainsi entraîner une incertitude sur cette détermination due au fait qu'ils n'ont pas assez contraint leur modèle.
- (ii) Pratap et al. (1997) et Hirahara et al. (1995) ont utilisé pour la dérivation de l'abondance les taux de collisions de Green (1994), alors que l'on a vu au paragraphe

7.2 et dans l'article V que leur utilisation pouvait entraîner une erreur d'un facteur 2 à 10 sur la détermination de l'abondance.

Synthèse

Nous montrons donc à travers cette application sur TMC-1 et des simulations de l'excitation de SO et CS, l'importance de la précision des taux de collisions calculés sur la modélisation astrophysique. En effet, une imprécision sur les taux de collisions se répercute sur les modèles astrophysiques et par répercussion sur les conditions physiques d'un nuage moléculaire qui s'en déduisent. Il apparaît donc essentiel de disposer pour les molécules observées de taux de collisions précis afin de pouvoir modéliser les nuages moléculaires avec une qualité satisfaisante.

Cependant, on a vu que les taux de collisions calculés par Green (1994) différaient des taux de collisions calculés dans ce travail d'un facteur pouvant aller jusqu'à 10 alors que les différences, avec les précédentes études, sur la détermination de l'abondance de SO dans TMC-1 ne sont pas directement proportionnelles aux écarts sur les taux. Elles sont souvent très inférieures. Ceci est dû au fait que lors de la modélisation du MIS et de nuages moléculaires, beaucoup de paramètres entrent en jeu (géométrie du nuage, température, densité ...) si bien que les imprécisions peuvent être relativement nombreuses. Les taux de collisions n'en sont pas forcément la première raison. Même s'il est indispensable d'avoir des taux de collisions d'une qualité suffisante (notamment des taux de collisions avec H₂) puisque les codes de transfert radiatif sont sensibles aux variations des taux de collisions (voir par exemple les premiers paragraphes de ce chapitre), et que la qualité des observations va s'accroître au cours des prochaines années, une précision de l'ordre de 20 à 25% sur les taux de collisions semble actuellement néanmoins suffisante pour l'interprétation de données astrophysiques. L'utilisation de méthodes approchées pour la détermination de taux de collisions paraît alors envisageable.

Chapitre 8

Conclusions et perspectives

8.1 Conclusions

Au cours de ce travail de thèse, les processus de collisions des molécules SO et CS avec He ont été étudiés avec une approche quantique incluant le calcul des potentiels d'interaction des complexes collisionnels CS-He et SO-He, ainsi que la dynamique de collision dans ces potentiels.

Concernant la molécule SO, nous avons calculé des taux de collisions pour l'excitation ro-vibrationnelle pour des températures allant de 5 à 1000 K. Nous avons pris en compte pour ces calculs l'excitation ou la désexcitation entre les 118 premiers niveaux de structure fine des deux premiers niveaux vibrationnels. Plusieurs surfaces de potentiel à différents niveaux de précision ont été calculées et il a ainsi pu être mis en évidence qu'une méthode de type "Clusters Couplés" permettait d'obtenir une bonne précision nécessaire aux calculs de dynamique. Concernant la dynamique, compte-tenu du nombre très important de niveaux à prendre en compte dans les calculs, nous avons été obligés de tester et d'utiliser des méthodes approchées (méthodes IOS, de recouplage) pour pouvoir obtenir des résultats à hautes températures. On a donc pu déterminer une zone de validité en température pour ces différentes méthodes de calcul de collision et ainsi obtenir des résultats avec une bonne précision pour la gamme de température souhaitée. Enfin, nous avons mis en évidence les règles de prépondérance typiques des molécules $^3\Sigma$.

Pour la molécule CS, nous avons calculé des taux de collisions pour l'excitation ro-vibrationnelle pour des températures allant de 10 à 1500 K. Nous avons pris en compte pour ces calculs l'excitation ou la désexcitation entre les 38 premiers niveaux de rotation des trois premiers niveaux vibrationnels. Nous avons pour cette molécule utilisé pour les calculs de la surface de potentiel la même méthode que pour SO (i.e. méthode de type "Clusters Couplés") mais, pour les calculs de dynamique, étant donné que le nombre de niveaux à prendre en compte était plus faible, nous avons pu réaliser des calculs exacts pour l'excitation rotationnelle pure jusqu'à 300 K. En revanche, l'excitation ro-vibrationnelle, a été traitée, comme pour la molécule SO, avec la méthode de dynamique VCC-IOS.

Nous avons constaté, pour ces deux molécules, que l'excitation ro-vibrationnelle était très faible devant l'excitation rotationnelle pure. Ce résultat confirme une tendance déjà observée pour les molécules CO, HF ou H₂. On a aussi constaté que la présence de canaux vibrationnels n'influait pas les taux d'excitation rotationnels purs, même à haute énergie. Ce résultat, à priori non prévisible, mais déjà observé pour la molécule CO, s'explique par le fait que les taux de collisions ro-vibrationnels sont très faibles quelle que soit la température. Ce résultat permet donc de calculer des taux de collisions purement rotationnels jusqu'à des températures très élevées en négligeant la vibration de la molécule, mais aussi en se limitant au calcul d'une surface 2D et en gardant ainsi des temps de

calcul raisonnables.

Nous avons ensuite comparé nos nouveaux taux de collisions à ceux précédemment publiés. Compte-tenu du fait que les taux de collisions étaient précédemment calculés pour les molécules SO et CS en présence du partenaire de collision H_2 , les différences de masse des perturbateurs pouvaient jouer un rôle important dans la dynamique et dans l'explication des différences. Nous avons ainsi analysé l'effet de la masse réduite dans les calculs de dynamique et nous avons vu qu'elle avait un rôle important sur la détermination des sections efficaces, particulièrement si ces dernières étaient petites. Nous avons donc pu expliquer les différences parfois importantes entre les anciennes données (que ce soit SO ou CS) et nos nouvelles données d'une part par les différents perturbateurs et d'autre part par les différentes méthodes et surfaces de potentiel utilisées pour les calculs de dynamique. Il nous est aussi apparu que pour obtenir des taux de collisions précis avec H_2 , il fallait faire un calcul exact avec H_2 . Mais dans l'état actuel, nos taux de collisions avec He transformé en taux de collisions avec H_2 représentent une estimation raisonnable des taux avec H_2 et sans doute plus raisonnable que ceux précédemment calculés notamment pour la molécule SO car la structure fine non prise en compte précédemment joue un rôle essentiel pour les premiers niveaux.

Nous avons aussi, pour la molécule CS, déterminé des taux de dépolarisation et de transfert de polarisation dans le cadre de l'approximation IOS. Ces résultats très préliminaires ont montré que les taux de dépolarisation étaient supérieurs aux taux de transfert de polarisation qui sont eux même du même ordre de grandeur que les taux de collisions inélastiques. on a aussi montré que les taux de dépolarisation pour une température donnée étaient relativement indépendants du niveau de rotation considéré. Ces résultats demandent cependant une étude plus complète en utilisant des méthodes de calcul exact (Close-coupling) pour être confirmés.

Enfin, nous avons évalué l'impact des nouveaux taux de collisions sur les modélisations astrophysiques mais aussi testé la sensibilité des modèles astrophysiques aux taux de collisions. Nous avons vu que les codes de transfert radiatif étaient sensibles à de légères variations sur les taux de collisions. L'utilisation de nos taux de collisions par rapport aux anciennes données dans ces modèles peut changer de façon significative l'interprétation des observations. Ainsi, les conditions physiques des nuages moléculaires (densité, température, abondance des molécules) peuvent différer d'un facteur allant jusqu'à 10 (notamment pour SO) suivant la série de taux de collision utilisée pour l'analyse. Ces résultats ne sont pas surprenants au vu des différences qui existent entre nos nouvelles données et les anciennes données pour les molécules SO et CS. Cependant, on a pu voir à travers la modélisation de TMC-1 que aussi bien la précision des observations que le nombre de paramètres à ajuster, ne permettaient pas de contraindre les molécules avec une grande précision, et donc les modélisations astrophysique n'étaient pas encore sensibles à des variations de 20 à 30% des taux de collisions. Ce résultat permet donc en l'état actuel des choses l'utilisation de méthodes approchées pour la détermination de données pour l'astrophysique. on peut néanmoins prévoir très prochainement de très grands progrès observationnels, tant du point de vue de la résolution spectrale que du point de vue de la résolution angulaire avec Herschel et ALMA. Il est donc important de continuer ce type d'études en recherchant toujours le meilleur compromis entre la précision des résultats et la faisabilité en un temps acceptable.

8.2 Perspectives

Les perspectives de ce travail sont multiples et pluridisciplinaires :

– Du point de vue de la physique moléculaire, on a au cours de ce travail défini une méthode pour l'étude des collisions entre les molécules linéaires $^3\Sigma$ et $^1\Sigma$ et He. Ainsi, une très bonne précision du potentiel d'interaction est nécessaire et les calculs de dynamique peuvent être faits avec des méthodes approchées lorsque les énergies de collision sont élevées. Les résultats ainsi obtenus seront alors parfaitement utilisables pour l'interprétation de données astrophysiques. Ce travail pourra donc servir de base à l'étude d'autres molécules très importantes du point de vue astrophysique pour lesquelles il n'y a pas encore de données disponibles telles que SiS, SiC, PN ...

– D'autre part, même si nous avons vu dans ce travail que l'étude des collisions avec He représentait une première approche raisonnable pour l'étude des collisions de celle avec $H_2(j=0)$, nous avons aussi vu que les sections efficaces de collisions calculées avec H_2 et He pouvaient différer de façon significative. Pour obtenir des données collisionnelles avec H_2 , il est donc indispensable de faire des calculs avec une surface de potentiel spécifique avec H_2 . il est aussi essentiel de pouvoir considérer l'excitation rotationnelle de H_2 (ortho et para) car cette excitation est susceptible de jouer un rôle important à haute température. Il apparaît donc essentiel de pouvoir obtenir des taux de collisions de SO et CS avec H_2 . Ce travail est déjà commencé puisque le calcul de la surface de potentiel du système SO- H_2 est en cours et que les calculs de dynamiques sont prévus dans les prochains mois.

– Nous avons vu que l'interprétation d'observations dépendait des taux de collisions utilisés et que l'utilisation de taux de collisions très incertains pour la détermination des conditions physiques des nuages moléculaires pouvait entraîner des erreurs importantes (un facteur 2 - 3). Il paraît donc important d'analyser rapidement les observations de SO dans Orion et Cepheus faites en Septembre 2004 à l'IRAM de Grenade et auxquelles j'ai participé. Les nouveaux taux de collisions devraient permettre de déterminer avec une meilleure précision les abondances de cette molécule dans ces nuages.

Enfin, on peut penser à d'autres perspectives importantes pour le milieu interstellaire, les collisions réactives par exemple, mais ce sera peut être une autre aventure

ANNEXES

Annexe A

Sections efficaces tensorielles

A.1 Sections efficaces tensorielles pour les molécules $^1\Sigma$ en collision avec les atomes 1S

L'expression de la section efficace tensorielle est :

$$\begin{aligned} \sigma^k(j'j'; jj) &= \frac{\pi}{k_j^2} \sum_{J_a J_b l l'} \sqrt{\frac{2j'+1}{2j+1}} (2J_a+1)(2J_b+1) \left\{ \begin{matrix} j & k & j \\ J_b & l & J_a \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j' & k & j' \\ J_b & l' & J_a \end{matrix} \right\} \\ &\quad \times (\delta_{jj'} \delta_{ll'} - S^{J_a}(jl; j'l') S^{*J_b}(jl; j'l')) \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

On sait que $S = 1 - T$, on a alors :

$$\begin{aligned} S^{J_a}(jl; j'l') S^{*J_b}(jl; j'l') &= (\delta_{jj'} \delta_{ll'} - T^{J_a}(jl; j'l')) (\delta_{jj'} \delta_{ll'} - T^{*J_b}(jl; j'l')) \\ &= \delta_{jj'} \delta_{ll'} - \delta_{jj'} \delta_{ll'} T^{*J_b}(jl; j'l') - \delta_{jj'} \delta_{ll'} T^{J_a}(jl; j'l') \\ &\quad + T^{J_a}(jl; j'l') T^{*J_b}(jl; j'l') \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

$\sigma^k(j'j'; jj)$ devient alors :

$$\begin{aligned} \sigma^k(j'j'; jj) &= \frac{\pi}{k_j^2} \sum_{J_a J_b l l'} \sqrt{\frac{2j'+1}{2j+1}} (2J_a+1)(2J_b+1) \left\{ \begin{matrix} j & k & j \\ J_b & l & J_a \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j' & k & j' \\ J_b & l' & J_a \end{matrix} \right\} \\ &\quad \times (\delta_{jj'} \delta_{ll'} T^{*J_b}(jl; j'l') + \delta_{jj'} \delta_{ll'} T^{J_a}(jl; j'l') - T^{J_a}(jl; j'l') T^{*J_b}(jl; j'l')) \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

$\sigma^k(j'j'; jj)$ peut se mettre sous la forme :

$$\sigma^k(j'j'; jj) = \frac{\pi}{k_j^2} \sqrt{\frac{2j'+1}{2j+1}} (A + B - C)$$

avec :

$$\begin{aligned} A &= \sum_{J_a J_b l l'} \delta_{jj'} \delta_{ll'} (2J_a+1)(2J_b+1) \left\{ \begin{matrix} j & k & j \\ J_b & l & J_a \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j' & k & j' \\ J_b & l' & J_a \end{matrix} \right\} T^{*J_b}(jl; j'l') \\ B &= \sum_{J_a J_b l l'} \delta_{jj'} \delta_{ll'} (2J_a+1)(2J_b+1) \left\{ \begin{matrix} j & k & j \\ J_b & l & J_a \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j' & k & j' \\ J_b & l' & J_a \end{matrix} \right\} T^{J_a}(jl; j'l') \\ C &= \sum_{J_a J_b l l'} (2J_a+1)(2J_b+1) \left\{ \begin{matrix} j & k & j \\ J_b & l & J_a \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j' & k & j' \\ J_b & l' & J_a \end{matrix} \right\} T^{J_a}(jl; j'l') T^{*J_b}(jl; j'l') \end{aligned}$$

Grâce à la règle de sommation des “6-j” (Varshalovich et al. 1988) :

$$\sum_J (2J+1) \left\{ \begin{matrix} a & b & J \\ c & d & e \end{matrix} \right\}^2 = \frac{1}{2e+1} \quad (\text{A.4})$$

A et B s'écrivent comme suit :

$$A = \sum_{J_b l' l} \delta_{jj'} \delta_{l' l} \frac{1}{2j+1} (2J_b+1) T^{*J_b}(jl; j'l')$$

$$B = \sum_{J_a l' l} \delta_{jj'} \delta_{l' l} \frac{1}{2j+1} (2J_a+1) T^{J_a}(jl; j'l')$$

Comme on l'a vu au chapitre 3, les matrices T peuvent s'exprimer sous forme d'éléments de matrice réduits.

On a (Alexander & Davis 1983):

$$T_{jl; j'l'}^J = \sum_K (-1)^{j+l+J} \left\{ \begin{matrix} J & l' & j' \\ K & j & l \end{matrix} \right\} T^K(jl; j'l') \quad (\text{A.5})$$

A et B deviennent alors :

$$A = \sum_{J_b l' l K} \delta_{jj'} \delta_{l' l} \frac{1}{2j+1} (2J_b+1) (-1)^{j+l+J_b} \left\{ \begin{matrix} j & l & J_b \\ l & j & K \end{matrix} \right\} T^{*K}(jl; j'l')$$

$$B = \sum_{J_a l' l K} \delta_{jj'} \delta_{l' l} \frac{1}{2j+1} (2J_a+1) (-1)^{j+l+J_a} \left\{ \begin{matrix} j & l & J_a \\ l & j & K \end{matrix} \right\} T^K(jl; j'l')$$

Grâce à la règle de sommation des “6-j” (Varshalovich et al. 1988) :

$$\sum_J (-1)^{a+b+J} (2J+1) \left\{ \begin{matrix} a & b & J \\ b & a & c \end{matrix} \right\} = \delta_{c0} \sqrt{(2a+1)(2b+1)} \quad (\text{A.6})$$

on peut écrire A et B sous la forme suivante :

$$A = \sum_{l' l K} \delta_{jj'} \delta_{l' l} \delta_{K0} \frac{\sqrt{(2j+1)(2l+1)}}{2j+1} T^{*K}(jl; j'l')$$

$$B = \sum_{l' l K} \delta_{jj'} \delta_{l' l} \delta_{K0} \frac{\sqrt{(2j+1)(2l+1)}}{2j+1} T^K(jl; j'l')$$

si bien que

$$A + B = \sum_{l' l K} \delta_{jj'} \delta_{l' l} \delta_{K0} \frac{\sqrt{(2j+1)(2l+1)}}{2j+1} 2\text{Re} T^K(jl; j'l') \quad (\text{A.7})$$

De la même façon que l'on a introduit les éléments de matrice réduits de l'équation A.5 dans A et B , on introduit ces éléments dans C

$$C = \sum_{J_a J_b l' l' K} (-1)^{J_a+J_b} + (2J_a+1)(2J_b+1) \left\{ \begin{matrix} j & k & j \\ J_b & l & J_a \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j' & k & j' \\ J_b & l' & J_a \end{matrix} \right\}$$

$$\times \left\{ \begin{matrix} J_a & l' & j' \\ K & j & l \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J_b & l' & j' \\ K & j & l \end{matrix} \right\} T^K(jl; j'l') T^{*K}(jl; j'l') \quad (\text{A.8})$$

qui grâce aux règles de sommation des “6-j” données par la relation A.4 et par

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{array}{ccc} p & q & r \\ e & a & d \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} p & q & r \\ f & b & c \end{array} \right\} &= \sum_J (-1)^{a+b+c+d+e+f+p+q+r+J} (2J+1) \\ &\times \left\{ \begin{array}{ccc} a & b & J \\ c & d & p \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} c & d & J \\ e & f & q \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} e & f & J \\ b & a & r \end{array} \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

se réduit à :

$$C = \sum_{wK} (-1)^{l+l'+k+K} \frac{1}{2K+1} \left\{ \begin{array}{ccc} j & j' & K \\ j' & j & k \end{array} \right\} |T^K(jl; j'l')|^2 \quad (\text{A.10})$$

On a donc sous forme tensorielle :

$$\begin{aligned} \sigma^k(j'l'; jj) &= \frac{\pi}{k_j^2} \sqrt{\frac{2j'+1}{2j+1}} \sum_{wK} \left[\delta_{jj'} \delta_{w'} \delta_{K0} \frac{\sqrt{(2j+1)(2l+1)}}{2j+1} 2\text{Re}T^K(jl; j'l') \right. \\ &\quad \left. - (-1)^{l+l'+k+K} \frac{1}{2K+1} \left\{ \begin{array}{ccc} j & j' & K \\ j' & j & k \end{array} \right\} |T^K(jl; j'l')|^2 \right] \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Limite IOS

A la limite IOS les éléments de matrice réduits peuvent s'écrire sous la forme (Alexander et Davis 1983):

$$T^K(jl; j'l') = (-1)^{K-j+l-l'} \sqrt{(2j+1)2j'+1)(2l+1)(2K+1)} \begin{pmatrix} j & K & j' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} T^l(0l; Kl') \quad (\text{A.12})$$

En portant cette expression dans l'expression de la section efficace de relaxation, on obtient :

$$\begin{aligned} A + B &= \sum_{wK} \delta_{jj'} \delta_{w'} \delta_{K0} (-1)^{-j} \sqrt{(2j+1)(2K+1)(2l+1)} \begin{pmatrix} j & K & j' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} 2\text{Re}T^l(0l; Kl') \\ &= \sum_l \delta_{jj'} (2l+1) 2\text{Re}T^l(0l; 0l) \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

car $(-1)^{-j} \sqrt{(2j+1)} \begin{pmatrix} j & 0 & j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = 1$ (j est un entier) et $(-1)^{l-l'+K} = 1$

Le théorème optique (Goldflam et al. 1977) nous dit que $2\text{Re}T^l(0l; 0l) = \sum_{Kl'} |T^l(0l; Kl')|^2$.

De plus, on sait que (Alexander et Davis 1983) $\sum_{w'} (2l+1) |T^l(0l; Kl')|^2 = \frac{k_0^2}{\pi} \sigma(0 \rightarrow K)$. On a alors :

$$A + B = \sum_K \delta_{jj'} \frac{k_0^2}{\pi} \sigma(0 \rightarrow K) \quad (\text{A.14})$$

et

$$C = \sum_{wK} (-1)^k (2j+1)(2j'+1)(2l+1) \begin{pmatrix} j & K & j' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2$$

$$\begin{aligned}
& \times \left\{ \begin{array}{ccc} j & j' & K \\ j' & j & k \end{array} \right\} |T^l(0l; Kl')|^2 \\
& = \sum_K f_K(jj; j'j'|k) \frac{k_0^2}{\pi} \sigma(0 \rightarrow K)
\end{aligned} \tag{A.15}$$

où $\sigma(0 \rightarrow K)$ est donné par l'expression 3.52 du chapitre 3 et où $f_K(jl, j'l'; k)$ sont les coefficients de Percival & Seaton (1957) définis comme suit :

$$f_K(jj, j'j'; k) = (-1)^k (2j+1)(2j'+1) \left(\begin{array}{ccc} j' & j & K \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right)^2 \left\{ \begin{array}{ccc} j & j' & K \\ j' & j & k \end{array} \right\}$$

On retrouve donc l'équation 68 établie par Goldflam et al. (1977) dans le cas de l'IOS :

$$\sigma^k(j'j'; jj) = \frac{k_0^2}{k_j^2} \sqrt{\frac{2j'+1}{2j+1}} \sum_{K \neq 0} \sigma(0 \rightarrow K) [\delta_{jj'} - f_K(jj, j'j'; k)] \tag{A.16}$$

car pour $K = 0$ $f_K(jj, j'j'; k) = 1$.

A.2 Sections efficaces tensorielles pour les molécules $^3\Sigma$ en collision avec les atomes 1S

On a :

$$T^K(Njl; N'j'l') = (-1)^{S+j+N'+K} \sqrt{(2j'+1)(2j+1)} \left\{ \begin{array}{ccc} N & N' & K \\ j' & j & S \end{array} \right\} T^K(Nl; N'l') \tag{A.17}$$

En reportant cette relation dans l'équation A.11 on a :

$$\begin{aligned}
\sigma^k(N'jN'j'; NjNj) & = \frac{\pi}{k^2} \sqrt{\frac{2j'+1}{2j+1}} \sum_{l'l'K} [\delta_{jj'} \delta_{ll'} \delta_{K0} \sqrt{(2j'+1)(2l+1)} (-1)^{S+j+N'+K} \\
& \times \left\{ \begin{array}{ccc} N & N' & K \\ j' & j & S \end{array} \right\} 2\text{Re} T^K(Nl; N'l') \\
& - (-1)^{l+l'+K+k} \frac{(2j'+1)(2j+1)}{2K+1} \\
& \times \left\{ \begin{array}{ccc} N & N' & K \\ j' & j & S \end{array} \right\}^2 \left\{ \begin{array}{ccc} j & j' & K \\ j' & j & k \end{array} \right\} |T^K(Nl; N'l')|^2 \tag{A.18}
\end{aligned}$$

Limite IOS

A la limite IOS, on a :

$$\begin{aligned}
T^K(Njl; N'j'l') & = \sqrt{(2N+1)(2N'+1)(2l+1)(2K+1)(2j'+1)(2j+1)} \\
& \times (-1)^{l-l'+S+N'+j-N} \left\{ \begin{array}{ccc} N & N' & K \\ j' & j & S \end{array} \right\} \left(\begin{array}{ccc} N' & N & K \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) T^l(0l; Kl')
\end{aligned} \tag{A.19}$$

Le terme A.7 de l'équation devient alors :

$$\begin{aligned}
A + B &= \sum_{l'K} \delta_{jj'} \delta_{l'l} \delta_{K0} (-1)^{l-l'+N'+S-N+j} \sqrt{(2j+1)(2N+1)(2N'+1)} \\
&\quad \times (2l+1) \begin{pmatrix} N & K & N' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} N & N' & K \\ j' & j & S \end{matrix} \right\} 2ReT^l(0l; K'l) \\
&= \sum_l \delta_{jj'} (-1)^{N'+S-N+j} \sqrt{(2j'+1)(2N+1)(2N'+1)(2l+1)} \\
&\quad \begin{pmatrix} N & 0 & N' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} N & N' & 0 \\ j' & j & S \end{matrix} \right\} 2ReT^l(0l; 0l)
\end{aligned} \tag{A.20}$$

Or on sait que $\sqrt{(2j+1)(2N'+1)} \left\{ \begin{matrix} N & N' & 0 \\ j & j & S \end{matrix} \right\} = \delta_{NN'} \delta_{jj'} (-1)^{j+N'+S}$

d'où :

$$A + B = \sum_K \delta_{jj'} \delta_{NN'} \frac{k_0^2}{\pi} \sigma(0 \rightarrow K) \tag{A.21}$$

Le terme A.10 de l'équation devient lui :

$$\begin{aligned}
C &= \sum_{l'K} (-1)^k (2N+1)(2N'+1)(2l+1)(2j'+1)(2j+1) \begin{pmatrix} N & K & N' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \\
&\quad \times \left\{ \begin{matrix} j & j' & K \\ j' & j & k \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} N & N' & K \\ j' & j & S \end{matrix} \right\}^2 |T^l(0l; K'l)|^2 \\
&= \sum_K (-1)^k (2N+1)(2N'+1)(2j'+1)(2j+1) \\
&\quad \times \left[\begin{pmatrix} N & K & N' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \left\{ \begin{matrix} j & j' & K \\ j' & j & k \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} N & N' & K \\ j' & j & S \end{matrix} \right\}^2 \sigma(0 \rightarrow K) \right]
\end{aligned} \tag{A.22}$$

On obtient alors dans le cadre de l'approximation IOS une section efficace tensorielle sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}
\sigma^k(N'j'N'j'; NjNj) &= \frac{k_0^2}{k^2} \sqrt{\frac{2j'+1}{2j+1}} \sum_{K \neq 0} \sigma(0 \rightarrow K) [\delta_{jj'} \delta_{NN'} \\
&\quad (-1)^k (2N+1)(2N'+1)(2j'+1)(2j+1) \\
&\quad \times \left[\begin{pmatrix} N & K & N' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \left\{ \begin{matrix} j & j' & K \\ j' & j & k \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} N & N' & K \\ j' & j & S \end{matrix} \right\}^2 \right]
\end{aligned} \tag{A.23}$$

Annexe B

Structure ro-vibrationnelle des molécules SO et CS

B.1 Molécule SO

L'hamiltonien moléculaire de la molécule SO est de la forme suivante (Gordy & Cook 1984):

$$H_{mol} = \hat{H}_{rot} + \hat{H}_{S-N} + \hat{H}_{S-S} \quad (\text{B.1})$$

avec :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{rot} &= B_\nu \hat{N}^2 - D_\nu \hat{N}^4 \\ \hat{H}_{S-N} &= \gamma^{(0)}(\hat{N} \cdot \hat{S}) + \gamma^{(1)}(\hat{N} \cdot \hat{S}) \hat{N}^2 \\ \hat{H}_{S-S} &= \frac{2}{3}(\lambda^{(0)} + \lambda^{(1)} \hat{N}^2)(3S_z^2 - S^2) \end{aligned}$$

où B est la constante de rotation, γ et λ sont respectivement les constantes de couplage spin-rotation et spin-spin.

Les fonctions d'onde solutions du hamiltonien moléculaire sont donc de la forme suivante :

$$\begin{aligned} |F_{1jm}\rangle &= \cos\theta |N = j - 1, Sjm\rangle + \sin\theta |N = j + 1, Sjm\rangle \\ |F_{2jm}\rangle &= |N = j, Sjm\rangle \\ |F_{3jm}\rangle &= -\sin\theta |N = j - 1, Sjm\rangle + \cos\theta |N = j + 1, Sjm\rangle \end{aligned}$$

On se place dans un cas (b) de Hund afin d'obtenir les énergies et les fonctions d'onde de la molécule SO \Rightarrow base de vecteurs $|NSjM\rangle$

La molécule SO a un état électronique fondamental de symétrie ${}^3\Sigma$, on a donc $S = 1$

Pour un j donné, la base a donc 3 composantes :

$$|jSjM\rangle, |(j+1)SjM\rangle, |(j-1)SjM\rangle$$

On sait que :

$$\begin{aligned} \langle N'S'j'M' | H_{rot} | NSjM \rangle &= \delta_{NN'} [B_\nu N(N+1) - D_\nu N^2(N+1)^2] \\ \langle N'S'j'M' | H_{S-N} | NSjM \rangle &= \delta_{NN'} \frac{1}{2} [(\gamma^{(0)} + \gamma^{(1)} N(N+1)) [j(j+1) \\ &\quad - N(N+1) - S(S+1)] \\ \langle N'S'j'M' | H_{S-S} | NSjM \rangle &= \delta_{NN'} \left(-\frac{2}{3}\right) \sqrt{30} \lambda (-1)^{S+j+N} \begin{Bmatrix} j & N & S \\ 2 & S & N \end{Bmatrix} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \sqrt{\frac{N(N+1)(2N+1)}{(2N-1)(2N-3)}} \\
& + \delta_{N+2,N'} 2\sqrt{5}\lambda(-1)^{S+j+N} \left\{ \begin{matrix} j & N+2 & S \\ 2 & S & N \end{matrix} \right\} \\
& \times \sqrt{\frac{(N+1)(N+2)}{(2N+3)}} \\
& + \delta_{N-2,N'} 2\sqrt{5}\lambda(-1)^{S+j+N} \left\{ \begin{matrix} j & N-2 & S \\ 2 & S & N \end{matrix} \right\} \\
& \times \sqrt{\frac{N(N+1)}{(2N-1)}}
\end{aligned}$$

avec :

$$\lambda = \lambda^{(0)} + \lambda^{(1)} \hat{N}^2$$

Dans cette base on a un hamiltonien de la forme matricielle suivante :

$$H_{mol} = \begin{pmatrix} A & 0 & 0 \\ 0 & B & D \\ 0 & D & C \end{pmatrix} \quad (\text{B.2})$$

avec

$$\begin{aligned}
A &= \langle jSjM|H|jSjM \rangle \\
&= B_\nu j(j+1) - D_\nu j^2(j+1)^2 - \gamma^{(0)} - \gamma^{(1)} j(j+1) + \frac{2}{3}[\lambda^{(0)} + \lambda^{(1)} j(j+1)] \\
B &= \langle (j-1)SjM|H|(j-1)SjM \rangle \\
&= B_\nu j(j-1) - D_\nu j^2(j-1)^2 + \gamma^{(0)}(j-1) + \gamma^{(1)} j(j-1)^2 \\
&\quad + \left[\frac{2}{3} - \frac{2j}{2j+1}\right][\lambda^{(0)} + \lambda^{(1)} j(j-1)] \\
C &= \langle (j+1)SjM|H|(j+1)SjM \rangle \\
&= B_\nu (j+1)(j+2) - D_\nu (j+1)^2(j+2)^2 - \gamma^{(0)}(j+2) - \gamma^{(1)}(j+1)(j+2)^2 \\
&\quad + \left[\frac{2}{3} - \frac{2(j+1)}{2j+1}\right][\lambda^{(0)} + \lambda^{(1)}(j+1)(j+2)] \\
D &= \langle (j+1)SjM|H|(j-1)SjM \rangle = \langle (j-1)SjM|H|(j+1)SjM \rangle \\
&= 2\left[\frac{\sqrt{j(j+1)}}{2j+1}\right][\lambda^{(0)} + \lambda^{(1)}(j^2 + j + 1)]
\end{aligned}$$

Le cas $j = 0$ est un cas particulier
il n'y a qu'une valeur propre :

$$E(j=0) = 2(B_\nu - 2D_\nu) - 2(\gamma^{(0)} - 2\gamma^{(1)} + \frac{4}{3}(\lambda^{(0)} + \lambda^{(1)})) \quad (\text{B.3})$$

avec un unique vecteur propre associé : $|(j+1)SjM\rangle$

Au vu de la forme matricielle de l'hamiltonien précédemment déterminé, on a une valeur

propre et un vecteur propre évident :

$$\begin{aligned} E_2 &= A \\ &= B_\nu j(j+1) - D_\nu j^2(j+1)^2 - \gamma^{(0)} - \gamma^{(1)}j(j+1) + \frac{2}{3}[\lambda^{(0)} + \lambda^{(1)}j(j+1)] \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Le vecteur propre associé est :

$$|F_{2j}\rangle = |jSjM\rangle \quad (\text{B.5})$$

Les autres valeurs propres et vecteurs propres sont déterminés par la méthode de diagonalisation d'une matrice 2×2 (Cohen-Tannoudji et al. 1973)

On a la matrice suivante :

$$\begin{pmatrix} B & D \\ D & C \end{pmatrix}$$

Les valeurs propres sont données par les formules suivantes :

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{1}{2}(B+C) + \frac{1}{2}\sqrt{(B-C)^2 + 4D^2} \\ &= B_\nu(j^2 + j + 1) - D_\nu(j^4 + 2j^3 + 7j^2 + 6j + 1) - \frac{3}{2}\gamma^{(0)} - \frac{1}{2}\gamma^{(1)}(7j^2 + 7j + 4) \\ &\quad - \frac{1}{3}\lambda^{(0)} - \frac{1}{3}\lambda^{(1)}(j^2 + j + 4) + \left[(2j+1) \left(B_\nu - 2D_\nu(j^2 + j + 1) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{1}{2}\gamma^{(1)}(j^2 + j + 4 - \frac{1}{2}\gamma^{(0)}) \right) \frac{3\lambda^{(0)} + \lambda^{(1)}(7j^2 + 7j + 4)^2}{3(2j+1)} \right. \\ &\quad \left. + 4j(j+1) \left(\frac{\lambda^{(0)} + \lambda^{(1)}(j^2 + j + 1)}{(2j+1)} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

$$\begin{aligned} E_3 &= \frac{1}{2}(B+C) - \frac{1}{2}\sqrt{(B-C)^2 + 4D^2} \\ &= B_\nu(j^2 + j + 1) - D_\nu(j^4 + 2j^3 + 7j^2 + 6j + 1) - \frac{3}{2}\gamma^{(0)} - \frac{1}{2}\gamma^{(1)}(7j^2 + 7j + 4) \\ &\quad - \frac{1}{3}\lambda^{(0)} - \frac{1}{3}\lambda^{(1)}(j^2 + j + 4) - \left[(2j+1) \left(B_\nu - 2D_\nu(j^2 + j + 1) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{1}{2}\gamma^{(1)}(j^2 + j + 4 - \frac{1}{2}\gamma^{(0)}) \right) \frac{3\lambda^{(0)} + \lambda^{(1)}(7j^2 + 7j + 4)^2}{3(2j+1)} \right. \\ &\quad \left. + 4j(j+1) \left(\frac{\lambda^{(0)} + \lambda^{(1)}(j^2 + j + 1)}{(2j+1)} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Les vecteurs propres sont donnés par les formules suivantes :

$$|F_{1j}\rangle = \cos \frac{\theta}{2} |(j-1)SjM\rangle + \sin \frac{\theta}{2} |(j+1)SjM\rangle \quad (\text{B.8})$$

$$|F_{3j}\rangle = -\sin \frac{\theta}{2} |(j-1)SjM\rangle + \cos \frac{\theta}{2} |(j+1)SjM\rangle \quad (\text{B.9})$$

avec θ défini tel que $\tan \theta = \frac{2D}{B-C}$. A la limite du cas (b) de Hund on a $\theta = 0$.

Les énergies des premiers niveaux de structure fine de la molécule SO pour les deux premiers niveaux de vibration sont données dans la Table B.1 et la Table B.2.

B.2 Molécule CS

Les énergies des niveaux rotationnels de la molécule CS pour les trois premiers niveaux de vibrations sont données dans la Table B.3. Les valeurs numériques des constantes ro-vibrationnelle sont celles données par Bustreel et al. (1979) pour $v = 0$ et Bogey et al. (1982b) pour les autres niveaux de vibration.

On a :

Pour $v = 0$: $B_v = 0.8170844 \text{ cm}^{-1}$ et $D_v = 0.0000013 \text{ cm}^{-1}$

et pour $v \neq 0$: $\omega_e = 1285.08 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e x_e = 6.46 \text{ cm}^{-1}$, $B_e = 0.8200462 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_e = 0.0059224 \text{ cm}^{-1}$ et $D_e = 0.0000013 \text{ cm}^{-1}$

Niveau	N	j	Energie	Niveau	N	j	Energie	Niveau	N	j	Energie
1	1	0	0.000	41	14	15	154.021	81	27	26	546.368
2	0	1	1.001	42	14	13	155.147	82	27	27	551.238
3	1	2	3.100	43	14	14	159.835	83	28	29	585.654
4	2	3	6.412	44	15	16	175.565	84	28	27	586.367
5	1	1	10.552	45	15	14	176.641	85	28	28	591.343
6	2	1	10.987	46	15	15	181.358	86	29	30	627.187
7	3	4	11.021	47	16	17	198.538	87	29	28	627.996
8	2	2	13.424	48	16	15	199.571	88	29	29	632.874
9	3	2	14.632	49	16	16	204.314	89	30	31	670.143
10	4	5	16.979	50	17	18	222.941	90	30	29	670.947
11	3	3	17.731	51	17	16	223.938	91	30	30	675.829
12	4	3	19.933	52	17	17	228.701	92	31	32	714.521
13	4	4	23.474	53	18	19	248.774	93	31	30	715.323
14	5	6	24.316	54	18	17	249.739	94	31	31	720.207
15	5	4	26.811	55	18	18	254.521	95	32	33	760.322
16	5	5	30.653	56	19	20	276.036	96	32	31	761.121
17	6	7	33.050	57	19	18	276.974	97	32	32	766.007
18	6	5	35.211	58	19	19	281.772	98	33	34	807.543
19	6	6	39.268	59	20	21	304.727	99	33	32	808.341
20	7	8	43.193	60	20	19	305.642	100	33	33	813.229
21	7	6	45.102	61	20	20	310.454	101	34	35	856.185
22	7	7	49.318	62	21	22	334.847	102	34	33	856.982
23	8	9	54.751	63	21	20	335.742	103	34	34	861.872
24	8	7	56.467	64	21	21	340.566	104	35	36	906.247
25	8	8	60.802	65	22	23	366.396	105	35	34	907.043
26	9	10	67.731	66	22	21	367.272	106	35	35	911.934
27	9	8	69.293	67	22	22	372.107	107	36	37	957.727
28	9	9	73.722	68	23	24	399.372	108	36	35	958.524
29	10	11	82.135	69	23	22	400.234	109	36	36	963.415
30	10	9	83.574	70	23	23	405.078	110	37	37	1010.624
31	10	10	88.077	71	24	25	433.777	111	37	36	1011.422
32	11	12	97.963	72	24	23	434.625	112	37	37	1016.314
33	11	10	99.302	73	24	24	439.477	113	38	39	1064.938
34	11	11	103.865	74	25	26	469.607	114	38	37	1065.738
35	12	13	115.221	75	25	24	470.455	115	38	38	1070.630
36	12	11	116.746	76	25	25	475.303	116	39	40	1120.667
37	12	12	121.088	77	26	27	506.864	117	39	38	1121.470
38	13	14	133.906	78	26	25	507.693	118	39	39	1126.362
39	13	12	135.091	79	26	26	512.557				
40	13	13	139.745	80	27	28	545.547				

Table B.1: Energie en cm^{-1} des niveaux de structure fine de SO ($v = 0$) ($E=0 \text{ cm}^{-1}$ pour $v = 0, N_J = 1_0$).

Niveau	N	j	Energie	Niveau	N	j	Energie	Niveau	N	j	Energie
1	1	0	1138.020	41	14	15	1290.868	81	27	26	1680.100
2	0	1	1139.019	42	14	13	1292.017	82	27	27	1684.995
3	1	2	1141.110	43	14	14	1296.724	83	28	29	1719.056
4	2	3	1144.405	44	15	16	1312.241	84	28	27	1719.880
5	1	1	1148.634	45	15	14	1313.338	85	28	28	1724.780
6	2	1	1148.984	46	15	15	1318.075	86	29	30	1760.255
7	3	4	1149.060	47	16	17	1335.031	87	29	28	1761.074
8	2	2	1151.483	48	16	15	1336.084	88	29	29	1765.978
9	3	2	1152.666	49	16	16	1340.848	89	30	31	1802.867
10	4	5	1154.900	50	17	18	1359.240	90	30	29	1803.681
11	3	3	1155.756	51	17	16	1360.256	91	30	30	1808.589
12	4	3	1157.916	52	17	17	1365.041	92	31	32	1846.890
13	4	4	1161.454	53	18	19	1384.867	93	31	30	1847.700
14	5	6	1162.182	54	18	17	1385.866	94	31	31	1852.611
15	5	4	1164.733	55	18	18	1390.654	95	32	33	1892.324
16	5	5	1168.575	56	19	20	1411.912	96	32	31	1893.131
17	6	7	1170.850	57	19	18	1412.866	97	32	32	1898.044
18	6	5	1173.060	58	19	19	1417.687	98	33	34	1939.167
19	6	6	1177.121	59	20	21	1440.374	99	33	32	1939.972
20	7	8	1180.915	60	20	19	1441.304	100	33	33	1944.888
21	7	6	1182.867	61	20	20	1446.132	101	34	35	1987.419
22	7	7	1187.090	62	21	22	1470.254	102	34	33	1988.223
23	8	9	1192.384	63	21	20	1471.162	103	34	34	1993.140
24	8	7	1194.138	64	21	21	1476.010	104	35	36	2037.080
25	8	8	1198.483	65	22	23	1501.550	105	35	34	2037.883
26	9	10	1205.262	66	22	21	1502.440	106	35	35	2042.801
27	9	8	1206.859	67	22	22	1507.299	107	36	37	2088.146
28	9	9	1211.300	68	23	24	1534.263	108	36	35	2088.950
29	10	11	1219.552	69	23	22	1535.138	109	36	36	2093.870
30	10	9	1221.023	70	23	23	1540.006	110	37	37	2140.619
31	10	10	1225.539	71	24	25	1568.392	111	37	36	2141.424
32	11	12	1235.256	72	24	23	1569.253	112	37	37	2146.344
33	11	10	1236.623	73	24	24	1574.130	113	38	39	2194.497
34	11	11	1241.202	74	25	26	1603.936	114	38	37	2195.304
35	12	13	1252.377	75	25	24	1604.786	115	38	38	2200.224
36	12	11	1253.658	76	25	25	1609.670	116	39	40	2249.780
37	12	12	1258.287	77	26	27	1640.895	117	39	38	2250.588
38	13	14	1270.914	78	26	25	1641.735	118	39	39	2255.508
39	13	12	1272.123	79	26	26	1646.625				
40	13	13	1276.795	80	27	28	1679.269				

Table B.2: Energie en cm^{-1} des niveaux de structure fine de SO ($v = 1$) ($E=0 \text{ cm}^{-1}$ pour $v = 0, N_J = 1_0$).

Niveau	v	j	Energie	Niveau	v	j	Energie	Niveau	v	j	Energie
1	0	0	0.000	39	1	0	1172.151	77	2	0	2331.299
2	0	1	1.634	40	1	1	1173.773	78	2	1	2332.910
3	0	2	4.902	41	1	2	1177.018	79	2	2	2336.131
4	0	3	9.805	42	1	3	1181.884	80	2	3	2340.962
5	0	4	16.341	43	1	4	1188.373	81	2	4	2347.403
6	0	5	24.511	44	1	5	1196.484	82	2	5	2355.455
7	0	6	34.315	45	1	6	1206.217	83	2	6	2365.117
8	0	7	45.752	46	1	7	1217.571	84	2	7	2376.388
9	0	8	58.823	47	1	8	1230.547	85	2	8	2389.269
10	0	9	73.526	48	1	9	1245.144	86	2	9	2403.759
11	0	10	89.862	49	1	10	1261.362	87	2	10	2419.859
12	0	11	107.831	50	1	11	1279.200	88	2	11	2437.567
13	0	12	127.431	51	1	12	1298.658	89	2	12	2456.883
14	0	13	148.663	52	1	13	1319.736	90	2	13	2477.807
15	0	14	171.526	53	1	14	1342.433	91	2	14	2500.338
16	0	15	196.020	54	1	15	1366.749	92	2	15	2524.476
17	0	16	222.144	55	1	16	1392.683	93	2	16	2550.221
18	0	17	249.897	56	1	17	1420.235	94	2	17	2577.572
19	0	18	279.279	57	1	18	1449.404	95	2	18	2606.528
20	0	19	310.290	58	1	19	1480.190	96	2	19	2637.088
21	0	20	342.929	59	1	20	1512.592	97	2	20	2669.253
22	0	21	377.194	60	1	21	1546.609	98	2	21	2703.021
23	0	22	413.087	61	1	22	1582.240	99	2	22	2738.392
24	0	23	450.604	62	1	23	1619.486	100	2	23	2775.365
25	0	24	489.747	63	1	24	1658.344	101	2	24	2813.939
26	0	25	530.514	64	1	25	1698.815	102	2	25	2854.114
27	0	26	572.904	65	1	26	1740.897	103	2	26	2895.888
28	0	27	616.916	66	1	27	1784.589	104	2	27	2939.261
29	0	28	662.550	67	1	28	1829.892	105	2	28	2984.231
30	0	29	709.804	68	1	29	1876.802	106	2	29	3030.799
31	0	30	758.678	69	1	30	1925.321	107	2	30	3078.962
32	0	31	809.171	70	1	31	1975.446	108	2	31	3128.720
33	0	32	861.281	71	1	32	2027.177	109	2	32	3180.072
34	0	33	915.007	72	1	33	2080.513	110	2	33	3233.016
35	0	34	970.349	73	1	34	2135.452	111	2	34	3287.552
36	0	35	1027.304	74	1	35	2191.993	112	2	35	3343.679
37	0	36	1085.873	75	1	36	2250.135	113	2	36	3401.395
38	0	37	1146.054	76	1	37	2309.878	114	2	37	3460.699

Table B.3: Energie en cm^{-1} des niveaux de CS.

Annexe C

Paramètres de MOLSCAT

Les calculs pour les deux systèmes SO-He et CS-He ont été réalisés en utilisant pour résoudre les équations couplées le propagateur “log-derivative” de Manolopoulos (1986). Compte tenu du fait que les surfaces de potentiel pour les deux systèmes ont été calculées pour 13 blocs d’angle, nous avons choisi de retenir les treize premiers λ (jusqu’à $\lambda = 12$) dans le développement du potentiel. D’autres paramètres ont aussi été ajustés mais ils sont propres aux systèmes et aux méthodes de calcul. Ces paramètres sont rassemblés dans les paragraphes qui suivent. Les temps CPU typiques des calculs Close-Coupling pour une énergie sont aussi indiqués pour les calculs effectués sur la machine zahir de l’IDRIS, machine la plus puissante à laquelle nous avons accès. Les temps de calcul varient très rapidement avec la proximité ou non d’un seuil rotationnel. Les calculs IOS, nettement moins coûteux en temps de calcul, ont été effectués sur les machines de l’Observatoire de Paris.

C.1 Système SO-He

La Table C.1 rassemble les paramètres du calcul Close-Coupling (avec et sans structure fine) avec le code MOLSCAT pour toutes les gammes d’énergie que nous avons explorées.

Energie totale (cm^{-1})	j_{max}^a	Steps	Pas en energie (cm^{-1})	Temps CPU (H)
0 \rightarrow 30	14	20	0.1	0.01-0.1 ^b
30 \rightarrow 50	16	10	0.2	0.1-0.3 ^b
50 \rightarrow 100	20	10	0.5	1-10 ^b
100 \rightarrow 200	24	10	1	20-100 ^b
200 \rightarrow 300	24	10	1	20-100 ^b
300 \rightarrow 450	32	10	1	5-20
450 \rightarrow 700	38	10	1	10-50

Table C.1: Paramètres de MOLSCAT des calculs Close-Coupling pour le système SO-He. ^aLorsque la structure fine est prise en compte, le nombre de canaux ouverts et fermés est à multiplier par 3 car 3 niveaux de structure fine se corrént à 1 niveau de rotation. ^bAvec prise en compte de la structure fine.

Les calculs IOS ont tous été effectués avec un paramètre “steps” de 10 et on a pour tous les calculs (excitation rotationnelle et ro-vibrationnelle) calculé les $\sigma(0 \rightarrow L)$ jusqu’à $L = 81$. La grille en énergie des calculs rotationnels IOS est la même que celle du Close-Coupling jusqu’à 700 cm^{-1} . Pour les plus hautes énergies, on a utilisé un pas en énergie plus grand : $700 \rightarrow 1200 \text{ cm}^{-1} : 2 \text{ cm}^{-1}$, $1200 \rightarrow 2000 \text{ cm}^{-1} : 4 \text{ cm}^{-1}$.

Les calculs pour l'excitation ro-vibrationnelle ont été effectués avec une grille différente. Nous avons décrit avec une grille en énergie ayant un pas petit les énergies au dessus des seuils vibrationnels afin d'avoir une description correcte des résonances puisque le calcul était un calcul VCC-IOS prenant en compte la vibration au niveau Close-Coupling. La grille en énergie est donnée dans la Table C.2 :

Energie totale (cm^{-1})	j_{max}	Steps	Pas en energie (cm^{-1})
0 \rightarrow 30	40	20	0.1
30 \rightarrow 50	40	10	0.2
50 \rightarrow 100	40	10	0.5
100 \rightarrow 200	40	10	1
200 \rightarrow 400	40	10	2
400 \rightarrow 1149.3	40	10	4
1140 \rightarrow 1160	40	10	0.2
1160 \rightarrow 1200	40	10	0.5
1200 \rightarrow 1300	40	10	1
1300 \rightarrow 1600	40	10	2
1600 \rightarrow 2000	40	10	4
2000 \rightarrow 2800	40	10	8
2800 \rightarrow 4000	40	10	25
4000 \rightarrow 5000	40	10	100

Table C.2: Paramètres de MOLSCAT des calculs IOS pour le système SO-He.

C.2 Système CS-He

La Table C.3 rassemble les paramètres des calculs Close-Coupling avec le code MOLSCAT pour toutes les gammes d'énergies que nous avons explorées.

Energie totale (cm^{-1})	j_{max}	Steps	Pas en energie (cm^{-1})	Temps CPU (H)
0 \rightarrow 50	14	20	0.1	0.01-0.1
50 \rightarrow 100	16	10	0.2	0.1-0.2
100 \rightarrow 200	20	10	0.5	0.2-0.5
200 \rightarrow 400	26	10	1	0.5-2
400 \rightarrow 600	30	10	1	4-20
600 \rightarrow 800	32	10	1	10-80
800 \rightarrow 900	32	10	2	10-80
900 \rightarrow 1000	32	10	5	10-50
1000 \rightarrow 1200	32	10	10	10-50
1200 \rightarrow 2000	32	10	50	10-50

Table C.3: Paramètres de MOLSCAT des calculs Close-Coupling pour le système CS-He.

Comme pour le système SO-He, les calculs pour l'excitation ro-vibrationnelle nous ont

imposé de décrire les énergies au dessus des seuil vibrationnels avec une grille d'énergie ayant un pas petit. La grille en énergie est donnée dans la Table C.4 :

Energie totale (cm^{-1})	j_{max}	Steps	Pas en energie (cm^{-1})
0 \rightarrow 30	40	20	0.1
30 \rightarrow 50	40	10	0.2
50 \rightarrow 100	40	10	0.5
100 \rightarrow 200	40	10	1
200 \rightarrow 400	40	10	2
400 \rightarrow 1172.3	40	10	4
1172.3 \rightarrow 1220	40	10	0.2
1220 \rightarrow 1320	40	10	0.5
1320 \rightarrow 1400	40	10	1
1400 \rightarrow 1600	40	10	2
1600 \rightarrow 2000	40	10	4
2000 \rightarrow 2331.4	40	10	8
2331.4 \rightarrow 2350	40	20	0.1
2350 \rightarrow 2370	40	10	0.2
2370 \rightarrow 2400	40	10	0.5
2400 \rightarrow 2500	40	10	1
2500 \rightarrow 2700	40	10	2
2700 \rightarrow 3100	40	10	4
3100 \rightarrow 3900	40	10	8
3900 \rightarrow 5000	40	10	25
5000 \rightarrow 10000	40	10	100

Table C.4: Paramètres de MOLSCAT des calculs IOS pour le système CS-He.

Annexe D

Potentiels

D.1 SO-He

Surface de potentiel de SO - He calculée au niveau CASPT(2)

R (a ₀)	V ₀	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	V ₅	V ₆	V ₇
4.00	10227.54	3887.17	17612.50	10740.80	6619.85	5424.80	2565.29	1479.88
4.50	4004.05	1068.98	6752.29	3996.50	2158.54	1842.53	748.57	436.99
5.00	1476.00	238.16	2468.42	1465.40	647.04	626.23	207.81	128.64
5.50	502.18	25.44	858.94	530.60	168.97	212.73	52.55	37.50
6.00	146.59	-14.09	279.94	189.28	31.74	72.06	10.72	10.68
6.50	25.99	-13.43	81.39	65.92	-1.24	24.24	0.79	2.90
7.00	-9.57	-7.53	17.68	21.89	-5.83	8.05	-0.87	0.72
7.50	-16.44	-3.39	-0.48	6.52	-4.37	2.60	-0.75	0.15
8.00	-14.84	-1.25	-4.27	1.37	-2.53	0.80	-0.43	0.02
8.50	-11.54	-0.31	-4.06	-0.18	-1.33	0.22	-0.21	0.00
9.00	-8.53	0.05	-3.08	-0.53	-0.67	0.05	-0.10	0.00
9.50	-6.21	0.15	-2.17	-0.52	-0.33	0.00	-0.04	0.00
10.00	-4.52	0.16	-1.50	-0.41	-0.16	-0.01	-0.02	0.00
10.50	-3.33	0.13	-1.04	-0.30	-0.08	-0.01	-0.01	0.00
11.00	-2.47	0.10	-0.73	-0.22	-0.05	-0.01	0.00	0.00
11.50	-1.86	0.08	-0.52	-0.16	-0.03	-0.01	0.00	0.00
12.00	-1.42	0.06	-0.37	-0.11	-0.02	0.00	0.00	0.00
12.50	-1.09	0.05	-0.27	-0.08	-0.01	0.00	0.00	0.00
13.00	-0.85	0.04	-0.20	-0.06	-0.01	0.00	0.00	0.00
13.50	-0.67	0.03	-0.15	-0.04	-0.01	0.00	0.00	0.00
14.00	-0.53	0.02	-0.12	-0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
14.50	-0.43	0.02	-0.09	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
15.00	-0.35	0.01	-0.07	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
15.50	-0.28	0.01	-0.05	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
16.00	-0.23	0.01	-0.04	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00

Table D.1: Surface de potentiel de SO - He calculée au niveau CASPT(2) : Premières composantes $V_\lambda(R)$ en cm^{-1}

Surface de potentiel RCCSD(T) calculée avec la base aug-cc-aVQZ de SO - He

R (a ₀)	V_0	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5	V_6	V_7
4.0	10081.90	3684.37	17156.25	10463.37	6252.39	5066.50	2388.41	1322.86
4.5	3950.39	1014.60	6635.89	3991.03	2119.80	1806.16	721.80	408.27
5.0	1447.07	211.15	2421.53	1482.02	653.82	631.76	207.16	127.36
5.5	482.30	8.86	831.84	538.67	175.02	217.79	54.44	39.34
6.0	132.41	-23.68	262.77	191.29	34.28	74.27	11.91	11.71
6.5	16.25	-18.48	70.66	65.59	-0.30	25.12	1.36	3.24
7.0	-16.00	-10.03	11.11	21.02	-5.40	8.42	-0.63	0.81
7.5	-20.57	-4.59	-4.46	5.72	-4.08	2.77	-0.64	0.18
8.0	-17.47	-1.83	-6.69	0.80	-2.32	0.86	-0.39	0.05
8.5	-13.23	-0.60	-5.55	-0.56	-1.17	0.23	-0.20	0.03
9.0	-9.63	-0.12	-4.00	-0.78	-0.56	0.03	-0.09	0.02
9.5	-6.95	0.05	-2.76	-0.67	-0.26	-0.02	-0.04	0.02
10.0	-5.04	0.09	-1.89	-0.51	-0.12	-0.02	-0.02	0.01
10.5	-3.69	0.09	-1.30	-0.37	-0.06	-0.02	-0.01	0.00
11.0	-2.73	0.08	-0.91	-0.26	-0.03	-0.01	0.00	0.00
11.5	-2.05	0.06	-0.64	-0.19	-0.02	-0.01	0.00	0.00
12.0	-1.56	0.05	-0.47	-0.14	-0.01	0.00	0.00	0.00
12.5	-1.20	0.04	-0.34	-0.10	-0.01	0.00	0.00	0.00
13.0	-0.93	0.03	-0.26	-0.07	0.00	0.00	0.00	0.00
13.5	-0.73	0.02	-0.19	-0.05	0.00	0.00	0.00	0.00
14.0	-0.58	0.02	-0.15	-0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
14.5	-0.46	0.01	-0.11	-0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
15.0	-0.37	0.01	-0.09	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
15.5	-0.30	0.01	-0.07	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
16.0	-0.25	0.01	-0.06	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00

Table D.2: Surface de potentiel RCCSD(T) calculée avec la base aug-cc-aVQZ de SO - He : Premières composantes $V_\lambda(R)$ en cm^{-1}

Surface de potentiel RCCSD(T) calculée avec la base aug-cc-aVTZ de SO - He

R (a ₀)	V ₀	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	V ₅	V ₆	V ₇
4.0	10535.53	4183.48	18302.58	11103.28	6908.13	5370.83	2586.92	1396.87
4.5	4149.05	1228.90	7128.10	4276.93	2416.22	1959.26	821.94	450.52
5.0	1528.16	293.29	2614.63	1587.66	769.55	690.45	241.37	144.12
5.5	513.91	38.43	902.99	573.40	216.61	237.60	64.29	45.31
6.0	144.23	-13.60	287.43	201.63	48.30	80.45	14.56	13.71
6.5	20.42	-15.37	78.49	68.35	4.10	26.92	2.08	3.85
7.0	-14.68	-9.31	13.17	21.64	-4.16	8.88	-0.44	0.94
7.5	-20.27	-4.65	-4.22	5.81	-3.81	2.85	-0.64	0.18
8.0	-17.50	-2.09	-6.93	0.77	-2.30	0.85	-0.44	0.03
8.5	-13.34	-0.87	-5.85	-0.61	-1.20	0.20	-0.26	0.02
9.0	-9.75	-0.33	-4.25	-0.82	-0.59	0.01	-0.14	0.02
9.5	-7.05	-0.11	-2.95	-0.70	-0.28	-0.03	-0.07	0.02
10.0	-5.11	-0.01	-2.02	-0.54	-0.14	-0.03	-0.02	0.01
10.5	-3.74	0.02	-1.39	-0.39	-0.07	-0.02	0.00	0.01
11.0	-2.78	0.03	-0.97	-0.28	-0.04	-0.01	0.01	0.00
11.5	-2.08	0.04	-0.69	-0.20	-0.03	0.00	0.01	0.00
12.0	-1.58	0.04	-0.50	-0.15	-0.02	0.00	0.01	0.00
12.5	-1.22	0.03	-0.37	-0.11	-0.01	0.00	0.01	0.00
13.0	-0.95	0.03	-0.27	-0.08	-0.01	0.00	0.00	0.00
13.5	-0.74	0.03	-0.21	-0.06	0.00	0.00	0.00	0.00
14.0	-0.59	0.02	-0.16	-0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
14.5	-0.47	0.02	-0.12	-0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
15.0	-0.38	0.02	-0.10	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
15.5	-0.31	0.01	-0.08	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
16.0	-0.25	0.01	-0.06	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00

Table D.3: Surface de potentiel RCCSD(T) calculée avec la base aug-cc-aVTZ de SO - He : Premières composantes $V_\lambda(R)$ en cm^{-1}

D.2 CS-He

R (a_0)	V_0	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5	V_6	V_7
4.0	12677.30	11240.08	24265.20	18209.81	17075.54	12827.29	9738.87	6895.29
4.5	5726.94	6046.74	11688.57	8852.93	7698.15	5382.99	3707.64	2404.21
5.0	2421.83	2949.39	5265.47	4049.15	3354.76	2229.49	1419.29	843.64
5.5	961.00	1351.09	2259.45	1771.73	1420.24	909.88	544.67	299.91
6.0	349.85	587.92	927.96	746.66	585.66	365.80	209.15	108.43
6.5	108.16	242.80	362.92	303.24	235.31	144.82	80.22	39.85
7.0	19.61	93.84	132.58	117.97	91.86	56.36	30.65	14.80
7.5	-8.64	32.58	42.87	43.20	34.56	21.46	11.60	5.50
8.0	-14.74	8.88	10.06	14.23	12.28	7.90	4.31	2.01
8.5	-13.66	0.54	-0.69	3.63	3.92	2.74	1.54	0.71
9.0	-10.88	-1.86	-3.38	0.10	0.95	0.84	0.51	0.24
9.5	-8.19	-2.16	-3.42	-0.84	-0.01	0.18	0.14	0.08
10.0	-6.06	-1.83	-2.77	-0.91	-0.25	-0.03	0.02	0.02
10.5	-4.47	-1.41	-2.08	-0.75	-0.26	-0.07	-0.01	0.01
11.0	-3.32	-1.04	-1.52	-0.56	-0.20	-0.06	-0.02	0.00
11.5	-2.49	-0.76	-1.10	-0.40	-0.14	-0.04	-0.01	0.00
12.0	-1.89	-0.55	-0.80	-0.28	-0.10	-0.03	-0.01	0.00
12.5	-1.45	-0.40	-0.58	-0.20	-0.07	-0.02	0.00	0.00
13.0	-1.13	-0.30	-0.43	-0.14	-0.05	-0.01	0.00	0.00
13,5	-0,88	-0,22	-0,32	-0,10	-0,03	-0,01	0,00	0,00
14,0	-0,70	-0,17	-0,24	-0,07	-0,02	0,00	0,00	0,00
14,5	-0,56	-0,13	-0,19	-0,05	-0,02	0,00	0,00	0,00
15,0	-0,45	-0,10	-0,14	-0,04	-0,01	0,00	0,00	0,00
15,5	-0,37	-0,07	-0,11	-0,03	-0,01	0,00	0,00	0,00
16,0	-0,30	-0,06	-0,09	-0,02	-0,01	0,00	0,00	0,00

Table D.4: Surface de potentiel du système CS - He : Premières composantes $V_\lambda(R)$ en cm^{-1}

Annexe E

Opacité dans les ailes des raies Lyman α et Lyman β due aux collisions H / H

E.1 Introduction

Dans les spectres IUE, HST, FUSE des naines blanches, des structures présentes aux voisinage des raies d'hydrogène atomique ont été identifiées comme étant dues aux absorptions de quasi-molécules formées par collision d'un atome d'hydrogène dans son état fondamental avec un autre atome ou un proton (Figure E.1). Ces raies "satellites", qui sont d'importantes sources d'opacité, sont des outils de diagnostic très précis de température et de gravité des étoiles telles que les naines blanches DA ou les λ bootis.

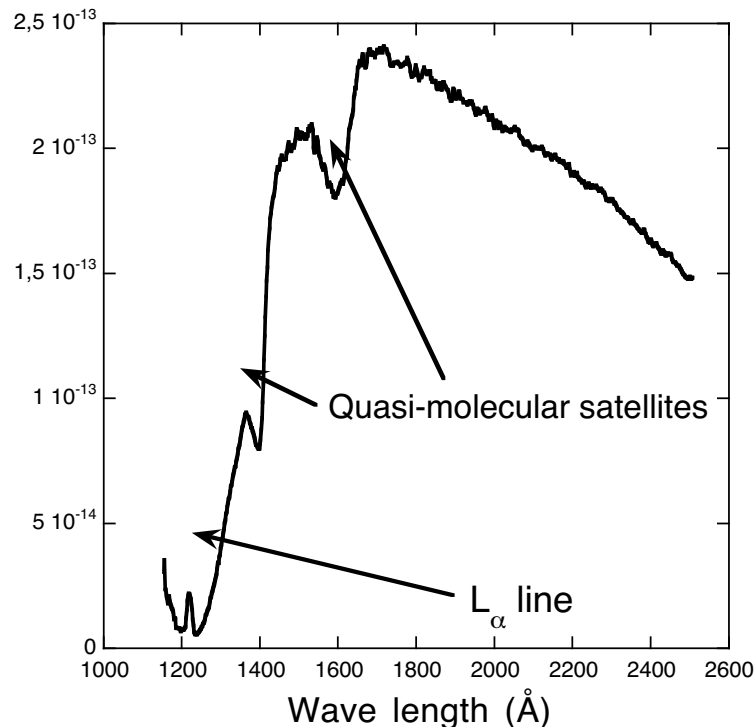


Figure E.1: Spectre HST d'absorption de la naine blanche G226

Nous présentons une nouvelle étude quantique des satellites quasi-moléculaires de longueur d'onde 1600 Å et 1150 Å attribués respectivement aux raies Lyman α (L_α) et Lyman β (L_β) résultant des collisions H-H. Les contributions au coefficient d'absorption

des transitions libres-libres et libres-liées sont calculées dans une approximation adiabatique puisqu'il a été montré que les effets non-adiabatiques sont négligeables (Article I). La totalité des états électroniques dérivant des asymptotes électroniques $H(nl) + H(1s)$ ($n = 2, 3$) est prise en compte dans le calcul du coefficient d'absorption. Après avoir étudié l'importance relative des transitions libres-libres et libres-liées et la dépendance en température de ces satellites quasi-moléculaires, nous avons comparé nos résultats quantiques avec ceux obtenus dans l'approximation semi-classique et nous avons discuté les différences entre les résultats obtenus dans ces deux approches.

E.2 Formalisme

Durant une collision entre deux atomes une quasi-molécule est formée et cette molécule absorbe du rayonnement. Nous avons adopté la représentation adiabatique pour calculer le coefficient d'absorption. Ce coefficient est calculé en sommant les contributions des transitions vers les différents états électroniques. La théorie est décrite en détail dans l'article I et on n'en rappellera ici que les grandes lignes. Notons $|i\rangle$ et $|f\rangle$ les états initiaux et finaux de la transition. Le coefficient d'absorption pour une transition d'état libre à état libre est :

$$k(\nu)_{FF} = \frac{8\pi^3\nu}{3c} \frac{1}{Q_T} \int_0^\infty \sum_{J_i J_f} d\epsilon_i e^{-\epsilon_i/k_B T} \omega_{J_i} (2J_i + 1) |\langle \epsilon_f J_f || d || \epsilon_i J_i \rangle|^2 \quad (\text{E.1})$$

où $Q_T = (2\pi\mu k_B T/h)^{3/2}$ est la fonction de partition du mouvement relatif de transition, $|\epsilon_i J_i\rangle$ et $|\epsilon_f J_f\rangle$ sont les états initiaux et finaux normés en énergie avec respectivement les énergies cinétiques ϵ_i et ϵ_f pour le moment de translation.

Le coefficient d'absorption pour une transition d'état libre à état lié est donné par une expression analogue en remplaçant la fonction d'onde d'état libre $|\epsilon_f J_f\rangle$ de l'état final par la fonction d'onde de l'état lié $|\nu_f J_f\rangle$

Pour une transition $\Sigma - \Sigma$:

$$k(\nu)_{FB} = \frac{8\pi^3\nu}{3c} \frac{1}{Q_T} \sum_J e^{-\epsilon_i/k_B T} \omega_J \{ (J+1) |\langle f_{\epsilon_i J} M_{ij} f_{\epsilon_f J+1} \rangle|^2 + J |\langle f_{X\epsilon_i J} M_{ij} f_{\epsilon_f J-1} \rangle|^2 \} \quad (\text{E.2})$$

et pour une transition $\Sigma - \Pi$:

$$k(\nu)_{FB} = \frac{8\pi^3\nu}{3c} \frac{1}{Q_T} \sum_J e^{-\epsilon_i/k_B T} \omega_J \{ (J+2) |\langle f_{\epsilon_i J} M_{if} f_{\epsilon_f J+1} \rangle|^2 + (J-1) |\langle f_{X\epsilon_i J} M_{if} f_{\epsilon_f J-1} \rangle|^2 + (2J+1) |\langle f_{X\epsilon_i J} M_{if} f_{\epsilon_f J} \rangle|^2 \} \quad (\text{E.3})$$

E.3 Application aux raies Lyman α et Lyman β

Le calcul du coefficient d'absorption pour les raies Lyman requiert la connaissance des courbes de potentiel adiabatique et des moments de transition de tous les états Σ et Π

corrélés aux asymptotes $H(nl) + H(1s)$ ($n=1,2,3$). Les courbes de potentiel et les moments de transition de l'hydrogène ont été obtenus par un calcul *ab initio* par Spielfiedel (2003). La Table E.1 et la Table E.2 recensent les états singulets et triplets contribuant à l'absorption dans les ailes des raies L_α et L_β ainsi que leur limite de dissociation.

$^1\Sigma_g^+$	$^1\Sigma_u^+$	$^1\Pi_u$	Asymptote
	B'', B, 4, 5	D, V	H(3l)+H(1s)
	B, B'	C	H(2l)+H(1s)
X			H(1s)+H(1s)

Table E.1: Etats électroniques singulets corrélés aux raies Lyman α et β .

$^3\Sigma_u^+$	$^3\Sigma_g^+$	$^3\Pi_g$	Asymptote
	g, 4, 5	r, w	H(3l)+H(1s)
	a, h	i	H(2l)+H(1s)
b			H(1s)+H(1s)

Table E.2: Etats électroniques triplets corrélés aux raies Lyman α et β .

La Figure E.2 donne les différences de potentiel entre les états singulets considérés et l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ et entre les états triplets considérés et l'état triplet $b^3\Sigma_u^+$.

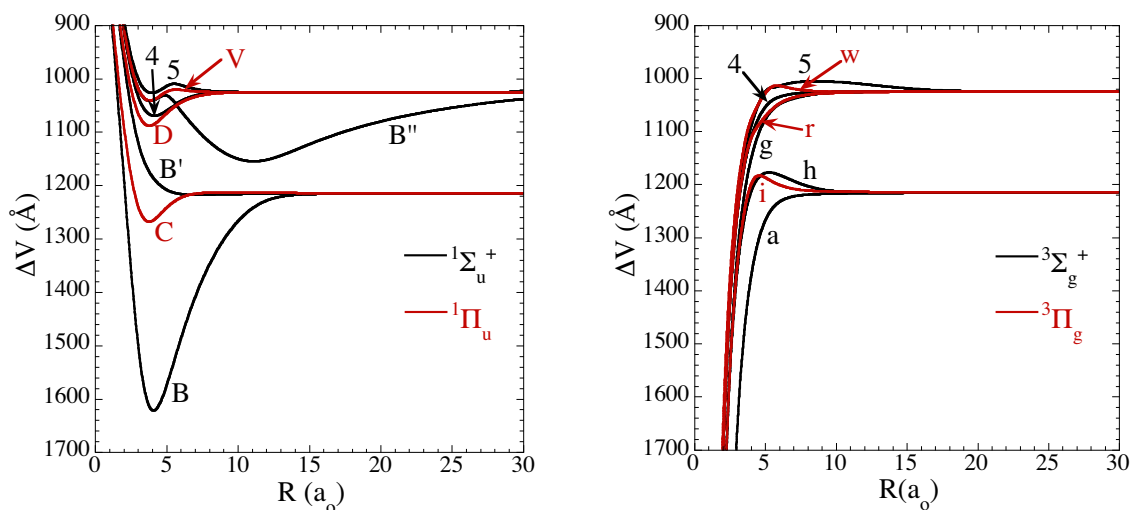


Figure E.2: Gauche : Différence de potentiel entre les états singulets et l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$; Droite : Différence de potentiel entre les états triplets et l'état triplet $b^3\Sigma_u^+$.

On comprend sur cette figure la position à 1600 et 1150 Å des satellites puisque cela correspond au minimum de la différence d'énergie entre les courbes de potentiel des états de $H(nl)$ $n = 2$ et 3 et de l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$.

Pour le calcul du coefficient d'absorption, tous les états ro-vibrationnels pour chaque état électronique ont été pris en compte tant qu'ils restaient sous la limite de dissociation.

La convergence en J étant assez lente, nous avons calculé les fonctions d'onde jusqu'à $J=500$ pour la raie L_α et jusqu'à $J=1000$ pour la raie L_β . Les détails du calcul numérique sont donnés dans l'article I.

E.4 Résultats

E.4.1 Lyman α

La comparaison entre les coefficients d'absorption calculés en tenant compte ou non du couplage rotationnel, ainsi que les résultats pour le satellite de la raie L_α à 1600\AA (en ne prenant en compte que les transitions entre états singulets qui sont celles qui contribuent le plus) sont donnés et discutés en détail dans l'article I. La Figure E.3 présente les contributions au profil des transitions libres-libres et libres-liées en tenant compte de toutes les contributions des transitions libres-libres et libres-liées vers tous les états singulets et triplets venant de $n=2$.

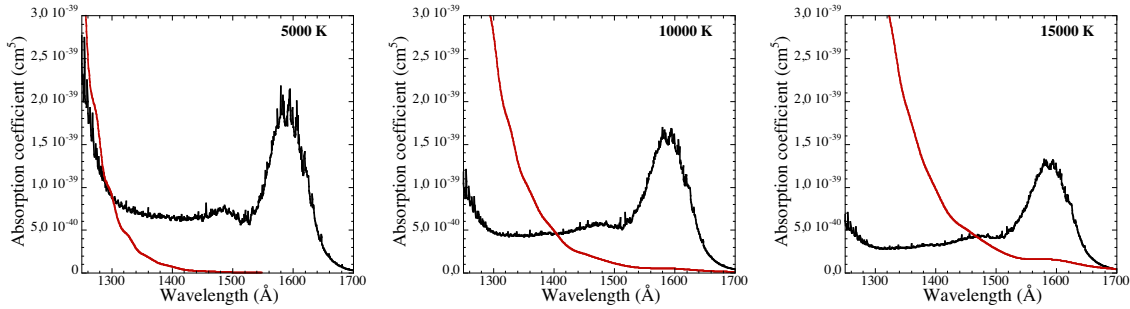


Figure E.3: Contributions des transitions “libres-libres” (courbe rouge) et “libres-liées” (courbe noire) au coefficient d'absorption.

La prise en compte des transitions entre états triplets ne change pas les discussions faites dans l'article I. L'intensité du satellite diminue avec l'augmentation de la température.

E.4.2 Lyman β

Les calculs prennent en compte les contributions des transitions libres-libres et libres-liées vers tous les états singulets et triplets venant de $n=3$, c'est à dire les états $B^{\prime\prime}$, $4, 5 \ ^1\Sigma_u^+$, D , $V \ ^1\Pi_u^+$, g , $4, 5 \ ^1\Sigma_u^+$, r , $w^3\Pi_g$.

La Figure E.4 compare les contributions au profil des transitions libres-libres et libres-liées.

Dans le cas de L_β , à basse température, les transitions libres-libres et libres-liées contribuent de façon semblable, en revanche ce sont les transitions libres-libres qui dominent assez largement dès que la température augmente.

L'intensité du satellite croît cette fois avec la température, ce qui n'est guère surprenant puisque la contribution des transitions libres-libres au coefficient d'absorption, augmente avec la température et que c'est elle qui est assez vite la plus importante.

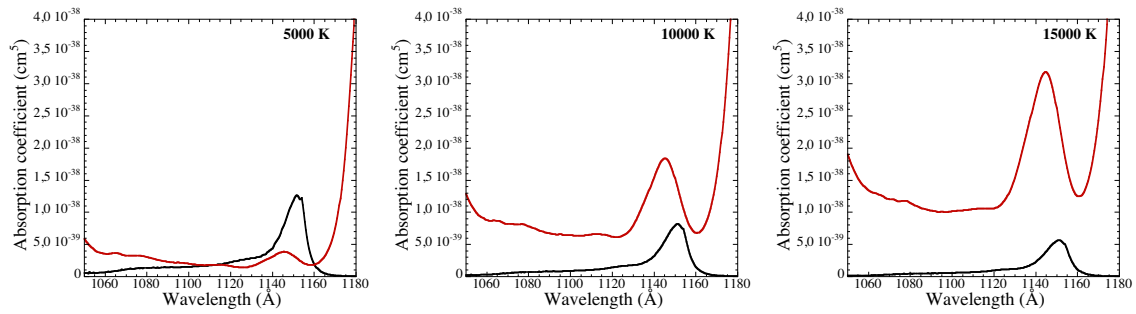


Figure E.4: Contributions des transitions “libres-libres” (courbe rouge) et “libres-liées” (courbe noire) au coefficient d’absorption.

E.5 Conclusion

Nous avons calculé le coefficient d’absorption dans les ailes des raies L_α et L_β en utilisant une approche quantique et en tenant compte de tous les états qui pouvaient contribuer à la formation des satellites. Nous avons étudié la variation d’intensité des satellites avec la température, et aussi la contribution des transitions libres-libres et libres-liées. Enfin, nous avons montré qu’à basse température, une approche quantique était nécessaire puisque les résultats semi-classiques surestiment le coefficient d’absorption (article I). Tout ceci ouvre la voie à l’étude d’autres satellites, ceux de Lyman γ , mais aussi ceux qui sont dus aux collisions avec H^+ et qui sont nécessaires pour l’interprétation astrophysique d’observations d’étoiles dans le domaine UV.

Annexe F

Articles à comité de lecture

- F.1 Article I : Quantum non-adiabatic study of the quasi-molecular satellites of the Lyman α line perturbed by H

Quantum non-adiabatic study of the quasi-molecular satellites of the Lyman α line perturbed by H

F Lique¹, W-Ü L Tchang-Brillet, A Spielfiedel and N Feautrier

LERMA and UMR 8112 of CNRS, Observatoire de Paris, 92195 Meudon Cedex, France

Received 5 April 2004

Published 20 July 2004

Online at stacks.iop.org/JPhysB/37/3021

doi:10.1088/0953-4075/37/15/002

Abstract

In the so-called one-perturber approach, free–bound and free–free transitions contribute to absorption in the wings of atomic lines perturbed by collisions. Perturbation theory for the interaction of light with a binary collisional complex is applied to the calculation of the absorption coefficient. The initial and final wavefunctions of the binary complex are quite general, taking into account non-adiabatic effects between the adiabatic electronic states. Application to the calculation of the Lyman α quasi-molecular satellite due to H–H collisions is presented. We compare the results that include rotational coupling between the upper $B^1\Sigma_u^+$ and $C^1\Pi_u$ states with the results obtained in an adiabatic approach. It is shown that no significant difference between these results is obtained so that the total absorption coefficient may be calculated by summing up the contributions of the different electronic transitions calculated in the Born–Oppenheimer approximation. As expected, discrepancies between quantal and semi-classical results appear at low temperatures, which are slowly reduced as the temperature increases.

1. Introduction

Structures in the Lyman α and Lyman β line wings of hydrogen have been identified as free–bound and free–free transitions which take place during binary collisions of the radiating atom and a perturbing atom or proton (Allard *et al* 1998a, 1998b, 1999). The IUE spectra of the DA white dwarf 40 EriB revealed a strong absorption feature near 1400 Å (Greenstein 1980). Absorption features near 1600 Å were hereafter detected (Holm *et al* 1985). Koester *et al* (1985) and Nelan and Wegner (1985) identified these structures to quasi-molecular satellites of the Lyman α line due to H–H⁺ (1400 Å) and H–H (1600 Å) collisions. These spectral features, which provide an important source of opacity, have been demonstrated to be very sensitive indicators of temperature in DA white dwarfs and λ Bootis stars (Koester *et al*

¹ Author to whom any correspondence should be addressed.

1994, Holweger *et al* 1994, Bergeron *et al* 1995). Other features observed in the Lyman β (Koester *et al* 1996) and Lyman γ (Hébrard *et al* 2003) wings were also identified as quasi-molecular satellites.

The fundamental theory, described in Allard *et al* (1994) and improved considerably when the variation of the transition dipole moment during collision is included (Allard *et al* 1999), was used in many applications concerning Lyman line series perturbed by protons and H atoms. In this approach, based on the theory of pressure broadening of Baranger (1958), the spectral line shape is given as the Fourier transform of an auto-correlation function calculated with the following assumptions: (1) the radiator is stationary in space, (2) the perturbers are mutually independent, (3) assuming that the adiabatic model is valid, the interaction potentials give contributions which are scalarly additive and (4) the collision is described in a semi-classical model where the perturbers move along rectilinear trajectories. When the degeneracy of the asymptotic states is taken into account in the adiabatic approximation, the one-perturber auto-correlation function is constructed by adding the contributions from the different transitions weighted by the degeneracy of the states (Allard *et al* 1994).

The weights of the different quasi-molecular transitions are determined in the context of the theory of atomic collisions in a weak radiation field which leads to the radiative cross section and absorption coefficient (Van Regemorter and Feautrier 1985, Feautrier *et al* 1988): it is the so-called *one-perturber* approach valid in the wings of the spectral lines. This approach, valid in the low density limit, allows us to take into account the dynamical couplings between the molecular electronic states. Those coupling terms are known to perturb the rotational structures of the Σ^+ and Π states of the Lyman and Werner bands of the hydrogen molecule (Ford 1975, Julienne 1973). The rotational coupling between excited electronic states was also found to modify the intensity and polarization of the light emitted in collisional redistribution experiments (Julienne 1982).

The purpose of this paper is to perform quantum calculations of the absorption coefficient of the H–H quasi-molecular system taking into account the rotational coupling between $B^1\Sigma_u^+$ and $C^1\Pi_u$ states in the one-perturber approximation and to compare the corresponding results with those obtained in the adiabatic approximation. Coupling to other higher lying electronic states exists and should be taken into account to accurately describe the high excited rovibronic levels of B and C (Senn *et al* 1988), but first we would like to investigate the effects of the main coupling perturbing the B electronic state which leads to the satellite feature. Another interest of the present calculations is to compare the quantum results obtained in the adiabatic approximation with the usual semi-classical results in order to determine the validity and accuracy of classical rectilinear trajectory approaches.

Sections 2 and 3 summarize the main aspects of the theory and its application to the H–H case. The calculations and numerical procedures are described in section 4. The results are presented in section 5 and discussed in section 6.

2. Theory

The non-adiabatic theory of collision-broadened atomic line profiles is well established (Mies 1981, Julienne 1982, Van Regemorter and Feautrier 1985). We consider that part of the profile (line wing) that can be described in terms of single binary collisions in the presence of a weak radiative field, represented by the equation (for absorption)

$$A_i + B + nh\nu \rightarrow A_f + B + (n - 1)h\nu \quad (1)$$

where A and B, respectively, represent the radiating atom and the perturber, n is the number of

photons of energy $h\nu$ in the incident radiative field. At the end of the collision, one photon has been absorbed and the radiating atom has been excited from state i to state f . The conservation of the energy requires

$$E_i + \epsilon_i + h\nu = E_f + \epsilon_f \quad (2)$$

where E_i and E_f are the internal energies of the initial and final separated atomic states and ϵ_i and ϵ_f are the initial and final kinetic energies of the centre of mass. The shift Δ from the energy $h\nu_0$ of the unperturbed atomic line is

$$\Delta = h\nu - h\nu_0 = \epsilon_f - \epsilon_i. \quad (3)$$

The total Hamiltonian of the system is given by

$$H = H^{\text{AB}} + H^{\text{rad}} + V^{\text{rad}} \quad (4)$$

where H^{AB} is the Hamiltonian of the isolated system AB (in barycentric coordinates), H^{rad} is the incident radiation field Hamiltonian and V^{rad} is the molecule–field interaction:

$$V^{\text{rad}} = (2\pi h\nu\phi/c)^{1/2} \hat{\epsilon}_0 \cdot \vec{d} \quad (5)$$

where ϕ is the field intensity, $\hat{\epsilon}_0$ is the polarization vector of the incident field (chosen as the z -axis) and \vec{d} is the molecular dipole operator.

The total wavefunction is expanded in a product basis set as

$$|\gamma\rangle = |JMp\rangle * |n\rangle. \quad (6)$$

Here $|JMp\rangle$ is an eigenstate of the electronic rotational part of H^{AB} and $|n\rangle$ is an eigenstate of H^{rad} . The quantum numbers M and p , respectively, represent the space-fixed projection of the total angular momentum J and the parity with respect to inversion of all coordinates through the molecular centre of mass.

Denoting by $|i\rangle$ and $|f\rangle$ the initial and final states of the absorption process, the rate coefficient for a Maxwellian velocity distribution at temperature T is

$$K(\nu, T) = \frac{1}{Q_T} \int_0^\infty \frac{1}{h} \sum_{J_i} (2J_i + 1) P^{J_i}(\epsilon_i, \nu) e^{-\epsilon_i/k_B T} d\epsilon_i \quad (7)$$

where $Q_T = (2\pi\mu k_B T/h^2)^{3/2}$ is the translational partition function, k_B is the Boltzmann constant, P^{J_i} is the total absorption probability. If the initial asymptotic atomic states of A and B are non-degenerate, P^{J_i} is given in terms of the radiative S matrix as

$$P^{J_i}(\epsilon_i, \nu) = \frac{1}{2J_i + 1} \sum_{M_i} \sum_f |S_{f_i}^{J_i M_i}(\epsilon_i, \nu)|^2. \quad (8)$$

For weak radiation fields, the probability $P^{J_i}(\epsilon_i, \nu)$ is much less than unity, and the distorted-wave approximation with respect to the radiative coupling may be used for the S -matrix elements (Mies 1981):

$$S_{f_i}^{J_i M_i}(\epsilon_i, \nu) = -2\pi i \langle \epsilon_f J_f | V^{\text{rad}} | \epsilon_i J_i \rangle \quad (9)$$

where $|\epsilon_i J_i\rangle$ and $|\epsilon_f J_f\rangle$ are energy-normalized field free initial and final states with total energies $E_i + \epsilon_i$ and $E_f + \epsilon_f$, respectively.

The M average in (8) can be carried out by introduction of the reduced dipole matrix element:

$$\frac{1}{2J_i + 1} \sum_{M_i} |\langle \epsilon_f J_f | \hat{\epsilon}_0 \cdot \vec{d} | \epsilon_i J_i \rangle|^2 = \frac{1}{3} |\langle \epsilon_f J_f || d || \epsilon_i J_i \rangle|^2. \quad (10)$$

This gives the following expression for the free–free absorption coefficient per atom and per perturber (Julienne 1982):

$$\begin{aligned} k(\nu)_{\text{FF}} &= K(\nu, T)/\Phi \\ &= \frac{8\pi^3 \nu}{3c} \frac{1}{Q_T} \int_0^\infty \sum_{J_i, J_f} d\epsilon_i e^{-\epsilon_i/k_B T} \omega_{J_i}(2J_i + 1) |\langle \epsilon_f J_f || d || \epsilon_i J_i \rangle|^2 \end{aligned} \quad (11)$$

where the coefficient ω_{J_i} has been introduced to take into account the statistics of the rotational levels for homonuclear systems.

The free–bound absorption coefficient $k(\nu)_{\text{FB}}$ can be deduced in the same way by replacing the free normalized wavefunction $|\epsilon_f J_f\rangle$ in the final state by the bound wavefunction $|v_f J_f\rangle$ normalized to unity. Taking into account the conservation of the total energy:

$$\Delta = \epsilon_f - \epsilon_i \quad (12)$$

the free–bound absorption coefficient $k(\nu)_{\text{FB}}$ has the following expression:

$$k(\nu)_{\text{FB}} = \frac{8\pi^3 \nu}{3c} \frac{1}{Q_T} \sum_{J_i, J_f, v_f} e^{-\epsilon_i/k_B T} \omega_{J_i}(2J_i + 1) |\langle v_f J_f || d || \epsilon_i J_i \rangle|^2 \quad (13)$$

where ϵ_f is now negative, its magnitude is the value of the dissociation energy of $|v_f J_f\rangle$.

If $|i\rangle$ or $|f\rangle$ are degenerate states, several molecular potentials are correlated to the same asymptote when the internuclear distance goes to infinity. The corresponding free and bound wavefunctions are solutions of coupled equations that take into account the breakdown of the Born–Oppenheimer (BO) approximation. The BO approximation is nevertheless valid when the molecular potentials are far from each other, and our purpose in the following sections is to investigate the effects of non-adiabatic coupling in the H–H case.

3. Application to the H–H absorption coefficient

The red wing of the Lyman α line perturbed by H atoms is due to absorption from free states of the $X^1\Sigma_g^+$ ground state to free and bound states of the upper $B^1\Sigma_u^+$ and $C^1\Pi_u$ states. This absorption corresponds to free–bound and free–free contributions to the Lyman and Werner bands. Contribution from absorption to the $B^1\Sigma_u^+$ upper state is not important in the region of the H–H satellite, as shown in the results presented in section 5.

As the B and C electronic states have a large number of bound states, the free–free contribution to the absorption from the X state is expected to be very small compared to the free–bound contribution, except for wavelengths near that of the atomic line (Sando and Worhoudt 1973). So, we only consider here the effects of the rotational coupling between the B and C states on the free–bound absorption coefficient. This coupling term is known to modify the position and intensity of a number of rovibrational excited levels (Abgrall *et al* 1987).

The free wavefunction $|\epsilon_i J_i\rangle$ relevant to the ground electronic state $X^1\Sigma_g^+$ is written in a Hund's case (a) molecular basis:

$$|\epsilon_i J_i\rangle = \left(\frac{2J_i + 1}{4\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{R} f_{X\epsilon_i J_i}(R) D_{M_i 0}^{*J_i}(\phi, \theta, 0) \Psi_X(r, R) \quad (14)$$

where \mathcal{D}^{*J_i} is a rotation matrix. Ψ_X is the Born–Oppenheimer electronic wavefunction, with r and R , respectively, representing the electronic and internuclear coordinates. $f_{X\epsilon_i J_i}(R)$ is the corresponding energy-normalized nuclear wavefunction which has the following asymptotic form

$$\lim_{R \rightarrow \infty} f_{X\epsilon_i J_i}(R) = \sqrt{\frac{2\mu}{\pi \hbar^2 k_i}} \sin\left(k_i R - \frac{\pi J_i}{2} + \delta_{J_i}\right) \quad (15)$$

where $k_i = \sqrt{2\mu\epsilon_i/\hbar}$ is the corresponding wave number. $|\epsilon_i J_i\rangle$ is an e-parity type state according to Brown *et al* (1975).

The rovibronic functions related to the $B^1\Sigma_u^+$ state are of e-parity type whereas the $C^1\Pi_u$ state contains both e- and f-parity type levels, leading to Λ -doubling when the rotational coupling is taken into account. Excited states with e parity are obtained from the mixing of B and C states through the $L^+/\sqrt{2}$ rotational coupling operator (Julienne 1973). They are given by the following expression:

$$|v_f J_f\rangle_e = \left(\frac{2J_f + 1}{4\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{R} \left\{ f_{Bv_f J_f}(R) \mathcal{D}_{M_f 0}^{*J_f}(\phi, \theta, 0) \Psi_B(r, R) + \frac{1}{\sqrt{2}} f_{C^+ v_f J_f}(R) \left[\mathcal{D}_{M_f 1}^{*J_f}(\phi, \theta, 0) \Psi_{C,1}(r, R) + \mathcal{D}_{M_f -1}^{*J_f}(\phi, \theta, 0) \Psi_{C,-1}(r, R) \right] \right\} \quad (16)$$

$|v_f J_f\rangle_e$ is normalized in such a way that $\int_0^\infty f_{Bv_f J_f}^2(R) dR + \int_0^\infty f_{C^+ v_f J_f}^2(R) dR = 1$.

The rovibronic states with f parity are given by

$$|v_f J_f\rangle_f = \left(\frac{2J_f + 1}{4\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{R} \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ f_{C^- v_f J_f}(R) \times \left[\mathcal{D}_{M_f 1}^{*J_f}(\phi, \theta, 0) \Psi_{C,1}(r, R) - \mathcal{D}_{M_f -1}^{*J_f}(\phi, \theta, 0) \Psi_{C,-1}(r, R) \right] \right\} \quad (17)$$

where $f_{X\epsilon_i J_i}(R)$ and $f_{C^- v_f J_f}(R)$ are solutions of the radial Schrödinger equation for the X and C adiabatic potentials, respectively, whereas $f_{Bv_f J_f}(R)$ and $f_{C^+ v_f J_f}(R)$ are solutions of a coupled system of equations (see Abgrall *et al* 1987 for detailed equations).

After integration over electronic and rotational coordinates, we obtain the following expressions for the reduced matrix element taking $J = J_i$:

P branch: $J_f = J + 1$

$$|\langle v_f J_f \| d \| \epsilon_i J \rangle|^2 = \frac{1}{2J+1} \left| -\sqrt{J+1} \langle f_{X\epsilon_i J} M_{BX} f_{Bv_f J+1} \rangle + \sqrt{J+2} \langle f_{X\epsilon_i J} M_{CX} f_{C^+ v_f J+1} \rangle \right|^2$$

R branch: $J_f = J - 1$

$$|\langle v_f J_f \| d \| \epsilon_i J \rangle|^2 = \frac{1}{2J+1} \left| \sqrt{J} \langle f_{X\epsilon_i J} M_{BX} f_{Bv_f J-1} \rangle + \sqrt{J-1} \langle f_{X\epsilon_i J} M_{CX} f_{C^+ v_f J-1} \rangle \right|^2$$

Q branch: $J_f = J$

$$|\langle v_f J_f \| d \| \epsilon_i J \rangle|^2 = \left| \langle f_{X\epsilon_i J} M_{CX} f_{C^- v_f J} \rangle \right|^2 \quad (18)$$

where M_{BX} and M_{CX} are the electronic transition moments:

$$M_{BX} = \langle \Psi_B | d | \Psi_X \rangle$$

and

$$M_{CX} = \langle \Psi_C | d | \Psi_X \rangle.$$

If the rotational coupling is not taken into account, the radial functions $f_{C^+ v_f J}$ and $f_{C^- v_f J}$ are the same and the absorption coefficient is given by a sum of the $X^1\Sigma_g^+ - B^1\Sigma_u^+$ and $X^1\Sigma_g^+ - C^1\Pi_u$ contributions (Sando and Dalgarno 1971).

$X^1\Sigma_g^+ - B^1\Sigma_u^+$ contribution:

$$k(\nu)_{\text{FB}} = \frac{8\pi^3\nu}{3c} \frac{1}{Q_T} \sum_{J, v_f} e^{-\epsilon_i/k_B T} \omega_J \left\{ (J+1) \left| \langle f_{X\epsilon_i J} M_{\text{BX}} f_{Bv_f J+1} \rangle \right|^2 + J \left| \langle f_{X\epsilon_i J} M_{\text{BX}} f_{Bv_f J-1} \rangle \right|^2 \right\} \quad (19)$$

$X^1\Sigma_g^+ - C^1\Pi_u$ contribution:

$$k(\nu)_{\text{FB}} = \frac{8\pi^3\nu}{3c} \frac{1}{Q_T} \sum_{J, v_f} e^{-\epsilon_i/k_B T} \omega_J \left\{ (J+2) \left| \langle f_{X\epsilon_i J} M_{\text{CX}} f_{Cv_f J+1} \rangle \right|^2 + (J-1) \left| \langle f_{X\epsilon_i J} M_{\text{CX}} f_{Cv_f J-1} \rangle \right|^2 + (2J+1) \left| \langle f_{X\epsilon_i J} M_{\text{CX}} f_{Cv_f J} \rangle \right|^2 \right\} \quad (20)$$

$\omega_J = 1/4$ if J is odd and $\omega_J = 3/4$ if J is even.

The free-free contribution is obtained by replacing bound wavefunctions with free wavefunctions in the upper electronic state in the same expressions.

4. Computational details

The Born–Oppenheimer potential curves and transition moments of Drira (1999) and the rotational coupling term of Wolniewicz and Dressler (1988) were used. Interpolations of these data were performed by a cubic spline method.

For each rotational quantum number J , the free radial wavefunctions for X and uncoupled B, B' and C electronic states were obtained by the usual Numerov method. The bound states energies and wavefunctions of the B, B' and C states were obtained by solving the coupled and the uncoupled radial equations using the Fourier grid Hamiltonian (FGH) method (Marston and Balint-Kurti 1989), well adapted to bound states calculations. The main advantage of this method is to provide all the eigen values and the eigen functions in one single diagonalization of the Hamiltonian matrix expressed in a discrete variable representation. It is applicable to energy levels up to the dissociation limit and even to quasi-bound states when centrifugal potential barriers occur for high J , whereas the usual Numerov method fails in these cases (see comments in section 5.1). In the present calculations, a uniform discrete grid over the internuclear distance R was used (total number of grid points: 1200, step size $0.05a_0$, range: $0.6-60.6a_0$). For $J = 0$, the numbers of vibrational levels found are, respectively, 39 for the $B^1\Sigma_u^+$ state, 10 for $B'^1\Sigma_u^+$ and 14 for $C^1\Pi_u$. Rovibrational levels up to $J = 59$ were considered as long as they stay below the dissociation limit. The contributions of the higher J levels are negligible (see figure 1(a)).

Concerning the calculation of the free-free contribution to the absorption coefficient, the convergence of the summation over J as well as the integration over the initial kinetic energy were carefully studied at the maximum temperature considered (25 000 K). Figure 1(b) shows the variation of the J contribution to the total free-free absorption coefficient, including kinetic energy average: the convergence is obtained for $J = 200$ in the region of the satellite (1600 Å) and for $J = 500$ in the near wing (1300 Å). Figure 1(c) presents the variation with the kinetic energy ϵ_i of the integrand in the Maxwell average of the calculated free-free coefficient. Convergence is obtained for $\epsilon_i = 0.53$ Hartree (contribution decreased by a factor of 10^{-3} compared to the maximum). Choosing this values of energy $\epsilon_i = 0.53$ Hartree, figure 1(d) shows the contributions of the rotational levels and confirms the results of convergence shown in figure 1(b), so that all results presented in the following were obtained with J up to 500.

The calculation of the total absorption coefficient as a function of wavelength was performed at several temperatures: 5000 K, 8000 K, 10 000 K, 12 000 K and 25 000 K.

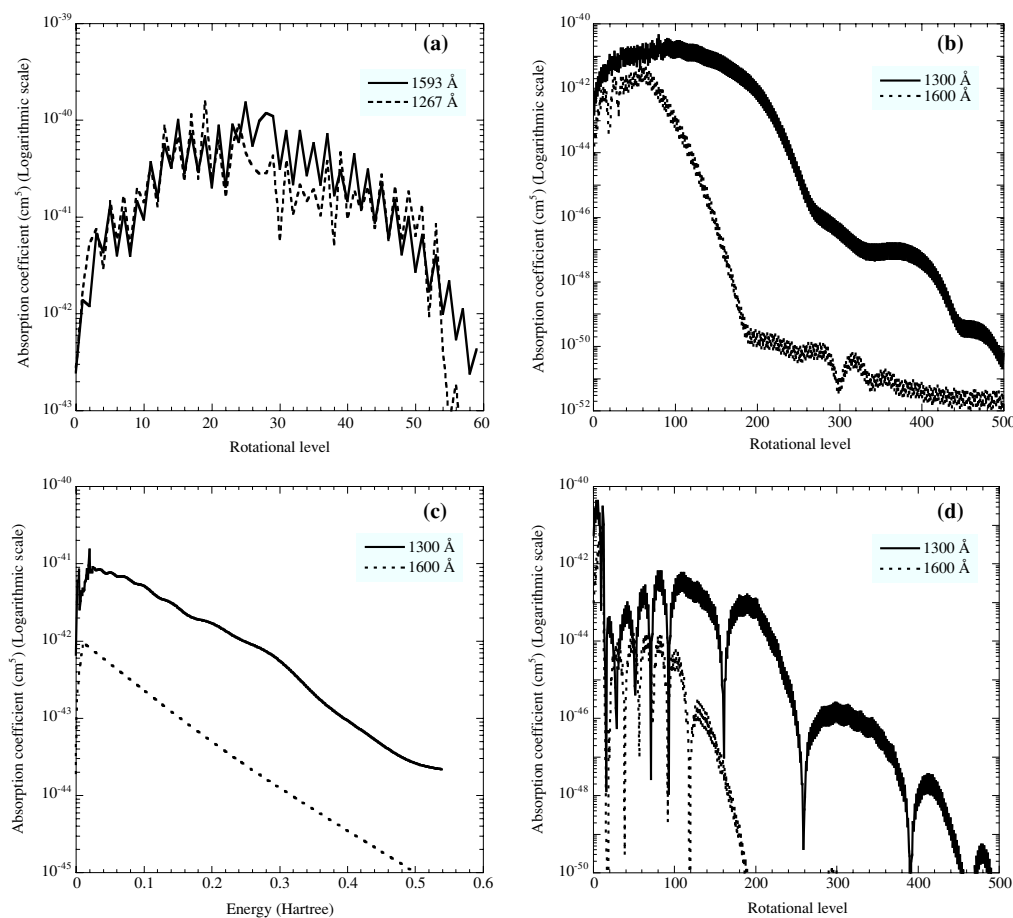


Figure 1. Convergence study of the calculations of the absorption coefficient. (a) Contribution of the rotational levels to the free-bound total absorption coefficient at 1593 Å and 1269 Å ($T = 5000$ K). (b) The same for the free-free total absorption coefficient at 1300 Å and 1600 Å ($T = 25\,000$ K). (c) Convergence in the integration of the free-free absorption coefficient over the initial kinetic energy at 1300 Å and 1600 Å ($T = 25\,000$ K). (d) Contributions to the free-free coefficient of the rotational levels for a kinetic energy of 0.53 Hartree.

5. Results

5.1. Effect of the rotational coupling

We have calculated the absorption coefficient first in the adiabatic approximation for the free-bound transitions $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$ and $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$ and then taking into account the rotational coupling between the two final states.

Figure 2 shows the separate contributions of the B–X and C–X transitions in the adiabatic approximation as well as their simple sum (figure 2) for temperatures of 5000 and 10 000 K. The satellite line at 1600 Å is entirely due to the ($X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$) free-bound transition whereas both B–X and C–X transitions contribute to the near wing of the Lyman α line. The dominant contribution of the B–X free-bound transition was first discussed by Sando and Wormhoudt (1973). However, the use by these authors of the Numerov method leads to an underestimation of the absorption since this numerical method fails to find the high J rovibrational states in the $B^1\Sigma_u^+$ potential due to the existence of the centrifugal barrier.

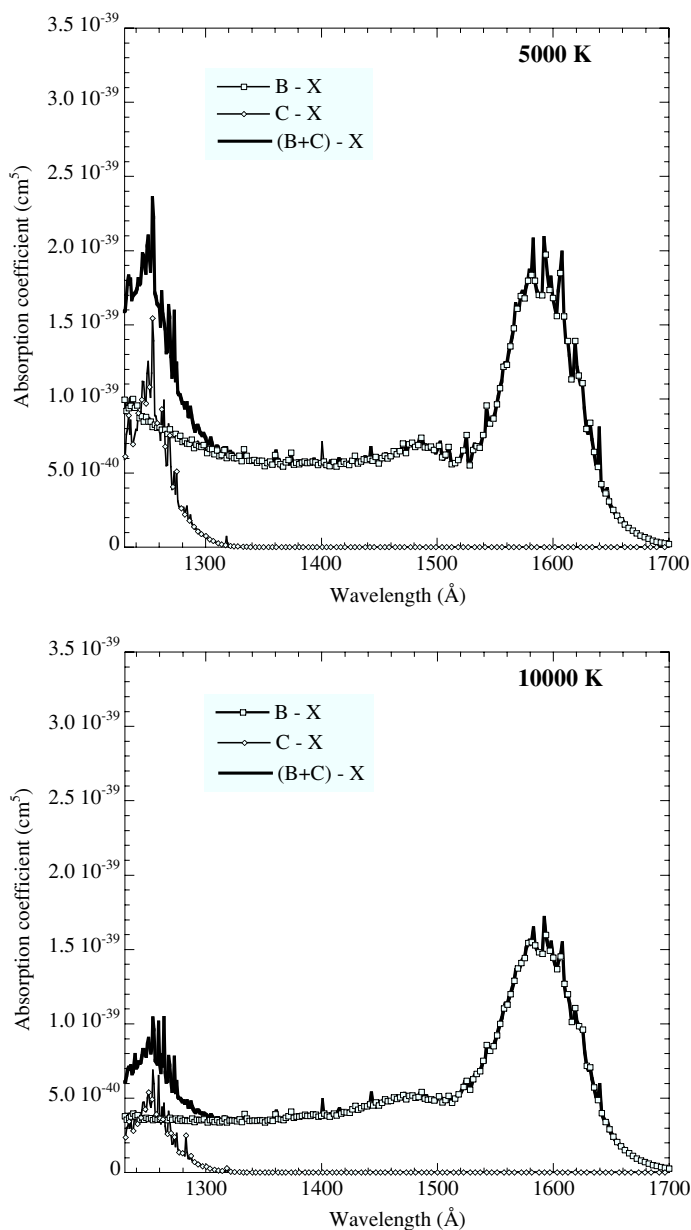


Figure 2. Contributions of B and C states to the free-bound absorption coefficient in the adiabatic approximation.

Figure 3 shows a comparison between the results, respectively, obtained in the adiabatic and the non-adiabatic approaches.

One may note that the spectra obtained in the two approaches are quite similar, since they present the satellite line at the same position and with the same intensity (small local differences in the position of the small peaks exist but have certainly no consequence on the resulting synthetic spectra). This result is somewhat expected for the 1400–1700 Å spectral range in the vicinity of the satellite. Indeed, in that region the contribution is primarily due to the B–X transition (figure 2). One can also see that the effects of the rotational coupling are

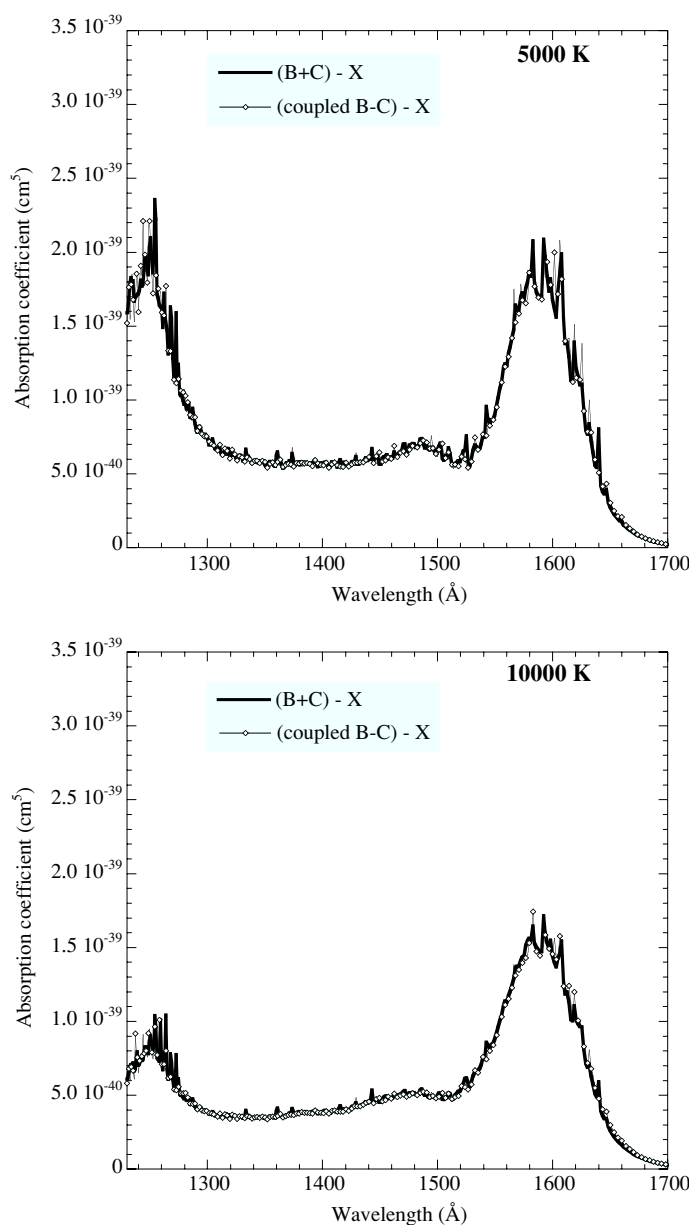


Figure 3. Free-bound contribution to the absorption coefficient at 5000 and 10000 K in the adiabatic approximation and with rotational coupling between B and C states.

negligible at shorter wavelengths where absorption to the $B^1\Sigma_u^+$ and $C^1\Pi_u$ states contribute equally (figure 2). So, it appears clearly that, even if the rotational coupling modifies the positions and intensities of the rovibrational levels, its effect on the free-bound absorption coefficient after summation of all the contributions is negligible.

Figure 4 compares the free-bound and free-free contributions to the profile. Free-free absorption, negligible at low temperatures in the region of the satellite, leads to a small contribution at these wavelengths for increasing temperatures but dominates the absorption in the near wing. However, as a consequence of the unitarity of the radiative S matrix, the effects

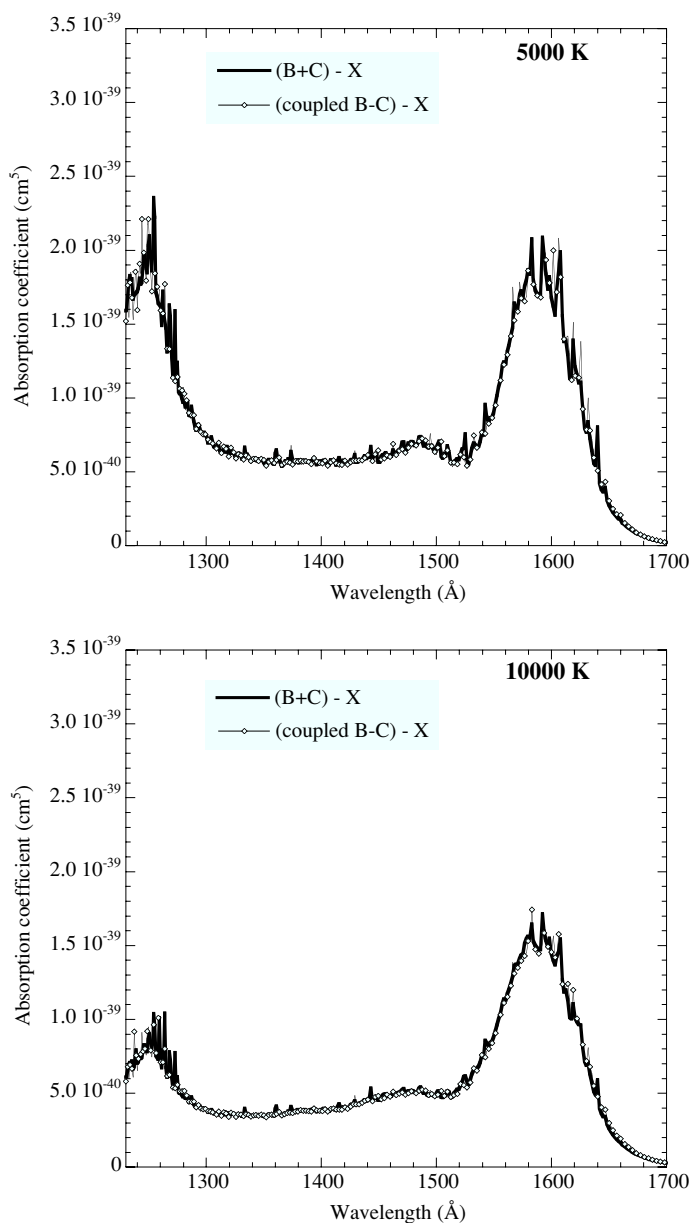


Figure 3. Free-bound contribution to the absorption coefficient at 5000 and 10000 K in the adiabatic approximation and with rotational coupling between B and C states.

negligible at shorter wavelengths where absorption to the $B^1\Sigma_u^+$ and $C^1\Pi_u$ states contribute equally (figure 2). So, it appears clearly that, even if the rotational coupling modifies the positions and intensities of the rovibrational levels, its effect on the free-bound absorption coefficient after summation of all the contributions is negligible.

Figure 4 compares the free-bound and free-free contributions to the profile. Free-free absorption, negligible at low temperatures in the region of the satellite, leads to a small contribution at these wavelengths for increasing temperatures but dominates the absorption in the near wing. However, as a consequence of the unitarity of the radiative S matrix, the effects

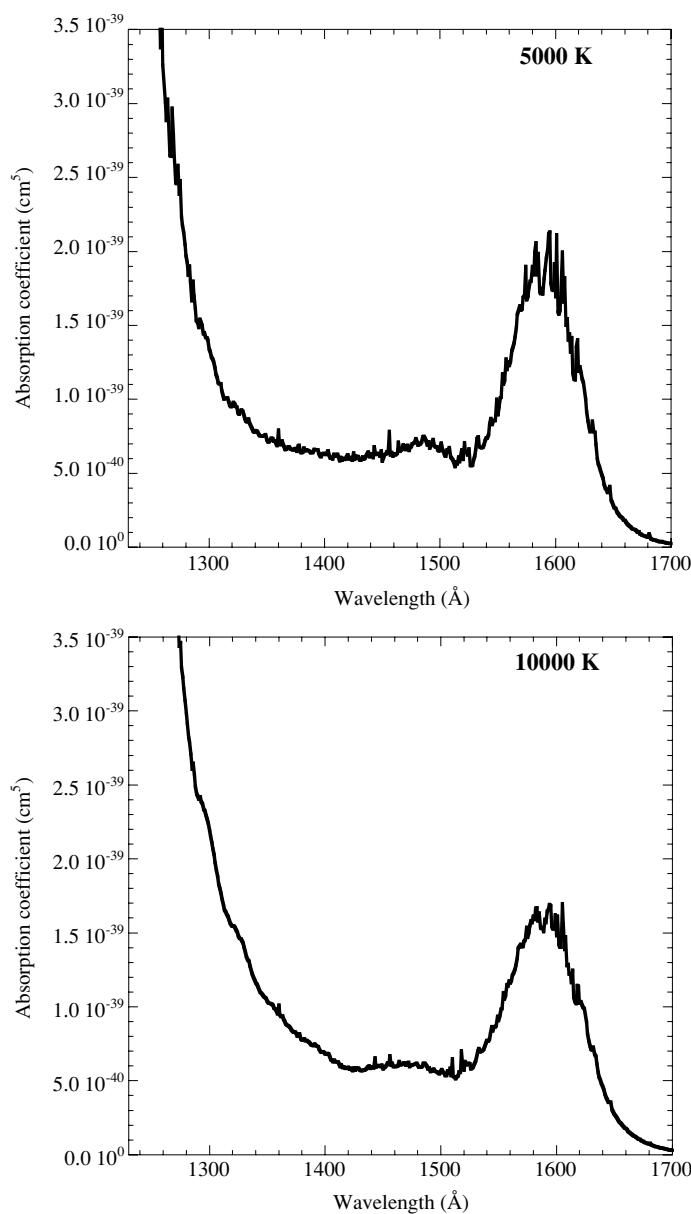


Figure 5. Absorption coefficient at 5000 and 10 000 K.

5.2. Temperature dependence of the absorption coefficient

Figure 5 shows the total absorption coefficient calculated at temperatures of 5000 K and 10 000 K, respectively. Calculations take into account the contributions of free-bound and free-free transitions to $B^1\Sigma_u^+$, $B'^1\Sigma_u^+$ and $C^1\Pi_u$.

The intensity of the satellite decreases for increasing temperatures.

5.3. Comparison of quantal and semi-classical results

The computed quantum results are compared in figure 6 with the semi-classical results of Allard *et al* (2003) obtained in the low density limit of the unified theory. This method uses

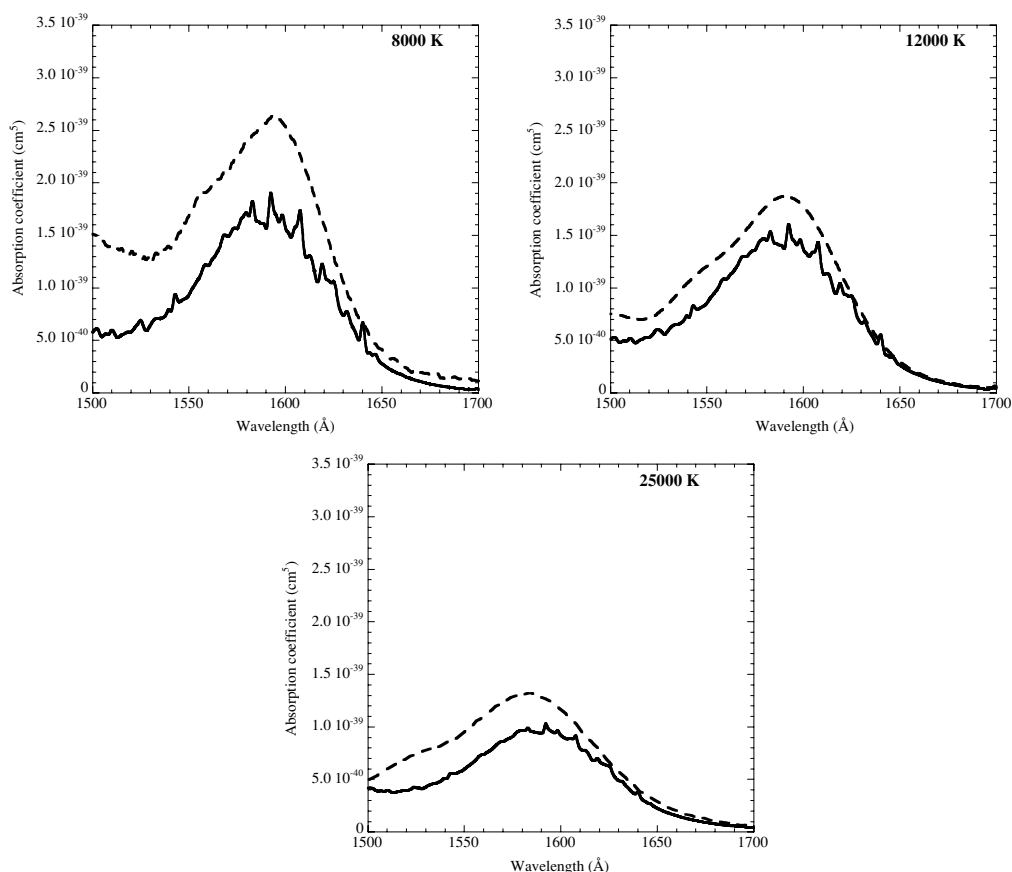


Figure 6. Comparison between semi-classical (Allard *et al* 2003: broken line) and quantum results (this work: solid line) at 8000, 12 000 and 25 000 K.

the expansion of the auto-correlation function in powers of density. The variation of the dipole transition moment as well as the Boltzmann factor (see theory in Allard *et al* 1999) are taken into account.

Both results give a similar behaviour of the satellite: it appears clearly that the quantum results confirms the decreasing of absorption with increasing temperatures: this justifies the importance at low temperatures of the Boltzmann factor taken into account recently in the expression of the semi-classical approach. However, the quantum absorption coefficient is systematically lower than the semi-classical one, the difference between them decreases slowly for increasing temperatures and is less than 20 per cent at the typical temperatures of white dwarfs.

6. Discussion and concluding remarks

The satellites which arise in the wings of atomic lines during collisions between the radiative atom and perturber are used as diagnostics of the stellar temperature and gravity. The characteristics of these features depend directly on the initial and final wavefunctions of the complex formed during the collision. In the case of H–H collisions, absorption to bound and free excited states leads to free–bound and free–free contributions to the line wing. As several electronic states are correlated to the atomic levels of the Lyman α transition, we have

investigated, in a quantum approach, the effects of the non-adiabatic coupling between the $B^1\Sigma_u^+$ and $C^1\Pi_u$ states. From theoretical considerations, it is shown that such non-adiabatic effects are expected to be negligible for free–free absorption. Our results show that non-adiabatic effects are equally negligible for free–bound absorption. This result confirms the validity of the adiabatic approach usually assumed in calculations of far wing spectra.

Comparison of our quantal results with the semi-classical ones (Allard *et al* 2003) shows a global agreement for the shape of the satellite as well as for the decrease of its intensity with increasing temperatures. Some expected discrepancies appear at low temperatures, however they decrease slowly when the temperature increases. Among several possible sources of differences, the first one, namely, the one-perturber approach, assumed in the present quantum calculations is valid for the density N considered in Allard *et al* (2003): if we compare the potential range of the relevant electronic states (≤ 20 Å) to $N^{-\frac{1}{3}}$, it appears that the number of perturbers in the interaction sphere is much less than 1 (this could be different for higher lines as larger distances are involved). Thus, the difference may be due to the validity limit of the use of classical rectilinear trajectories in the semi-classical calculations. Indeed, if we compare the kinetic energy at 25 000 K (≈ 2.15 eV) to the potential energy difference in the region of the satellite ($\Delta V_S \approx 2.5$ eV) (Royer 1971), it appears that the validity condition ($\Delta V_S \ll k_i^2/2m$) is not fulfilled. Considering the conservation of the total energy, it is clear that the local kinetic energy for internuclear distances where the satellite is formed is larger than the initial kinetic energy at the beginning of the collisions. This may contribute to a decrease of the absorption for attractive potentials.

Acknowledgments

The calculations of *ab initio* potentials, transition moments and quantal coupled equations were performed on the work stations of the computer centre of Observatoire de Paris. The authors acknowledge the referees for comments that improve the paper.

References

- Abgrall H, Launay F and Roueff E 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 2036
 Allard N F, Drira I, Gerbaldi M, Kielkopf J F and Spielfiedel A 1998b *Astron. Astrophys.* **335** 1124
 Allard N F, Kielkopf J F, Drira I and Schmelcher P 2000 *Eur. Phys. J. D* **12** 263
 Allard N F, Kielkopf J F and Feautrier N 1998a *Astron. Astrophys.* **330** 782
 Allard N F, Kielkopf J F, Hébrard G and Peek J M 2004 *Eur. Phys. J. D* **29** 7
 Allard N F, Koester D, Feautrier N and Spielfiedel A 1994 *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.* **108** 417
 Allard N F, Loeillet B, Kielkopf J F and Hébrard G 2003 *SF2A, Scientific Highlights 2003, EDP Sciences* p 579
 Allard N F, Royer A, Kielkopf J F and Feautrier N 1999 *Phys. Rev. A* **60** 102
 Baranger M 1958 *Phys. Rev.* **111** 481
 Bergeron P *et al* 1995 *Astrophys. J.* **449** 258
 Brown J M, Hougén J T, Huber K P, Johns J W, Kopp I, Lefebvre-Brion H, Merer A J, Ramsay D A, Rostas J and Zare R N 1975 *Mol. Spectrosc.* **55** 500
 Drira I 1999 *J. Mol. Spectrosc.* **198** 52
 Feautrier N, Roueff E and Spielfiedel A 1988 *J. Phys. (Paris)* **49** 1911
 Ford A L 1975 *J. Mol. Spectrosc.* **48** 508
 Greenstein J L 1980 *Astrophys. J.* **488** 375
 Hébrard G *et al* 2003 *Astron. Astrophys.* **406** 115
 Holm A V *et al* 1985 *Astrophys. J.* **289** 774
 Holweger H, Koester D and Allard N F 1994 *Astron. Astrophys.* **290** L21
 Julienne P S 1973 *J. Mol. Spectrosc.* **48** 508
 Julienne P S 1982 *Phys. Rev. A* **26** 3299
 Koester D, Allard N F and Vauclair G 1994 *Astron. Astrophys.* **291** L9

- Koester D, Finley D S, Allard N F, Kruk J W and Kimble R A 1996 *Astrophys. J.* **463** L93
Koester D, Weidemann E-M, Zeidler K-T and Vauclair G 1985 *Astron. Astrophys.* **142** L5
Marston C C and Balint-Kurti G G 1989 *J. Chem. Phys.* **91** 3571
Mies F H 1981 *Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives* vol 6B, ed D Henderson (New York: Academic)
pp 127–98
Nelán E P and Wegner G 1985 *Astrophys. J.* **289** L31
Royer A 1971 *Phys. Rev. A* **4** 499
Sando K M and Dalgarno A 1971 *Mol. Phys.* **20** 103
Sando K M and Wormhoudt J C 1973 *Phys. Rev. A* **7** 1889
Senn P, Quadrelli P and Dressler K 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 7401
Vahala L L, Julienne P S and Havey M D 1986 *Phys. Rev. A* **34** 1856
Van Regemorter H and Feautrier N 1985 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **18** 2673
Wolniewicz L and Dressler K 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 3861

F.2 Article II : Rotational excitation of SO by collisions with he at low température

Rotational excitation of sulfur monoxide by collisions with helium at low temperature

F. Lique,^{a)} A. Spielfiedel,^{b)} M.-L. Dubernet, and N. Feautrier

Laboratoire d'Etude du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique (LERMA) and Unité Mixte de Recherche (UMR) 8112 du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Observatoire de Paris-Meudon, 92195 Meudon Cedex, France

(Received 18 May 2005; accepted 28 June 2005; published online 4 October 2005)

We present two new two-dimensional potential-energy surfaces for the SO–He system calculated at SO r distance frozen at its experimental minimum-energy distance. Both are obtained at the RCCSD(T) level using two different basis sets (AVTZ and AVQZ) for the three atoms. Bond functions are placed at mid-distance between the SO center of mass and He for a better description of the van der Waals well. Close-coupling calculations of the collisional excitation cross sections of the fine-structure levels of SO by He are calculated at low energies. The exact level splitting is taken into account. It is found that the results obtained from the two surfaces are very similar, except for some small differences observed in the region of resonances at low energies. The propensity rules between fine-structure levels are studied, it is shown that F -conserving cross sections are much larger for high- N rotational levels than cross sections between F -changing levels, as expected from theoretical considerations. The use of infinite order sudden recoupling techniques from spin-free cross sections is investigated. Excitation rate coefficients among fine-structure levels are calculated at low temperatures. © 2005 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2004994]

I. INTRODUCTION

In regions of star formation, the outflows from the young stars penetrate the surrounding envelopes and thus create high-temperature shocks leading to evaporation of dust mantles that produce many species in the gas phase. These freshly evaporated molecules can then drive a hot core rich and complex chemistry, specific of the physical conditions present in the gas. In particular, the observed abundances of the sulfur-bearing molecules in the warm gas display important differences from those derived from observations of cool molecular material.¹ They also exhibit large abundance gradients on small spatial scale.^{2–4} The sulfur is originally contained in H₂S, and H₂S reacts with hydrogen atoms to give sulfur atoms which rapidly reacts with OH and O₂ to form SO, SO₂, and other sulfur-bearing species, and because of the relatively fast evolution of their chemistry on time scales of hot core age, the warm gas can be traced with molecules like SO and SO₂.

Observations of molecular emission at millimeter and infrared wavelengths, supplemented by careful and detailed modeling, are powerful tools to investigate the physical and chemical conditions of astrophysical objects. First observed by Gottlieb and Ball⁵ in the interstellar gas, sulfur monoxide has been used extensively to study shocked molecular gas in various environments.^{6–8} SO is a good probe since the fine structure in its ³Σ[−] electronic ground state gives many relatively close transitions. The modeling of the line intensities requires comparison with model excitation calculations using

radiative as well as rate coefficients. It is thus of a great importance to provide accurate rate coefficients for a large temperature range.

In the relatively cold environments, collisional excitation is dominated by collisions with the most abundant neutral species, He and H₂. To our knowledge, no result exists for SO–He. Excitation rate coefficients by collision among fine-structure levels of SO with H₂ were provided some time ago by Green,⁹ using coupled states and recoupling approximations to collision dynamics and the potential-energy surface obtained for CS–H₂ with an electron-gas model.¹⁰ Spin-free rate coefficients were obtained for temperatures from 50 to 350 K and rate coefficients among fine-structure levels were obtained from the spin-free rate coefficients using the recoupling method described by Neufeld and Green.¹¹

Here, the collisional excitation cross sections of the fine-structure levels of SO by He are calculated at low energies using close-coupling (CC) methods taking into account the exact level splittings. Due to the large fine-structure constant of SO, an intermediate coupling representation from Hund's case (b) is adopted. Two new potential-energy surfaces (PES) were calculated at different levels of accuracy. Section II is devoted to the determination and comparison of the PES. The collisional calculations are described in Sec. III. Finally, we discuss in Sec. IV the sensitivity of the cross sections to the accuracy of the PES, the propensity rules among fine-structured cross sections and the validity of a recoupling approximation obtained from the spin-free cross sections, and we give the rate coefficients among fine-structure levels for temperatures ranging from 10 to 50 K.

^{a)}Electronic mail: francois.lique@obspm.fr

^{b)}Electronic mail: annie.spiefiedel@obspm.fr

II. POTENTIAL-ENERGY SURFACES

The present work uses a Jacobi coordinate system in which r is the SO distance, R is the distance from the center of mass of SO to the He atom, and θ is the angle between the two distance vectors ($\theta=0$ for aligned S, O, and He atoms). For rotational excitation calculations, the potential-energy surface was calculated at the RCCSD(T) level.^{12,13} To check the validity of this monoconfigurational method, we have performed calculations for the first triplet states with the MCSCF approach. For all investigated geometries, it was found that the weight of the dominant configuration for the ground state was between 0.92 and 0.94 which justifies the choice of the RCCSD(T) approach. The SO r distance was frozen at its experimental minimum-energy distance ($r_e=2.80$ bohrs). This is well justified since the mean value of the $r(\text{SO})$ distance for the last level studied differs from the r distance for the first level by less than $0.01a_0$, so it is expected that the centrifugal distortion has a negligible effect.

Two *ab initio* surfaces were calculated using the MOLPRO2002 package.¹⁴ For the first one, the three atoms were described by the aug-cc-pVTZ (hereafter aVTZ) basis set of Woon and Dunning¹⁵ augmented by the $(3s3p2d1f)$ bond functions defined by Tao and Pan,¹⁶ placed at mid-distance between the SO center of mass and He. This total basis set includes 148 contracted gaussian basis functions. The second surface was calculated with the aug-cc-pVQZ (hereafter aVQZ) basis set¹⁵ augmented by the $(3s3p2d2f1g)$ bond functions optimized by Cybulski and Toczyłowski.¹⁷ This leads to 255 gaussian basis functions. In both calculations, the basis set superposition error (BSSE) is corrected at all geometries with the Boys and Bernardi counterpoise procedure.¹⁸

The radial scattering coordinate R was assigned values from 4.0 to 16.0 bohrs by steps of 0.25 bohr, the angular grid was uniform with a 15° spacing from 0° to 180° . A few

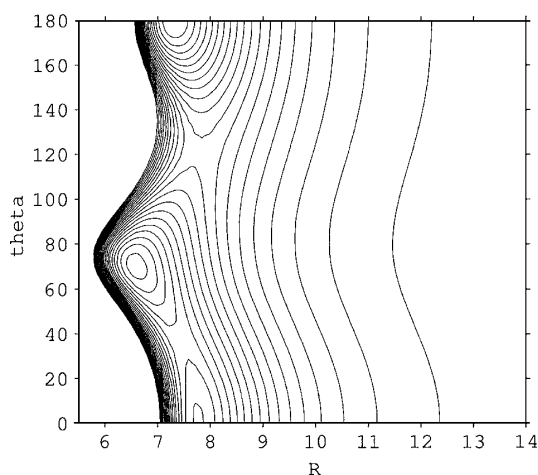


FIG. 1. Contour plot of the aVQZ potential-energy surface of SOHe as a function of R and θ with the S–O separation fixed at $r=2.80$ bohrs. The energies are in $\mu\text{hartree}$ with a distance of $7.94 \mu\text{hartree}$ between two adjacent contours, the zero of energy is taken as that of the He+SO asymptote.

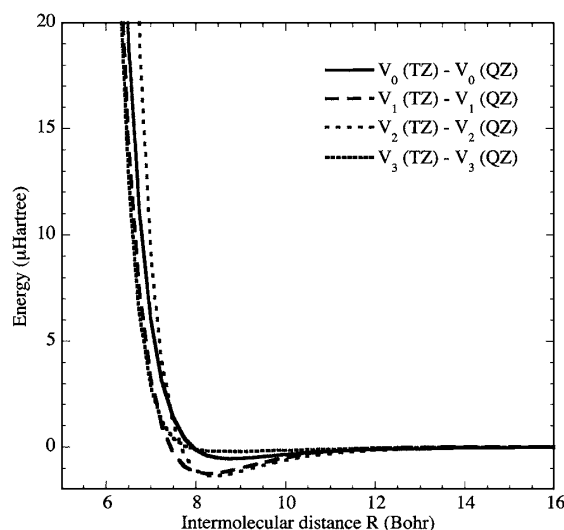
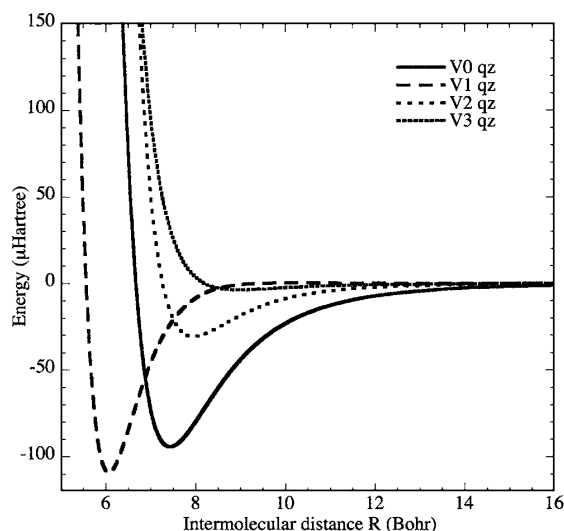


FIG. 2. V_λ expansion of the aVQZ interaction potential-energy surface (upper panel) and difference between the V_λ components of the two potential-energy surfaces (lower panel).

additional geometries, such that at any computed angle, the interaction energies becomes at least higher than 4500 cm^{-1} , were computed at shorter internuclear distances ($R \leq 4.0$ bohrs) in order to describe the repulsive part of the potential. A total of 636 and 668 geometries were, respectively, computed to describe the aVTZ and aVQZ PES.

Contour plot of the aVQZ potential is shown in Fig. 1. For this van der Waals system, the global minimum of the interaction energy is found to be $-154.4153 \mu\text{hartree}$ ($R=7.32$ bohrs, $\theta=180^\circ$) for the aVTZ basis set and to be $-159.1127 \mu\text{hartree}$ ($R=7.29$ bohrs, $\theta=180^\circ$) for the aVQZ basis set.

Finally the fitting procedure described by Werner *et al.*¹⁹ for the CN–He system was adapted in order to obtain the $V(r=r_e, R, \theta)$ numerical expansion routine required as

TABLE I. Energy of the fine-structure levels. The N value obtained in Hund's case (b) limit is also indicated.

Level	N	$ \Psi\rangle$	j	Energy (cm ⁻¹)
1	1	F_3	0	0.0000
2	0	F_1	1	1.0008
3	1	F_1	2	3.0999
4	2	F_1	3	6.4122
5	1	F_2	1	10.5519
6	2	F_3	1	10.9870
7	3	F_1	4	11.0214
8	2	F_2	2	13.4237
9	3	F_3	2	14.6312
10	4	F_1	5	17.0014
11	3	F_2	3	17.7312
12	4	F_3	3	19.9337
13	4	F_2	4	23.4745
14	5	F_1	6	24.3157
15	5	F_3	4	26.8810
16	5	F_2	5	30.6534
17	6	F_1	7	33.0498
18	6	F_3	5	35.2108
19	6	F_2	6	39.2678
20	7	F_1	8	43.1926
21	7	F_3	6	45.1024
22	7	F_2	7	49.3175
23	8	F_1	9	54.7515
24	8	F_3	7	56.4673
25	8	F_2	8	60.8023
26	9	F_1	10	67.7311
27	9	F_3	8	69.2936
28	9	F_2	9	73.7221
29	10	F_1	11	82.1345
30	10	F_3	9	83.5736
31	10	F_2	10	88.0765
32	11	F_1	12	97.9640
33	11	F_3	10	99.3022
34	11	F_2	11	103.8653
35	12	F_1	13	115.2209
36	12	F_3	11	116.4756
37	12	F_2	12	121.0882
38	13	F_1	14	133.9062
39	13	F_3	12	135.0911
40	13	F_2	13	139.7449

input by MOLSCAT (Ref. 24) to perform the dynamical calculation. The analytic potential is found to reproduce the calculated surface quite well. The deviations between the fitted potential values and the *ab initio* points are concentrated in the repulsive part of the PES. Over the entire grid, the mean difference between the analytic fit and the *ab initio* calculations is 0.13% with a standard deviation of 0.12% (aVQZ surface). Similar numbers are found for the aVTZ surface.

In terms of the Legendre polynomials, the interaction energy surface can be expressed as

$$V(r = r_e, R, \theta) = \sum_{\lambda} V_{\lambda}(R) P_{\lambda}(\cos \theta). \quad (1)$$

The first $V_{\lambda}(R)$ components calculated with the aVQZ basis set are presented on Fig. 2 (upper panel). The two interaction

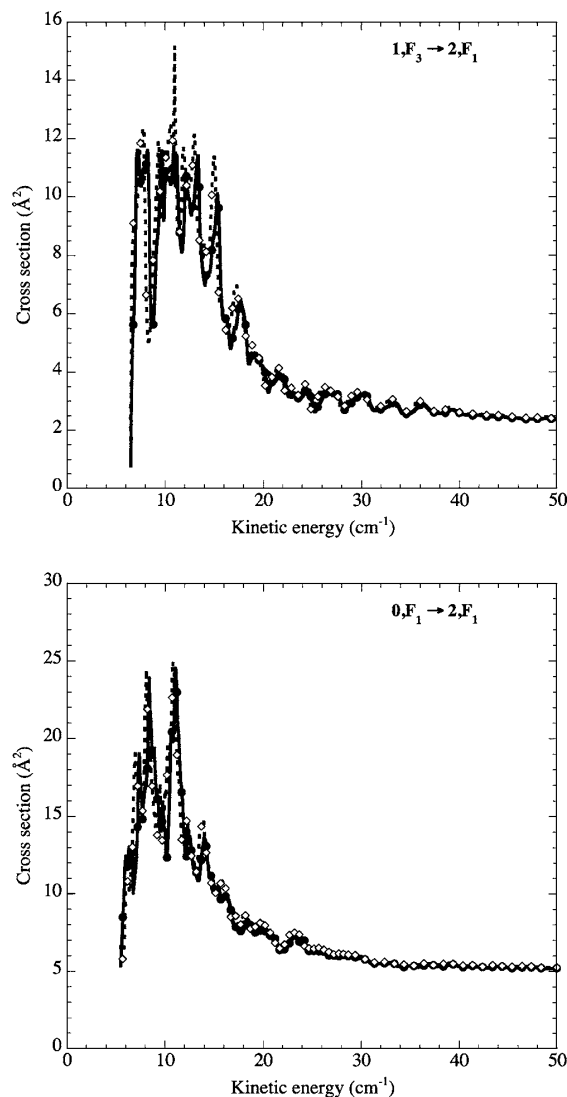


FIG. 3. Collisional excitation cross sections of SO by He from the two first levels: comparison between results obtained from the aVQZ PES (filled circles, solid line) and the aVTZ PES (empty diamonds).

energy surfaces are compared in Fig. 2 (lower panel) for the large and small R distances. Very small differences (less than $2 \mu\text{hartree}$) appear at large and intermediate distances and particularly around the minimum, larger differences (up to $1000 \mu\text{hartree}$ at 4.5 bohrs) occur at small R distances in particular for the V_2 component. Consequences on the cross sections are discussed in Sec. III.

III. SCATTERING CALCULATIONS

A. Fine structure of SO

In the SO ($^3\Sigma^-$) electronic state, the rotational levels are split by spin-rotation coupling. Departure from pure Hund's

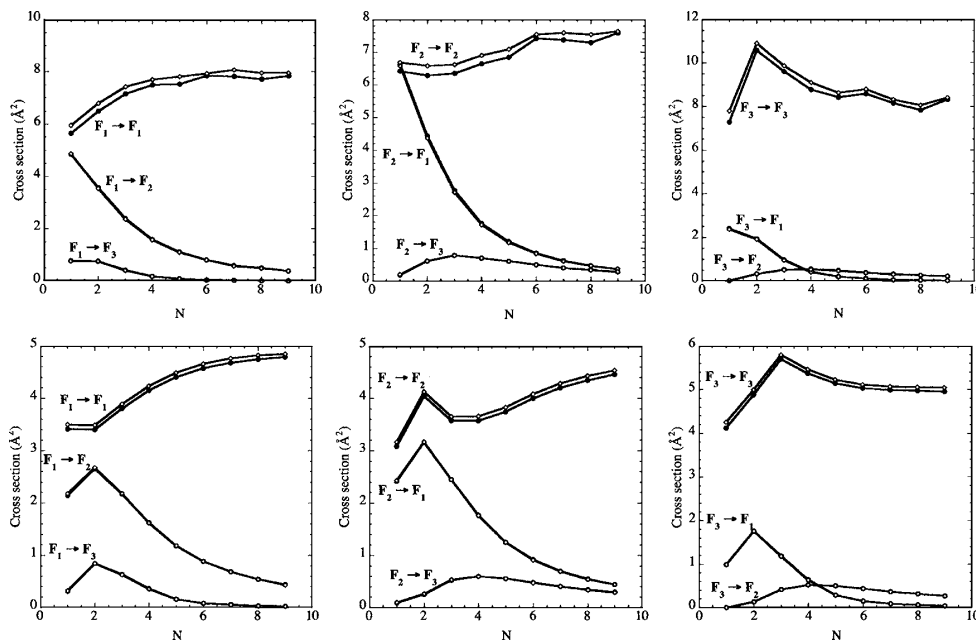


FIG. 4. Rotationally inelastic cross sections for collisions of SO with He at 50 cm⁻¹ (upper panel) and 200 cm⁻¹ (lower panel) for ΔN=N'-N=1: comparison between results obtained from the aVQZ PES (filled circles, solid line) and the aVTZ PES (empty diamonds). Scattering out of the F₁, F₂, and F₃ states is shown in the left, middle, and right frames, respectively. For F_i ≠ F_j, the two results are indistinguishable.

case (b) is taken into account through an intermediate coupling representation. In Hund's case (b), the total molecular angular momentum **j** is defined by

$$\mathbf{j} = \mathbf{N} + \mathbf{S}, \tag{2}$$

where **N** and **S** are the nuclear rotational and the electronic spin angular momenta.

In the intermediate coupling scheme, the rotational wave function can be written for $j \geq 1$ as²⁰

$$|F_{1j}m\rangle = \cos \alpha |N = j - 1, Sjm\rangle + \sin \alpha |N = j + 1, Sjm\rangle$$

$$|F_{2j}m\rangle = |N = j, Sjm\rangle \tag{3}$$

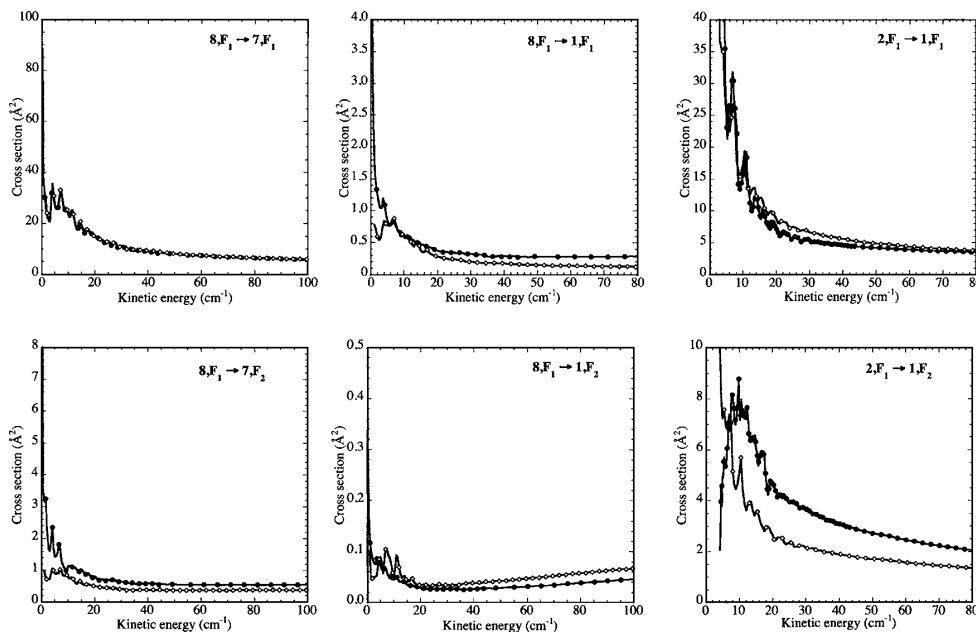


FIG. 5. Comparison between results obtained with the recoupling technique from spin-free cross sections (empty diamonds) with results taking into account the exact fine structure of the levels (filled circles).

$$|F_3jm\rangle = -\sin\alpha|N=j-1, Sjm\rangle + \cos\alpha|N=j+1, Sjm\rangle,$$

where $|N, Sjm\rangle$ denotes pure Hund's case (b) basis functions and the mixing angle α can be obtained by the diagonalization of the molecular hamiltonian.²¹ In the pure case (b) limit, $\alpha \rightarrow 0$ and the F_1 level corresponds to $N=j-1$ and the F_3 level to $N=j+1$. For SO, the case (b) limit becomes valid from $N=5$.

The rotational energy levels of the $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$ molecule were computed with the use of the experimental spectroscopic constants of Bogey *et al.*²² The energies of the first fine-structure levels are given in Table I.

B. Collision dynamics

The collision of a molecule in a given $|F_jjm\rangle$ state with a structureless target is treated by expanding the total wave function in terms of eigenfunctions of the total angular momentum J .

$$|F_jLJM\rangle = \sum_{MM_L} \langle jmLM_L|JM\rangle |LM_L\rangle |F_jjm\rangle. \quad (4)$$

Here $\langle jmLM_L|JM\rangle |LM_L\rangle$ is a Clebsch-Gordan coefficient, M is the projection of J along the space-fixed z axis, L is the relative orbital angular momentum, and M_L is its projection along z . The $|F_jjm\rangle$ states given by Eq. (2) may be expressed in the general form:

$$|F_jjm\rangle = \sum_{N=j-1}^{N=j+1} c_{NF_i}^j |NSjm\rangle. \quad (5)$$

The transition matrix elements and the related cross sections between fine-structure levels are obtained by solving close-coupled equations where the potential matrix elements between states $|F_jLJM\rangle$ and $|F'_jL'JM\rangle$ at a fixed total angular momentum J are given by

$$\begin{aligned} &\langle F'_jL'JM|V|F_jLJM\rangle \\ &= \sum_{NN'} c_{N'F'_i}^{j'} c_{NF_i}^j \langle N'S'j'L'JM|V|NSjLJM\rangle. \end{aligned} \quad (6)$$

Here, $\langle N'S'j'L'JM|V|NSjLJM\rangle$ represents matrix elements of V between pure Hund's case (b) basis functions, the expression of these matrix elements is given by Corey and McCourt.²³ All the calculations were performed with the MOLSCAT code²⁴ modified to take into account the fine structure of the energy levels and the intermediate coupling scheme.

The calculations were carried out using the propagator of Manolopoulos.²⁵ The reduced mass of the system is 3.694. The propagation parameters were tested in order to obtain convergence of the cross sections for energies up to 300 cm^{-1} . Typically, the maximum integration distance was $R_{\text{max}}=40$ bohrs. The open channels correspond to the five lowest rotational levels at 30 cm^{-1} and to the 19 first rotational levels at 300 cm^{-1} . Several energetically inaccessible

levels (nine closed channels at 30 cm^{-1} and five at 300 cm^{-1}) were included in order to obtain convergence of the collisional cross sections.

IV. RESULTS

A. Cross sections

Figure 3 presents the energy variation of the collisional excitation cross sections of SO by He from the two first levels to the $2F_1$ excited level. The cross sections present resonances for energies up to 40 cm^{-1} . These resonances correspond to the presence at 7.32 bohrs of a well whose depth is $154\text{ }\mu\text{hartree}$. Such behavior is typical of all the cross sections.

On Fig. 3, the cross section obtained from the AVQZ PES (solid line) is compared with the results obtained from the AVTZ PES (empty diamonds). Only small differences occur in the region of resonances, but the general behavior is the same and no significant differences are expected in the corresponding rate coefficients after the Boltzmann thermal average. The same agreement is obtained for all the cross sections as shown in Fig. 4 where the cross sections obtained from the two different potentials for $\Delta N=1 F_i \rightarrow F_j$ transitions at kinetic energies of 50 and 200 cm^{-1} are compared.

As expected theoretically,²⁶ strong propensity for conservation of the F label is obtained in the large j limit. As shown in Fig. 4, cross sections for $F_i \rightarrow F_j$ transitions with $i \neq j$ are smaller than F -conserving cross sections. This propensity rule becomes stronger as N increases. We observe that cross sections for F -conserving transitions are nearly constant in the considered energy range and that cross sections for F -changing transitions decrease strongly as N increases. The same propensity was previously obtained for SO-H₂ collisions by Green⁹ in Hund's case (b) approach. This behavior is general for molecules in ($^3\Sigma^-$) electronic state, as shown, in particular, for $\Delta N=2 F_i \rightarrow F_j$ transitions in O₂-He collisions.²⁰

Finally, we explored the validity of the recoupling approximation used by Green.⁹ Approximate cross sections among fine-structure levels were obtained in Hund's case (b) limit from close-coupling spin-free cross sections using the infinite order sudden (IOS) approximation scaling relationship to recouple the angular momenta. Scaling was applied to downward cross sections. The recoupling method was described in details by Neufeld and Green¹¹ for the calculations of rate coefficients among hyperfine structure levels from rate coefficients among rotational levels. As the fine-structure splitting in SO is relatively large, it is not expected that accurate results could be obtained at low energies with this approximation. However, it is interesting to test it.

We write

$$\sigma(NSj \rightarrow N'Sj') = \frac{\sigma^{\text{IOS}}(NSj \rightarrow N'Sj')}{\sigma^{\text{IOS}}(N \rightarrow N')} \sigma^{\text{CC}}(N \rightarrow N'), \quad (7)$$

where

TABLE II. Downward rate coefficients of fine-structure levels of SO in collisions with He as a function of kinetic temperature (in units of $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$).

Initial level				Final level				Rate coefficients				
Level	N	$ \Psi\rangle$	j	Level	N	$ \Psi\rangle$	j	10 K	20 K	30 K	40 K	50 K
2	0	F_1	1	1	1	F_3	0	1.07(-11)	6.20(-12)	4.24(-12)	3.22(-12)	2.61(-12)
3	1	F_1	2	1	1	F_3	0	5.68(-12)	3.71(-12)	2.93(-12)	2.55(-12)	2.35(-12)
3	1	F_1	2	2	0	F_1	1	4.12(-11)	3.20(-11)	2.77(-11)	2.54(-11)	2.39(-11)
4	2	F_1	3	1	1	F_3	0	4.70(-12)	3.45(-12)	2.93(-12)	2.65(-12)	2.48(-12)
4	2	F_1	3	2	0	F_1	1	2.11(-11)	1.71(-11)	1.59(-11)	1.54(-11)	1.53(-11)
4	2	F_1	3	3	1	F_1	2	4.79(-11)	3.67(-11)	3.22(-11)	3.00(-11)	2.88(-11)
5	1	F_2	1	1	1	F_3	0	1.92(-12)	1.03(-12)	6.57(-13)	4.66(-13)	3.53(-13)
5	1	F_2	1	2	0	F_1	1	3.02(-11)	2.79(-11)	2.66(-11)	2.59(-11)	2.54(-11)
5	1	F_2	1	3	1	F_1	2	3.15(-11)	3.09(-11)	3.14(-11)	3.21(-11)	3.29(-11)
5	1	F_2	1	4	2	F_1	3	5.13(-11)	4.63(-11)	4.33(-11)	4.13(-11)	3.97(-11)
6	2	F_3	1	1	1	F_3	0	2.20(-11)	1.93(-11)	1.80(-11)	1.73(-11)	1.69(-11)
6	2	F_3	1	2	0	F_1	1	6.50(-12)	4.83(-12)	4.15(-12)	3.82(-12)	3.64(-12)
6	2	F_3	1	3	1	F_1	2	1.44(-11)	1.15(-11)	1.02(-11)	9.47(-12)	8.96(-12)
6	2	F_3	1	4	2	F_1	3	9.70(-12)	6.99(-12)	5.85(-12)	5.26(-12)	4.91(-12)
6	2	F_3	1	5	1	F_2	1	5.30(-12)	3.43(-12)	2.61(-12)	2.18(-12)	1.92(-12)
7	3	F_1	4	1	1	F_3	0	1.69(-12)	1.02(-12)	7.50(-13)	6.08(-13)	5.21(-13)
7	3	F_1	4	2	0	F_1	1	1.86(-11)	1.58(-11)	1.45(-11)	1.39(-11)	1.34(-11)
7	3	F_1	4	3	1	F_1	2	2.57(-11)	2.25(-11)	2.14(-11)	2.11(-11)	2.10(-11)
7	3	F_1	4	4	2	F_1	3	5.03(-11)	4.18(-11)	3.78(-11)	3.56(-11)	3.42(-11)
7	3	F_1	4	5	1	F_2	1	5.74(-12)	4.28(-12)	3.48(-12)	2.99(-12)	2.67(-12)
7	3	F_1	4	6	2	F_3	1	3.46(-12)	3.36(-12)	3.48(-12)	3.69(-12)	3.92(-12)
8	2	F_2	2	1	1	F_3	0	9.41(-13)	4.99(-13)	3.20(-13)	2.28(-13)	1.73(-13)
8	2	F_2	2	2	0	F_1	1	2.12(-11)	2.14(-11)	2.20(-11)	2.26(-11)	2.32(-11)
8	2	F_2	2	3	1	F_1	2	3.89(-11)	3.58(-11)	3.40(-11)	3.27(-11)	3.18(-11)
8	2	F_2	2	4	2	F_1	3	2.06(-11)	1.82(-11)	1.73(-11)	1.69(-11)	1.67(-11)
8	2	F_2	2	5	1	F_2	1	2.83(-11)	2.62(-11)	2.50(-11)	2.43(-11)	2.38(-11)
8	2	F_2	2	6	2	F_3	1	2.93(-12)	2.03(-12)	1.66(-12)	1.47(-12)	1.37(-12)
8	2	F_2	2	7	3	F_1	4	2.50(-11)	2.46(-11)	2.49(-11)	2.56(-11)	2.64(-11)
9	3	F_3	2	1	1	F_3	0	1.76(-11)	1.64(-11)	1.62(-11)	1.62(-11)	1.63(-11)
9	3	F_3	2	2	0	F_1	1	6.25(-12)	5.14(-12)	4.59(-12)	4.26(-12)	4.02(-12)
9	3	F_3	2	3	1	F_1	2	5.18(-12)	3.53(-12)	2.80(-12)	2.39(-12)	2.14(-12)
9	3	F_3	2	4	2	F_1	3	7.53(-12)	6.91(-12)	7.08(-12)	7.50(-12)	7.96(-12)
9	3	F_3	2	5	1	F_2	1	3.79(-12)	2.93(-12)	2.65(-12)	2.55(-12)	2.52(-12)
9	3	F_3	2	6	2	F_3	1	5.49(-11)	4.74(-11)	4.38(-11)	4.18(-11)	4.04(-11)
9	3	F_3	2	7	3	F_1	4	4.58(-12)	3.29(-12)	2.74(-12)	2.45(-12)	2.27(-12)
9	3	F_3	2	8	2	F_2	2	6.92(-12)	5.49(-12)	4.81(-12)	4.43(-12)	4.17(-12)
10	4	F_1	5	1	1	F_3	0	8.56(-13)	8.96(-13)	1.01(-12)	1.14(-12)	1.27(-12)
10	4	F_1	5	2	0	F_1	1	3.84(-12)	2.90(-12)	2.39(-12)	2.08(-12)	1.87(-12)
10	4	F_1	5	3	1	F_1	2	2.42(-11)	2.15(-11)	2.01(-11)	1.92(-11)	1.86(-11)
10	4	F_1	5	4	2	F_1	3	2.80(-11)	2.61(-11)	2.54(-11)	2.52(-11)	2.51(-11)
10	4	F_1	5	5	1	F_2	1	3.99(-12)	4.08(-12)	4.52(-12)	5.06(-12)	5.58(-12)
10	4	F_1	5	6	2	F_3	1	1.33(-12)	9.15(-13)	7.17(-13)	6.04(-13)	5.31(-13)
10	4	F_1	5	7	3	F_1	4	5.25(-11)	4.59(-11)	4.24(-11)	4.05(-11)	3.93(-11)
10	4	F_1	5	8	2	F_2	2	4.46(-12)	3.23(-12)	2.58(-12)	2.19(-12)	1.93(-12)
10	4	F_1	5	9	3	F_3	2	2.63(-12)	2.52(-12)	2.57(-12)	2.71(-12)	2.89(-12)
11	3	F_2	3	1	1	F_3	0	2.88(-13)	1.65(-13)	1.10(-13)	8.06(-14)	6.24(-14)
11	3	F_2	3	2	0	F_1	1	2.33(-11)	2.17(-11)	2.07(-11)	2.00(-11)	1.94(-11)
11	3	F_2	3	3	1	F_1	2	1.61(-11)	1.47(-11)	1.41(-11)	1.38(-11)	1.36(-11)
11	3	F_2	3	4	2	F_1	3	2.55(-11)	2.45(-11)	2.44(-11)	2.47(-11)	2.51(-11)
11	3	F_2	3	5	1	F_2	1	1.29(-11)	1.25(-11)	1.26(-11)	1.28(-11)	1.31(-11)
11	3	F_2	3	6	2	F_3	1	2.25(-12)	1.63(-12)	1.36(-12)	1.21(-12)	1.11(-12)
11	3	F_2	3	7	3	F_1	4	1.18(-11)	1.05(-11)	9.90(-12)	9.60(-12)	9.43(-12)
11	3	F_2	3	8	2	F_2	2	3.73(-11)	3.26(-11)	3.08(-11)	3.01(-11)	2.98(-11)
11	3	F_2	3	9	3	F_3	2	3.30(-12)	2.49(-12)	2.13(-12)	1.94(-12)	1.83(-12)
11	3	F_2	3	10	4	F_1	5	1.41(-11)	1.46(-11)	1.52(-11)	1.59(-11)	1.67(-11)
12	4	F_3	3	1	1	F_3	0	1.46(-11)	1.34(-11)	1.26(-11)	1.20(-11)	1.16(-11)
12	4	F_3	3	2	0	F_1	1	2.17(-12)	1.69(-12)	1.45(-12)	1.31(-12)	1.21(-12)
12	4	F_3	3	3	1	F_1	2	3.54(-12)	3.56(-12)	3.84(-12)	4.19(-12)	4.53(-12)
12	4	F_3	3	4	2	F_1	3	2.54(-12)	1.77(-12)	1.39(-12)	1.18(-12)	1.04(-12)

TABLE II. (Continued.)

Initial level				Final level				Rate coefficients				
Level	N	$ \Psi\rangle$	j	Level	N	$ \Psi\rangle$	j	10 K	20 K	30 K	40 K	50 K
12	4	F_3	3	5	1	F_2	1	4.82(-12)	4.17(-12)	3.82(-12)	3.59(-12)	3.42(-12)
12	4	F_3	3	6	2	F_3	1	2.43(-11)	2.24(-11)	2.17(-11)	2.15(-11)	2.14(-11)
12	4	F_3	3	7	3	F_1	4	4.13(-12)	3.82(-12)	3.85(-12)	4.05(-12)	4.32(-12)
12	4	F_3	3	8	2	F_2	2	4.00(-12)	3.23(-12)	2.88(-12)	2.70(-12)	2.60(-12)
12	4	F_3	3	9	3	F_3	2	5.69(-11)	5.05(-11)	4.77(-11)	4.63(-11)	4.56(-11)
12	4	F_3	3	10	4	F_1	5	2.10(-12)	1.77(-12)	1.68(-12)	1.68(-12)	1.73(-12)
12	4	F_3	3	11	3	F_2	3	6.49(-12)	5.61(-12)	5.27(-12)	5.16(-12)	5.13(-12)
13	4	F_2	4	1	1	F_3	0	1.40(-13)	7.86(-14)	5.18(-14)	3.75(-14)	2.88(-14)
13	4	F_2	4	2	0	F_1	1	4.32(-12)	3.49(-12)	3.00(-12)	2.68(-12)	2.47(-12)
13	4	F_2	4	3	1	F_1	2	1.74(-11)	1.71(-11)	1.72(-11)	1.75(-11)	1.79(-11)
13	4	F_2	4	4	2	F_1	3	1.05(-11)	9.22(-12)	8.64(-12)	8.34(-12)	8.15(-12)
13	4	F_2	4	5	1	F_2	1	1.60(-11)	1.52(-11)	1.49(-11)	1.48(-11)	1.47(-11)
13	4	F_2	4	6	2	F_3	1	6.51(-13)	4.22(-13)	3.14(-13)	2.53(-13)	2.14(-13)
13	4	F_2	4	7	3	F_1	4	1.80(-11)	1.71(-11)	1.70(-11)	1.74(-11)	1.78(-11)
13	4	F_2	4	8	2	F_2	2	1.91(-11)	1.85(-11)	1.85(-11)	1.86(-11)	1.88(-11)
13	4	F_2	4	9	3	F_3	2	2.89(-12)	2.43(-12)	2.26(-12)	2.21(-12)	2.20(-12)
13	4	F_2	4	10	4	F_1	5	7.66(-12)	6.82(-12)	6.51(-12)	6.40(-12)	6.37(-12)
13	4	F_2	4	11	3	F_2	3	4.32(-11)	3.81(-11)	3.54(-11)	3.39(-11)	3.30(-11)
13	4	F_2	4	12	4	F_3	3	2.96(-12)	2.35(-12)	2.04(-12)	1.87(-12)	1.77(-12)
14	5	F_1	6	1	1	F_3	0	2.06(-13)	1.48(-13)	1.18(-13)	1.00(-13)	8.80(-14)
14	5	F_1	6	2	0	F_1	1	3.38(-12)	3.58(-12)	3.93(-12)	4.33(-12)	4.71(-12)
14	5	F_1	6	3	1	F_1	2	4.63(-12)	3.73(-12)	3.18(-12)	2.85(-12)	2.63(-12)
14	5	F_1	6	4	2	F_1	3	2.76(-11)	2.57(-11)	2.45(-11)	2.37(-11)	2.31(-11)
14	5	F_1	6	5	1	F_2	1	9.38(-13)	6.34(-13)	4.87(-13)	4.03(-13)	3.48(-13)
14	5	F_1	6	6	2	F_3	1	1.23(-12)	1.27(-12)	1.39(-12)	1.55(-12)	1.71(-12)
14	5	F_1	6	7	3	F_1	4	3.04(-11)	2.86(-11)	2.80(-11)	2.78(-11)	2.77(-11)
14	5	F_1	6	8	2	F_2	2	3.79(-12)	3.77(-12)	4.05(-12)	4.45(-12)	4.87(-12)
14	5	F_1	6	9	3	F_3	2	8.52(-13)	7.18(-13)	6.74(-13)	6.70(-13)	6.85(-13)
14	5	F_1	6	10	4	F_1	5	5.45(-11)	4.92(-11)	4.61(-11)	4.43(-11)	4.32(-11)
14	5	F_1	6	11	3	F_2	3	3.09(-12)	2.40(-12)	2.03(-12)	1.83(-12)	1.71(-12)
14	5	F_1	6	12	4	F_3	3	1.41(-12)	1.36(-12)	1.40(-12)	1.49(-12)	1.61(-12)
14	5	F_1	6	13	4	F_2	4	6.10(-12)	6.44(-12)	6.77(-12)	7.16(-12)	7.57(-12)
15	5	F_3	4	1	1	F_3	0	2.53(-12)	2.02(-12)	1.71(-12)	1.52(-12)	1.39(-12)
15	5	F_3	4	2	0	F_1	1	2.09(-12)	2.15(-12)	2.28(-12)	2.43(-12)	2.58(-12)
15	5	F_3	4	3	1	F_1	2	1.37(-12)	1.04(-12)	8.87(-13)	7.97(-13)	7.39(-13)
15	5	F_3	4	4	2	F_1	3	2.25(-12)	2.18(-12)	2.25(-12)	2.41(-12)	2.60(-12)
15	5	F_3	4	5	1	F_2	1	1.27(-12)	1.00(-12)	8.40(-13)	7.38(-13)	6.69(-13)
15	5	F_3	4	6	2	F_3	1	2.43(-11)	2.31(-11)	2.25(-11)	2.23(-11)	2.22(-11)
15	5	F_3	4	7	3	F_1	4	1.29(-12)	1.09(-12)	1.04(-12)	1.05(-12)	1.08(-12)
15	5	F_3	4	8	2	F_2	2	4.55(-12)	4.27(-12)	4.21(-12)	4.25(-12)	4.31(-12)
15	5	F_3	4	9	3	F_3	2	2.84(-11)	2.65(-11)	2.58(-11)	2.55(-11)	2.54(-11)
15	5	F_3	4	10	4	F_1	5	1.63(-12)	1.57(-12)	1.63(-12)	1.76(-12)	1.92(-12)
15	5	F_3	4	11	3	F_2	3	3.40(-12)	2.84(-12)	2.55(-12)	2.38(-12)	2.28(-12)
15	5	F_3	4	12	4	F_3	3	5.63(-11)	5.12(-11)	4.85(-11)	4.72(-11)	4.64(-11)
15	5	F_3	4	13	4	F_2	4	5.64(-12)	5.05(-12)	4.85(-12)	4.83(-12)	4.88(-12)
15	5	F_3	4	14	5	F_1	6	1.10(-12)	9.94(-13)	9.80(-13)	1.02(-12)	1.09(-12)
16	5	F_2	5	1	1	F_3	0	3.78(-14)	2.33(-14)	1.63(-14)	1.22(-14)	9.63(-15)
16	5	F_2	5	2	0	F_1	1	5.46(-12)	6.02(-12)	6.74(-12)	7.49(-12)	8.18(-12)
16	5	F_2	5	3	1	F_1	2	3.40(-12)	2.70(-12)	2.28(-12)	2.02(-12)	1.85(-12)
16	5	F_2	5	4	2	F_1	3	1.25(-11)	1.25(-11)	1.27(-11)	1.31(-11)	1.35(-11)
16	5	F_2	5	5	1	F_2	1	2.72(-12)	2.21(-12)	1.90(-12)	1.70(-12)	1.56(-12)
16	5	F_2	5	6	2	F_3	1	3.46(-13)	3.25(-13)	3.34(-13)	3.55(-13)	3.80(-13)
16	5	F_2	5	7	3	F_1	4	7.34(-12)	6.40(-12)	6.02(-12)	5.86(-12)	5.78(-12)
16	5	F_2	5	8	2	F_2	2	2.13(-11)	2.00(-11)	1.91(-11)	1.85(-11)	1.81(-11)
16	5	F_2	5	9	3	F_3	2	7.92(-13)	5.59(-13)	4.37(-13)	3.64(-13)	3.17(-13)
16	5	F_2	5	10	4	F_1	5	1.21(-11)	1.17(-11)	1.17(-11)	1.20(-11)	1.24(-11)
16	5	F_2	5	11	3	F_2	3	2.40(-11)	2.33(-11)	2.32(-11)	2.34(-11)	2.36(-11)
16	5	F_2	5	12	4	F_3	3	2.74(-12)	2.56(-12)	2.51(-12)	2.54(-12)	2.60(-12)
16	5	F_2	5	13	4	F_2	4	4.66(-11)	4.20(-11)	3.93(-11)	3.76(-11)	3.66(-11)

TABLE II. (Continued.)

Initial level				Final level				Rate coefficients				
Level	N	$ \Psi\rangle$	j	Level	N	$ \Psi\rangle$	j	10 K	20 K	30 K	40 K	50 K
16	5	F_2	5	14	5	F_1	6	6.12(-12)	5.14(-12)	4.81(-12)	4.71(-12)	4.69(-12)
16	5	F_2	5	15	5	F_3	4	2.37(-12)	1.99(-12)	1.80(-12)	1.69(-12)	1.63(-12)

$$\sigma^{\text{IOS}}(NSj \rightarrow N'Sj') = \sum_L [N'Nj'] \times \begin{pmatrix} N' & N & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{Bmatrix} L & j & j' \\ S & N' & N \end{Bmatrix}^2 \sigma^{\text{IOS}}(0 \rightarrow L) \quad (8)$$

$$\sigma^{\text{IOS}}(N \rightarrow N') = \sum_L [N'] \begin{pmatrix} N' & N & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \sigma^{\text{IOS}}(0 \rightarrow L). \quad (9)$$

Figure 5 compares these approximate cross sections with the corresponding close-coupling cross sections $\sigma(NF \rightarrow N'F')$ calculated in the intermediate coupling scheme (see Table I for correspondance). As expected, the recoupling approximation seems acceptable for F -conserving transitions, in particular, between high- N levels for which $\Delta E_{NF,N'F'} \approx \Delta E_{N,N'}$. This corresponds roughly to the validity of Hund's case (b) limit for the j levels.

Conversely large differences occur, even at relatively high energies, when low- N levels are involved, in particular, for F -changing transitions. The case of the ($N=2, j=3 \rightarrow N=1, j=1$) transition is particularly extreme as it corresponds to an upward transition when the correct fine-structure splitting is included and to a downward transition in the spin-free limit.

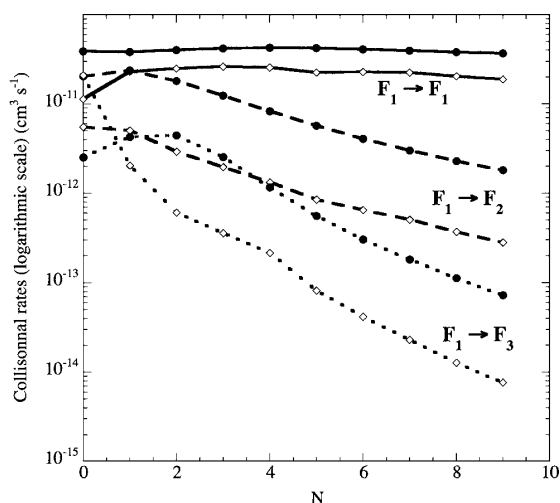


FIG. 6. Our calculated rate coefficients at 50 K for $\Delta N=N'-N=1$ (filled circles) compared with results obtained by Green (Ref. 9) (empty diamonds).

B. Rate coefficients

The downward rate coefficients are the Boltzmann thermal average at temperature T of collision cross sections σ_{ul} :

$$k_{ul}(T) = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^2 \int_0^\infty E_k \sigma_{ul}(E_k) e^{-E_k/k_B T} dE_k, \quad (10)$$

where u and l are, respectively, the upper and the lower states, μ is the reduced mass of the system, E_k is the kinetic energy, and k_B is the Boltzmann constant. The upward rate coefficients are obtained through detailed balance:

$$k_{lu} = k_{ul} \frac{g_u}{g_l} e^{-h\nu/k_B T}, \quad (11)$$

where $g=2j+1$ is a statistical weight.

We performed CC calculations from the opening of the lowest inelastic channel to a total energy of 300 cm^{-1} . We carefully spanned the energy ranges to take into account the presence of resonances. The energy steps are 0.1 cm^{-1} below 30 cm^{-1} , 0.2 cm^{-1} from 30 to 50 cm^{-1} , 0.5 cm^{-1} from 50 to 100 cm^{-1} , and 1.0 cm from 100 to 300 cm^{-1} . Convergence of the integration was tested and calculations up to 300 cm^{-1} allow us to determine rate coefficients up to 50 K. Results were obtained from the aVQZ surface for the 31 first levels, these rate coefficients are given in Table II for the 16 first levels. At the considered temperatures, differences between the rate coefficients calculated with the aVTZ and aVQZ surfaces are typically less than 2%–3%.

Comparison was made with the results obtained at 50 K by Green⁹ by transforming the SO–H₂ rate coefficients into SO–He rate coefficients through the relation:

$$k_{\text{SO-He}} = k_{\text{SO-H}_2} \left(\frac{\mu_{\text{SO-H}_2}}{\mu_{\text{SO-He}}} \right)^{1/2}. \quad (12c)$$

We have compared rate coefficients for $\Delta N=N'-N=1$ as a function of N . As seen in Fig. 6, large differences up to a factor of 10 exist. Two factors may contribute to these differences. The first one is the difference between the two potential-energy surfaces as Green adopted the PES calculated and obtained for CS–H₂ with an electron-gas model.¹⁰ The difference may also come from the inadequacy of there-coupling approximation, that is, not valid at low energies and particularly for low- N values.

V. CONCLUSION

This work has presented reliable potential-energy surfaces (PES) for the SO–He system. The first one uses the aVTZ basis set and the second one the more accurate aVQZ basis set. Analytic fits of the surfaces were used to perform rotationally inelastic cross sections at low energies, taking into account the exact structure of the fine-structure levels. No significant difference between the results obtained from the two surfaces was observed. This point is important for future calculations of vibrationally and rotationally inelastic cross sections which require the calculation of a three-dimensional (3D) surface accounting for the variation of the SO distance. Strong propensity for *F*-conserving cross sections was observed. The use of recoupling techniques from spin-free cross sections was investigated, as expected this approximation is not valid for excitation between the first levels where the fine-structure splitting is large compared to the rotational splitting, but it should provide a reasonable estimate of cross sections for high-*N* levels at large energies.

We give the rate coefficients for temperatures ranging from 10 to 50 K, a comparison at 50 K with previous results obtained by Green⁹ indicates large differences due to the approximate PES used by this author and to the fact that the recoupling technique is not valid at low temperatures. The results presented in this paper, the excitation rate coefficients for other temperatures and other transitions, will be made available on our website.²⁷

ACKNOWLEDGMENTS

The calculations of *ab initio* potential-energy surfaces were performed on the parallel machine MPOPM of Paris Observatory, and all scattering calculations were performed at the IDRIS-CNRS center (Institut de Développement et des Ressources en Informatique Scientifique du Centre National de la Recherche Scientifique) under Project No. 050883. We acknowledge G. Dhont for making

available to us his fitting code of the potential-energy surface.

- ¹S. B. Charnley, *Astrophys. J.* **481**, 396 (1997).
- ²G. A. Blake, E. C. Surron, C. R. Masson, and T. G. Phillips, *Astrophys. J.* **315**, 621 (1987).
- ³E. F. van Dishoeck and G. A. Blake, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **36**, 317 (1998).
- ⁴V. Wakelam, A. Castets, C. Ceccarelli, B. Lefloch, E. Caux, and L. Paganí, *Astron. Astrophys.* **413**, 609 (2004).
- ⁵C. A. Gottlieb and J. A. Ball, *Astrophys. J.* **184**, L59 (1973).
- ⁶B. E. Turner, K.-W. Chan, S. Green, and D. A. Lubowich, *Astrophys. J.* **399**, 114 (1992).
- ⁷E. F. van Dishoeck, D. J. Jansen, and T. G. Phillips, *Astron. Astrophys.* **279**, 541 (1993).
- ⁸G. A. Blake, E. F. van Dishoeck, D. J. Jansen, T. Groesbeck, and L. G. Mundy, *Astrophys. J.* **428**, 680 (1994).
- ⁹S. Green, *Astrophys. J.* **434**, 188 (1994).
- ¹⁰S. Green and S. Chapman, *Astrophys. J., Suppl. Ser.* **37**, 169 (1978).
- ¹¹D. A. Neufeld and S. Green, *Astrophys. J.* **432**, 158 (1994).
- ¹²P. J. Knowles, C. Hampel, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **99**, 5219 (1993).
- ¹³P. J. Knowles, C. Hampel, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **112**, 3106 (2000).
- ¹⁴H.-J. Werner, P. J. Knowles, J. Almöf, *et al.*, MOLPRO, a package of *ab initio* programs, University College Cardiff Consultants Limited, 2002.
- ¹⁵D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr, *J. Chem. Phys.* **100**, 2975 (1994).
- ¹⁶F.-M. Tao and Y.-K. Pan, *J. Chem. Phys.* **97**, 4989 (1992).
- ¹⁷S. M. Cybulski and R. R. Toczyłowski, *J. Chem. Phys.* **111**, 10520 (1999).
- ¹⁸S. F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
- ¹⁹H.-J. Werner, B. Follmeg, M. H. Alexander, and D. Lemoine, *J. Chem. Phys.* **91**, 5425 (1989).
- ²⁰G. C. Corey, M. H. Alexander, and J. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **85**, 2726 (1986).
- ²¹M. Mizushima, *The Theory of Rotating Diatomic Molecules* (Wiley, New York 1975).
- ²²M. Bogey, C. Demuynck, and J. L. Destombes, *Chem. Phys.* **66**, 99 (1982).
- ²³G. Corey and F. R. McCourt, *J. Phys. Chem.* **87**, 2723 (1983).
- ²⁴J. M. Hutson and S. Green, MOLSCAT computer code, version 14, Collaborative Computational Project No. 6 of the Science and Engineering Research Council, United Kingdom, 1994.
- ²⁵D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.* **85**, 6425 (1986).
- ²⁶M. H. Alexander and P. J. Dagdigian, *J. Chem. Phys.* **79**, 302 (1988).
- ²⁷<http://boum.obspm.fr/basecol/>

F.3 Article III : Rotational excitation of sulfur monoxide in collision with helium at high temperature

Rotational excitation of sulfur monoxide in collision with helium at high temperature

F. Lique, M.-L. Dubernet, A. Spielfiedel, and N. Feautrier

LERMA and UMR 8112 of CNRS, Observatoire de Paris-Meudon, 92195 Meudon Cedex, France
e-mail: francois.lique@obspm.fr

Received 15 November 2005 / Accepted 15 December 2005

ABSTRACT

Context. Over the next few years, ALMA and Herschel missions will open the universe to high spatial and spectral resolution studies at infrared and sub-millimeter wavelengths. This will allow investigators to study in much greater detail the composition and evolution of molecules in space. Modeling of the spectra will require accurate radiative and collisional rates of species of astrophysical interest.

Aims. We calculate new rates coefficients for the 91 first rotational levels of the SO molecule in collision with He for temperatures ranging from 50 to 300 K.

Methods. Different levels of approximations (IOS, IOS scaling relationship) are tested in comparison with the exact full close coupling approach. From the analysis of the validity range of each method, we define a hybrid approach combining the accuracy of the full close coupling method and the less time consuming approximations (IOS, IOS scaling relationship).

Results. The new rate coefficients are calculated up to 300 K. These coefficients differ significantly from previously published ones.

Key words. ISM: molecules – molecular processes – molecular data

1. Introduction

Observations of molecular emission at millimeter and infrared wavelengths, supplemented by careful and detailed modeling, are powerful tools to investigate the physical and chemical conditions of astrophysical objects. First observed by Gottlieb & Ball (1973) in the interstellar gas, sulfur monoxide has been used extensively to study shocked molecular gas in various environments (Turner et al. 1992; Van Dishoeck et al. 1998; Blake et al. 1987). SO is a good probe since the fine structure in its $^3\Sigma^-$ electronic ground state gives many relatively close transitions. The modeling of the line intensities requires comparison with model excitation calculations using radiative as well as collisional rates. It is thus of a great importance to provide accurate collisional rates for a large temperature range. Collisional excitation in the interstellar medium is dominated by collisions with the most abundant neutral species, He and H₂.

Excitation rates by collision among fine structure levels of SO with H₂ were provided some time ago by Green (1994), using coupled states and recoupling approximations of collision dynamics and the potential energy surface (PES) obtained for CS-H₂ with an electron-gas model (Green & Chapman 1978). Spin-free rates were obtained for temperatures from 50 to 350 K and rates of fine structure levels were obtained from the spin-free rates using the recoupling method described by Neufeld & Green (1994). In Paper I (Lique et al. 2005),

we calculated collisional rates among the 31 first fine structure levels of SO for temperatures ranging from 5 to 50 K. The dynamics calculations were performed using a new accurate potential energy surface for the SO-He system. The full close coupling approach was used for the dynamics. The tested approximate approaches are not accurate for calculations at low temperatures involving low energy levels where the fine structure splitting is large compared to the rotational splitting. However, it was shown that the recoupling technique from IOS cross sections should provide a reasonable estimate of cross sections for high- N levels and at large energies.

As the number of open rotational channels increases rapidly with energy, we propose here a hybrid approach combining full close coupling for the first levels and different levels of approximations for the higher levels and at high energy. In the next section, we briefly describe the computation methodology, including close coupling, infinite order sudden (IOS) and IOS scaling relationships (hereafter IOSR) scattering techniques. A comparison between these different approaches is discussed in Sect. 3, and results are given in Sect. 4 where a comparison with earlier calculations is also provided. Section 5 summarizes the conclusions.

2. Computation methodology

The PES was calculated at the RCCSD(T) level (Knowles et al. 1993, 2000). The SO r -distance was fixed at its experimental

Table 1. Energy in cm^{-1} of the fine structure levels.

Level	N	j	Energy	Level	N	j	Energy	Level	N	j	Energy
1	1	0	0.000	32	11	12	97.963	63	21	20	335.742
2	0	1	1.001	33	11	10	99.302	64	21	21	340.566
3	1	2	3.100	34	11	11	103.865	65	22	23	366.396
4	2	3	6.412	35	12	13	115.221	66	22	21	367.272
5	1	1	10.552	36	12	11	116.746	67	22	22	372.107
6	2	1	10.987	37	12	12	121.088	68	23	24	399.372
7	3	4	11.021	38	13	14	133.906	69	23	22	400.234
8	2	2	13.424	39	13	12	135.091	70	23	23	405.078
9	3	2	14.632	40	13	13	139.745	71	24	25	433.777
10	4	5	16.979	41	14	15	154.021	72	24	23	434.625
11	3	3	17.731	42	14	13	155.147	73	24	24	439.477
12	4	3	19.933	43	14	14	159.835	74	25	26	469.607
13	4	4	23.474	44	15	16	175.565	75	25	24	470.455
14	5	6	24.316	45	15	14	176.641	76	25	25	475.303
15	5	4	26.811	46	15	15	181.358	77	26	27	506.864
16	5	5	30.653	47	16	17	198.538	78	26	25	507.693
17	6	7	33.050	48	16	15	199.571	79	26	26	512.557
18	6	5	35.211	49	16	16	204.314	80	27	28	545.547
19	6	6	39.268	50	17	18	222.941	81	27	26	546.368
20	7	8	43.193	51	17	16	223.938	82	27	27	551.238
21	7	6	45.102	52	17	17	228.701	83	28	29	585.654
22	7	7	49.318	53	18	19	248.774	84	28	27	586.367
23	8	9	54.751	54	18	17	249.739	85	28	28	591.343
24	8	7	56.467	55	18	18	254.521	86	29	30	627.187
25	8	8	60.802	56	19	20	276.036	87	29	28	627.996
26	9	10	67.731	57	19	18	276.974	88	29	29	632.874
27	9	8	69.293	58	19	19	281.772	89	30	31	670.143
28	9	9	73.722	59	20	21	304.727	90	30	29	670.947
29	10	11	82.135	60	20	19	305.642	91	30	30	675.829
30	10	9	83.574	61	20	20	310.454	92	31	32	714.521
31	10	10	88.077	62	21	22	334.847	93	31	30	715.323

minimum energy distance ($r_e = 2.80$ bohr). The ab initio surface was calculated using the MOLPRO package 2002. The three atoms were described by the aug-cc-pVQZ basis set (Woon & Dunning 1994), augmented by the (3s3p2d2f1g) bond functions optimized by Cybulski & Toczyłowski (1999). Details of computations and plots of the PES are given in Paper I. For this van der Waals system, the global minimum of the interaction energy is found to be $-159.1127 \mu\text{hartree}$ i.e. -34.921 cm^{-1} ($R = 7.29 a_0$, $\theta = 180$ degree).

In the SO (${}^3\Sigma^-$) electronic ground state, the rotational levels are split by spin-rotation coupling. In the intermediate coupling scheme, the rotational wave function of SO can be written for $j \geq 1$ as:

$$\begin{aligned}
 |F_1 jm\rangle &= \cos \alpha |N = j - 1, S jm\rangle \\
 &\quad + \sin \alpha |N = j + 1, S jm\rangle \\
 |F_2 jm\rangle &= |N = j, S jm\rangle \\
 |F_3 jm\rangle &= -\sin \alpha |N = j - 1, S jm\rangle \\
 &\quad + \cos \alpha |N = j + 1, S jm\rangle
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

where $|N, S jm\rangle$ denotes pure Hund's case (b) basis functions and the mixing angle α is obtained by diagonalisation of the molecular Hamiltonian. In the pure case (b) limit, $\alpha \rightarrow 0$, the F_1 level corresponds to $N = j - 1$ and the F_3 level to $N = j + 1$. For SO, the case (b) limit becomes valid beyond $N = 5$. All calculations were carried out with the exact energy levels including the fine structure interaction. However, we will use in the present paper the usual level labeling N_j where $N = j - 1$, $N = j$, $N = j + 1$ correspond to the F_1 , F_2 and F_3 levels as defined in Eq. (1). The energies of the fine structure levels considered in the calculations were computed with the same effective Hamiltonian as in Paper I. The experimental spectroscopic constants of Bogey et al. (1982) were used. Energies of the 93 first fine structure levels are given in Table 1.

The detailed description of the CC calculations is given in Paper I. The quantal coupled equations were solved in the intermediate coupling scheme using the MOLSCAT code (Hutson & Green 1995) modified to take into account the fine structure of the energy levels. The propagation parameters were tested in order to obtain convergence of the cross sections. The calculations included all the open channels at each energy

corresponding to energetically accessible levels. Several energetically inaccessible levels were included to obtain convergence of the collisional cross sections

Approximate cross sections among fine structure levels can be obtained in the Hund's case (b) limit using the IOS approximation (Corey & Mc Court 1983):

$$\sigma^{\text{IOS}}(NSj \rightarrow N'Sj') = \sum_L (2N+1)(2N'+1)(2j'+1) \begin{pmatrix} N' & N & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{Bmatrix} L & j & j' \\ S & N' & N \end{Bmatrix}^2 \sigma^{\text{IOS}}(0 \rightarrow L) \quad (2)$$

where $\begin{pmatrix} \end{pmatrix}$ and $\begin{Bmatrix} \end{Bmatrix}$ are respectively the "3-j" and "6-j" symbols.

$\sigma^{\text{IOS}}(0 \rightarrow L)$ are the "fundamental IOS cross sections" obtained from the L_{th} expansion of the angle dependent S-matrix elements in terms of Legendre polynomials (Goldflam et al. 1977). As the IOS approximation neglects the energy structure of the levels, it is expected to be very poor near the level thresholds.

The way to obtain more reliable cross sections is to derive rates among fine structure levels from spin-free cross sections using the IOS approximation scaling relationship (hereafter IOSR) to recouple the angular momenta. This approximate recoupling method was described in detail by Neufeld & Green (1994) for calculations of rate coefficients among hyperfine structure levels of HCl and used by Green (1994) for collisional excitation of SO by H₂ molecules. In our case, we apply the scaling to downward cross sections:

$$\sigma(NSj \rightarrow N'Sj') = \frac{\sigma^{\text{IOS}}(NSj \rightarrow N'Sj')}{\sigma^{\text{IOS}}(N \rightarrow N')} \sigma^{\text{CC}}(N \rightarrow N') \quad (3)$$

where:

$$\sigma^{\text{IOS}}(N \rightarrow N') = \sum_L (2N'+1) \begin{pmatrix} N' & N & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \sigma^{\text{IOS}}(0 \rightarrow L) \quad (4)$$

$\sigma^{\text{IOS}}(NSj \rightarrow N'Sj')$ is given by Eq. (2) and $\sigma^{\text{CC}}(N \rightarrow N')$ are the spin-free close coupling cross sections.

For the IOSR and IOS methods, the number of L values considered in the summation is $0 < L < N + N'$ since the "3-j" and "6-j" coefficients are equal to 0 for the other L .

The MOLSCAT (Hutson & Green 1995) code was also used for all the calculations with the IOS methods.

The downward rate coefficients are the Boltzmann thermal average of collision cross sections σ_{ul} :

$$k_{ul}(T) = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^2 \times \int_0^{\infty} E_k \sigma_{ul}(E_k) e^{-\frac{E_k}{k_B T}} dE_k \quad (5)$$

where u and l are respectively the upper and the lower states, μ is the reduced mass of the system, E_k is the kinetic energy and k_B is the Boltzmann constant.

The upward rate coefficients are obtained through detailed balance:

$$k_{lu} = k_{ul} \frac{g_u}{g_l} \exp(-hv/k_B T) \quad (6)$$

where $g = 2j + 1$ is the statistical weight.

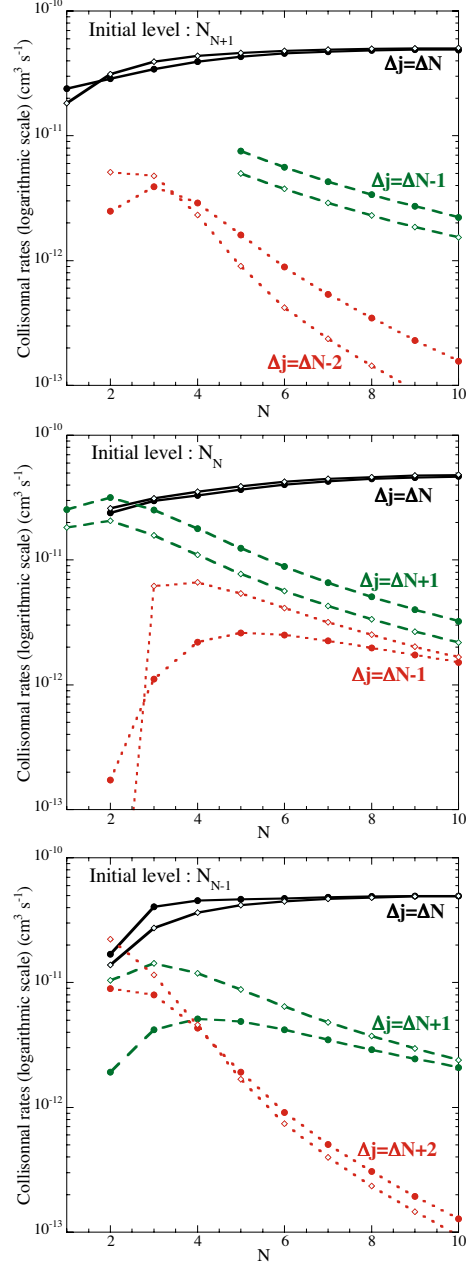


Fig. 1. CC rate coefficients (filled circles) compared with IOSR rate coefficients (empty diamonds) at 50 K for $\Delta N = N' - N = -1$.

3. Scattering calculations: comparison between CC and IOS methods

As discussed in Paper I, the recoupling approximation IOSR is not expected to give accurate results due to the large fine structure splitting in SO. However, it is found to give a correct estimate of the rates among high N levels and at high energy. Figure 1 compares the de-excitation CC rate coefficients with the approximate IOSR coefficients at 50 K for transitions

$N_j \rightarrow N'_j$, with $\Delta N = N' - N = -1$. It is clear that the IOSR approximation is not valid among low lying levels ($N, N' < 5$). However, when the upper level is higher than $N = 5$, a good agreement is found for $\Delta j = \Delta N$ transitions. For transitions with $\Delta j \neq \Delta N$ (except $N_{N+1} \rightarrow N'_{N'-1}$, $\Delta j = \Delta N - 2$), the difference between the methods decreases as N increases and the IOSR approximation becomes reasonable. An important difference remains for the small rate coefficients of the $N_{N+1} \rightarrow N'_{N'-1}$ ($\Delta j = \Delta N - 2$) transitions. This can be explained by the selection rules imposed by the $\{6j\}$ coefficient in Eq. (2): the two first L values corresponding to large $\sigma^{\text{IOS}}(0 \rightarrow L)$ cross sections are excluded in the IOSR whereas such selection rules do not occur in full close coupling equations. However, as seen in Fig. 2, the difference becomes smaller with increasing energies so that we can expect to have a good agreement for the rate coefficients at high temperature ($T > 100$ K). We also note in Fig. 1 the strong propensity rule $\Delta j = \Delta N$ transitions. This propensity rule, previously noted by Green (1994) for SO and by Corey et al. (1986) for $\text{O}_2(^3\Sigma^-) - \text{He}$ collisions, becomes stronger as N increases.

The validity of the recoupling approximation IOSR compared to IOS is well analysed in Fig. 2 where a comparison between cross sections obtained with the CC, IOS and IOSR approaches is performed. For such cross sections between relatively high- N levels, the agreement of IOSR results with the close coupling occurs at relatively low energy whereas the IOS approximation gives very poor results at low energies. This is due to a better description of the threshold in the IOSR approach. As expected, the difference between IOS and IOSR results decreases when the energy increases and we have found an excellent agreement between them at high energies. Rate coefficients were calculated using the energy grid and propagation parameters defined in Sect. 4.1. The coefficients obtained with the two methods are quite similar for temperature larger than 100 K. This is due to the fact that spin-free CC and IOS cross sections are almost equal at high energies.

4. Results

4.1. "Hybrid" cross sections and rate coefficients

Cross sections were obtained for the 91 first levels of SO (see Table 1) and total energies up to 2000 cm^{-1} that allow us to obtain rate coefficients for temperature up to 300 K. The reduced mass of the system is 3.694 amu . The propagation parameters were tested in order to obtain convergence of the cross sections for energies up to 2000 cm^{-1} . Typically, the minimum and maximum integration distances are respectively $R_{\text{min}} = 2.75 a_0$ and $R_{\text{max}} = 40 a_0$. We carefully spanned the energy ranges to take into account the presence of resonances. The energy steps are 0.1 cm^{-1} below 30 cm^{-1} , 0.2 cm^{-1} from 30 to 50 cm^{-1} , 0.5 cm^{-1} from 50 to 100 cm^{-1} , 1 cm^{-1} from 200 to 800 cm^{-1} , 2 cm^{-1} from 800 to 1200 cm^{-1} , 4 cm^{-1} from 1200 to 2000 cm^{-1} . According to the previous discussion, we used the following hybrid procedure: exact close coupling calculations were done for the 16 first levels ($N \leq 5$) and total energies up to 2000 cm^{-1} . The calculations included at each energy 43 levels in order to obtain convergence of the cross sections.

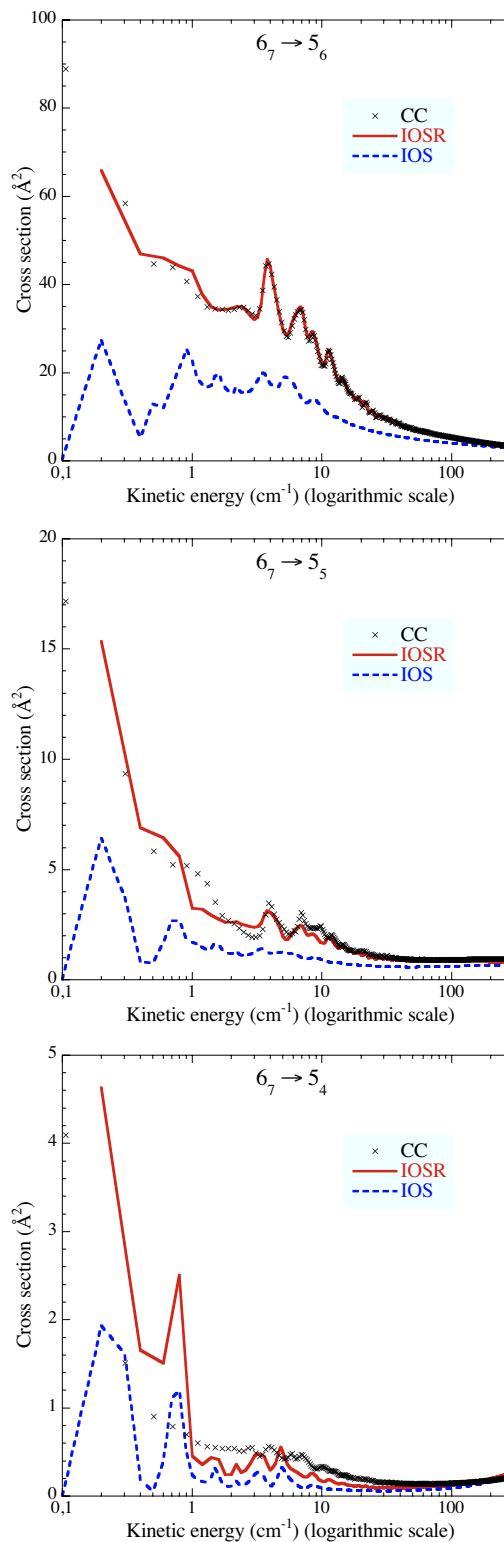


Fig. 2. Comparison between cross sections obtained with the CC, IOSR and IOS approaches.

Table 2. Downward rate coefficients of fine structure levels of SO in collision with He as a function of kinetic temperature (in units of $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$).

N_j	N'_j		100 K	200 K	300 K	N_j	N'_j		100 K	200 K	300 K		
0 ₁	...	1 ₀	...	1.47e-12	1.05e-12	9.84e-13	4 ₅	...	1 ₀	...	1.74e-12	2.11e-12	2.21e-12
1 ₂	...	1 ₀	...	2.04e-12	2.02e-12	2.09e-12	4 ₅	...	0 ₁	...	1.43e-12	1.37e-12	1.53e-12
1 ₂	...	0 ₁	...	2.13e-11	2.09e-11	2.17e-11	4 ₅	...	1 ₂	...	1.70e-11	1.62e-11	1.60e-11
2 ₃	...	1 ₀	...	2.08e-12	1.85e-12	1.77e-12	4 ₅	...	2 ₃	...	2.57e-11	2.73e-11	2.91e-11
2 ₃	...	0 ₁	...	1.55e-11	1.64e-11	1.74e-11	4 ₅	...	1 ₁	...	7.62e-12	9.20e-12	9.65e-12
2 ₃	...	1 ₂	...	2.74e-11	2.84e-11	2.99e-11	4 ₅	...	2 ₁	...	3.98e-13	4.65e-13	6.16e-13
1 ₁	...	1 ₀	...	1.43e-13	5.76e-14	3.50e-14	4 ₅	...	3 ₄	...	3.74e-11	3.80e-11	3.99e-11
1 ₁	...	0 ₁	...	2.47e-11	2.60e-11	2.79e-11	4 ₅	...	2 ₂	...	1.44e-12	1.50e-12	1.82e-12
1 ₁	...	1 ₂	...	3.55e-11	3.88e-11	4.16e-11	4 ₅	...	3 ₂	...	3.90e-12	5.29e-12	6.01e-12
1 ₁	...	2 ₃	...	3.51e-11	3.15e-11	3.02e-11	3 ₃	...	1 ₀	...	2.67e-14	1.09e-14	6.52e-15
2 ₁	...	1 ₀	...	1.64e-11	1.71e-11	1.84e-11	3 ₃	...	0 ₁	...	1.75e-11	1.60e-11	1.54e-11
2 ₁	...	0 ₁	...	3.38e-12	3.43e-12	3.59e-12	3 ₃	...	1 ₂	...	1.35e-11	1.42e-11	1.51e-11
2 ₁	...	1 ₂	...	7.73e-12	6.95e-12	6.73e-12	3 ₃	...	2 ₃	...	2.71e-11	2.88e-11	2.94e-11
2 ₁	...	2 ₃	...	4.35e-12	4.44e-12	4.79e-12	3 ₃	...	1 ₁	...	1.41e-11	1.57e-11	1.70e-11
2 ₁	...	1 ₁	...	1.43e-12	1.30e-12	1.33e-12	3 ₃	...	2 ₁	...	8.97e-13	7.69e-13	7.27e-13
3 ₄	...	1 ₀	...	3.55e-13	3.12e-13	3.35e-13	3 ₃	...	3 ₄	...	9.38e-12	1.02e-11	1.13e-11
3 ₄	...	0 ₁	...	1.25e-11	1.19e-11	1.17e-11	3 ₃	...	2 ₂	...	3.04e-11	3.25e-11	3.42e-11
3 ₄	...	1 ₂	...	2.15e-11	2.30e-11	2.46e-11	3 ₃	...	3 ₂	...	1.65e-12	1.66e-12	1.75e-12
3 ₄	...	2 ₃	...	3.20e-11	3.26e-11	3.44e-11	3 ₃	...	4 ₅	...	2.03e-11	2.42e-11	2.60e-11
3 ₄	...	1 ₁	...	1.99e-12	1.80e-12	1.92e-12	4 ₃	...	1 ₀	...	1.03e-11	9.32e-12	8.98e-12
3 ₄	...	2 ₁	...	4.84e-12	5.58e-12	5.81e-12	4 ₃	...	0 ₁	...	1.02e-12	9.69e-13	1.02e-12
2 ₂	...	1 ₀	...	7.03e-14	2.72e-14	1.55e-14	4 ₃	...	1 ₂	...	5.87e-12	6.88e-12	7.14e-12
2 ₂	...	0 ₁	...	2.49e-11	2.68e-11	2.84e-11	4 ₃	...	2 ₃	...	7.98e-13	9.43e-13	1.25e-12
2 ₂	...	1 ₂	...	2.92e-11	2.76e-11	2.75e-11	4 ₃	...	1 ₁	...	2.97e-12	2.65e-12	2.53e-12
2 ₂	...	2 ₃	...	1.68e-11	1.80e-11	1.93e-11	4 ₃	...	2 ₁	...	2.18e-11	2.33e-11	2.49e-11
2 ₂	...	1 ₁	...	2.28e-11	2.30e-11	2.40e-11	4 ₃	...	3 ₄	...	5.95e-12	8.27e-12	9.50e-12
2 ₂	...	2 ₁	...	1.23e-12	1.24e-12	1.30e-12	4 ₃	...	2 ₂	...	2.47e-12	2.56e-12	2.73e-12
2 ₂	...	3 ₄	...	2.96e-11	3.20e-11	3.27e-11	4 ₃	...	3 ₂	...	4.54e-11	4.68e-11	4.84e-11
3 ₂	...	1 ₀	...	1.66e-11	1.72e-11	1.80e-11	4 ₃	...	4 ₅	...	2.09e-12	2.60e-12	2.96e-12
3 ₂	...	0 ₁	...	3.43e-12	3.02e-12	2.89e-12	4 ₃	...	3 ₃	...	5.33e-12	5.61e-12	5.71e-12
3 ₂	...	1 ₂	...	1.66e-12	1.58e-12	1.70e-12	4 ₄	...	1 ₀	...	1.21e-14	4.87e-15	2.86e-15
3 ₂	...	2 ₃	...	9.91e-12	1.15e-11	1.19e-11	4 ₄	...	0 ₁	...	2.06e-12	2.08e-12	2.32e-12
3 ₂	...	1 ₁	...	2.56e-12	2.75e-12	2.93e-12	4 ₄	...	1 ₂	...	1.96e-11	2.08e-11	2.11e-11
3 ₂	...	2 ₁	...	3.74e-11	3.67e-11	3.76e-11	4 ₄	...	2 ₃	...	7.92e-12	8.48e-12	9.35e-12
3 ₂	...	3 ₄	...	2.02e-12	2.33e-12	2.83e-12	4 ₄	...	1 ₁	...	1.48e-11	1.49e-11	1.49e-11
3 ₂	...	2 ₂	...	3.60e-12	3.30e-12	3.25e-12	4 ₄	...	2 ₁	...	1.37e-13	1.11e-13	1.14e-13

For the next levels ($5 < N \leq 15$), the downward cross sections were calculated using the exact CC method for total energies up to 300 cm^{-1} , the IOSR approximation (Eq. (3)) was used for energies between 300 and 700 cm^{-1} and the pure IOS approach (Eq. (2)) for energies up to 2000 cm^{-1} . For the highest levels ($15 < N \leq 30$), the downward cross sections were calculated using the IOSR approach for total energies up to 700 cm^{-1} and the pure IOS for energies up to 2000 cm^{-1} . With this method, we have described all the threshold energy ranges with a CC or a IOSR approach.

From this “hybrid treatment”, we can evaluate the accuracy of the corresponding results. The first source of error comes from the PES. Recent investigations by Valiron (2005) permitted evaluation of the influence of the PES errors on the inelastic rates: accurate PES with few cm^{-1} accuracy such as the PES used in this work should lead to a 5–10% accuracy in the rates. However, the main source of uncertainties comes from the scattering calculations. For all the levels with $N > 5$, as explained above, it is clear that systematic errors result from the use of IOSR and IOS approximation instead of a full CC treatment.

The difference between IOSR and IOS for total energies larger than 700 cm^{-1} is very small and the errors are mainly due to the use of IOSR for total energies larger than 300 cm^{-1} . For levels with $5 < N \leq 15$, the difference between IOSR and CC cross sections at 300 cm^{-1} is smaller than 10% for $\Delta j = \Delta N$ transitions and smaller than 30–40% for $\Delta j \neq \Delta N$ transitions. For the highest levels ($15 < N \leq 30$), the errors can be greater at low energies (up to a factor of 2) since the thresholds are not described correctly, but the difference decreases with increasing energies and is of the same order of magnitude as that found for the lowest levels at high energies. After a Boltzmann average, we can expect a reasonable error compared to a full CC calculations for all rate coefficients between levels with $5 < N \leq 15$: less than 5% for $\Delta j = \Delta N$ transitions, less than 20–30% for the small rate coefficients involving $\Delta j \neq \Delta N$ transitions. For the highest levels, the error can be up to 50% for low temperatures (50–100 K) but becomes similar to that of the lowest levels for higher temperatures.

The rate coefficients between the first N levels are displayed in Tables 2 and 3 for temperatures equal to 100, 200 and 300 K.

Table 3. Downward rate coefficients of fine structure levels of SO in collision with He as a function of kinetic temperature (in units of $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$).

N_j	N'_j	100 K	200 K	300 K	N_j	N'_j	100 K	200 K	300 K
4 ₄	... 3 ₄	... 2.03e-11	2.33e-11	2.48e-11	5 ₄	... 2 ₁	... 2.23e-11	2.24e-11	2.23e-11
4 ₄	... 2 ₂	... 1.99e-11	2.18e-11	2.37e-11	5 ₄	... 3 ₄	... 1.33e-12	1.64e-12	1.85e-12
4 ₄	... 3 ₂	... 2.31e-12	2.43e-12	2.46e-12	5 ₄	... 2 ₂	... 4.65e-12	4.91e-12	4.97e-12
4 ₄	... 4 ₅	... 6.63e-12	7.44e-12	8.29e-12	5 ₄	... 3 ₂	... 2.57e-11	2.74e-11	2.94e-11
4 ₄	... 3 ₃	... 3.19e-11	3.39e-11	3.63e-11	5 ₄	... 4 ₅	... 3.06e-12	5.12e-12	6.47e-12
4 ₄	... 4 ₃	... 1.59e-12	1.64e-12	1.80e-12	5 ₄	... 3 ₃	... 2.12e-12	2.22e-12	2.42e-12
5 ₆	... 1 ₀	... 7.00e-14	1.11e-13	1.77e-13	5 ₄	... 4 ₃	... 4.63e-11	4.88e-11	5.13e-11
5 ₆	... 0 ₁	... 6.23e-12	7.54e-12	8.04e-12	5 ₄	... 4 ₄	... 5.43e-12	6.21e-12	6.60e-12
5 ₆	... 1 ₂	... 2.21e-12	2.33e-12	2.74e-12	5 ₄	... 5 ₆	... 1.67e-12	2.81e-12	3.63e-12
5 ₆	... 2 ₃	... 2.18e-11	2.12e-11	2.12e-11	5 ₅	... 1 ₀	... 4.30e-15	1.81e-15	1.09e-15
5 ₆	... 1 ₁	... 2.68e-13	4.36e-13	7.02e-13	5 ₅	... 0 ₁	... 1.07e-11	1.26e-11	1.30e-11
5 ₆	... 2 ₁	... 2.53e-12	3.54e-12	4.06e-12	5 ₅	... 1 ₂	... 1.53e-12	1.75e-12	2.20e-12
5 ₆	... 3 ₄	... 2.82e-11	3.05e-11	3.35e-11	5 ₅	... 2 ₃	... 1.57e-11	1.80e-11	1.90e-11
5 ₆	... 2 ₂	... 6.84e-12	9.02e-12	1.00e-11	5 ₅	... 1 ₁	... 1.31e-12	1.45e-12	1.75e-12
5 ₆	... 3 ₂	... 8.21e-13	1.05e-12	1.24e-12	5 ₅	... 2 ₁	... 4.85e-13	5.69e-13	5.92e-13
5 ₆	... 4 ₅	... 4.15e-11	4.23e-11	4.41e-11	5 ₅	... 3 ₄	... 5.85e-12	6.46e-12	7.16e-12
5 ₆	... 3 ₃	... 1.60e-12	1.91e-12	2.35e-12	5 ₅	... 2 ₂	... 1.73e-11	1.73e-11	1.76e-11
5 ₆	... 4 ₃	... 2.39e-12	3.80e-12	4.73e-12	5 ₅	... 3 ₂	... 2.22e-13	2.18e-13	2.62e-13
5 ₆	... 4 ₄	... 9.65e-12	1.24e-11	1.38e-11	5 ₅	... 4 ₅	... 1.46e-11	1.78e-11	1.95e-11
5 ₄	... 1 ₀	... 1.14e-12	1.13e-12	1.26e-12	5 ₅	... 3 ₃	... 2.49e-11	2.69e-11	2.89e-11
5 ₄	... 0 ₁	... 3.14e-12	3.54e-12	3.65e-12	5 ₅	... 4 ₃	... 2.98e-12	3.45e-12	3.66e-12
5 ₄	... 1 ₂	... 6.46e-13	7.61e-13	9.57e-13	5 ₅	... 4 ₄	... 3.50e-11	3.66e-11	3.92e-11
5 ₄	... 2 ₃	... 3.76e-12	5.39e-12	6.24e-12	5 ₅	... 5 ₆	... 5.11e-12	6.31e-12	7.42e-12
5 ₄	... 1 ₁	... 5.21e-13	4.89e-13	5.28e-13	5 ₅	... 5 ₄	... 1.57e-12	1.70e-12	1.88e-12

One observes a very slow variation of the coefficients with temperature. The results presented in this paper, the excitation rate coefficients for other temperatures and other transitions will be made available on our web site (Basecol).

4.2. Comparison with previous work

We compare our results to those of Green (1994), by transforming the SO-H₂ rates into SO-He rates through the relation (Schöier et al. 2005):

$$k_{\text{SO-He}} = k_{\text{SO-H}_2} \left(\frac{\mu_{\text{SO-H}_2}}{\mu_{\text{SO-He}}} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (7)$$

Figure 3 compares rate coefficients for a number of transitions frequently observed at millimeter wavelengths. The difference is not a function of the temperature and does not change significantly when temperature increases. Large differences exist for the $0_1 \rightarrow 1_0$ transition. They are due to the incorrect description of the energy levels in the approach of Green (1994) where fine structure is not taken into account. More generally, all downward transitions with $\Delta N > 0$ should be described by a method that takes into account the exact fine structure splitting of the energy levels. For the other transitions with $\Delta j = \Delta N$, the differences are not so large and decrease when N increases. However, a difference of a factor of 2–3 is observed for the $6_5 \rightarrow 5_4$ transition (Fig. 3) and more generally for all transitions described with the IOSR approach. We checked the accuracy of those rate coefficients against CC calculations; the difference is partially due to the use by Green (1994) of the PES calculated for the CS-He system with an electron gas model, modified at long range to smoothly join the asymptotic

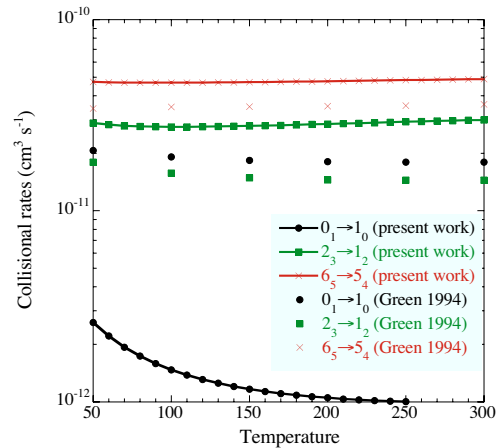


Fig. 3. Comparison between our rate coefficients (line + symbols) from 50 to 300 K with the results of Green (1994) (symbols).

interaction of CS with H₂. As mentioned by Thomas et al. (1980), the electron gas model may lead to rates with error of up to a factor of 2–3, and Green pointed out that one might expect as much as a factor of 2–3 error for his calculated individual rate coefficients. The scaling factor given by Eq. (7) assumes that the cross section for SO-He and SO-H₂ collisions are the same. Other than the differences in the PES, the difference in the reduced masses of the two colliding systems may contribute to different values of the cross sections. This will be tested in future work.

5. Conclusion

We have extended into high temperature (50–300 K) our previous calculations obtained in the CC approach for low temperatures (Paper I). As a full CC cannot be used for high energies involving a very large number of open channels, we have defined a hybrid procedure combining the accurate CC approach to correctly define the first rotational levels with two approximate methods (IOS and IOS scaling relationship from spin-free cross sections). The final accuracy of the calculated rate coefficients is expected to be 5% for $\Delta j = \Delta N$ transitions and less than 20–30% for $\Delta j \neq \Delta N$ transitions compared to full CC calculations. A comparison with previous work by Green (1994) shows large differences, particularly for the first rotational levels. The consequences for astrophysical modeling are under study.

Acknowledgements. All the scattering calculations were performed at the IDRIS-CNRS center (Institut de Développement et des Ressources en Informatique Scientifique du Centre National de la Recherche Scientifique) under project 050883 and at the SIO of the observatory of Meudon.

References

- Arthurs, A. M., & Dalgarno, A. 1960, Proc. Roy. Soc. A, 256, 540
Blake, G. A., Surron, E. C., Masson, C. R., & Phillips, T. G. 1987, ApJ, 315, 621
Basecol: <http://boum.obspm.fr/basecol/>
Bogey, M., Demuynck, C., & Destombes, J. L. 1982, Chem. Phys., 66, 99
Boys, S. F., & Bernardi, F. 1970, Mol. Phys., 19, 553
Corey, G. C., & McCourt, F. R. 1983, J. Chem. Phys., 87, 2723
Corey, G. C., Alexander, M. H., & Schaefer, J. 1986, J. Chem. Phys., 85, 2726
Cybulski, S. M., & Toczylowski, R. R. 1999, J. Chem. Phys., 111, 10520
Gottlieb, C. A., & Ball, J. A. 1973, ApJ, 184, L59
Goldflam, R., Green, S., & Kouri, D. J. 1977, J. Chem. Phys., 67, 4149, and references therein
Green, S. 1994, ApJ, 434, 188
Green, S., & Chapman, S. 1978, ApJS, 37, 169
Hutson, J. M., & Green, S. 1994, MOLSCAT computer code, version 14 (Collaborative Computational Project No. 6 of the Science and Engineering Research Council, UK)
Knowles, P. J., Hampel, C., & Werner, H.-J. 1993, J. Chem. Phys., 99, 5219
Knowles, P. J., Hampel, C., & Werner, H.-J. 2000, J. Chem. Phys., 112, 3106
Lique, F., Spielfiedel, A., Dubernet M.-L., & Feautrier, N. 2005, J. Chem. Phys., 123, 134316
MOLPRO is a package of ab initio programs written by:
Werner, H.-J., & Knowles, P. J. with contributions from Almlöf, J., Amos, R. D., Deegan, M. J., et al.
Neufeld, D. A., & Green, S. 1994, ApJ, 432, 158
Schöier, F. L., van der Tak, F. F. S., van Dishoeck, E. F., & Black, J. H. 2005, A&A, 432, 369
Thomas, L. D., Kraemer, W. P., & Dierksen, G. H. F. 1980, Chem. Phys., 51, 131
Turner, B. E., Chan, K.-W., Green, S., & Lubowich, D. A. 1992, ApJ, 399, 114
Valiron, P. 2005, personal communication
Van Dishoeck, E. F., & Blake, G. A. 1998, ARA&A, 36, 317
Woon, D. E., & Dunning, Jr, T. H. 1994, J. Chem. Phys., 100, 2975

F.4 Article IV : Rotational excitation of carbon monosulfite by collision with helium

Rotational excitation of carbon monosulfide by collisions with helium[★]

F. Lique¹, A. Spielfiedel¹, and J. Cernicharo²

¹ LERMA and UMR 8112 of CNRS, Observatoire de Paris-Meudon, 92195 Meudon Cedex, France

e-mail: francois.lique@obspm.fr

² DAMIR. IEM-CSIC, c/ Serrano 121 28006 Madrid, Spain

Received 17 October 2005 / Accepted 15 January 2006

ABSTRACT

Context. Over the next few years, Alma and Herschel missions will open the universe to high spatial and spectral resolution studies at infrared and sub-millimeter wavelengths. Modeling of the observed spectra will require accurate radiative and collisional rates on species of astrophysical interest.

Aims. The present paper focuses on the calculation of new rate coefficients among the 31 first rotational levels of the CS molecule in collision with He for temperatures ranging from 10 K to 300 K.

Methods. A new 2D potential energy surface for the CS-He system, calculated at a CS r -distance frozen at its experimental equilibrium distance was obtained with accurate quantum chemistry methods. Quantum close-coupling calculations lead to collisional cross sections and rate coefficients.

Results. The new rate coefficients are calculated up to 300 K. These new coefficients differ significantly from previously published ones. The consequences for astrophysical models are evaluated.

Key words. molecular processes – molecular data

1. Introduction

Observations of molecular emission at millimeter and infrared wavelengths, supplemented by careful and detailed modeling, are powerful tools for investigating the physical and chemical conditions of astrophysical objects. First detected by Penzias et al. (1971) in the interstellar gas, CS has been extensively observed. The modeling of line intensities requires excitation calculations using radiative as well as collisional rate coefficients with He and H₂. Moreover, the Herschel satellite of the European Space Agency (ESA) will provide high spectral resolution observations of molecular emission in the submillimeter and far-IR domains. CS lines involving high- J levels will be observed with high signal to noise ratio given the expected sensitivity of the Herschel instruments. Hence, the interpretation of the Herschel data will require new rate coefficients involving high- J levels. It is thus important to provide accurate collisional rates for a large temperature range and also for high- J levels.

Presently, no collisional rates exist for the CS-He system. Calculations were done by Green & Chapman (1978) for the 13 lowest levels of the CS-para-H₂($J = 0$) system. The collisional rate coefficients, calculated for temperatures ranging from 10 K to 100 K were obtained in the coupled states approach using a CS-H₂ potential that was adapted from an electron gas model for the CS-He interaction. Turner et al. (1992) extended those calculations to the 21 first levels of CS and for temperatures up to 300 K using the same potential energy surface (PES) and the same approximate collisional method.

[★] Complete Tables 4–9 are only available in electronic form at the CDS via anonymous ftp to cdsarc.u-strasbg.fr (130.79.128.5) or via <http://cdsweb.u-strasbg.fr/cgi-bin/qcat?J/A+A/451/1125>

The goal of this work is to provide collisional rate coefficients of CS with He between the 31 first levels using the most accurate theoretical methods. We expected that these results will be also relevant for interpreting of the data that extremely powerful instruments, such as Herschel but also ALMA, will provide in the next few years.

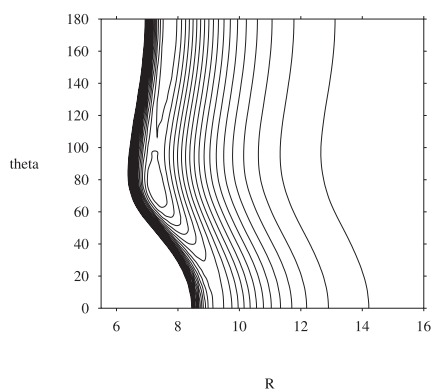
In this paper, we will first describe the calculations of a new ab initio PES for the CS-He system. This accurate PES allows us to be confident that the dynamical calculations are accurate. Then, we describe the collisional method of calculations used. We present in Sect. 4 the cross sections and the collisional rate coefficients obtained for temperatures ranging from 10 K to 300 K, and we compare our results with those obtained by Turner et al. (1992) for the CS-para-H₂($J = 0$) system. Finally, we analyze the effect of these new rate coefficients on the excitation of CS by modeling this excitation through a large velocity gradient code for different physical conditions that are representative of those of molecular clouds and star forming regions.

2. Potential energy surface

The present work uses a Jacobi coordinate system, in which r is the CS distance, R the distance from the center of mass of CS to the He atom, and θ is the angle between the two distance vectors ($\theta = 0$: He adjacent to carbon atom; $\theta = 180$: He adjacent to sulfur atom). For rotational excitation calculations, the potential energy surface (PES) was calculated in the supermolecular approach based on the single and double excitation coupled cluster method (Hampel et al. 1993) (CCSD) with perturbative contributions from connected triple excitations computed as defined by Watts et al. (1993) (CCSD(T)). The CS r -distance was frozen at its experimental equilibrium distance $r_e = 2.90 a_0$

Table 1. PES of CS-He: first $V_\lambda(R)$ components in cm^{-1} .

Distance (a_0)	V_0	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5	V_6	V_7
3.5	25372.92	16802.61	44663.45	33809.44	36333.56	30357.23	25869.85	19732.80
4.0	12677.30	11240.08	24265.20	18209.81	17075.54	12827.29	9738.87	6895.29
4.5	5726.94	6046.74	11688.57	8852.93	7698.15	5382.99	3707.64	2404.21
5.0	2421.83	2949.39	5265.47	4049.15	3354.76	2229.49	1419.29	843.64
5.5	961.00	1351.09	2259.45	1771.73	1420.24	909.88	544.67	299.91
6.0	349.85	587.92	927.96	746.66	585.66	365.80	209.15	108.43
6.5	108.16	242.80	362.92	303.24	235.31	144.82	80.22	39.85
7.0	19.61	93.84	132.58	117.97	91.86	56.36	30.65	14.80
7.5	-8.64	32.58	42.87	43.20	34.56	21.46	11.60	5.50
8.0	-14.74	8.88	10.06	14.23	12.28	7.90	4.31	2.01
8.5	-13.66	0.54	-0.69	3.63	3.92	2.74	1.54	0.71
9.0	-10.88	-1.86	-3.38	0.10	0.95	0.84	0.51	0.24
9.5	-8.19	-2.16	-3.42	-0.84	-0.01	0.18	0.14	0.08
10.0	-6.06	-1.83	-2.77	-0.91	-0.25	-0.03	0.02	0.02
10.5	-4.47	-1.41	-2.08	-0.75	-0.26	-0.07	-0.01	0.01
11.0	-3.32	-1.04	-1.52	-0.56	-0.20	-0.06	-0.02	0.00
11.5	-2.49	-0.76	-1.10	-0.40	-0.14	-0.04	-0.01	0.00
12.0	-1.89	-0.55	-0.80	-0.28	-0.10	-0.03	-0.01	0.00
12.5	-1.45	-0.40	-0.58	-0.20	-0.07	-0.02	0.00	0.00
13.0	-1.13	-0.30	-0.43	-0.14	-0.05	-0.01	0.00	0.00

**Fig. 1.** Contour plot of the potential energy surface of CS-He as a function of R and θ with the C-S separation fixed at $r = 2.90 a_0$. The energies are in cm^{-1} with a distance of 0.05 cm^{-1} between two adjacent contours, and the zero of energy is taken as that of the CS+He asymptote.

(Huber & Herzberg 1979). The ab initio surface was calculated using the MOLPRO package (2002). The three atoms were described by the standard correlation consistent polarized valence quadruple zeta set of Dunning (1989) (cc-pVQZ) augmented with the diffuse functions of s,p,d,f, and g symmetries by Kendall (1992) (aug-cc-pVQZ). This basis set was further augmented by the [3s3p2d2f1g] bond functions optimized by Cybulski & Toczylowski (1999) and placed at mid-distance between the He atom and the CS center of mass. The basis set superposition error (BSSE) was corrected at all geometries with the Boys & Bernardi (1970) counterpoise procedure. For a van der Waals system, where the ground state is described well by a predominant configuration at all computed geometries, this level of theory was expected to yield reliable results.

The radial scattering coordinate R was assigned values from $3.5 a_0$ to $16.0 a_0$ by steps of $0.25 a_0$, the angular grid was uniform with a 15 degree spacing from 0 to 180 degrees.

A contour plot of the potential is shown in Fig. 1. For this van der Waals system, the global minimum of the interaction energy was found to be $-99.35175 \mu\text{hartree}$ i.e. -21.8051 cm^{-1} ($R = 7.26 a_0$, $\theta = 75$ degree).

Finally the fitting procedure described by Werner et al. (1988) for the CN-He system was adapted in order to obtain the $V(r = r_e, R, \theta)$ numerical expansion required as input by MOLSCAT (Hutson & Green 1995) to perform the dynamical calculation. Deviations between the fitted potential values and the ab initio points are concentrated in the repulsive part of the PES. Over the entire grid, the mean difference between the analytic fit and the ab initio calculations is 1.5%.

In terms of the Legendre polynomials, the interaction energy surface can be expressed as:

$$V(r = r_e, R, \theta) = \sum_{\lambda} V_{\lambda}(R) P_{\lambda}(\cos \theta). \quad (1)$$

The first $V_{\lambda}(R)$ components are given in Table 1.

Comparison, made with the V_{λ} components of the PES used by Green & Chapman (1978), shows that large differences exist for all distances (up to a factor 2 for some geometries). The PES used by Green & Chapman (1978) and Turner et al. (1992) is in fact a CS-He surface, calculated with an electron gas model and simply modified at long range ($R \geq 8 a_0$) to smoothly join the asymptotic interaction of CS- H_2 ($J = 0$). We used the CCSD(T) method here, which is well known for giving accurate PES for non reactive van der Waals systems, so we are confident in the quality of our approach.

By comparing this PES with the PES calculated recently for the system SO-He (Lique et al. 2005), we observe significant differences in the position and in the depth of the minimum. In particular, the global well of the SO-He system is deeper by a factor two. As a consequence, the energy range of the resonances in the cross sections is expected to be less for the CS-He collisions.

3. Collision dynamics

The ground electronic state of the CS molecule is a $^1\Sigma$ state with a rotational constant equal to 0.817 cm^{-1} (Bustreel et al. 1979).

Table 2. Parameters of the MOLSCAT calculations.

Energy (cm ⁻¹)	Number of J levels leading to open channels	Number of J levels included in the calculation
50	8	15
100	11	17
200	16	21
400	22	27
600	27	31
800	31	33
2000	31	33

The exact close coupling approach (CC hereafter), introduced by Arthurs & Dalgarno (1960), was used. The collision equations in the space-fixed reference frame are:

$$\left(\frac{d^2}{dR^2} - \frac{L(L+1)}{R^2} + k_j^2 \right) F(JLpJ_{\text{TOT}}|R) = 2\mu \sum_{J'L'\lambda} v_\lambda(R) f_\lambda(JL, J'L'; J_{\text{TOT}}) F(J'L'pJ_{\text{TOT}}|R) \quad (2)$$

with:

$$f_\lambda(JL, J'L'; J_{\text{TOT}}) = (-1)^{J+J'-J_{\text{TOT}}} [(2J+1)(2J'+1)(2L+1)(2L'+1)]^{\frac{1}{2}} \times \begin{pmatrix} J' & J & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L' & L & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} J & L & J_{\text{TOT}} \\ L' & J' & \lambda \end{Bmatrix} \quad (3)$$

where $\{3j\}$ and $\{6j\}$ are respectively the “3-j” and “6-j” symbols likewise μ is the reduced mass of the system, E the total energy of the collision and J , L , p and J_{TOT} refer, respectively to the rotational quantum number, the relative orbital angular momentum, the parity and the total angular momentum. The integral cross sections are obtained by summing the partial cross sections over J_{TOT} until convergence is reached.

All the calculations were performed with the MOLSCAT code (Hutson & Green 1995). For this system, terms up to $\lambda = 11$ were retained in the potential expansion. The calculations were carried out using the propagator of Manolopoulos (1986). The reduced mass of the system is 3.669. The propagation parameters were tested in order to obtain convergence of the cross sections for energies up to 2000 cm⁻¹. Typically, the minimum and maximum integration distances are, respectively $R_{\text{min}} = 2.75 a_0$ and $R_{\text{max}} = 40 a_0$. The calculations included at each energy value all the open channels corresponding to energetically accessible levels. Several energetically inaccessible levels were added in order to obtain convergence of the collisional cross sections (see Table 2). At 2000 cm⁻¹, the 31 first rotational levels were thus considered and 33 levels included in the calculation.

4. Results

4.1. Cross sections

Figure 2 shows the excitation cross sections from the first two rotational levels as a function of the barycentric collision energy. The cross sections decrease with increasing ΔJ and present resonances for energy below 30 cm⁻¹ (see first two columns of Fig. 2). These resonances correspond to the presence at 7.26 a_0 of a well whose depth is about 22 cm⁻¹. Such behavior is typical of all the cross sections. It is interesting to note that resonances disappear at higher kinetic energies, and do not exist for cross sections involving levels with large ΔJ due to the large threshold energy value (see third column of Fig. 2).

4.2. Rate coefficients

The rate coefficients are the Boltzmann thermal average at temperature T of collision cross sections $\sigma_{J_i \rightarrow J_f}$:

$$k_{J_i \rightarrow J_f}(T) = \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^2 \times \int_0^\infty E_k \sigma_{J_i \rightarrow J_f}(E_k) e^{-\frac{E_k}{k_B T}} dE_k \quad (4)$$

where J_i and J_f are, respectively, the initial and final states of the transition, E_k is the kinetic energy and k_B is the Boltzmann constant.

We performed CC calculations of cross sections from an energy value corresponding to the opening of the lowest inelastic channel to a total energy of 2000 cm⁻¹. We carefully spanned the energy ranges to take the presence of resonances into account. The energy steps are 0.1 cm⁻¹ below 50 cm⁻¹, 0.2 cm⁻¹ from 50 to 100 cm⁻¹, 0.5 cm⁻¹ from 100 to 200 cm⁻¹, 1 from 200 to 800 cm⁻¹, 2 from 800 to 900 cm⁻¹, 5 from 900 to 1000 cm⁻¹, 10 from 1000 to 1200 cm⁻¹, and 50 from 1200 to 2000 cm⁻¹. Convergence of the integration was tested. Calculations up to 2000 cm⁻¹ allow us to determine rates up to 300 K. Results were obtained for the first 31 levels (up to $J = 30$). Collisional rate coefficients between the nine first levels are given in Tables 4–9 for temperatures equal to 10, 20, 50, 100, 200, 300 K, respectively. The complete set of rate coefficients are published in the electronic version of the paper and on our WEB site (Basecol).

It is generally assumed that rate coefficients with para- $\text{H}_2(J = 0)$ should be larger than He rate coefficients owing to the smaller collisional reduced mass and the larger size of H_2 , the scaling factor being 1.4 (Schöier et al. 2005). We have compared our upward CS-He rate coefficients for $\Delta J = J_f - J_i = 1, 2$, and 5 with the CS-para- $\text{H}_2(J = 0)$ rate coefficients obtained by Turner et al. (1992) for temperatures ranging from 20 to 300 K. As seen in Fig. 3, the ratio between the two sets of rate coefficients varies strongly with J_i and with temperature. In particular, at low temperatures, the CS-He rate coefficients are higher or lower than the CS-para- $\text{H}_2(J = 0)$ rate coefficients according to the J_i value. Several factors may contribute to these differences:

- (i) the two PES used in the dynamics calculations differ at all distances: in the repulsive part, in the depth of the well, and in long range part, too. The PES used in Turner et al. (1992) was calculated for the CS-He system with an electron gas model, modified at long-range to smoothly join with the asymptotic electrostatic interaction of CS and $\text{H}_2(J = 0)$. The electron gas model may induce large inaccuracies in the dynamics calculations, as pointed out by Thomas et al. (1980). Due to this approach, Turner et al. (1992) indicate that their rate coefficients may be in error by a factor up to 2–3;

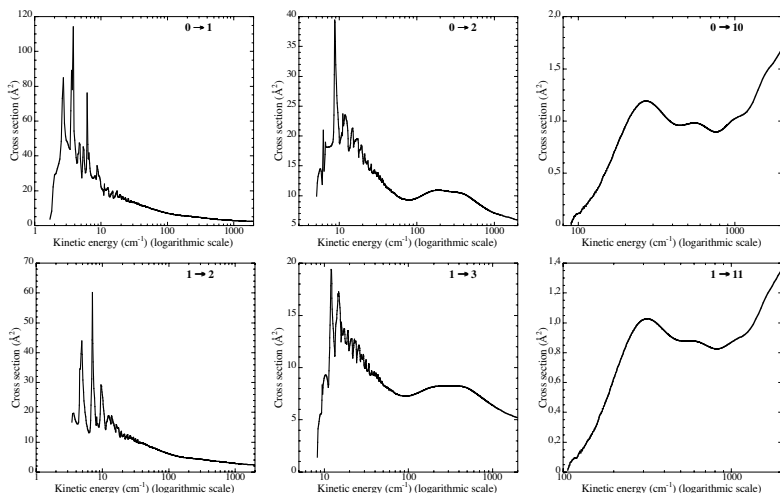


Fig. 2. Collisional excitation cross sections of CS by He from the first two levels.

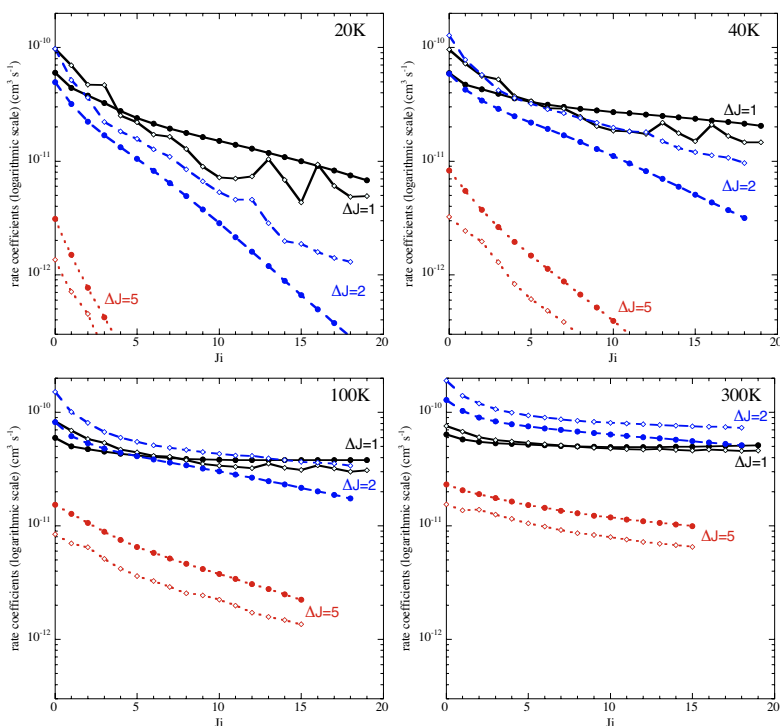


Fig. 3. Calculated CS-He rate coefficients (this work: filled circles) at 20 K (*up left*), 40 K (*up right*), 100 K (*down left*) and 300 K (*down right*) compared with CS-para-H₂ ($J = 0$) rate coefficients calculated by Turner et al. (1992) (empty diamonds).

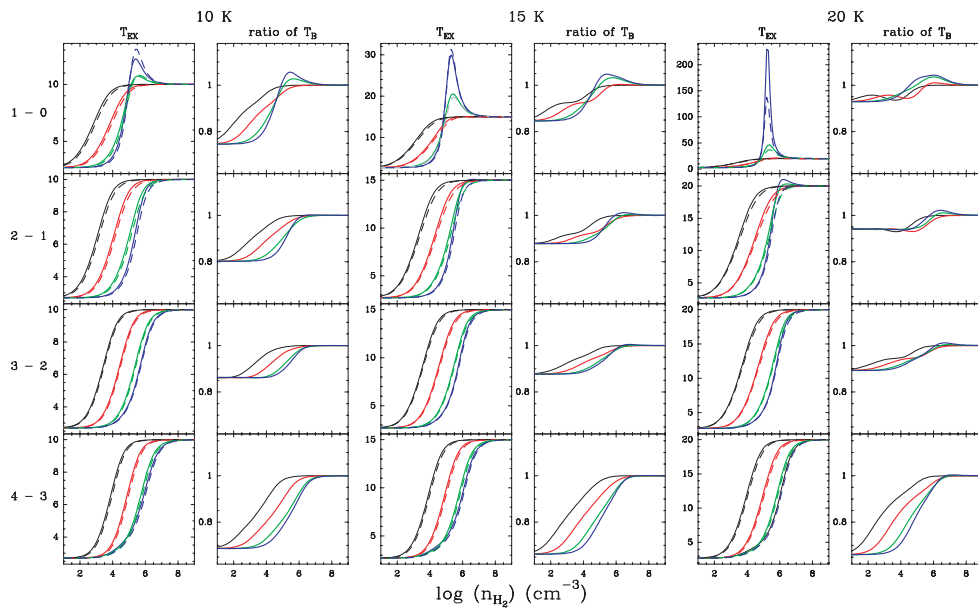
(ii) the collisional rates in Turner et al. (1992) were calculated in the coupled states approach that neglects the exact coupling of angular momenta. To analyze the effect of this approximation, we have calculated cross sections with our *ab initio* PES in the Coupled states approximation (McGuire & Kouri 1974). As expected, we have found that the Coupled states approach leads to some errors, compared to CC results, for calculated cross sections at low kinetic energies ($< 50 \text{ cm}^{-1}$), this mostly affects the rates at very low kinetic temperatures ($T < 50 \text{ K}$). Table 3 shows a comparison between CC and CS cross sections at different kinetic energies. The energies are chosen far from the resonance area to avoid differences due to resonance shifts. A global agreement is obtained

between these two methods ($\sim 10\text{--}15\%$) but we can see that for small cross sections ($\Delta J \geq 5$) the difference can be important, up to a factor 2.

From this comparison, it clearly appears that the differences between the two sets of rate coefficients cannot be explained only by the difference of mass of the perturbers and that the PES plays a major role. Considering the expected good accuracy of the CCSD(T) method used for the present CS-He PES and of the CC approach for dynamics calculations, it appears to us that the CS-He rate coefficients (multiplied by a factor 1.4 to take into account the ratio of the reduced mass between CS-He and CS-H₂ systems) could presently be the most appropriate for

Table 3. Comparison between cross sections obtained by Close Coupling and Coupled States approach.

Transitions $J_i \rightarrow J_f$	$E_k = 50 \text{ cm}^{-1}$		$E_k = 100 \text{ cm}^{-1}$		$E_k = 500 \text{ cm}^{-1}$		$E_k = 1000 \text{ cm}^{-1}$	
	CC	CS	CC	CS	CC	CS	CC	CS
0 → 1	10.511	10.968	7.105	7.114	3.758	3.504	2.887	2.601
0 → 2	10.437	10.397	9.617	9.714	9.555	9.588	7.092	7.138
0 → 5	2.177	2.304	2.586	2.532	1.561	1.460	1.906	1.823
0 → 10	0.116	0.174	0.972	0.936	1.023	0.997
0 → 20	0.044	0.075	0.408	0.387
1 → 2	8.671	8.802	6.114	6.032	3.644	3.408	2.914	2.650
1 → 3	8.356	7.841	7.273	7.073	8.043	8.021	6.393	6.389
1 → 6	1.578	1.663	2.169	2.154	1.384	1.293	1.566	1.493
1 → 11	0.879	0.843	0.869	0.843
1 → 21	0.018	0.017	0.394	0.379
10 → 11	7.079	7.163	5.202	4.998	3.239	3.067	2.683	2.483
10 → 12	4.121	3.896	3.954	4.187	5.294	5.348	4.535	4.566
10 → 15	1.020	0.974	1.117	1.052
10 → 20	0.404	0.411	0.530	0.537
10 → 30	0.117	0.140

**Fig. 4.** Excitation temperature, T_{EX} , and brightness temperature ratios (T_{B} (Green rate coefficients)/ T_{B} (present rate coefficients)) for the 1–0, 2–1, 3–2, and 4–3 lines of CS (from top to bottom) using our rate coefficients (solid lines) and those of Green & Chapman (1978) (dashed lines). The H_2 volume density varies between 10 and 10^9 cm^{-3} and the CS column density from 3×10^{12} and $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ by a step factor of 10 (blue, green, red and black lines, respectively). From left to right the kinetic temperature corresponds to 10, 15, and 20 K, respectively.

interpreting observations of CS in astrophysical environments. In addition, our calculations extend the previous collisional rates for high- J levels of CS.

5. Astrophysical implications

In order to check the impact of the new rates on the interpretation of astrophysical observations, we have made astrophysical modeling using the large velocity gradient (LVG) approach, using our rate coefficients scaled to take into account both the reduced mass difference and those of Green & Chapman (1978) for $T = 10, 15,$ and 20 K and Turner et al. (1992) for $T = 40, 60,$ and 150 K .

Figure 4 shows the comparison between the excitation temperatures and the brightness temperature ratios obtained with our rate coefficients and those of Green & Chapman (1978) for the typical physical conditions found in cold dark clouds. The excitation temperatures, T_{EX} , for the $J_i - J_f = 1-0$ to $4-3$ lines have a similar behavior although ours are slightly higher than those obtained with the Green & Chapman (1978) rate coefficients. This can be easily seen in the brightness temperature ratios shown in the same figures, which indicate differences as large as 20–30% for the four lines. These differences become slightly smaller for $T_K = 20 \text{ K}$. The effect of suprathermal excitation for low opacity in the 1–0 line is essentially the same for both sets of rate coefficients.

Table 4. Collisional rate coefficients in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ at $T = 10 \text{ K}$.

$J_i \backslash J_f$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	...	5.97 (-11)	3.68 (-11)	5.60 (-12)	2.70 (-12)	4.92 (-13)	9.36 (-14)	1.34 (-14)	1.38 (-15)
1	2.52 (-11)	...	3.81 (-11)	1.84 (-11)	2.63 (-12)	8.69 (-13)	1.32 (-13)	1.99 (-14)	2.17 (-15)
2	1.49 (-11)	3.66 (-11)	...	2.93 (-11)	1.00 (-11)	1.25 (-12)	3.28 (-13)	3.87 (-14)	4.81 (-15)
3	3.28 (-12)	2.56 (-11)	4.24 (-11)	...	2.21 (-11)	6.12 (-12)	6.25 (-13)	1.31 (-13)	1.22 (-14)
4	3.15 (-12)	7.29 (-12)	2.88 (-11)	4.40 (-11)	...	1.58 (-11)	3.89 (-12)	3.27 (-13)	5.31 (-14)
5	1.52 (-12)	6.38 (-12)	9.52 (-12)	3.23 (-11)	4.19 (-11)	...	1.19 (-11)	2.46 (-12)	1.73 (-13)
6	1.00 (-12)	3.35 (-12)	8.70 (-12)	1.15 (-11)	3.58 (-11)	4.13 (-11)	...	9.35 (-12)	1.53 (-12)
7	6.45 (-13)	2.28 (-12)	4.62 (-12)	1.08 (-11)	1.35 (-11)	3.84 (-11)	4.20 (-11)	...	7.53 (-12)
8	3.86 (-13)	1.44 (-12)	3.32 (-12)	5.81 (-12)	1.27 (-11)	1.56 (-11)	3.97 (-11)	4.36 (-11)	...

Table 5. Collisional rate coefficients in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ at $T = 20 \text{ K}$.

$J_i \backslash J_f$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	...	6.00 (-11)	4.96 (-11)	1.15 (-11)	9.29 (-12)	3.11 (-12)	1.29 (-12)	4.16 (-13)	1.16 (-13)
1	2.25 (-11)	...	4.41 (-11)	3.20 (-11)	7.82 (-12)	4.79 (-12)	1.50 (-12)	5.40 (-13)	1.52 (-13)
2	1.41 (-11)	3.35 (-11)	...	3.79 (-11)	2.23 (-11)	5.27 (-12)	2.79 (-12)	7.69 (-13)	2.53 (-13)
3	3.34 (-12)	2.47 (-11)	3.85 (-11)	...	3.25 (-11)	1.69 (-11)	3.69 (-12)	1.71 (-12)	4.22 (-13)
4	3.34 (-12)	7.51 (-12)	2.83 (-11)	4.04 (-11)	...	2.75 (-11)	1.32 (-11)	2.69 (-12)	1.08 (-12)
5	1.65 (-12)	6.78 (-12)	9.81 (-12)	3.10 (-11)	4.05 (-11)	...	2.40 (-11)	1.05 (-11)	2.00 (-12)
6	1.17 (-12)	3.63 (-12)	8.89 (-12)	1.16 (-11)	3.34 (-11)	4.12 (-11)	...	2.14 (-11)	8.23 (-12)
7	7.47 (-13)	2.59 (-12)	4.85 (-12)	1.06 (-11)	1.34 (-11)	3.54 (-11)	4.23 (-11)	...	1.94 (-11)
8	4.69 (-13)	1.64 (-12)	3.60 (-12)	5.92 (-12)	1.21 (-11)	1.53 (-11)	3.67 (-11)	4.38 (-11)	...

Table 6. Collisional rate coefficients in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ at $T = 50 \text{ K}$.

$J_i \backslash J_f$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	...	5.94 (-11)	6.28 (-11)	1.90 (-11)	1.99 (-11)	1.02 (-11)	7.27 (-12)	4.06 (-12)	2.26 (-12)
1	2.08 (-11)	...	4.78 (-11)	4.64 (-11)	1.59 (-11)	1.40 (-11)	7.22 (-12)	4.70 (-12)	2.49 (-12)
2	1.45 (-11)	3.15 (-11)	...	4.41 (-11)	3.81 (-11)	1.32 (-11)	1.06 (-11)	5.20 (-12)	3.20 (-12)
3	3.59 (-12)	2.51 (-11)	3.63 (-11)	...	4.08 (-11)	3.28 (-11)	1.12 (-11)	8.24 (-12)	3.88 (-12)
4	3.55 (-12)	8.07 (-12)	2.94 (-11)	3.83 (-11)	...	3.78 (-11)	2.89 (-11)	9.64 (-12)	6.60 (-12)
5	1.87 (-12)	7.39 (-12)	1.06 (-11)	3.18 (-11)	3.91 (-11)	...	3.55 (-11)	2.58 (-11)	8.53 (-12)
6	1.50 (-12)	4.27 (-12)	9.47 (-12)	1.22 (-11)	3.36 (-11)	3.99 (-11)	...	3.39 (-11)	2.32 (-11)
7	1.01 (-12)	3.34 (-12)	5.62 (-12)	1.08 (-11)	1.35 (-11)	3.49 (-11)	4.08 (-11)	...	3.26 (-11)
8	7.22 (-13)	2.28 (-12)	4.44 (-12)	6.56 (-12)	1.19 (-11)	1.48 (-11)	3.59 (-11)	4.19 (-11)	...

Table 7. Collisional rate coefficients in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ at $T = 100 \text{ K}$.

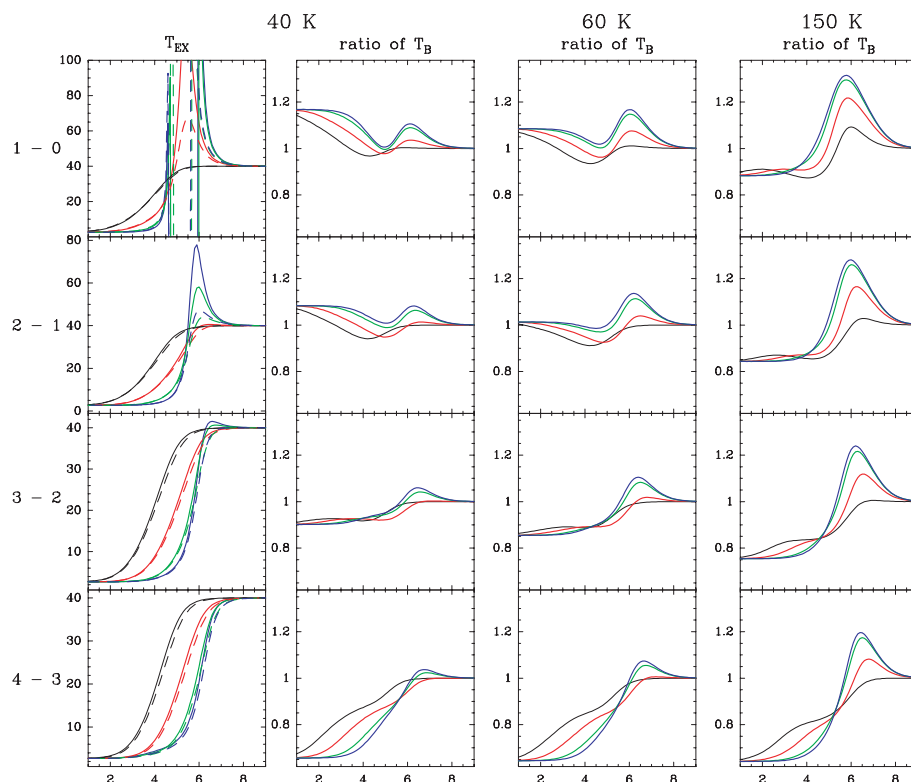
$J_i \backslash J_f$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	...	5.98 (-11)	8.20 (-11)	2.39 (-11)	2.86 (-11)	1.53 (-11)	1.38 (-11)	9.34 (-12)	6.98 (-12)
1	2.04 (-11)	...	5.02 (-11)	6.19 (-11)	2.10 (-11)	2.21 (-11)	1.28 (-11)	1.06 (-11)	7.13 (-12)
2	1.76 (-11)	3.15 (-11)	...	4.73 (-11)	5.33 (-11)	1.90 (-11)	1.84 (-11)	1.06 (-11)	8.36 (-12)
3	3.92 (-12)	2.98 (-11)	3.62 (-11)	...	4.52 (-11)	4.81 (-11)	1.72 (-11)	1.57 (-11)	8.85 (-12)
4	4.03 (-12)	8.64 (-12)	3.49 (-11)	3.87 (-11)	...	4.33 (-11)	4.43 (-11)	1.57 (-11)	1.36 (-11)
5	1.98 (-12)	8.40 (-12)	1.14 (-11)	3.78 (-11)	3.99 (-11)	...	4.17 (-11)	4.12 (-11)	1.45 (-11)
6	1.74 (-12)	4.71 (-12)	1.08 (-11)	1.32 (-11)	3.97 (-11)	4.06 (-11)	...	4.04 (-11)	3.86 (-11)
7	1.20 (-12)	4.00 (-12)	6.36 (-12)	1.23 (-11)	1.44 (-11)	4.10 (-11)	4.13 (-11)	...	3.95 (-11)
8	9.57 (-13)	2.87 (-12)	5.34 (-12)	7.38 (-12)	1.33 (-11)	1.54 (-11)	4.20 (-11)	4.21 (-11)	...

Table 8. Collisional rate coefficients in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ at $T = 200 \text{ K}$.

$J_i \backslash J_f$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	...	6.19 (-11)	1.11 (-10)	3.05 (-11)	4.41 (-11)	1.98 (-11)	2.20 (-11)	1.42 (-11)	1.31 (-11)
1	2.09 (-11)	...	5.44 (-11)	8.61 (-11)	2.66 (-11)	3.45 (-11)	1.75 (-11)	1.79 (-11)	1.24 (-11)
2	2.30 (-11)	3.34 (-11)	...	5.16 (-11)	7.50 (-11)	2.47 (-11)	2.96 (-11)	1.59 (-11)	1.53 (-11)
3	4.67 (-12)	3.91 (-11)	3.81 (-11)	...	5.00 (-11)	6.89 (-11)	2.34 (-11)	2.64 (-11)	1.43 (-11)
4	5.51 (-12)	9.87 (-12)	4.52 (-11)	4.08 (-11)	...	4.89 (-11)	6.48 (-11)	2.21 (-11)	2.40 (-11)
5	2.15 (-12)	1.11 (-11)	1.29 (-11)	4.88 (-11)	4.24 (-11)	...	4.78 (-11)	6.16 (-11)	2.11 (-11)
6	2.16 (-12)	5.12 (-12)	1.41 (-11)	1.50 (-11)	5.10 (-11)	4.34 (-11)	...	4.69 (-11)	5.89 (-11)
7	1.32 (-12)	4.93 (-12)	7.09 (-12)	1.60 (-11)	1.64 (-11)	5.26 (-11)	4.42 (-11)	...	4.62 (-11)
8	1.18 (-12)	3.29 (-12)	6.63 (-12)	8.37 (-12)	1.73 (-11)	1.74 (-11)	5.37 (-11)	4.48 (-11)	...

Table 9. Collisional rate coefficients in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ at $T = 300 \text{ K}$.

$J_i \backslash J_f$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	...	6.38 (-11)	1.29 (-10)	3.57 (-11)	5.76 (-11)	2.33 (-11)	2.95 (-11)	1.68 (-11)	1.76 (-11)
1	2.14 (-11)	...	5.79 (-11)	1.03 (-10)	3.11 (-11)	4.55 (-11)	2.06 (-11)	2.41 (-11)	1.51 (-11)
2	2.63 (-11)	3.53 (-11)	...	5.51 (-11)	9.02 (-11)	2.88 (-11)	3.92 (-11)	1.90 (-11)	2.08 (-11)
3	5.34 (-12)	4.58 (-11)	4.03 (-11)	...	5.36 (-11)	8.31 (-11)	2.74 (-11)	3.53 (-11)	1.76 (-11)
4	6.93 (-12)	1.11 (-11)	5.29 (-11)	4.30 (-11)	...	5.26 (-11)	7.85 (-11)	2.63 (-11)	3.25 (-11)
5	2.38 (-12)	1.39 (-11)	1.44 (-11)	5.67 (-11)	4.48 (-11)	...	5.18 (-11)	7.51 (-11)	2.53 (-11)
6	2.68 (-12)	5.56 (-12)	1.74 (-11)	1.66 (-11)	5.92 (-11)	4.59 (-11)	...	5.11 (-11)	7.23 (-11)
7	1.39 (-12)	5.96 (-12)	7.70 (-12)	1.96 (-11)	1.81 (-11)	6.09 (-11)	4.68 (-11)	...	5.05 (-11)
8	1.37 (-12)	3.50 (-12)	7.93 (-12)	9.16 (-12)	2.11 (-11)	1.93 (-11)	6.22 (-11)	4.74 (-11)	...

**Fig. 5.** Excitation temperature, T_{EX} , and brightness temperature ratios (T_{B} (Turner et al. rate coefficients)/ T_{B} (present rate coefficients)) for the 1–0, 2–1, 3–2, and 4–3 lines of CS (from top to bottom) using our rate coefficients (solid lines) and those of Turner et al. (1992) (dashed lines). The H_2 volume density varies between 10 and 10^9 cm^{-3} and the CS column density from 3×10^{12} and $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ by a step factor of 10 (blue, green, red and black lines, respectively). From left to right the kinetic temperature corresponds to 40, 60, and 150 K, respectively.

Considering that future observations with ALMA and Herschel should have calibration errors below 5%, these differences in the predicted line intensities will lead to an overestimation of the volume density, if Green & Chapman's rate coefficients are used. Figure 5 shows the same calculations but using Turner et al. (1992) rate coefficients and for higher kinetic temperatures. The effects become very large as J_i and T_{K} increase (see for example the right bottom panel). While the comparison with the Green & Chapman (1978) (low temperatures) rate coefficients indicates a systematic trend in the computed brightness temperature ratio, the calculations with Turner et al. (1992) rate coefficients (higher temperatures) show an underestimation of the volume density for $n(\text{H}_2) < 10^5 \text{ cm}^{-3}$ for low- J lines and an overestimation for higher densities. However, the situation is the opposite for the high- J lines (see the 4–3 line compared with

the 1–0 line). The differences are even more evident for high- J lines not shown in this figure.

6. Conclusion

In this work, we report new calculations of rate coefficients for rotational excitation of CS induced by collisions with He. Cross sections were computed for the first 31 levels of CS using a new ab initio potential energy surface and quantum mechanical coupled-channel method for collision energies up to 2000 cm^{-1} . From the cross sections, thermally averaged rate coefficients were calculated for kinetic energies ranging from 10 to 300 K. All the rate coefficients are available on the Basecol site <http://boum.obspm.fr/basecol/>.

These rate coefficients, scaled to take the reduced mass ratio into account, were used as surrogates for CS-para-H₂ ($J = 0$) rate coefficients to calculate the excitation temperature and the brightness temperature in the various physical conditions typical of molecular clouds. The comparison with the same quantities calculated by using the rate coefficients of Green & Chapman (1978) and Turner et al. (1992) pointed out systematic differences that have an important impact on the diagnostic of the densities of molecular clouds. We will now extend this work to higher temperatures (300–1500 K), in order to interpret observations in high mass star forming regions, shocks, and the circumstellar envelopes of evolved stars. Although what is really needed for accurately interpreting the astronomical observations of CS are the rate coefficients for the CS-H₂ system, we provide, for the first time, in this paper the results for the collisional excitation of high energy levels of CS by He. The rotational transitions between these high- J CS levels will be observed with the Herschel satellite and our calculations will permit to interpret these data. We would like to stress again that the available CS-H₂ rates up to $J = 21$ were obtained from a modified CS-He PES using an electron gas model that provides limited accuracy, and also using less precise methods than those used in this paper for calculating the collisional rates.

Acknowledgements. We would like to acknowledge N. Feautrier for her continuing interest in this work and for the fruitful discussions. We also acknowledge M.-L. Dubernet for helpful discussions and for help in the numerical dynamics calculations and G. Dhont for making his fitting code of the potential energy surface available to us. The calculations of ab initio potential energy surfaces were performed on the parallel machine MPOPM of Paris Observatory, and all the scattering calculations were performed at the IDRIS-CNRS center (Institut de Développement et des Ressources en Informatique Scientifique du Centre

National de la Recherche Scientifique) under project 050883. We acknowledge the financial support of the PAI PICASSO and of the Spanish MEC grants AYA2003-2785, AYA2002-10113-E, and ESP2004-00665. We would also like to thank the UE FP6 program "The Molecular Universe" for funding support. Finally, the fruitful comments by the referee are gratefully acknowledged.

References

- Arthurs, A. M., & Dalgarno, A. 1960, Proc. Roy. Soc. A, 256, 540
Basecol: <http://boom.obspm.fr/basecol/>
Boys, S. F., & Bernardi, F. 1970, Mol. Phys., 19, 553
Bustreel, R., Demuynck-Marliere, D., Destombes, J. L., & Journel, G. 1979, Chem. Phys. Lett., 67, 178
Cybulski, S. M., & Toczylowski, R. R. 1999, J. Chem. Phys., 111, 10520
Dunning, T. H. 1989, J. Chem. Phys., 90, 1007
Green, S., & Chapman, S. 1978, ApJS, 37, 169
Huber, K. P., & Herzberg, G. 1979, Constants for diatomic molecules (Van Nostrand Reinhold Company)
Kendall, R. A., Dunning, T. H., & Harrison, R. J. 1992, J. Chem. Phys., 96, 6796
Hutson, J. M., & Green, S. 1994, MOLSCAT computer code, version 14, Collaborative Computational Project No. 6 of the Science and Engineering Research Council, UK
Hampel, C., Peterson, K., & Werner, H.-J. 1992, Chem. Phys. Lett., 190, 1
Lique, F., Spielfiedel, A., Dubernet, M.-L., & Feautrier, N. 2005, J. Chem. Phys., 123, 134316
McGuire, P., & Kouri, D. J. 1974, J. Chem. Phys., 60, 2488
Manolopoulos, D. E. 1986, J. Chem. Phys., 85, 6425
MOLPRO is a package of ab initio programs written by: Werner, H.-J. and Knowles, P. J. with contributions from Almlöf, J., Amos, R. D., Deegan, M. J., Elbert, S. T., Hampel, C., Meyer, W., Peterson, K., Pitzer, R., Stone, A. J., Taylor, P. R., Lindh, R., Mura, M. E., & Thorsteinsson, T.
Penzias, A. A., Solomon, P. M., Wilson, R. W., & Jefferts, K. B. 1971, ApJ, 168, L53
Schöier, F. L., van der Tak, F. F. S., van Dishoeck, E. F., & Black, J. H. 2005, A&A, 432, 369
Thomas, L. D., Kraemer, W. P., & Diercksen, G. H. F. 1980, Chem. Phys., 51, 131
Turner, B. E., Chan, K.-W., Green, S., & Lubowich, D. A. 1992, ApJ, 399, 114
Watts, J. D., Gauss, J., & Bartlett, R. J. 1993, J. Chem. Phys., 98, 8718
Werner, H.-J., Follmeg, B., & Alexander, M. H. 1988, J. Chem. Phys., 89, 3139

F.5 Article V : The excitation of SO in cold molecular cloud : TMC-1 ¹

¹Cet article a été envoyé à l'Astrophysical Journal le 19/04/2006

THE EXCITATION OF SO IN COLD MOLECULAR CLOUDS : TMC-1

F. LIQUE

LERMA and UMR 8112 du CNRS, Observatoire de Meudon, 92195 Meudon Cedex, France

J. CERNICHARO

DAMIR. IEM-CSIC. C/Serrano 121. 28006 Madrid. Spain

P. COX

IRAM, 300 rue de la Piscine, F-38406 Saint-Martin-d'Hères, France

ABSTRACT

We have performed calculations on the excitation of SO using the recently published accurate collisional rate coefficients at low temperatures for the system SO-He (Lique et al. 2005). Compared with the results of Green (1994), the new excitation rates show significant differences for transitions involving the low energy levels. We present a set of radiative transfer models for different cloud geometries and physical conditions, using the new rate coefficients for SO, and show that they provide a more correct diagnostic of the physical conditions of cold dark clouds. We have applied these results to observations of mapping results in TMC-1 done in the $2_3 - 1_2$, $3_4 - 2_3$, $2_2 - 1_1$ transitions (using the IRAM 30-meter) and the $0_1 - 1_0$ transition (using the 100-m Effelsberg radio telescope). The intensity maxima for all these lines is found around the so-called ammonia peak. The structure of TMC-1 is well represented by a cylindrical filament with several cores ($T_K = 8$ K, $n(\text{H}_2) \sim 3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$) surrounded by an envelope ($T_K = 10$ K, $n(\text{H}_2) \sim 6 - 8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3}$) showing a complex velocity structure. The abundance of SO in TMC-1 is nearly constant along the filament, $X(\text{SO}) \simeq 10^{-8}$, except at the ammonia peak where a higher SO abundance, $X(\text{SO}) \simeq 2.5 \cdot 10^{-8}$, is required.

Subject headings: TMC-1, molecular processes, interstellar : molecules, interstellar : abundances

1. INTRODUCTION

The observation of molecular emission at millimeter and infrared wavelengths, supplemented by careful and detailed modeling, is a powerful tool to investigate the physical and chemical conditions of astrophysical objects. First observed by Gottlieb & Ball (1973) in the interstellar gas, sulfur monoxide has been used extensively to study molecular gas in various environments such as dark clouds, warm molecular clouds, evolved stars, or shocks (Turner et al. 1992; Van Dishoeck et al. 1993; Blake et al. 1987; Pineau des Forêts et al. 1993). SO is a good probe since the fine structure in its $^3\Sigma^-$ electronic ground state gives many relatively close transitions. Its dipole moment, 1.55 D, allows one to trace regions of different densities by selective rotational transitions of increasing Einstein coefficients.

In regions of star formation (high and low mass), the outflows from the young stars penetrate the surrounding envelopes and thus create high-temperature shocks leading to evaporation of dust mantles that produce many species in the gas phase. These freshly evaporated molecules can then drive a rich and complex chemistry, specific of the physical conditions present in the gas. In particular, the observed abundances of the sulfur-bearing molecules in the warm gas display important differences from those derived from observations of cold molecular material. They also exhibit large abundance gradients on small spatial scale. In these warm clouds, the sulfur is originally contained in H_2S , which reacts with hydro-

gen atoms to give sulfur atoms which rapidly reacts with OH, O_2 and O to form SO, SO_2 and other sulfur-bearing species. Because of the relatively fast evolution of their chemistry on time scales of hot core age, the warm gas can be traced with molecules like SO and SO_2 (Turner et al. 1992; Van Dishoeck et al. 1993; Blake et al. 1994). Nevertheless, SO is also present at large scale in the cold parental gas surrounding the newly formed stars. This complexity renders the determination of abundances of sulfur-bearing molecules difficult and the study of the chemical evolution of the gas needs to be done through a detailed analysis of the molecular emission which arises from regions of very different temperatures and densities.

Detailed calculations for the collisional rates of SO with He and/or H_2 do not exist. Excitation rate coefficients by collision among fine structure levels of SO with H_2 were provided some time ago by (Green 1994), hereafter G1994, using coupled states and recoupling approximations to collision dynamics. These calculations were based on a potential energy surface (PES) obtained for CS-He using an electron-gas model and modified for long range interaction to simulate a CS- H_2 PES (Green & Chapman 1978). These collisional rates are rather uncertain since the used PES was adapted from the CS-He system which is different of the PES for the SO-He system. Indeed, the comparison of the surfaces of the two systems obtained by accurate *ab initio* quantum chemistry calculations shows large differences between them, in particular for the position and the depth of the well (Lique et al. 2006). New accurate rate coefficients among fine structure levels of SO were calculated recently (Lique et al. 2005), hereafter L2005, using the full close

Electronic address: francois.lique@obspm.fr

Electronic address: cerni@damir.iem.csic.es

Electronic address: cox@iram.fr

coupling method for temperature ranging from 5 K to 50 K. Large difference up to a factor 10 exist between these new results and the previous results reported by G1994.

In this paper, we analyze the impact of the new rates on the excitation of SO by modeling the pumping of its rotational energy levels through LVG and non local radiative transfer models. We have selected in our calculations a wide range of physical conditions. These calculations are used to analyze mapping results obtained towards the cold molecular cloud TMC-1 in a series of transition of SO. Since the detection of HC₃N in this cloud (Morris et al. 1976), TMC-1 has been the subject of many observational studies (Cernicharo et al. 1984; Cernicharo and Guélin 1987; Pratap et al. 1997; Snell et al. 1982; Avery et al. 1982), including SO observations (Rydbeck et al. 1980; Hirahara et al. 1995). In this paper, we study the influence of the new rate coefficients on the interpretation of the observations and we provide new physical parameters for TMC-1.

2. MODELING

2.1. Collisional rates for SO

In the SO (³Σ⁻) electronic ground state, the rotational levels are split by spin-rotation coupling. In the intermediate coupling scheme, the rotational wave function $|F_i, j, m\rangle$ are linear combinations of pure Hund's case (b) wave functions $|N, S, j, m\rangle$. For SO, the case (b) limit becomes valid beyond $N = 5$. All collision calculations were carried out with the exact energy levels including the fine structure interaction. However, we will use in the following the usual level labeling N_j where $N = J - 1$, $N = J$, $N = J + 1$ corresponds to the F_1 , F_2 and F_3 . The energy of the first fine level of SO are shown on Figure 1.

New rate coefficients for SO-He of L2005 have been calculated for low temperature (5-50 K) using an exact close coupling method and an accurate *ab initio* PES. These rates are the first calculated for these low temperatures. Rate coefficients for SO in collision with H₂ ($J = 0$) can be roughly estimated from those of SO-He by using the ratio of the reduced mass of both systems. Previous calculations by G1994 were done for rotational excitation of SO by collision with H₂ ($J = 0$) for temperature ranging from 50 to 300 K. It is difficult to extrapolate these rates for the physical conditions prevailing in dark clouds. Moreover, the PES of G1994 was estimated from the one calculated for CS-He using an electron-gas model and a recoupling approximation from spin-free rate coefficients, leads to uncertainties in their rate coefficients. A comparison of the rates at 50K (Figure 2) shows that those obtained by G1994 for SO-H₂, and transformed into SO-He coefficients by the ratio of reduced masses, are on average a factor of 2-3 below the recent ones for the $\Delta J = \Delta N$ transitions. However, the differences may be as large as a factor of 10 for transitions involving different selection rules. These differences will probably grow up at low temperature if the Green's methods were used (see detailed discussion in L2005.) It could be argued that we compare different systems. However, a comparison of the CO-He and CO-H₂ (Green & Thaddeus 1976) collisional rates at 60 K shows that individual collisional rates, $k_{J, J'}$, are similar within a constant scale factor. We could expect a similar behavior for SO-He and SO-H₂ since SO is heavier than CO. Hence, the differences

observed in Figure 2 are due to the different methods used for the calculations. More specifically the precision of the PES method appears to be critical, the method used in L2005 being the more accurate one.

2.2. LVG modeling

The LVG approach, first proposed by Sobolev (1958, 1960) and further developed by Castor (1970), provides a local expression for the angle-averaged mean intensity that thoroughly simplifies the resolution of the statistical equilibrium equations. This approximation implies that the velocity gradient is large enough to decouple radiatively the different points of the cloud. For each point of the cloud the excitation conditions depend only on the local density, the kinetic temperature and the escape probability- Rotational excitation of sulfur monoxide can be induced by collisions with H₂ and He, as well as by absorption of photons. Our LVG calculations treat only fine structure levels of the ground electronic state of SO. We refer to Castor (1970) and Goldreich & Kwan (1974) for the relevant equations used in the LVG calculation of the rotational level population and excitation and brightness temperatures.

Figure 3 shows the comparison between the results obtained with the rate coefficients of L2005 and those of G1994. The upper panel of the Figure 3 compares the brightness temperature, T_B , at $T_K = 10$ K for several SO lines. The rate coefficients of G1994 are extrapolated to 10 K (adopting a linear extrapolation to the logarithm of the rates) since the lowest temperature in the G1994 calculations is 50 K. The brightness temperature, T_B , has a similar behavior for all the transitions $\Delta J = J_u - J_l = \Delta N = N_u - N_l$ from both rate sets. It is clear from Figure 3 that for a given line intensity and volume density different column densities are obtained from the two sets of collisional rates (or different volume densities if the input parameter is the column density). Using the rates of G2004, the determination of the density or the column density in cold molecular clouds will result in overestimates when compared to the results based on the L2005 rates. These differences for the density and column density can reach a factor $\sim 2-3$. For the $0_1 - 1_0$ transition (see Figure 3 top-left panel), and more generally for all radiative transitions with $\Delta N = -1$, the results are quite different : T_B has a different behaviour using the two sets of rate coefficients, and especially, for a given $n(\text{H}_2)$ and column density, T_B is lower when the L2005 rates are used. In this case, the difference in brightness temperature between both rate sets can reach a factor 10.

These results are not really surprising in view of the different methods used to obtain both sets of collisional rates and to the crude approximation adopted to extrapolate Green's rates at 10 K. This difference is due to the approximation adopted for the dynamic calculations : (i) G1994 uses a pure Hund's case (b) to describe the SO energy levels which is not well adapted to SO, especially for low energy levels; (ii) the adopted recoupling method (see section 2.1) which leads to large differences (up to a factor 10) for all downward transitions with $\Delta N > 0$ (or upward transitions with $\Delta N < 0$) that are due to the incorrect description of energy levels in the approach of G1994 where the fine structure splitting of the energy levels is not taken into account in the dynamical calcu-

lations; (iii) the different PES used in the calculations. All these effects have been discussed in detail by L2005. As quoted above, the G1994 rates are lower than those of L2005 by a factor 2-3 for $\Delta N = \Delta J$ transitions and by a factor 10 for the other transitions (see above). The result on the collisional excitation of these transitions is that the G1994 rates lead to lower excitation temperatures. Hence, the interpretation of SO observations toward dark clouds using G1994 rates will result in an overestimate of the density (or the column density) by a similar factor. The $0_1 - 1_0$ transition has a different behavior, with a clear trend to underestimate the density. Some previous determination of the SO abundances in dark molecular clouds are based on the observation of this line (Rydbeck et al. 1980). The use of G1994 rates will certainly produce an underestimate of the density $n(\text{H}_2)$ (or the column density) that can be as high as one order of magnitude. All transitions $N_N - (N + 1)_{N-1}$ will provide a similar behavior if the G1994 rates are used. This effect does not depend on the temperature and is related to the approach adopted by G1994 for the dynamical calculations.

In order to check the effect in the excitation of SO of the adopted extrapolation for $T_K=10$ K, we have made additional calculations at $T_K=50$ K with both sets of rate coefficients. Figure 3 (lower panel) shows the excitation temperature at $T_K=50$ K for the same SO lines than at $T_K=10$ K. As expected, the differences are also significant, even more important than at $T_K=10$ K. This confirms that the difference seen in Figure 3 (upper panel) are not due to the extrapolation of the rate coefficients down to $T_K=10$ K, but to the difference of both sets of rates as discussed in the above paragraph.

Depending on the transition observed, we have seen that the interpretation of observations of SO in dark molecular clouds with G1994 rates can lead to an important under or overestimate of the density $n(\text{H}_2)$ (or the column density). As we consider that the SO-He rate coefficients of L2005 represent a better approach than those of SO-H₂, we recommend their use for astrophysical modelling. In the following sections we will use the L2005 rate coefficients. Now, we will analyze our LVG results to find which transitions can be used to trace the volume density and column density of SO for the typical physical conditions prevailing in dark clouds.

For low density regions ($< 10^4 \text{ cm}^{-3}$), Figure 3 shows that molecular clouds can be modeled through the observation of the $0_1 - 1_0$ transition since it has a low Einstein coefficient and can have a strong intensity even for small $n(\text{H}_2)$. In these regions, the intensity of lines involving high energy levels will be too weak. Unfortunately, the intensity of the $0_1 - 1_0$ line is not very sensitive to N_{SO} due to the opacity of the line. For $N(\text{SO}) = 3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $n(\text{H}_2) = 10^4 \text{ cm}^{-3}$, and $\Delta v = 0.3 \text{ km s}^{-1}$ we obtain $\tau \simeq 1$ and $T_{\text{ex}} = 4.7$ K. The increase of the column density by a factor 10 does not affect significantly the excitation temperature and hence the expected brightness temperatures are very similar for both values of $N(\text{SO})$ (1.4 K versus 1.7 K; see the effect in Figure 3 upper left panel for lower densities and different column densities). Hence, a determination of the column density of SO based only on the observation of this line, and assuming a value for T_{ex} , will probably be uncertain. If the column density is high ($\sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$), transitions between higher energy

rotational levels ($2_3 - 1_2$ and $3_4 - 2_3$) will start to be detectable and could be used to estimate $n(\text{H}_2)$ and to get better constraints on N_{SO} .

For intermediate density regions ($10^4 < n(\text{H}_2/\text{cm}^{-3}) < 10^5$), the transitions $2_3 - 1_2$ and $3_4 - 2_3$ will be strong and could be used to determine N_{SO} , whatever the N_{SO} , because the intensity of the lines are strongly coupled to the column density of SO for these densities (see Figure 3 upper right and second row left panels). For these lines an increase of column density, for constant volume density, produces a significant increase of the excitation temperature due to radiative trapping (even if the lines are optically thick). In these regions it could be useful to observe also the $0_1 - 1_0$ transition to constrain the modelisation since this line will be also very strong for these densities. Transitions between higher energy levels will be weak, except if the N_{SO} is very high. However, it could be interesting to observe at least one of them to get a good upper limit to the volume density.

For high density regions, the transitions between high energy rotational levels (starting from levels higher than $N_J = 2_2$) should be good tools for the determination of N_{SO} and $n(\text{H}_2)$. However, large values for N_{SO} will be needed to produce significant emission in these lines.

In order to have a quick guess for the physical conditions in dark clouds from SO observations, we have made a plot (see Figure 4) of the brightness temperature ratio for the transitions usually observed in these objects ($0_1 - 1_0$, $2_3 - 1_2$ and $3_4 - 2_3$) and for $T_K=10$ and 20 K. Figure 4 shows that the intensity of the transition $0_1 - 1_0$ is lower than those of transitions $2_3 - 1_2$ and $3_4 - 2_3$ for the typical physical conditions in dark cloud. The intensity of the transitions $2_3 - 1_2$ and $3_4 - 2_3$ is similar, with the transition $2_3 - 1_2$ being slightly higher than the other. These results confirm the discussion in previous paragraphs, i.e., the $0_1 - 1_0$ transition will be strong compared to the others for low $n(\text{H}_2)$, but will become weaker than the others for higher densities and/or temperatures.

2.3. Monte Carlo Models

We have also calculated the theoretical line profiles of SO with a Monte Carlo code, very similar to that of the Monte Carlo method of Bernes (1979) but using the improvements described by Gonzalez-Alfonso & Cernicharo (1993). The cloud is assumed to be spherical and it is divided into a set of shells with homogeneous physical conditions. The number of simulated emissions (or the number of radiative-induced excitations) caused by these model photons in each shell are used to recalculate new level populations through the statistical equilibrium equations. The weight of the model photons is modified continuously to account for the absorptions occurring along their path. The process is repeated until the problem relaxes to a solution. For moderate opacities ($\tau \leq 100$), the method converges in less than 50 iterations.

We have computed models with a high density core alone and with a low density envelope. The parameters of the models are typical for dark clouds. For the core we have used $n(\text{H}_2)=2 \cdot 10^5$, 10^5 , $5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$, $x(\text{SO})=3.3 \cdot 10^{-10}$ to 10^{-8} by step of 3.3, a distance of 140 pc and a radius of $20''$. For the envelope the volume density has been allowed to vary between 10^3 , $5 \cdot 10^3$, and 10^4 cm^{-3} ,

and two different values for the radius, 40" and 80", have been used. The SO abundance in the envelope is the same than for the core in all models.

Figure 5 presents the results for a high density region without envelope. If we compare the results with the LVG results for the same physical conditions ($n(\text{H}_2)$ and abundance of SO), we find that the LVG results are acceptable when the $n(\text{H}_2)$ and the abundance of SO are small. However, when self absorption appears, i.e. when the density $n(\text{H}_2)$ and the abundance of SO increases (high line opacity), the line intensities for the transitions $2_3 - 1_2$ and $3_4 - 2_3$ are different using both methods. The intensity of the $0_1 - 1_0$ transition is not affected by self absorption since the line is optically thin in most models, whereas the lines of the other transitions are optically thick. In view of this result, it will be difficult to derive a reasonable value for the abundance of SO in high density regions from the LVG method due to these self absorption effects. Nevertheless, for the typical densities of dark clouds these transitions are not affected by self absorption because the involved energy levels are not efficiently populated and, hence, their line opacities will be below 1.

Figure 6 presents the results obtained for a low density region, i.e., the envelope. Here, the lines are not affected by self absorption except for the case of high SO abundance. The results obtained with the Monte Carlo models are consistent with those of the LVG since the opacity of all lines is small. Hence, contrary to high density regions, observations of low density regions could be analyzed with the less CPU time consuming LVG method to obtain a reasonable estimation of $n(\text{H}_2)$ and $N(\text{SO})$ if two or three lines of SO are observed.

Figure 7 presents a model for a core/envelope cloud with a core density of $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$. This Figure shows that the density of H_2 in the envelope has only little influence on the emergent line profiles for low SO abundances, i.e., for optically thin lines. On the other hand, as it could be expected, self absorption appears for the optically thick lines $2_3 - 1_2$, $3_4 - 2_3$. This effect increases with the density and with the size of the envelope (i.e., with the SO column density). These results indicate that in order to interpret the SO line profiles from dense cores surrounded by low density envelopes it will be necessary to use a non-local radiative transfer model in order to determine the physical conditions of the gas. However, it is important to note that the $0_1 - 1_0$ and $4_3 - 3_2$ lines are not affected by the presence of an envelope since the opacity of these lines is small in all our models. Several transitions of SO have to be observed in these regions to obtain reliable physical parameters.

We have also studied the radiative pumping of the SO levels in the envelope by the photons coming from the core. Figure 8 shows that this pumping mechanism of the envelope will have little effect on the $0_1 - 1_0$ and $4_3 - 3_2$ lines. The line profiles are the same with or without the core (right panel), a consequence of low opacity of these lines. For the other transitions the pumping of the rotational levels by photons from the core could have some effects on the line intensities as these transitions have large opacities and radiative trapping is important for large SO abundances. However, for the typical densities and SO abundances in dark clouds, the effect is not as important as the one discussed by Cernicharo and

Guélin (1987) for HCO^+ and by González-Alfonso and Cernicharo (1993) for HCN and CS.

Finally, Figure 9 shows the effect of a velocity gradient of $1 \text{ km s}^{-1}/\text{pc}$ in the cloud. The core has a density of $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ and a radius of 20" at 140 pc. The envelope has a radius of 80" and densities of 10^4 and $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$. The emergent line profiles are very different from those of the static cloud and show important asymmetries. Because the decoupling by the velocity field of the different regions of the cloud, the lines are stronger than in the static case (in some cases by a factor larger than 1.5). The signature of collapse, i.e., redshifted absorption, appears clearly in most lines and it is particularly evident in the optically thick ones ($2_3 - 1_2$ and $3_4 - 2_3$). In this case, it is obvious that a non-local radiative transfer method has to be used to interpret the observations.

3. APPLICATION TO TMC-1

3.1. Observations

The observations of the $0_1 - 1_0$ line of SO in TMC-1 were carried out with the 100-m Effelsberg telescope. Two maps centered in the ammonia and cyanopolynes peaks were obtained. The line of the ^{34}SO isotope was observed at selected positions but the line detected was very weak. Pointing and focus were done on nearby strong radio continuum sources, whereas the calibration was based on observation of NGC 7027. The velocity resolution of the observations is 0.05 km s^{-1} .

The $2_3 - 1_2$, $3_4 - 2_3$ and $2_2 - 1_1$ lines of SO were observed with the 30-m IRAM radiotelescope. The first two lines were mapped in a large area covering the entire TMC-1 cloud, whereas the last line was observed at only selected positions. Position switching was used for all observations. An autocorrelator provided a spectral resolution of 0.04-0.1 km s^{-1} . The calibration was based on the observation of two absorbers at different temperatures and the ATM code developed by Cernicharo (1985) and updated recently by Pardo et al. (2001). Pointing was checked every hour on CRL 618 and focus was monitored every 2-3 hours on Mars and other planets.

Figure 10 shows the observed lines at selected positions in TMC-1 and the SO integrated intensity maps of the $0_1 - 1_0$, $2_3 - 1_2$, and $3_4 - 2_3$ lines.

3.2. Physical Conditions

The SO line profiles observed in the present study do not seem to display deep absorption. However, we can clearly see multiple velocity components. This result is not surprising since TMC-1 is well known to have a complex velocity structure. Table 1 presents the velocity components found through gaussian fits to the observed data at selected positions. For all observed positions the component at $v_{LSR}=5.8 - 6.0 \text{ km s}^{-1}$ is stronger than the others. This result is consistent with the previous studies by Rydbeck et al. (1980) who observed the SO $0_1 - 1_0$ line and showed that the lineshapes are not reproduced by a single gaussian. Although our observations show that the low v_{LSR} component decreases in intensity with increasing upper energy levels, which could be interpreted as self absorption, we believe - see below - that this effect can be explained by a small volume density for this velocity component. The velocity components seen in SO have been found in several molecules, e.g., OH by

Harju et al. (2000), and even in the high rotational level transitions ($J = 9 - 8$) of HC_3N (Schloerb et al. 1983). Hence, we can be confident in our interpretation of the observed SO lines in TMC-1 in terms of velocity structure. This interpretation is opposite to the one by Hirahara et al. (1995) who found that their observations of the SO $2_3 - 1_2$ transition do not reflect multiple velocity components but just self absorption. The different line profiles from their data and those of Rydbeck et al. (1980) were explained by Hirahara et al. (1995) as a result of the different upper energy level of the two transitions (9.4 K for the $N_J = 2_3$ level compared to 1.4 K for $N_J = 0_1$ level). Hence, for Hirahara et al. (1995) the observed line of Rydbeck et al. (1980) was just showing self absorption and not multiple velocity components.

Figure 10 shows the integrated intensity maps of the SO lines. They all peak in the northwest region of the TMC-1 ridge, extending further away from the ammonia peak. The lines are, however, weak in the southeast region where cyanopolynes and other carbon chains are very abundant. These results are consistent with the findings of Hirahara et al. (1995). The integrated line intensity for the two velocity intervals $v_{LSR}=5.2 - 5.8 \text{ km s}^{-1}$ and $v_{LSR}=5.8 - 6.4 \text{ km s}^{-1}$ shows a complex structure in the distribution of SO emission in TMC-1 (see Figure 10) indicating that both velocity ranges are overlapping over the whole cloud, even in regions of low density (the envelope of TMC-1). It will be difficult to explain such a behaviour by pure line self absorption.

In order to model the SO emission in TMC-1 and to derive the volume density and the SO abundance, we have used the observed line profiles of the transitions $0_1 - 1_0$, $2_3 - 1_2$, $3_4 - 2_3$ and $2_2 - 1_1$ and applied the LVG and the non-local radiative transfer code described previously. We have chosen five positions along the ridge of the cloud: $(0,0)$, $(-90'', 120'')$, $(-180'', 240'')$, $(-330'', 450'')$, $(-450'', 570'')$ where our data have the highest signal to noise ratio. We have tried to reproduce the line profiles at, and around, these positions by allowing the temperature, volume density, cloud structure and column density of SO to vary around the expected values established by previous observations.

We have first analyzed the observations with the LVG code. For all positions it was not possible to reproduce the observed line intensities. Indeed, the intensity of the $0_1 - 1_0$ transition is too important compared to the other transitions and we have been unable to find a set of physical conditions, T_K , n_{H_2} and N_{SO} , to reproduce the observations. Figure 4 shows that it is not possible with the LVG code to have comparable line intensities for the $0_1 - 1_0$ and $2_3 - 1_2$ transitions, and a line intensity of the $0_1 - 1_0$ transition twice than for the $3_4 - 2_3$ one for $T_K \approx 10 \text{ K}$, i.e., the kinetic temperature of TMC-1. The difficulties of the LVG analysis indicate that an adequate model should include both a core and an envelope. An important fraction of the intensity of the $0_1 - 1_0$ line could be due to emission in the low density envelope, whereas the intensity of the other lines are essentially due to the core region. This kind of interpretation is in agreement with models from other authors (Avery et al. 1982; Bujarrabal et al. 1981; Cernicharo and Guélin 1987).

Our non-local radiative transfer code is for spherical or plan-parallel geometries. However, the geometry of TMC-1 seems to be cylindrical as indicated by Figure

10 (see also (Avery et al. 1982)). We have modeled the cloud by summing several different spherical components, expecting that the results will not be really different from those of a cylindrical geometry. The very low intensity of the transition $2_2 - 1_1$ is the signature of a moderate density core. We have taken a temperature of 10 K in the envelope since this part of the cloud is a low density region that does not contribute to the $2_2 - 1_1$ line emission. Different runs indicate that for the core a temperature of 8 K is better adapted to the interpretation of the SO lines, in particular of the $2_2 - 1_1$ transition. We have well reproduced the observations with the parameters given by Figure 11. The simulated and observed spectra are presented in Figure 12.

We have modeled the region near the cyanopolyne peak by a cloud model constituted by a core ($n(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$) and an envelope ($n(\text{H}_2) = 6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3}$) at the same v_{LSR} ($5.9 - 6.0 \text{ km s}^{-1}$). The SO abundance in both components is 10^{-8} . A third component, with a lower volume density, $n(\text{H}_2)=8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3}$, and shifted $45''$ to the northeast at smaller v_{LSR} (5.6 km s^{-1}) was necessary to fit the spatial distribution of the observed SO lines and their intensities. This component is mainly required by the $0_1 - 1_0$ transition which has an intensity peak at this position. The other lines are weak which implies a moderate density. The derived SO abundance is $8 \cdot 10^{-9}$. The two other positions close to the cyanopolyne peak give similar densities and SO abundances. The third velocity component is also needed around $(-90'', 120'')$.

For the other region, near the ammonia peak, we have tried to reproduce the observations with a similar model, but we fail to obtain a good fit for all SO lines. This is due to the fact that the intensity and the shape of the lines $0_1 - 1_0$, $2_3 - 1_2$, $3_4 - 2_3$ are strongly asymmetric compared to the $2_2 - 1_1$ line. These lines seem to be slightly shifted compared to line 2_2-1_1 suggesting that the envelope is not at the same v_{LSR} than the core but at a slightly smaller v_{LSR} . Taking into account all the above remarks, we have build a model with the parameters given in Figure 11. The cloud is constituted by a core region with a temperature of 8 K and at a velocity of $v_{LSR}=5.9 \text{ km s}^{-1}$ and by an envelope at v_{LSR} of $5.6 - 5.7 \text{ km s}^{-1}$ with a temperature of 10 K. Another component with a low density of H_2 density ($4 - 8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3}$ at 10 K and $v_{LSR}=5.2 - 5.3 \text{ km s}^{-1}$ was also included. It was slightly shifted to the northeast for the same reason than near the cyanopolyne peak. With this model, we have well reproduced the observed spectra (see Figure 12). ^{34}SO have also been detected in TMC-1, but the line is too weak to allow any reliable determination of the abundance of SO to be made, taking into account the fact that the abundance of ^{34}SO is nearly twenty times lower than the abundance of ^{32}SO (Pratap et al. 1997). Nevertheless, the upper limits on its emission have been used to provide additional constraints on the column density of SO.

3.3. Analysis and Discussion

The results obtained from our models for TMC-1 differ from those by other authors for the density of H_2 and for abundance of SO. Only the temperature parameter of the cloud is found in good agreement with the temperatures

obtained in previous studies (8 - 10 K). We have found a H_2 density lower than other authors (Pratap et al. 1997; Avery et al. 1982; Schloerb et al. 1983; Hirahara et al. 1995). This can be explained first by the fact that some of the observed transitions in this work involve relatively high SO energy rotational levels that have not been observed in previous works. The lack of emission from these high energy levels of SO introduces a strong constraint on the density. The differences can also be explained by the cloud structure adopted. Models that do not use a core and an envelope region (Pratap et al. 1997; Schloerb et al. 1983) have generally found a volume density higher than that obtained in our models. This is related to how the envelope affects each line since it produces a decrease of the line intensity for transitions involving low energy levels without affecting those arising from high energy levels. Hence, an incorrect modeling of the cloud structure leads to an overestimate of the density. The density that we have found is in good agreement with that determined by Gaida et al. (1984); Bujarrabal et al. (1981); Rydbeck et al. (1980) who modeled the cloud in a similar way to ours. The differences for the core density in our model and those of Avery et al. (1982) is probably due to the use of lines from different molecular species (SO and HC_3N) having also different excitation conditions and probably a different chemistry. It could also be possible that our densities reflect an averaged density for a core with a high density gradient. However, the lack of emission from high energy levels of SO indicates that if there are regions in the core with higher densities than those found in our models they have to be strongly diluted in the beam of the 30-m radiotelescope or that SO is strongly depleted in the dense regions.

The densities, or averaged densities, we have obtained for the cores along TMC-1 do not change significantly with position. The abundance of SO found in this cloud is lower than in previous works (Pratap et al. 1997; Hirahara et al. 1995). This can be explained by two reasons :

(i) The use of the new rate coefficients which are higher than those of G1994 used in previous works. As we have seen in section 2.2, the use of the G1994 rate coefficients can induce an error of a factor 2 to 10 in the determination of the abundance of SO.

(ii) Pratap et al. (1997) and Hirahara et al. (1995) used a LVG code for the determination of the density column and have reproduced only one line (Hirahara et al. 1995) or lines at nearly all the same frequency (Pratap et al. 1997). Consequently, $N(\text{SO})$ is not as well constrained by these data and the simple LVG analysis as it is with the greater number of transitions used in this paper and the Monte Carlo models.

We have found that the abundance of SO is practically constant along the TMC-1 ridge, $x(\text{SO}) = \simeq 10^{-8}$, except at the position of the ammonia peak (-450,570) where it reaches $x(\text{SO})=2.5 \cdot 10^{-8}$.

Our model contains different velocity structure for the different cores and their envelopes: the v_{LSR} of the core seems to be higher than the v_{LSR} of the envelope near the ammonia peak. This complex velocity structure has been already found for this cloud by Snell et al. (1982);

Hirahara et al. (1992) from observations of CS and carbon-chain molecules respectively. Snell et al. (1982); Hirahara et al. (1992) have published models for TMC-1 and our study in terms of velocity structure, although not exactly the same, is consistent with their results. Hence, we have different v_{LSR} for the ridge and it seems that the velocity component at 5.2 - 5.3 km s^{-1} for the ammonia peak region is due to a part of the cloud that is not centered on the ridge. This is shown by the fact that the line intensity at these velocities does not decrease when we move perpendicularly to the ridge but increases and presents an intensity maximum northeast of the ridge. A similar behavior is found for the component at 5.6 km s^{-1} near the cyanopolyne peak.

The velocity structure depicted in Figure 10 suggests that the two main velocity components in TMC-1 are physically associated and do not result from a chance alignment of two clouds in the line of sight. The red component, $v_{LSR} = 5.8 - 6.4 \text{ km s}^{-1}$, peaks slightly west of the blue one, $v_{LSR} = 5.2 - 5.8 \text{ km s}^{-1}$, around the ammonia peak but becomes coincident at positions around (-500",600") and (-250",350"). Toward the South, the red component is stronger and slightly shifted to the East around the cyanopolyne peak. Both velocity components coexist along the TMC-1 ridge and their spatial distribution probably represents the gravitational interaction between the low/moderate density envelopes around the different cores, and the cores themselves. It is worth noting that the observed velocity structure could be interpreted as that of a truncated cylindrical shell expanding at 0.3 km s^{-1} with a central v_{LSR} of 5.6 km s^{-1} . This shell is placed at the edge of the long filament containing TMC-1 and TMC1-C (Cernicharo et al., 1984; Cernicharo and Guélin 1987) as it is submitted to a large UV field. Important differences have been found in TMC-1 for the abundance of cyclic and linear carbon chains as a function of the position perpendicular to the TMC-1 ridge suggesting that the different parts of the filament are submitted to different chemical processes such as different UV fields or visual absorption across the shell (Fossé et al., 2001). The observed shell structure and its velocity field could also reflect the remnant of the interaction in the past of the bipolar outflow emerging from the class I source 04381+2540, a source that is located at (0",-270") of the ammonia peak (Hirahara et al. 1992). Although speculative, this hypothesis is not unlikely as bipolar outflows have energy and momentum enough to modify the physical structure of the surrounding quiescent gas (see, e.g., Bachiller 1994; Cernicharo and Reipurth 1996).

Finally, we have found a spatial distribution of the SO molecule similar to the distribution of other sulfur bearing species present in the cloud such as CS (Snell et al. 1982), and H_2S (Minh et al. 1989). The emission peak of SO is in the direction of the ammonia source. The abundance of SO decreases smoothly from this peak toward the southeast. This result is not surprising since the sulfur is originally contained in H_2S and reacts respectively with CO and OH molecules to give CS and SO. The spatial distribution of SO is also similar to CO, N_2H^+ and NH_3 but differs from the carbon-chain molecules (Hirahara et al. 1992; Bujarrabal et al. 1981) that are mainly localized at the cyanopolyne peak.

4. CONCLUSIONS

In this paper, we have studied the impact of new collisional rate coefficients for the system SO-He on the interpretation of observations of cold dark clouds. Compared to previously published calculations by Green (1994), the new results on SO appear to be more robust, providing better diagnostics to derive the physical conditions of cold molecular clouds. In particular, the G1994 rates could result in overestimating the density or column density in cold molecular clouds. The new rates were used to re-examine the physical conditions and the abundance of SO in the cold dark cloud TMC-1 by using mapping results in the low lying transitions of SO. The structure of TMC-1 is well described by a cylindrical filament containing several cores ($T_K = 8$ K, $n(\text{H}_2) \sim 3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$)

along the ridge and an envelope ($T_K = 10$ K, $n(\text{H}_2) \sim 6 - 8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3}$) surrounding these condensations. The abundance of SO in TMC-1 is nearly constant in all the cloud: 10^{-8} , except at the ammonia peak where the abundance reaches $2.5 \cdot 10^{-8}$. The velocity structure of TMC-1 suggests that the envelope and the cores are physically associated and do not result from a chance alignment of different clouds. Although it is difficult to find a geometrical and velocity model for TMC-1, we found that a truncated cylindrical shell expanding at 0.3 km s^{-1} placed at the edge of one of the main filaments of HCL2 (see Cernicharo and Guélin 1987) could fit the observed velocity structure.

REFERENCES

- Avery L. W., MacLeod J. M. and Broten N. W., 1982, *ApJ*, 254, 116
 Bachiller R., 1996, *ARA&A*, 34, 111
 Bernes C., 1979, *A&A*, 73, 67
 Blake G. A., Van Dishoeck E. F., Jansen D. J., Groesbeck T. and Mundy L. G., 1994, *ApJ*, 428, 680
 Blake G. A., Sutton, E. C., Masson, C. R. and Phillips, T. G., 1987, *ApJ*, 315, 621
 Bujarrabal V., Guélin M., Morris M. and Thaddeus P., 1981, *ApJ*, 99, 239
 Castor J. L., 1970, *MNRAS*, 149, 111
 Cernicharo J., Guélin M., Askne, J., 1984, *A&A*, 138, 371
 Cernicharo J., 1985, IRAM Internal Report, "ATM, a program to compute Atmospheric Absorption up to 1 THz"
 Cernicharo J., Guélin M., 1987, *A&A*, 176, 299
 Cernicharo J., Reipurth B., 1996, *ApJ*, 460, L57
 Fossé D., Cernicharo, J., Gerin M., Cox P., 2001, *A&A*, 552, 168
 Gaida M., Ungerechts H. and Winnewisser G., 1984, *A&A*, 137, 17
 Goldreich P. and Kwan J., 1974, *ApJ*, 189, 441
 Gonzalez-Alfonso E. and Cernicharo J., 1993, *A&A*, 525, 845
 Gottlieb C.A. and Ball J. A., 1973, *ApJ*, 184, L59
 Green S. and Thaddeus P., 1976, *ApJ*, 205, 766
 Green S. and Chapman S., 1978, *ApJS*, 37, 169
 Green S., 1994, *ApJ*, 434, 188
 Harju J., Winnberg A., Wouterloot J. G. A., 2000, *A&A*, 353, 1065
 Hirahara Y. et al, 1992, *ApJ*, 394, 539
 Hirahara Y. et al, 1995, *Publ. Astron. Soc. Japan*, 47, 845
 Klaus T., Saleck A. H., Belov S. P., Winnewisser G., Hirahara Y., Hayashi M., Kagi E. and Kawaguchi K., 1996, *J. Mol. Spec.*, 180, 197
 Lique F., Dubernet M.-L., Spielfiedel A. and Feautrier N., 2005, *J. Chem. Phys.*, 123, 134316
 Lique F., Spielfiedel A. and Cernicharo J., 2006, *A&A*, in press
 Morris M., Turner B. E., Palmer P. and Zuckerman B., 1976, *ApJ*, 186, 501
 Minh Y. C., Irvine W. M., Ziurys L. M., 1989, *ApJ*, 345, L63
 Neufeld D. A. and Green S., 1994, *ApJ*, 432, 158
 Pardo J.R., Cernicharo J., Serabyn G., 2001, *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 49, 1683
 Pratap P., Dickens J. E., Snell R. L., Miralles M.P., Bergin E. A., Irvine W. M., and Schloerb F. P., 1997, *ApJ*, 486, 862
 Pineau des Forêts, G., Roueff, E., Schilke, P. and Flower, D. R., 1993, *MNRAS*, 262, 915
 Rydbeck O. E. H., Irvine W. M., Hjalmarsen A., Rydbeck G., Ellender J. and Kollberg E., 1980, *ApJ*, 235, L171
 Schloerb, F. P., Snell R. L., Young, J. S., 1983, *ApJ*, 267, 163
 Snell R. L., Langer W. D. and Frerking M. A., 1982, *ApJ*, 255, 149
 Sobolev V. V., 1958, *Theoretical Astrophysics*, ed. V. A. Ambartsumyan, Pergamon Press Ltd., London, Chapter 29
 Sobolev V. V., 1960, *Moving envelopes of stars*, Harvard university Press.
 Turner B. E., Chan K.-W., Green S. and Lubowich D. A., 1992, *ApJ*, 399, 114
 Van Dishoeck E. F., Jansen D. J. and Phillips T. G., 1993, *A&A*, 279, 541

We would like to acknowledge N. Feautrier and A. Spielfiedel for her continuing interest in this work. We acknowledge the financial support of the PAI PICASSO and of the Spanish MEC grants AYA2003-2785, AYA2002-10113-E, and ESP2004-00665. This study is supported in part by the European Community's human potential Programme under contract MCRTN 512302, Molecular Universe.

positions	Components v_{LSR} (km s ⁻¹)
(0,0)	5.6, 6.0
(-90,120)	5.5, 5.9
(-180,240)	5.8
(-330,450)	5.3, 5.7, 5.9
(-450,570)	5.2, 5.6, 5.9

TABLE 1
 v_{LSR} OF THE CLOUD AT DIFFERENT POSITIONS

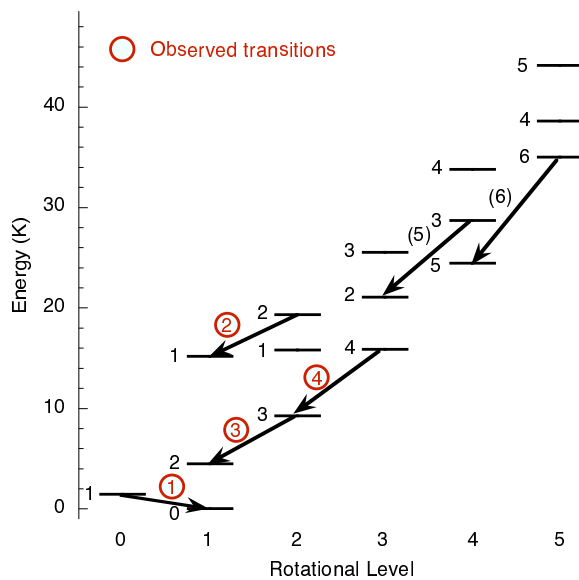


FIG. 1.— Diagram of the energy levels of SO.

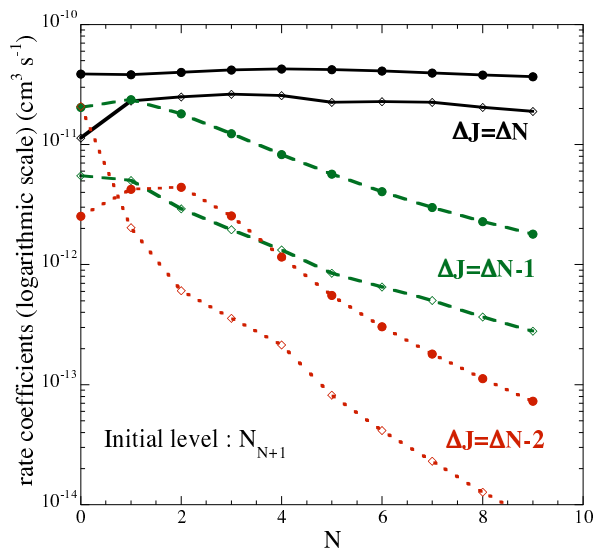


FIG. 2.— L2005 SO collisional rates at 50 K (plain circle) compared to those of G2004 (empty diamonds).

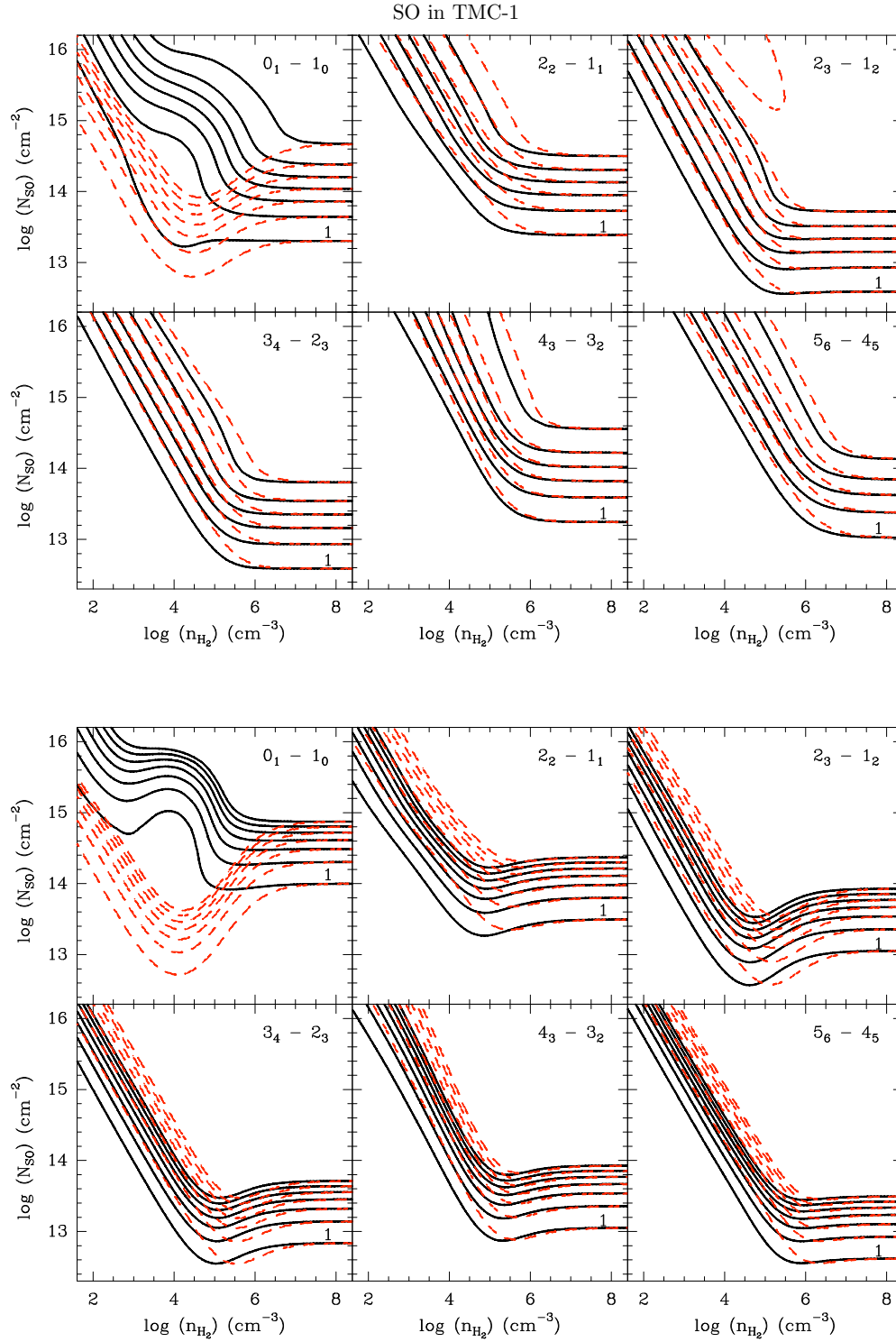


FIG. 3.— Comparison of T_B using L2005 (black curves) and G1994 (dashed red curves) collisional rates for $T_K=10$ K (up panel) and $T_K=10$ K (low panel). The G1994 rates at $T_K=10$ K have been extrapolated from those at 50 K (see text).

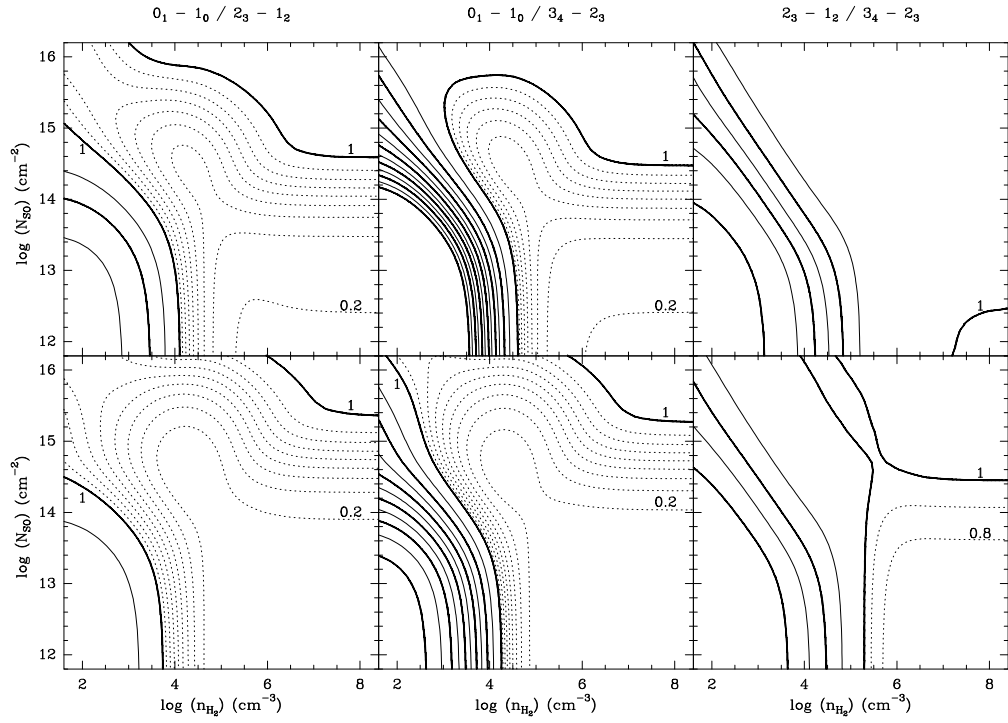


FIG. 4.— LVG line intensity ratios at 10 K (first row) and 20 K (second row) for the observed SO transitions in TMCl.

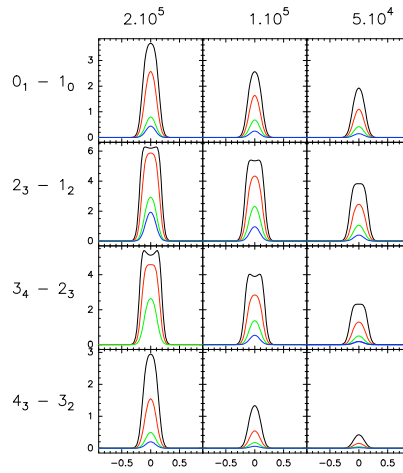


FIG. 5.— Line profiles for different SO transitions obtained with the non-local radiative transfer method described in the text. The cloud consists of a high density region (core) with a diameter of 40 arcseconds. Density is indicated in the top panels. The cloud is placed at 140 pc. The SO abundance varies from 10^{-8} , to $3.3 \cdot 10^{-10}$ by step of $1/\sqrt{10}$.

SO in TMC-1

11

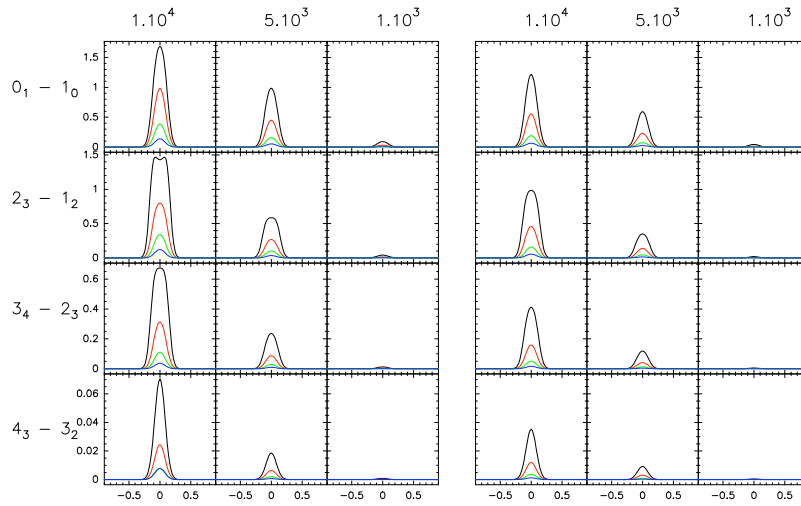


FIG. 6.— Line profiles for different SO transitions obtained with the non-local radiative transfer method described in the text. The cloud consists of a low density region (envelope) with a diameter of 160 (left plot) and 80 (right plot) arcseconds. Density is indicated in the top panels. The cloud is placed at 140 pc. The SO abundance varies from 10^{-8} , to $3.3 \cdot 10^{-10}$ by step of $1/\sqrt{10}$.

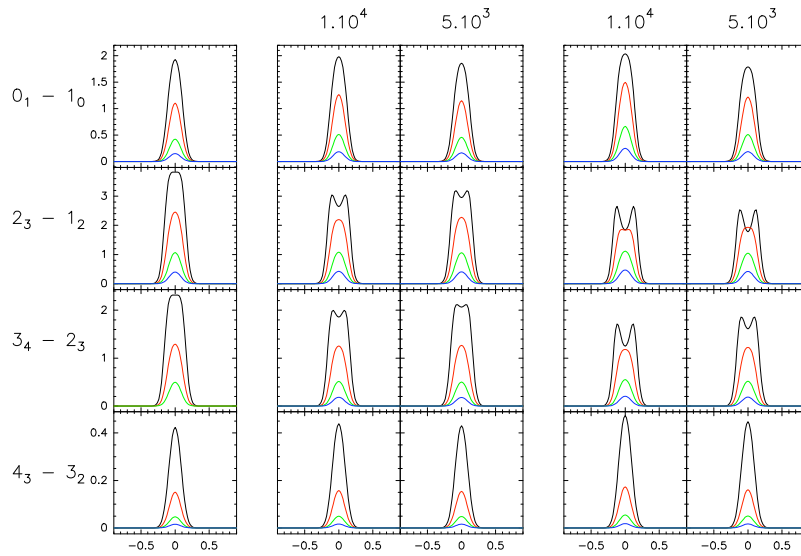


FIG. 7.— Line profiles for different SO transitions obtained with the non-local radiative transfer method described in the text. The cloud consists of a high density region (core, $n_{H_2} = 5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$, $d = 40''$; left plot shows the emerging lines) surrounded by an envelope of diameter $80''$ (central plot) and $160''$ (right plot). The density for the envelope is indicated in the top panels. The cloud is placed at 140 pc. The SO abundance varies from 10^{-8} , to $3.3 \cdot 10^{-10}$ by step of $1/\sqrt{10}$.

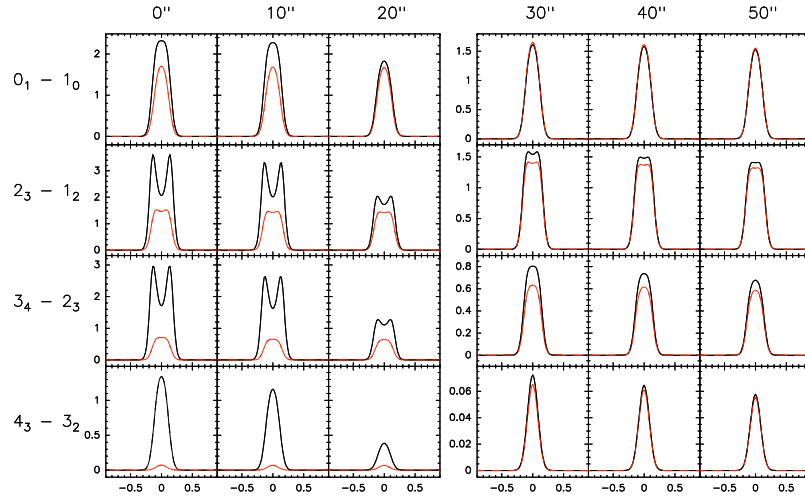


FIG. 8.— Excitation of the envelope by photons coming from the core. The density of the core and the envelope are 10^5 and 10^4 cm^{-3} respectively. The diameter of the core is $40''$ while that of the envelope is $160''$. The abundance of SO is 10^{-8} . The panels from left to right correspond to different positions in the cloud. For each panel the solid curve correspond to the emission of the core+envelope and the dashed red curve to that of the envelope alone.

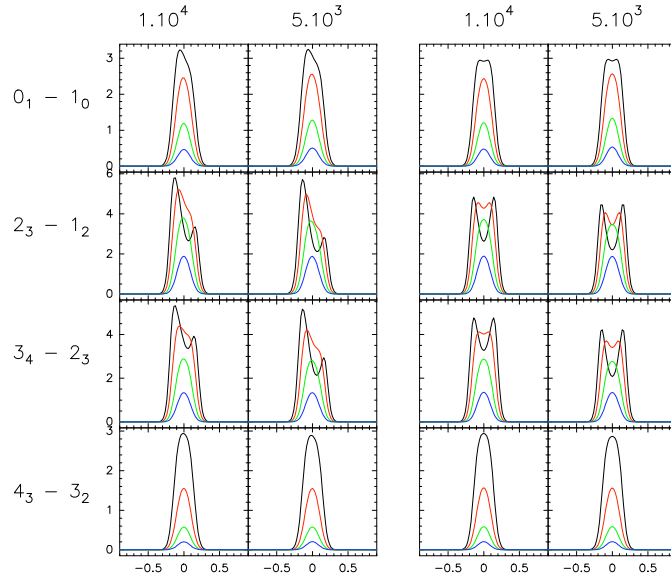


FIG. 9.— Line profiles for different SO transitions obtained with the non-local radiative transfer method described in the text. The cloud consists of a high density region (core, $n_{H_2} = 2 \cdot 10^5$ cm^{-3} , $d=40''$) surrounded by an envelope of diameter $160''$ with a velocity gradient of $1 \text{ km s}^{-1}/\text{pc}$ (left plot) and without velocity gradient (right plot). The density for the envelope is indicated in the top panels. The cloud is placed at 140 pc . The SO abundance varies from 10^{-8} , to $3.3 \cdot 10^{-10}$ by step of $1/\text{sqrt}(10)$.

SO in TMC-1

13

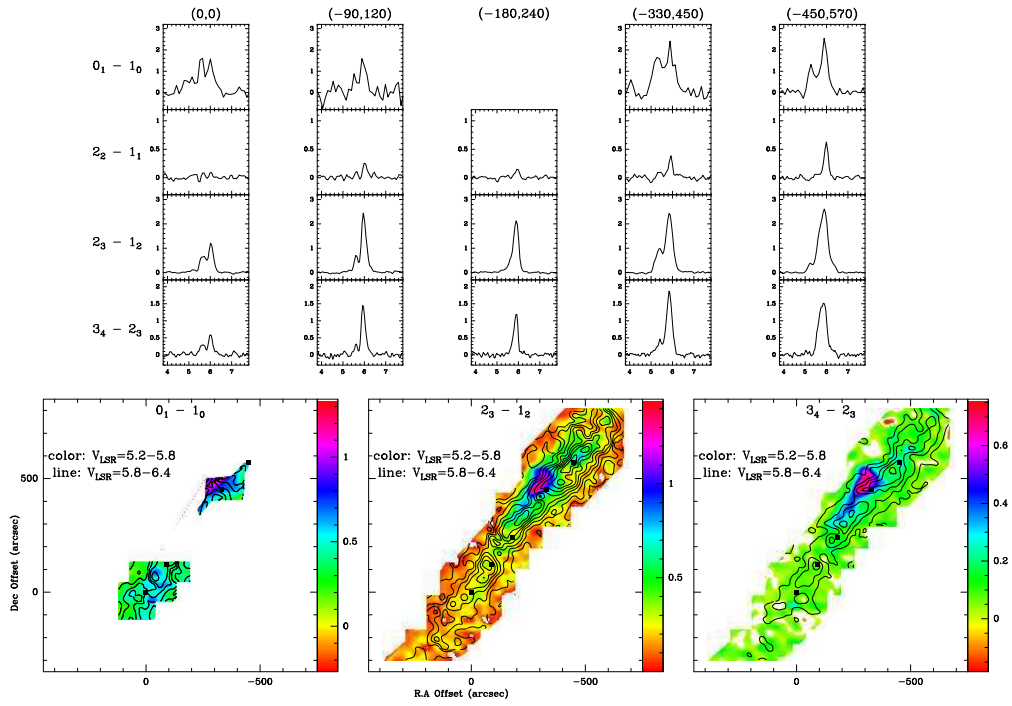


FIG. 10.— Different SO lines observed at selected positions (upper panel) and integrated intensity map for the $0_1 - 1_0$, $2_3 - 1_2$ and $3_4 - 2_3$ transitions. The v_{LSR} are in km s^{-1}

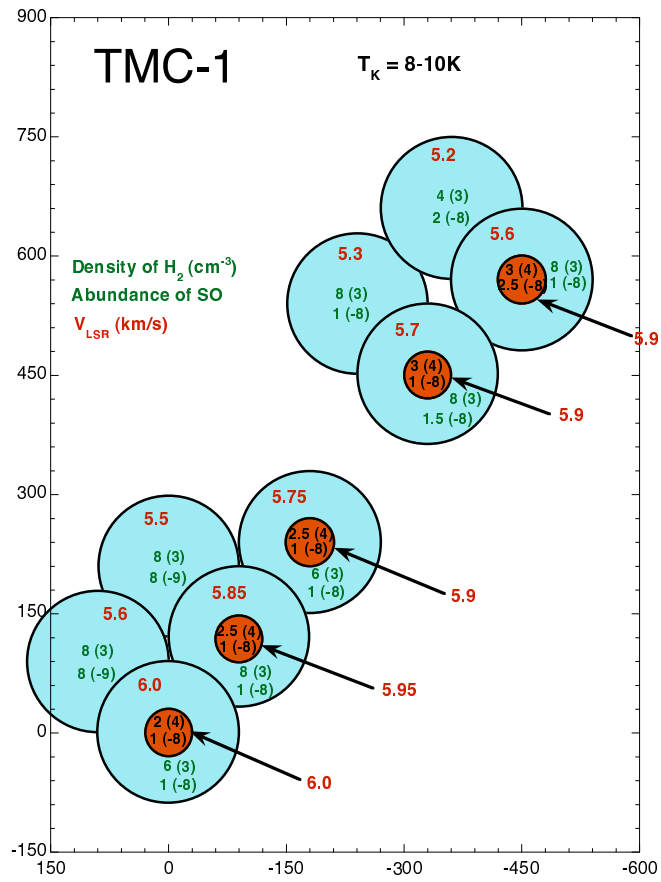


FIG. 11.— model for TMC-1.

SO in TMC-1

15

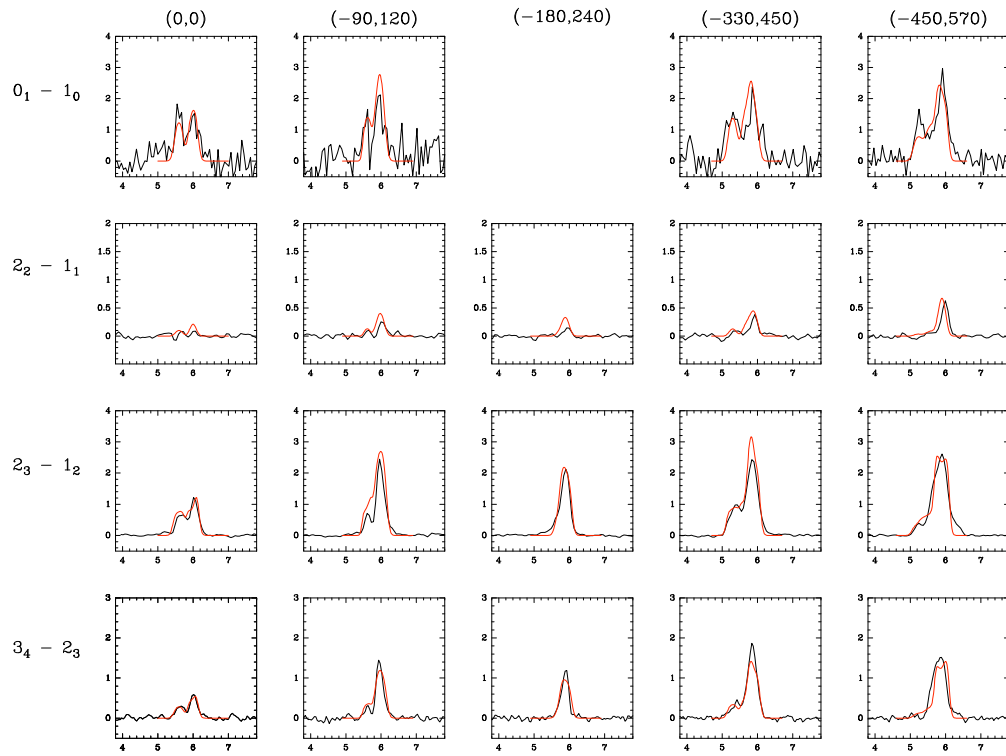


FIG. 12.— theoretical line profile compared to observation at selected positions.

F.6 Article V : Rovibrational excitation of SO molecule by collision with He atom ²

²Cet article a été envoyé à Astronomy & Astrophysics le 29/05/2006

Rovibrational excitation of SO molecule by collision with He atom

F. Lique¹, A. Spielfiedel¹, G. Dhont², and N. Feautrier¹

¹ LERMA and UMR 8112 of CNRS, Observatoire de Paris-Meudon, 92195 Meudon Cedex, France
e-mail: francois.lique@obspm.fr; e-mail: annie.spieliedel@obspm.fr

² Université du Littoral Côte d'opale, LPCA, 189A avenue Maurice Schumann, 59140 Dunkerque, France

Received .. ; accepted ..

ABSTRACT

Context. Over the next few years, ALMA and Herschel missions will open the universe to high spatial and spectral resolution studies at infrared and sub-millimeter wavelengths. This will allow to study in much greater details the composition and evolution of molecules in space. Modeling of the spectra will require accurate radiative and collisional rates for species of astrophysical interest.

Aims. The present paper focuses on the calculation of ro-vibrational excitation rate coefficients of SO by He, useful for studies of high-temperature environments.

Methods. A new accurate three dimensional (3D) potential energy surface was calculated for the SO-He system which takes into account explicitly the r-dependence of the SO vibration as well as the R -distance and θ angle which describe the relative position of the collision partners. The dynamics calculations were performed according to the VCC-IOS approximation.

Results. The new rate coefficients between the ro-vibrational levels are calculated for temperatures ranging from 300 K to 800 K.

Key words. ISM: Molecules, Molecular data, Molecular processes, Rate coefficients

1. Introduction

Observations of molecular emission at millimeter and infrared wavelengths, supplemented by careful and detailed modeling, are powerful tools to investigate the physical and chemical conditions of astrophysical objects. First observed by Gottlieb & Ball (1973) in the interstellar gas, SO has been used extensively to study shocked molecular gas in various environments (Turner et al. 1992; van Dishoeck et al. 1998; Blake et al. 1987). The modeling of the line intensities requires comparison with model excitation calculations using radiative as well as collisional rates. Collisional excitation in shocked regions and in photon dominated regions involves excitation of high-rotational levels as well as vibrational excitation by the most abundant species, He and H₂.

Rotational excitation rate coefficients for collisions among fine structure levels of SO with He atoms, based on an accurate *ab initio* potential energy surface (PES), have been calculated recently (Lique et al. 2005, Lique et al. 2006). For pure rotational excitation, the SO r-distance was kept at its equilibrium geometry for the calculation of the PES. In Lique et al (2005) the sensitivity of the

cross sections to different basis sets used in the calculation of the SO-He surface has been studied. In the present paper we focus on calculations of rate coefficients for the $v = 0 - 1$ vibrational excitation by He. The potential energy surface was calculated for different SO r-distances in order to account for the vibration of SO. The same strategy of calculation of the surface for each SO r-distance as in Lique et al. (2005) was adopted here.

A full close coupling approach for the dynamics calculations is prohibitively expensive in computer time for heavy molecules when transitions among highly excited rovibrational levels are involved. We therefore used the vibrational close-coupling rotational infinite order sudden (VCC-IOS) method (Parker and Pack 1978; Goldflam et al. 1977a; 1977b) to perform the calculations. Cross-sections among the 118 first rotational levels of $v = 0$ and $v = 1$ have been calculated for total energies up to 5000 cm⁻¹ which give after Boltzmann thermal average rate coefficients up to 800K.

The paper is organized as follows: Sect. 2 describes the *ab initio* calculation of the potential energy surface. Sect. 3 provides a rapid description of the theory and of the calculations. In Sect. 4 we present and discuss our results.

Send *offprint requests to*: A. Spielfiedel

2. Potential energy surface and computation of matrix elements

The present work uses a Jacobi coordinate system, in which r is the SO distance, R is the distance from the center of mass of SO to the He atom and θ is the angle between the two distance vectors ($\theta = 0^\circ$: He adjacent to Oxygen atom, $\theta = 180^\circ$: He adjacent to Sulfur atom). The SO-He potential energy surface was calculated in the supermolecular approach based on the single and double excitation open-shell coupled cluster method with perturbative contributions of connected triple excitations (RCCSD(T)) computed as defined by Knowles et al. (1993; 2000). To check the validity of this mono-configurational method, we have performed calculations for the first triplet electronic states with the Multi-Configuration Self-Consistent-field (MCSCF) approach. For all investigated geometries, it was found that the weight of the dominant configuration in the ground electronic state of the SO-He complex was between 0.92 and 0.94 which justifies the choice of the RCCSD(T) approach. Calculations were performed for three SO r -distances (2.4, 2.8 and 3.3 bohr) and the same grid of R and θ values (R was assigned values from 4.0 bohr to 16.0 bohr by steps of 0.25 bohr, the angular grid was uniform with a 15 degrees spacing from 0 to 180 degree) as described in Lique et al. (2005). The three atoms were described by the standard correlation consistent polarized valence quadruple zeta set of Woon and Dunning (1994) augmented by the (3s3p2d2f1g) bond functions optimized by Cybulski and Toczylowski (1999), placed at mid-distance between the SO centre-of-mass and He. In all calculations, the basis set superposition error (BSSE) is corrected at all geometries with the Boys and Bernardi (1970) counterpoise procedure. The PES calculations were performed with the MOLPRO 2002 package (MOLPRO 2002).

The fitting procedure described by Werner et al. (1988) for the CN-He system was adopted in order to obtain the $V(r, R, \theta)$ numerical expansion routine required to perform the dynamical calculations. The potential was fitted to the functional form:

$$V(r, R, \theta) = \sum_{n=1}^N \sum_{l=1}^{L_{max}} d_{m,0}^{l+m-1}(\cos \theta) A_{ln}(R) (r - r_e)^{n-1} \quad (1)$$

where the $d_{m,0}^{l+m-1}(\cos \theta)$ are reduced Wigner rotation matrix elements.

N equals the number of SO bond distances and L_{max} the number of angles θ for which the potential has been calculated.

For a VCC-IOS calculation, matrix elements of the potential between the vibrational states of the SO molecule are required for fixed values of the Jacobi scattering angle and for all the R -values. We write these matrix elements as:

$$V_{v',v''}(R, \theta) = \langle v'(r) | V(r, R, \theta) | v''(r) \rangle \quad (2)$$

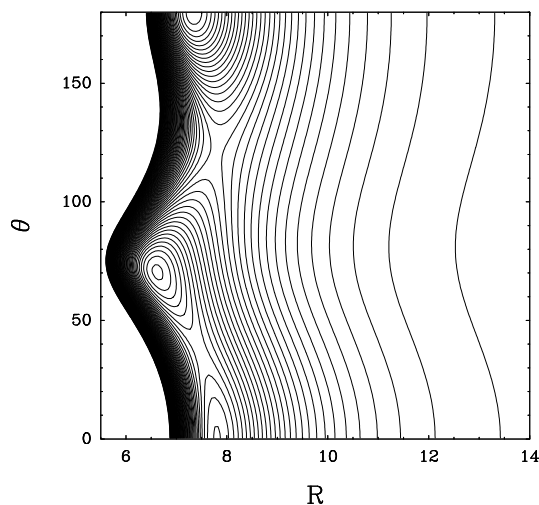


Fig. 1. Contour plot of the $v = 0 \rightarrow v' = 0$ matrix elements of the interaction potential for elastic scattering of He+SO as a function of R and θ . The energies are in cm^{-1} with a distance of 1.0 cm^{-1} between two adjacent contours, the zero of energy is taken as that of the He+SO asymptote.

Table 1. Vibrational matrix elements ($\langle v'(r) | (r - r_e)^{n-1} | v''(r) \rangle$) used in the vibrational averaging of the interaction potential; r_e was taken to be 2.8 bohr

v'	v''	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
0	0	1.00000	0.03531	0.00628
0	1	0.00000	0.07084	0.00580
1	1	1.00000	0.05227	0.01790

The SO vibrational wave functions were obtained by the Fourier grid Hamiltonian (FGH) method of Clay Marston and Balint-Kurti (1989) from a SO potential calculated with the MOLPRO 2002 package at the Complete Active Space Self-Consistent-field (CASSCF) + Multi-Reference Configuration Interaction (MRCI) level using the aug-cc-pVQZ basis set of Woon and Dunning (1994). The vibrational wave functions were taken with $j = 0$. The relevant $\langle v'(r) | (r - r_e)^{n-1} | v''(r) \rangle$ matrix elements are given in Table 1.

Contour plots of the $V_{0,0}(R, \theta)$ and $V_{0,1}(R, \theta)$ surfaces are respectively shown in Figure 1 and Figure 2. In these plots the value $\theta = 180^\circ$ corresponds to colinear He-SO. The $V_{1,1}(R, \theta)$ surface is indistinguishable from the $V_{0,0}(R, \theta)$ surface. The global minimum in the $V_{0,0}$ and $V_{1,1}$ surfaces is found to be -34.62 cm^{-1} ($R = 7.35$ bohr, $\theta = 180^\circ$).

3. Calculations of scattering cross sections

In the SO ($^3\Sigma^-$) electronic ground state, the rotational levels are split by spin-rotation coupling. In the intermediate coupling scheme, the rotational wave function of SO

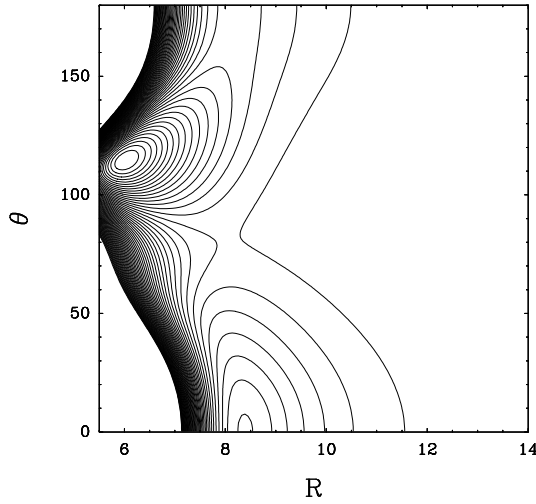


Fig. 2. Contour plot of the $v = 0 \rightarrow v' = 1$ matrix elements of the interaction potential for inelastic scattering of He+SO as a function of R and θ . The energies are in cm^{-1} with a distance of 0.1 cm^{-1} between two adjacent contours, the zero of energy is taken as that of the He+SO asymptote.

can be written for $j \geq 1$ as:

$$\begin{aligned}
 |F_1 jm\rangle &= \cos \alpha |N = j - 1, Sjm\rangle \\
 &\quad + \sin \alpha |N = j + 1, Sjm\rangle \\
 |F_2 jm\rangle &= |N = j, Sjm\rangle \\
 |F_3 jm\rangle &= -\sin \alpha |N = j - 1, Sjm\rangle \\
 &\quad + \cos \alpha |N = j + 1, Sjm\rangle
 \end{aligned} \tag{3}$$

where $|N, Sjm\rangle$ denotes pure Hund's case (b) basis functions and the mixing angle α is obtained by diagonalisation of the molecular hamiltonian. In the pure case (b) limit, $\alpha \rightarrow 0$, the F_1 level corresponds to $N = j - 1$ and the F_3 level to $N = j + 1$. For SO, the case (b) limit becomes valid beyond $N = 5$. The calculations of the rotational energy levels were done with the F_1 , F_2 and F_3 functions but, since the dynamical calculations were performed in the IOS approach (the levels are described in the Hund case (b) limit), the usual level labeling N_j with $N = j - 1$, $N = j$, $N = j + 1$ corresponding to the F_1 , F_2 and F_3 levels as defined in equation 3 will be used in the following.

The energies of the first fine structure levels pertaining to the $v = 0$ and $v = 1$ vibrational levels are given in tables 2 and 3. They were computed with the use of the experimental spectroscopic constants of Bogey et al. (1982). We remark that due to the low rotational constant there are 118 N_j levels with an energy lower than the first excited vibrational level.

In the VCC-IOS method, the rotational levels are treated as being degenerate. Within this approximation

the problem reduces to the computation of vibrationally inelastic S-matrix elements calculated with a close coupling approach at fixed θ Jacobi angles for a given L -value. These fixed-angle S-matrix elements must then be multiplied by the appropriate spherical harmonics and integrated over θ to give the "fundamental IOS cross sections" $\sigma^{IOS}(v, 0 \rightarrow v', L)(E)$ out of the $v, N = 0$ level.

In the Hund's case (b) limit, the de-excitation ro-vibrational cross sections are expressed in a reduced form in terms of the $\sigma^{IOS}(v, 0 \rightarrow v', L)$ cross sections (Corey and McCourt 1983):

$$\begin{aligned}
 \sigma^{IOS}(v, Nj \rightarrow v', N'j') &= \\
 &\sum_L (2N + 1)(2N' + 1)(2j' + 1) \begin{pmatrix} N' & N & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \\
 &\times \left\{ \begin{matrix} L & j & j' \\ S & N' & N \end{matrix} \right\}^2 \sigma^{IOS}(v, 0 \rightarrow v', L)
 \end{aligned} \tag{4}$$

where $\begin{pmatrix} \end{pmatrix}$ and $\left\{ \begin{matrix} \end{matrix} \right\}$ are respectively the "3-j" and "6-j" symbols.

v, Nj and $v', N'j'$ are respectively the initial and final vibrational and rotational states. The summation in equation 4 was performed for $L \leq 79$ which allows us to obtain converged cross sections for rotational angular momenta $N \leq 39$. All the calculations were performed using the MOLSCAT computer program of Hutson and Green (1994). The calculations were carried out using the propagator of Manolopoulos (1986). The reduced mass of the system is 3.694 amu. Typically, the minimum and maximum integration distances are respectively $R_{min}=3.5 a_0$ and $R_{max}=40 a_0$.

Rate coefficients are obtained by averaging the appropriate cross sections over a Boltzmann distribution of velocities at a given kinetic temperature T :

$$\begin{aligned}
 k_{v, Nj \rightarrow v', N'j'} &= \left(\frac{8\beta^3}{\pi\mu} \right)^{1/2} \int_0^\infty \sigma(v, Nj \rightarrow v', N'j')(E_k) \\
 &\quad \times E_k \exp(-\beta E_k) dE_k
 \end{aligned} \tag{5}$$

where $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B is the Boltzmann constant, μ is the reduced mass of the colliding system. The total energy E is related to the kinetic energy according to $E = E_k + \epsilon_{v, Nj}$ where $\epsilon_{v, Nj}$ is the energy of the initial ro-vibrational level. Rate coefficients for the reverse transitions may be obtained by detailed balance.

As the IOS approximation neglects the energy structure of the rotational levels, it is expected to be poor at low energies, so the results presented here refer to high temperatures. The validity of this approach was checked in Lique et al. (2006) for pure rotational excitation. It was found good especially for transitions involving levels with $N > 5$.

However it may not be so appropriate for vibrational quenching as resonant vibrational energy transfer may occur. This type of near-resonant energy transfer has

Level	N	j	Energy	Level	N	j	Energy	Level	N	j	Energy
1	1	0	0.000	41	14	15	154.021	81	27	26	546.368
2	0	1	1.001	42	14	13	155.147	82	27	27	551.238
3	1	2	3.100	43	14	14	159.835	83	28	29	585.654
4	2	3	6.412	44	15	16	175.565	84	28	27	586.367
5	1	1	10.552	45	15	14	176.641	85	28	28	591.343
6	2	1	10.987	46	15	15	181.358	86	29	30	627.187
7	3	4	11.021	47	16	17	198.538	87	29	28	627.996
8	2	2	13.424	48	16	15	199.571	88	29	29	632.874
9	3	2	14.632	49	16	16	204.314	89	30	31	670.143
10	4	5	16.979	50	17	18	222.941	90	30	29	670.947
11	3	3	17.731	51	17	16	223.938	91	30	30	675.829
12	4	3	19.933	52	17	17	228.701	92	31	32	714.521
13	4	4	23.474	53	18	19	248.774	93	31	30	715.323
14	5	6	24.316	54	18	17	249.739	94	31	31	720.207
15	5	4	26.811	55	18	18	254.521	95	32	33	760.322
16	5	5	30.653	56	19	20	276.036	96	32	31	761.121
17	6	7	33.050	57	19	18	276.974	97	32	32	766.007
18	6	5	35.211	58	19	19	281.772	98	33	34	807.543
19	6	6	39.268	59	20	21	304.727	99	33	32	808.341
20	7	8	43.193	60	20	19	305.642	100	33	33	813.229
21	7	6	45.102	61	20	20	310.454	101	34	35	856.185
22	7	7	49.318	62	21	22	334.847	102	34	33	856.982
23	8	9	54.751	63	21	20	335.742	103	34	34	861.872
24	8	7	56.467	64	21	21	340.566	104	35	36	906.247
25	8	8	60.802	65	22	23	366.396	105	35	34	907.043
26	9	10	67.731	66	22	21	367.272	106	35	35	911.934
27	9	8	69.293	67	22	22	372.107	107	36	37	957.727
28	9	9	73.722	68	23	24	399.372	108	36	35	958.524
29	10	11	82.135	69	23	22	400.234	109	36	36	963.415
30	10	9	83.574	70	23	23	405.078	110	37	37	1010.624
31	10	10	88.077	71	24	25	433.777	111	37	36	1011.422
32	11	12	97.963	72	24	23	434.625	112	37	37	1016.314
33	11	10	99.302	73	24	24	439.477	113	38	39	1064.938
34	11	11	103.865	74	25	26	469.607	114	38	37	1065.738
35	12	13	115.221	75	25	24	470.455	115	38	38	1070.630
36	12	11	116.746	76	25	25	475.303	116	39	40	1120.667
37	12	12	121.088	77	26	27	506.864	117	39	38	1121.470
38	13	14	133.906	78	26	25	507.693	118	39	39	1126.362
39	13	12	135.091	79	26	26	512.557				
40	13	13	139.745	80	27	28	545.547				

Table 2. Energy in cm^{-1} of the fine structure levels of SO ($v = 0$) ($E=0 \text{ cm}^{-1}$ for $v = 0, N_J = 1_0$).

been observed experimentally (Stewart et al. 2000; McCaffery & Marsh 2000) and obtained theoretically (Stewart et al. 1988; 2000; Miklavc, et al. 1992; Krems et al. 2001) for diatomic molecules with a small moment of inertia (H_2 , HF, Li_2). Molecules with smaller rotational constants (CO for example) can exhibit resonant vibrational relaxation when they are initially in very high rotational levels. The role of near-resonant vibrational relaxation has been investigated systematically in CO (Krems 2002). This study shows that the contribution of this resonant process is negligible for low j levels and high energy, and becomes only important when the initial rotational state of $v = 1$ is close in energy to high rotational states of $v = 0$. Such a case is not considered here.

4. Results

In order to compute cross sections and rate coefficients for vibrational relaxation of SO, we have tested the convergence of the vibrational close-coupling expansion by including several vibrational wave functions in the basis set.

We have first considered the effect of vibrational coupling on the rotational excitation cross sections. Fig. 3 compares the fundamental IOS cross sections (see equation 4) for vibrationally elastic rotational excitation of SO out of the $v = 0, N = 0$ level calculated with and without the vibrational coupling between $v = 0$ and $v = 1$.

As already found for other systems like CO (Krems 2002) and HF (Krems & Nordholm 2001; Krems et al. 2001), the pure rotational transitions are unaffected by the

Level	N	j	Energy	Level	N	j	Energy	Level	N	j	Energy
1	1	0	1138.020	41	14	15	1290.868	81	27	26	1680.100
2	0	1	1139.019	42	14	13	1292.017	82	27	27	1684.995
3	1	2	1141.110	43	14	14	1296.724	83	28	29	1719.056
4	2	3	1144.405	44	15	16	1312.241	84	28	27	1719.880
5	1	1	1148.634	45	15	14	1313.338	85	28	28	1724.780
6	2	1	1148.984	46	15	15	1318.075	86	29	30	1760.255
7	3	4	1149.060	47	16	17	1335.031	87	29	28	1761.074
8	2	2	1151.483	48	16	15	1336.084	88	29	29	1765.978
9	3	2	1152.666	49	16	16	1340.848	89	30	31	1802.867
10	4	5	1154.900	50	17	18	1359.240	90	30	29	1803.681
11	3	3	1155.756	51	17	16	1360.256	91	30	30	1808.589
12	4	3	1157.916	52	17	17	1365.041	92	31	32	1846.890
13	4	4	1161.454	53	18	19	1384.867	93	31	30	1847.700
14	5	6	1162.182	54	18	17	1385.866	94	31	31	1852.611
15	5	4	1164.733	55	18	18	1390.654	95	32	33	1892.324
16	5	5	1168.575	56	19	20	1411.912	96	32	31	1893.131
17	6	7	1170.850	57	19	18	1412.866	97	32	32	1898.044
18	6	5	1173.060	58	19	19	1417.687	98	33	34	1939.167
19	6	6	1177.121	59	20	21	1440.374	99	33	32	1939.972
20	7	8	1180.915	60	20	19	1441.304	100	33	33	1944.888
21	7	6	1182.867	61	20	20	1446.132	101	34	35	1987.419
22	7	7	1187.090	62	21	22	1470.254	102	34	33	1988.223
23	8	9	1192.384	63	21	20	1471.162	103	34	34	1993.140
24	8	7	1194.138	64	21	21	1476.010	104	35	36	2037.080
25	8	8	1198.483	65	22	23	1501.550	105	35	34	2037.883
26	9	10	1205.262	66	22	21	1502.440	106	35	35	2042.801
27	9	8	1206.859	67	22	22	1507.299	107	36	37	2088.146
28	9	9	1211.300	68	23	24	1534.263	108	36	35	2088.950
29	10	11	1219.552	69	23	22	1535.138	109	36	36	2093.870
30	10	9	1221.023	70	23	23	1540.006	110	37	37	2140.619
31	10	10	1225.539	71	24	25	1568.392	111	37	36	2141.424
32	11	12	1235.256	72	24	23	1569.253	112	37	37	2146.344
33	11	10	1236.623	73	24	24	1574.130	113	38	39	2194.497
34	11	11	1241.202	74	25	26	1603.936	114	38	37	2195.304
35	12	13	1252.377	75	25	24	1604.786	115	38	38	2200.224
36	12	11	1253.658	76	25	25	1609.670	116	39	40	2249.780
37	12	12	1258.287	77	26	27	1640.895	117	39	38	2250.588
38	13	14	1270.914	78	26	25	1641.735	118	39	39	2255.508
39	13	12	1272.123	79	26	26	1646.625				
40	13	13	1276.795	80	27	28	1679.269				

Table 3. Energy in cm^{-1} of the fine structure levels of SO ($v = 1$) ($E=0 \text{ cm}^{-1}$ for $v = 0, N_J = 1_0$).

vibrational channel included in the calculation. This result is directly the consequence of the very small non-diagonal vibrational matrix elements of the interaction potential compared to the diagonal ones. In addition, there is an excellent agreement between the cross sections calculated with the 3D PES and the one previously calculated (Lique et al. 2006) with the 2D PES. This result totally validates the choice of a 2D PES for pure rotational excitation.

We have also considered the convergence of the vibrational expansion on inelastic vibrational cross sections. Fig 4 shows the “fundamental IOS cross sections” out of $v = 1, N = 0$ (see equation 4) for vibrational $v = 0, 1, v = 0, 1, 2$ and $v = 0, 1, 2, 3$ basis sets.

It follows from this plot that the “fundamental IOS cross sections” from $v = 1$ can be obtained by neglect-

ing coupling with vibrational states higher than $v = 1$. Therefore, all the calculations presented in the following were performed with the $v = 0, 1$ basis set.

Calculations were performed for the 118 first fine structure levels of $v = 0$ and $v = 1$ and for energies up to 5000 cm^{-1} leading to converged rate coefficients for all the considered levels and temperatures up to 800 K. The temperature variation of the rate coefficients involving the first rotational levels are displayed on Fig. 5 for $v = 0 \rightarrow v' = 0$, for $v = 1 \rightarrow v' = 1$ and for $v = 1 \rightarrow v' = 0$ transitions.

One observes a slow variation with temperature of the vibrationally elastic rate coefficients when the variation of the vibrational excitation $v = 0 \rightarrow v = 1$ coefficients vary more rapidly. As found for other systems, the rate coefficients for $\Delta v = 1$ transitions are lower than the elastic

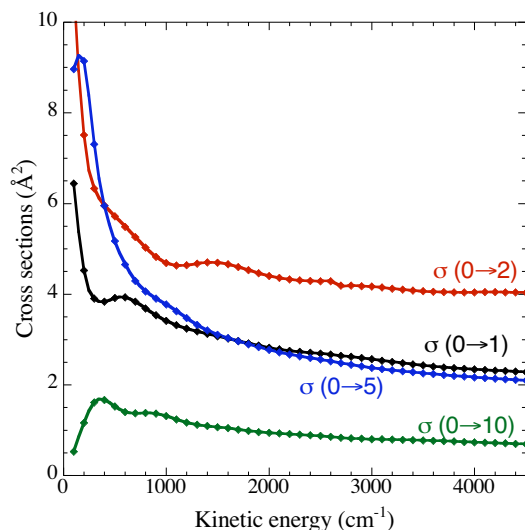


Fig. 3. Variation of the vibrationally elastic rotational cross sections for $v = 0$ with the $v = 0$ and $v = 1$ basis set (full curve) and without vibrational coupling (diamonds)

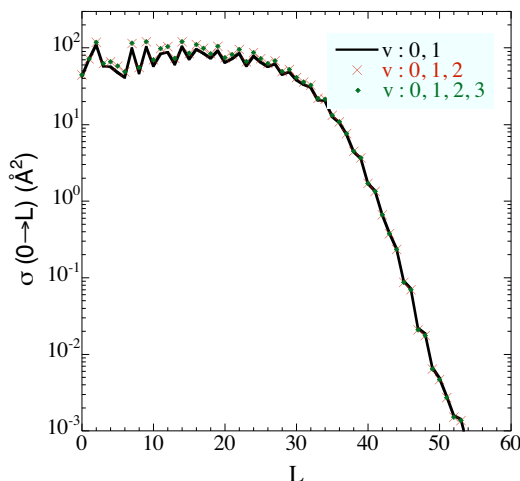


Fig. 4. "Fundamental IOS cross sections" (see equation 4) for vibrationally elastic rotational excitation of SO out of the $v = 1, N = 0$ level to $v = 0, L$ level calculated including 2, 3 and 4 vibrational levels in the dynamical calculations

coefficients by several orders of magnitude. It would be necessary to consider much higher temperatures and/or high- j levels leading to near-resonant j -levels belonging to $v = 0$ and $v = 1$ to get much higher vibrational excitation rate coefficients. It is thus expected that the values obtained in the present VCC-IOS approximation for vibrational excitation and desexcitation give the correct order of magnitude of the rate coefficients.

Figure 6 presents diagrams of the distribution of the final rotational states $v' = 0, N'_j$ (identified by the number

n') after vibrational relaxation of various $v = 1, N_j$ states at a temperature of 500 K.

The vibrational relaxation of low j levels exhibits a first peak centered in the region of low j' levels and a second broad peak decreasing slowly for large j' levels. As the initial rotational excitation increases, the first peak becomes more important compared to the second one and shifts toward larger j' values. One can also observe in this figure strong propensity for F-conserving transitions in the large j limit. This was already found in pure rotational cross sections and rate coefficients (Lique et al. 2005) and predicted theoretically (Alexander & Dagdigan 1988).

All the rate coefficients are available on our web site (<http://amdpo.obspm.fr/basecol/>).

5. Summary and discussion

In this work, we use the vibrational close coupling - rotational IOS approach to investigate the ro-vibrational energy transfer in collisions of SO with He atoms. The calculations are performed with a new accurate 3D potential energy surface. The results can be summarized as follows:

(i) The vibrationally elastic rotational energy transfer in $v = 0$ is essentially unaffected by the vibrational coupling with $v = 1$. An analogous behaviour has been observed by Krems and Nordholm (2001) in their study of vibrational and rotational excitation of HF by collisions with Ar. From an analysis of the rotational excitation of HF ($v, j = 0$) for different v -values, these authors conclude that the vibrational motion of HF play no role for pure rotational transition. This result, if confirmed for other colliding systems, is important as cross sections and rate coefficients for rotational excitation may be obtained without considering the vibration of the diatomic molecule.

(ii) In the energy range considered ($T \leq 800$ K) the rate coefficients for vibrational excitation of $v = 1$ are several orders of magnitude lower than the rotational rate coefficients. As a consequence, vibrational excitation of SO by He may be considered as negligible in comparison with radiative vibrational excitation in the majority of non-Local Thermodynamic Equilibrium (LTE) astrophysical environments.

(iii) The calculations performed within the VCC-IOS approximation cannot take into account the near-resonant interactions which may occur between highly excited rotational levels in $v = 0$ and $v = 1$. Such effect is small for low or moderately high rotational levels and high energies.

It is somewhat difficult to assess the absolute accuracy of our calculated rates. We believe that the typical error may be lower than an order of magnitude, and that the results are probably accurate within a factor 2-3. Some caution must be exercised concerning the use of the present rate coefficients for collisions with He to provide a first estimate of rate coefficients with para- H_2 ($j = 0$). The underlying approximation is to consider identical cross sections for the two colliding systems and apply a scaling factor to account for the different associated reduced masses. Recent results on rotational excitation of CO (Wernli et

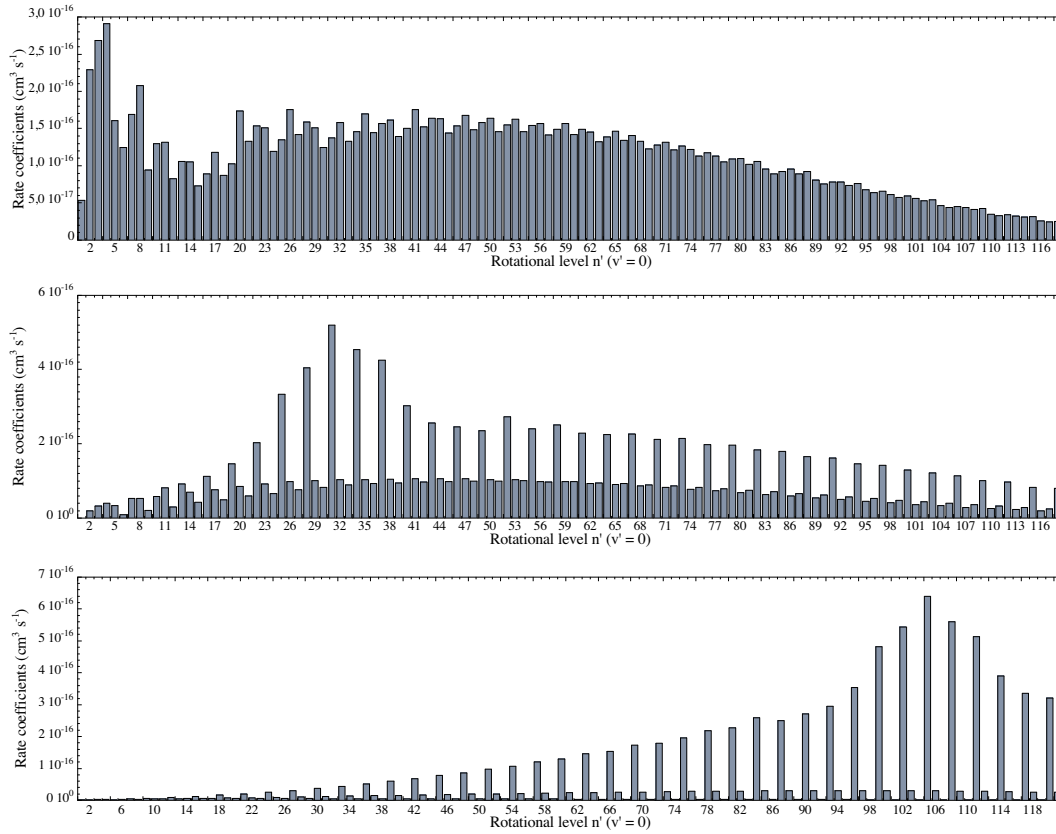


Fig. 6. Distribution of the final fine structure levels N'_j , in $v' = 0, n'$ identified by the number n' (given in Table 2 following vibrational relaxation of $v = 1, N_j$ states) at $T=500$ K. Upper panel is for $N_j = 0_1$ (F_1 level), middle panel is for $N_j = 10_{10}$ (F_2 level) and bottom panel is for $N_j = 35_{34}$ (F_3 level).

al 2006), SiO (Dayou & Balança, 2006), CS (Lique, 2006) pointed out that rate coefficients with para- H_2 ($j = 0$) are within a factor 1-3 larger or lower than those with He, depending on the selected transition. This indicates that accurate rate coefficients for collisions with H_2 cannot be obtained from the present results although they give the correct order of magnitude.

Acknowledgements. The calculations of *ab initio* potential energy surfaces were performed on the parallel machine MPOPM of Paris Observatory, and all the scattering calculations were performed at the IDRIS-CNRS center (Institut de Développement et des Ressources en Informatique Scientifique du Centre National de la Recherche Scientifique) under project 050883.

References

- Alexander, M. A. and Dagdigian, P. J., 1988, *J. Chem. Phys.*, 79, 302
- Blake, G. A., Surron, E. C., Masson, C. R. and Phillips, T. G., 1987, *ApJ*, 315, 621
- Basecol : <http://amdpo.obspm.fr/basecol/>
- Bogey, M., Demuyneck C., and Destombes J. L., 1982, *Chem. Phys.*, 66, 99
- Boys S. F. and Bernardi F., 1970, *Mol. Phys.*, 19, 553
- Clay Marston, C. and Balint-Kurti, G. G., 1989, *J. Chem. Phys.*, 91 3571
- Corey, G. and McCourt, F. R., 1983, *J. Chem. Phys.*, 87, 2723
- Cybulski, S. M. and Toczyłowski R. R., 1999, *J. Chem. Phys.*, 111, 10520
- Dayou, F., Balança, C., 2006, *A&A*, submitted
- Goldflam, R., Green, S. and Kouri, D. J., 1977a, *J. Chem. Phys.*, 67, 4149
- Goldflam, R., Kouri, D. J. and Green, S., 1977b, *J. Chem. Phys.*, 67, 5661
- Gottlieb, C. A., Ball, J. A., 1973, *ApJ*, 184, L59
- Hutson J. M. and Green S., MOLSCAT computer code, version 14 (Collaborative Computational Project No. 6 of the Science and Engineering Research Council, United Kingdom, 1994)
- Knowles, P. J., Hampel, C., Werner, H.-J., 1993, *J. Chem. Phys.*, 99, 5219

- Knowles, P. J., Hampel, C., Werner, H.-J., 2000, *J. Chem. Phys.*, 112, 3106
- Krems, R. V., Markovic, N., Buchachenko, A. A., Nordholm, S., 2001a, *J. Chem. Phys.*, 114, 1249
- Krems, R. V., and Nordholm, S., 2001b, *J. Chem. Phys.*, 115, 257
- Krems, R. V., 2002, *J. Chem. Phys.*, 116, 4517
- Lique, F., Spielfiedel, S., Dubernet M.-L., Feautrier, N., 2005, *J. Chem. Phys.*, 123, 134316
- Lique, F., Spielfiedel, S. and Feautrier, N., 2006, *A&A*, 450, 399
- Lique, F., 2006, unpublished data
- McCaffery, A. J., Marsh, R. J., 2000, *J. Phys. Chem.*, 104, 10442
- Manolopoulos, D. E., 1986, *J. Chem. Phys.*, 85, 6425
- Miklavc, A., Markovic, N., Nyman, G., Harb, V., Nordholm, S., 1992, *J. Chem. Phys.*, 97, 3348
- MOLPRO is a package of ab initio programs written by :
- Werner, H.-J. and Knowles, P. J. with contributions from Almlöf, J., Amos, R. D., Deegan, M. J., Elbert, S. T., Hampel, C., Meyer, W., Peterson, K., Pitzer, R., Stone, A. J., Taylor, P. R., Lindh, R., Mura, M. E. and Thorsteisson T.
- Parker, G. A. and Pack, R. T., 1978, *J. Chem. Phys.*, 68, 1585
- Stewart, B., Magil, P. D., Scott, T. P., Derouard, J., Pritchard, D. E., 1988, *Phys. Rev. Lett.*, 60, 282
- Stewart, B., Magil, P. D., Pritchard, D. E., 2000, *J. Phys. Chem.*, 104, 10565
- Turner, B. E., Chan, K.-W., Green, S. and Lubowich, D. A., 1992, *ApJ*, 399, 114
- van Dishoeck E. F. and Blake G. A., 1998, *ARA&A*, 36, 317
- Wernli, M., Valiron, P., Faure, A., et al. 2006, *A&A*, 446, 367
- Werner H.-J., Follmeg B., Alexander M. H. and Lemoine D. 1988, *J. Chem. Phys.*, 89, 3139
- Woon, D. E. and Dunning, T. H. Jr, 1994, *J. Chem. Phys.*, 100, 2975

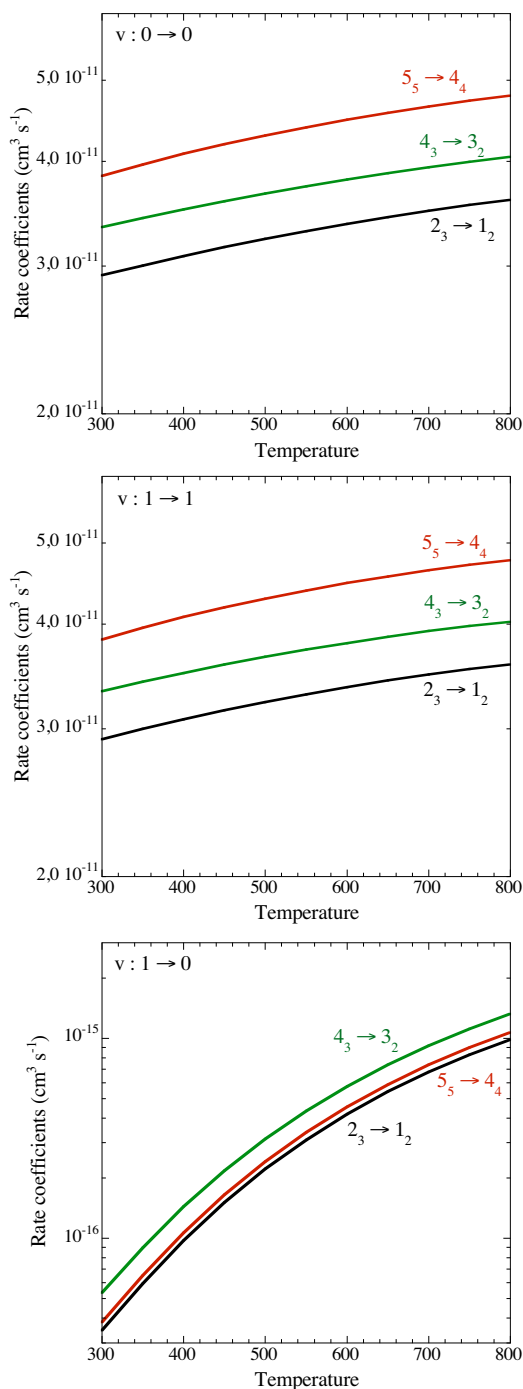


Fig. 5. Temperature variation of the $k_{v,NSj \rightarrow v',N'S'j'}$ collision rates for : $v = 0 \rightarrow v' = 0$ (upper panel), $v = 1 \rightarrow v' = 1$ (medium panel), $v = 1 \rightarrow v' = 0$ (lower panel).

Bibliographie

- Abramowitz, M. et Stegun, I. A., 1965, Handbook of mathematical functions, Ed Dover
- Alexander, M. H. et Davis, S. L., 1983, J. Chem. Phys., 78, 6754
- Alexander, M. H. et Dagdigian, P. J., 1988, J. Chem. Phys., 79, 302
- Anderson, K., Malmqvist, P.-Å; Roos, B. O., Sadley, A. J., Wolinski, K., 1990, J. Phys. Chem., 94, 5483
- Anderson, K., Malmqvist, P.-Å; Roos, B. O., 1992, J. Chem. Phys., 96, 1218
- Arthurs, A. M. et Dalgarno, A. 1960, Proc. Roy. Soc. A, 256, 540
- Avery L. W., MacLeod J. M. et Broten N. W., 1982, ApJ, 254, 116
- Balakrishnan, N., 1999, ApJ, 524, 1122
- Balakrishnan, N., Dalgarno, A., Forrey, R. C., 1999, J. Chem. Phys., 113, 621
- Balakrishnan, N., Yan, M. et Dalgarno, A., 2002, ApJ, 548, 443
- Baranger, M., 1958a, Phys. Rev, 111, 481
- Baranger, M., 1958b, Phys. Rev, 112, 855
- Bartlett, R. J. et Purvis G. D., 1978, Int J. Quant. Chem., 5, 359
- Basecol : <http://amdpo.obspm.fr/basecol/>
- Ben-Reuven, A., 1966, Phys. Rev., 145, 7
- Bernes C., 1979, A&A, 73, 67
- Berthier, G., 1954, J. Chim. phys, 51 363
- Black, J. H. et Dalgarno, A., 1977, ApJS, 34, 405
- Blake G. A., Sutton, E. C., Masson, C. R. et Phillips, T. G., 1987, ApJ, 315, 621
- Blake G. A., Van Dishoeck E. F., Jansen D. J., Groesbeck T. et Mundy L. G., 1994, ApJ, 428, 680
- Blatt, J. M. et Biendenharn, L. C., 1952, Rev. Mod. phys., 24, 258
- Bogey, M., Demuyneck C., et Destombes J. L., 1982, Chem. Phys., 66, 99
- Bogey, M., Demuyneck C., et Destombes J. L., 1982, J. Mol. Spect., 95, 35
- Born M. et Oppenheimer J. R., 1927, Ann Physik, 84, 457
- Boys S. F. et Bernardi F., 1970, Mol. Phys., 19, 553
- Bréchnignac, P., Picard-Bersellini, A., Charneau, R. et Launey, J.-M., 1990, Chem. phys., 53, 165
- Brink, D. M. et Satchler, G. R., 1993, Angular momentum, Oxford Science Publications, third edition
- Bustreel R., Demuyneck-Marlire D., Destombes J. L. et Journel G., 1979, Chem. Phys. Lett. 67, 178
- Cambi, R., Cappelletti, D., Liutti, G. et Pirani, F., 1991, J. Chem. Phys. 95, 1852

- Celani P. et H.-J. Werner, H.-J., 2000, *J. Chem. Phys.*, 112, 5546.
- Cernicharo J., Guélin M., Askne, J., 1984, *A&A*, 138, 371
- Cernicharo J., Guélin M., 1987, *A&A*, 176, 299
- Chang, H.-C, Tao, F.-M, Klemperer, W., Healey, C. et Hutson J. M., 1993, *J. Chem. Phys.*, 99, 9337
- Charnley, S. B., 1997, *ApJ*, 481, 396
- Čížek, J., 1966, *J. Chem. Phys.*, 45, 4256
- Čížek, J., 1969, *adv in Chem. Phys.*, 14, 35
- Marston, C. C. et Balint-Kurti, G. G., 1989, 91, 3571
- Cohen-Tannoudji, C, Diu, B et Laloe, F., 1973, *mecanique quantique*, Ed. Herman
- Corey, G. C. and McCourt, F. R., 1983, *J. Chem. Phys.*, 87, 2723
- Corey, G. C., Alexeter, M. H. et Schaefer, J., 1986, *J. Chem. Phys.*, 85, 2726
- Cybulski, S. M. et Toczyłowski R. R., 1999, *J. Chem. Phys.*, 111, 10520
- Davison, W.D., 1962, *Disc. Fara. Soc.*, 33, 71
- Dubernet M.-L. et Grosjean, A., 2002, *A&A*, 390, 793
- Dunning, Jr, T. H., 1989, *J. Chem. Phys.*, 90, 1007
- Edmonds, A. R., 1960, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton Univ. Press, New Jersey
- Fano, U., 1957, *Rev. Mod. Phys.*, 29, 74
- Fano, U., 1963, *Phys. Rev.*, 131, 259
- Flower, D. R., 1997, *MNRAS*, 288, 627
- Flower, D. R., 1999, *MNRAS*, 305, 651
- Flower, D. R., 1997, *MNRAS*, 328, 147
- Fock, V.A., 1930, *Z. Phys.*, 61, 126
- Goldreich P. et Kwan J., 1974, *ApJ*, 189, 441
- Gonzalez-Alfonso E. et Cernicharo J., 1993, *A&A*, 525, 845
- Gordy, W. et Cook, R. L., 1984, *Microwave molecular spectra*, Ed. J. Wiley & sons
- Gottlieb C. A. et Ball J. A., 1973, *ApJ*, 184, L59
- Golflam, R., Kouri, J.K., Green, S., 1977, *J. Chem. Phys.*, 67, 5661
- Green, S. et Thaddeus, P., 1976, *ApJ*, 205, 766
- Green, S., 1977, *Chem. Phys. Lett.*, 47, 119
- Green, S., Garrison, B. J., Lester, W. A., Jr. et Miller, W. H., 1978, *ApJS*, 37, 321
- Green, S. et Chapman, S., 1978, *ApJS*, 37, 169
- Green, S., Maluendes, S. et McLean, A. D., 1993, *ApJS*, 85, 181
- Green, S., 1994, *ApJ*, 434, 188
- Green, S., 1995, *ApJS*, 100, 213

- Hampel, C., Peterson, K. et Werner H.-J, 1992, Chem. Phys. Lett., 190, 1
- Harju J., Winnberg A., Wouterloot J. G. A., 2000, A&A, 353, 1065
- Hartree, D. R., 1928, Proc. Camb. Phil. Soc, 24, 89,
- Hall, C. G., 1951, Proc Roy. Soc. London, A205, 541
- Herbst, E. et Klemperer, W., 1973, ApJ, 185, 205
- Herzberg, G., 1950, Spectra of diatomic molecules, Ed. Van Nostrand Reinhold Company
- Hirahara Y. et al, 1995, Publ. Astron. Soc. Japan, 47, 845
- Hollenbach, D., Werner, M. et Salpeter, E., 1971, ApJ, 163, 165
- Hopkins, A. G. et Brown, C. W., 1975, J. Chem. Phys., 62, 2511
- Huber, K. P. et Herzberg, G., 1979, Constants for diatomic molecules, Ed. Van Nostrand Reinhold Company
- Jensen, F., 1999, Introduction to computational chemistry, Ed. Wiley & sons
- Johnson, B. R., 1973, J. Comput. Phys., 13, 445
- Kendall, R. A., Dunning, T. H. et Harrison, R. J., 1992, J. Chem. Phys., 96, 6796
- Klos J. Chalasinski, G. et al., 2000, J. Chem. Phys., 112, 4952
- Knowles, P. J. et Werner, H.-J., 1985, Chem. phys. Lett, 115, 259
- Knowles, P. J. et Werner H.-J., 1988, Chem. Phys. Lett. 145, 514
- Knowles, P. J., Hampel, C. et Werner, H.-J., 1993, J. Chem. Phys., 99 5219
- Knowles, P. J., Hampel, C. et Werner, H.-J., 2000, J. Chem. Phys., 112, 3106
- Kruedenberg, K., Schmidt, M. W., Gilbert, M. M. et Elbert S. T., 1982, Chem Phys., 71, 41, 51, 65
- Krems, R. V., Markovic, N., Buchachenko, A. A. et Nordholm, S, 2001, J. Chem. Phys.114, 1249
- Krems, R. V. et Nordholm, S, 2001, J. Chem. Phys., 115, 257
- Krems, R. V., 2002, J. Chem. Phys., 116, 4517
- Langhoff, S. R. et Davidson, E. R., 1974, Int. J. Quant. Chem., 8, 61
- Launay, J. M., 1976, J. Phys. B, 9, 1823
- Launay, J. M., 1977, J. phys. B, 10, 3665
- Launay, J. M., 1978, Thèse d'état : Etude théorique de collisions atomiques et moléculaires d'intérêt astrophysique
- Leen, T. M. et Graff, M. M., 1988,ApJ, 325, 411
- Lequeux, J. et Roueff, E., 1991, Interstellar molecules, Physics Reports, 200, 241
- Lequeux, J., 2002, Le milieu interstellaire, Ed. EDP sciences
- Maté, B., Thibault, F., Ramos, A., Tejada, G., Fernández, J. M. et Montera, S., 2003, J. Chem. Phys., 118, 4477
- Martinez, R. Z., Domenech, J. L., Bermejo, D., Thibault, F., Bouanich, J.-P. et Boulet, C., 2003, J. Chem. Phys.119, 10563

- McCurdy, C. W. et Miller, W. H., 1977, *J. Chem. Phys.*, 67, 4963
- Manolopoulos, D. E., 1986, *J. Chem. Phys.*, 85, 6425
- McGuire, P. et Kouri D. J., 1974, *J. Chem. Phys.*, 60, 2488
- Messiah, A., 1964, *Mécanique quantique*, Tome 2, Edition Dunod
- Millar, T. J. et Herbst, E., 1990, *A&A*, 231, 466
- MOLPRO is a package of ab initio programs written by :
Werner, H.-J. et Knowles, P. J. avec des contributions de Almlöf, J., Amos, R. D.,
Deegan, M. J., Elbert, S. T., Hampel, C., Meyer, W., Peterson, K., Pitzer, R., Stone,
A. J., Taylor, P. R., Lindh, R., Mura, M. E. et Thorsteisson T.
- Hutson J. M. et Green S., MOLSCAT computer code, version 14 (Collaborative Computational Project No. 6 of the Science et Engineering Research Council, United Kingdom, 1994)
- Morris M., Turner B. E., Palmer P. et Zuckerman B., 1976, *ApJ*, 186, 501
- Neufeld D. A. et Green S., 1994, *ApJ*, 432, 158
- Offer, A. R. et van Hemert, M. C., *J. Chem. Phys.*, 100, 362
- Omont, A., 1977, *Prog. quantum Electronics*, 5, 69
- Orlikowski, T., 1985, *Mol. Phys.*, 56, 35
- Palov, A. P., Jimeno, P., Gray, M. D., Field, D. Balint-Kurti, G. G., 2002, *J. Chem. Phys.*, 116, 1338
- Pack, R.T., 1974, *J. Chem. Phys.*, 60, 633
- Penzias, A. A., Solomon, P. M., Wilson, R. W. et Jefferts, K. B., 1971, *ApJ*, 168 L53
- Percival I. C. et Seaton, M. J., 1957, *Proceedings of the Cambridge philosophical Society*, 53, 654
- Phillips T., 1994, *MNRAS*, 271, 827
- Pineau des Forêts, G., Roueff, E., Schilke, P. et Flower, D. R., 1993, *MNRAS*, 262, 915
- Pople J. A. et Nesbet R. K., 1954, *J. Chem. Phys.*, 22 571
- Pople, J. A., Head-Gordon, M. et Raghavachari, K., 1987, *J. Chem. Phys.*, 87, 5968
- Pottage, J. T.; Flower, D. R.; Davis, S.L., 2001, *J.Phys. B.*, 34, 3313
- Pottage, J. T.; Flower, D. R.; Davis, S.L., 2001, *MNRAS*, 352, 39
- Pratap P., Dickens J. E., Snell R. L., Miralles M. P., Bergin E. A., Irvine W. M., et Schloerb F. P., 1997, *ApJ*, 486, 862
- Purvis, G. D. et Bartlett, R. J., 1982, *J. Chem. Phys.*, 76, 1982
- Raghavachari, K., Trucks, Pople, J. A. et Head-Gordon, M., 1989, *Chem. Phys. Lett.*, 157, 479
- Roothaan, C. C. J., 1951, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 69
- Schöier, F. L., van der Tak, F. F. S., van Dishoeck, E. F. et Black, J. H., 2005, *A&A*, 432, 369
- Rydbeck O. E. H., Irvine W. M., Hjalmarson A., Rydbeck G., Ellder J. et Kollberg E., 1980, *ApJ*, 235, L171

- Schaefer, J., 1990, A&AS, 85, 1101
- Scuseria, G. E. et Lee, T. J., 1990, J. Chem. Phys., 93, 5851
- Shavitt, I., 1977, The method of configuration Interaction dans Methods of Electronic Structure Theory, Ed. H.F. Schaefer, Plenum Press
- Shafer, R et Gordon, R. G., 1973, J. Chem. Phys., 58, 5422
- Slater, J. C., 1929, Phys. Rev., 34 1293
- Snell R. L., Langer W. D. et Frerking M. A., 1982, ApJ, 255, 149
- Sobolev V. V., 1958, Theoretical Astrophysics, ed. V. A. Ambartsumyan, Pergamon Press Ltd., London, Chapter 29
- Sobolev V. V., 1960, Moving envelopes of stars, Harvard university Press.
- Spielfiedel A., 2003, Journal of Mol. Spect., 217, 162
- Tao, F.-M. et Pan, Y.-K., 1992, J. Chem. Phys., 97, 4989
- Thomas, L. D., Kraemer, W. P. et Diercksen, G. H. F., 1980, Chem. Phys., 51, 131
- Turner, B. E., Chan, K.-W., Green, S. et Lubowich, D. A., 1992, ApJ, 399, 114
- Urban, M., Noga, J., Cole, S.J., Bartlett, R.J., 1985, J. Chem. Phys., 83, 4041
- van Dishoeck, E. F. et Blake G. A., 1998, ARA&A, 36, 317
- Van Lenthe, J. H., Van Duijneveldt-van de Rijdt, J. G. C. M. et Van Duijneveldt, F. B., 1987, Ab initio methods in Quantum Chemistry Part II, volume LXIX of advances in chemical physics, Ed. Wiley & sons
- Wahl, A. C., Das, G., 1977, The MCSCF Method dans Methods of Electronic Structure Theory, Ed. H. F. Schaefer, Plenum Press
- Werner, H.-J. et Knowles, P. J., 1985, J. Chem. Phys., 82, 5053
- Werner, H.-J. et Knowles, P. J., 1988, J. Chem. Phys., 89, 5803
- Werner H.-J., Follmeg B. et Alexander M. H., 1988, J. Chem. Phys., 89, 3139
- Werner, H.-J., Follmeg B., Alexander M. H. et Lemoine D. 1989, J. Chem. Phys., 91, 5425
- Wernli, M., Valiron, P., Faure, A., Wiesenfeld, L., Jankowski, P. et Szalewicz, K., 2006, A&A, 446, 367
- Wakelam, V., 2004, thèse : Etude de la chimie du soufre dans les régions de formation stellaire de faible masse
- Woon, D. E. et Dunning, Jr, T. H., 1993, J. Chem. Phys., 98, 1358
- Woon, D. E. et Dunning, Jr, T. H., 1994, J. Chem. Phys., 100, 2975