



HAL
open science

Excitation des hydrures d'azote par l'hydrogène atomique et moléculaire

Nezha Bouhafs

► **To cite this version:**

Nezha Bouhafs. Excitation des hydrures d'azote par l'hydrogène atomique et moléculaire. Physique [physics]. Normandie Université, 2017. Français. NNT : 2017NORMLH15 . tel-01698307

HAL Id: tel-01698307

<https://theses.hal.science/tel-01698307>

Submitted on 1 Feb 2018

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.



Normandie Université

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Physique

Préparée au sein de l'Université du Havre

Excitation des hydrures d'azote par l'hydrogène atomique et moléculaire

Présentée et soutenue par
Nezha BOUHAFS

Thèse soutenue publiquement le 27/10/2017
devant le jury composé de

Dr. Octavio RONCERO	Directeur de recherche au CSIC Madrid	Rapporteur
Dr. Pierre HILY-BLANT	Maitre de conférences à l'Université de Grenoble Alpes	Rapporteur
Dr. Maryvonne GERIN	Directrice de recherche au CNRS	Examineur
Pr. Sébastien Le PICARD	Professeur à l'Université de Rennes 1	Examineur
Dr. Alexandre FAURE	Chargé de recherche à l'Université de Grenoble Alpes	Examineur
Dr. Fabien DUMOUCHEL	Maitre de conférences à l'Université le Havre Normandie	Examineur
Dr. Aurore BACMANN	Astronome adjointe à l'Université de Grenoble Alpes	Co-Encadrante
Pr. François LIQUE	Professeur à l'Université le Havre Normandie	Directeur de Thèse

Thèse dirigée par François Lique, LOMC UMR 6294, CNRS-Université le Havre Normandie
et Co-encadrée par Aurore Bacmann, IPAG-UMR 5274, CNRS-Université Grenoble Alpes



Résumé

L'observation et l'étude des milieux moléculaires tel que le milieu interstellaire requiert la connaissance de données physiques fondamentales afin d'accéder aux caractéristiques physiques (températures, densités, abondances des molécules, ...) de ces milieux. En effet, ces régions étant souvent hors équilibre thermodynamique, la détermination des populations des niveaux d'énergie de ces molécules, nécessite une connaissance détaillée des vitesses des processus de peuplement radiatifs et collisionnels qui s'y produisent. Les hydrures d'azote sont très présents dans les milieux interstellaire où ils s'avèrent être des intermédiaires de réaction important dans la chimie de l'azote. L'interprétation des observations des hydrures d'azote réalisées grâce au satellite *HERSCHEL* et l'interféromètre millimétrique *ALMA*, nécessite de connaître avec suffisamment de précision les taux de collision de ces molécules avec les perturbateurs principaux du milieu interstellaire (H_2 , H , ...).

Nous nous sommes donc intéressés dans cette thèse à la détermination des taux de collisions inélastiques des hydrures NH , NH_2 et NH_3 avec Ne , H_2 et H , respectivement. Une surface de potentiel d'interaction à 3 dimensions a été calculée pour le système $NH-Ne$, il a été trouvé que l'utilisation d'une surface moyennée sur le premier niveau de vibration est nécessaire pour une meilleure précision. Pour les systèmes NH_3-H et NH_2-H_2 , nous avons bénéficié de l'existence de surfaces de potentiel récentes et précises, que nous avons réadaptée. A partir de ces surfaces, les sections efficaces ont été obtenues pour les trois systèmes par la méthode exacte des équations couplées en utilisant les codes de dynamique moléculaire *MOLSCAT* et *HIBRIDON*. Ces sections efficaces sont ensuite utilisées pour obtenir les taux de collision pour des températures allant de 5 à 200 K. Enfin, les nouveaux taux de collisions de ortho- et para- NH_2 avec ortho- et para- H_2 ont été utilisés dans un code de transfert radiatif afin de reproduire les observations de NH_2 en direction d'un nuage de formation d'étoile massive *W31C*. Nous montrons à travers une étude comparative utilisant les anciennes données publiées que les nouveau taux de collisions calculés pouvait changer de façon significative l'interprétation des abondances et donc du rapport ortho/para- NH_2 , et d'apporter ainsi des contraintes sur les conditions physiques du nuage moléculaire.

Abstract

Observation and study of interstellar molecular clouds require the knowledge of molecular data to derive the physical conditions (temperature, gas density, molecular abundance, ...) of these media. In fact, these regions are generally not at the local thermodynamic equilibrium and calculation of energies levels populations of the interstellar matter requires to take into account all the radiative and collisional processes which occur therein.

Nitrogen hydrides are highly abundant species in the interstellar medium and they are found to be important reaction intermediates in the nitrogen chemistry. The interpretation of nitrogen hydrides observations from the HERSCHEL spatial observatory and the ALMA interferometer, requires accurate collisional rate coefficients of these molecules with the main colliders in the interstellar medium (H_2 , H, ...) .

The present thesis focuses on the determination of new rate coefficients for NH, NH_2 and NH_3 molecules in collision with Ne, H_2 et H, respectively. A 3D potential energy surface (PES) for the NH-Ne system is obtained with accurate quantum chemistry methods. We found that, using a PES averaged over the vibration of the diatomic molecules is safer for the accuracy of the scattering calculations. For the NH_3 -H and NH_2 - H_2 systems, the potential energy surfaces were constructed from a recently published PES. Inelastic cross sections for the rotational excitation of all the studied systems have been computed with a close coupling method using the molecular dynamic codes MOLSCAT and HIBRIDON. The cross sections are then used to calculate the collisional rate coefficients for temperatures ranging from 5 to 200 K.

The new rate coefficients were included in radiative transfer calculations in order to model the observed transitions of NH_2 towards high-mass star-forming region W31C. We show that using the previously published rate coefficients instead of these new ones have a significant impact on the modeling, leading to important differences on the density, abundance and on the OPR of NH_2 . The new data will allow to put interesting constraints on the physical condition of the molecular cloud.

Remerciements

Je remercie en premier lieu mon directeur de thèse, François Lique sans qui rien de tout cela n'était possible, un grand merci pour ton écoute et tes conseils qui m'ont permis de résoudre les problèmes que j'ai rencontrés lors de ma thèse, sans oublier ta grande disponibilité et ta générosité. Je tiens à remercier aussi Aurore Bacmann d'avoir accepté de co-encadrer cette thèse, merci pour ton aide et ton chaleureux accueil lors de mes visites à Grenoble.

Je souhaite ensuite remercier les membres de mon jury de thèse : Pierre Hily-Blant et Octavio Roncero pour avoir accepté les rôles de rapporteurs et pour vos conseils et commentaires avisés ayant permis d'améliorer le manuscrit. Merci à Maryvonne Gerin, d'avoir accepté les rôles d'examineurs et Sébastien Le Picard d'avoir présidé ce jury. Merci à Alexandre Faure pour toute son aide durant mes nombreux séjours à Grenoble. Merci à Fabien Dumouchel pour tous les précieux conseils donnés. Merci également à Claire Rist d'avoir contribué au travail collaboratif qu'a constitué cette thèse.

Je remercie également la Région Normandie pour le financement de cette thèse. Je tiens aussi à remercier l'ensemble des membres du LOMC, pour votre accueil chaleureux et votre soutien. Je remercie ici Innocent Mutabazi, directeur du LOMC de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Merci aussi à l'ensemble du personnel administratif et technique du laboratoire : Carole pour ton efficacité et ta gentillesse ; Séverine pour ton aide et ta disponibilité et Faroudja Hadjaz qui a su résoudre toutes les difficultés administrative que j'ai pu rencontrer.

Merci aussi aux doctorants du LOMC : aux anciens Xuezhou (vive les minions!), Matthieu, Raounak (mister tea!), Marine, Joanna, Borja, Mario (cuba libre!).

Un énorme merci à mes petits préférés mes co-bureau les meilleurs, la crème de la crème des docteurs : Céline la licorne enchantée du labo merci pour ta bonne humeur et de m'avoir communiqué ton amour pour la Bretagne, Anthony le chaton la zen attitude en toutes circonstances, Benoit l'œil de Moscou le puits de savoir, Timtim le roi de la casse, Bouchera mon modèle de rigueur et d'organisation, JB merci pour les nombreux fous rires interminables #JDD, Arnaud inchalah tu guéris du syndrome de la zapette, Camou bellot représente!. Sans oublier les derniers arrivés du labo : merci à Safa, Nihad, Sixtine, Mélani, Jonathan, Vincenzo, Ragav, et Abdel samed et tous ceux que j'omets de citer ici. Je remercie aussi les collègues et amis du laboratoire GREAH : Mohamed et Hamza merci pour votre aide, Adel, Marwa et Mouhab merci pour la bonne ambiance.

Merci à toi Ninette ma copine d'enfance retrouvée au Havre comme par hasard! un vrai bonheur d'être à tes côtés. Je remercie mes parents pour leur soutiens moral pendant mes longues études et qui ont toujours été présents pour moi. Je remercie particulièrement ma tante Nouria et son mari qui m'ont accueillie durant ma venue en France,

merci à ma cousine Ghita qui m'a fait découvrir les petits plaisirs de la vie parisienne. Je remercie mes amis "le trio de choc" : yasmine et biléle pour leur soutien et les bons moments passés ensemble, merci aussi à Asma pour ses encouragements le long de ces trois années de thèse. Enfin, un énorme merci va à Zinou pour son soutien, sa patience et son aide.

Table des matières

Résumé	iii
Abstract	iv
Remerciements	v
Liste des Figures	ix
Liste des Tableaux	xi
I Introduction	1
I.1 Contexte astrophysique	2
I.2 Collisions inélastiques d'intérêt astrophysique	5
I.3 Les hydrures d'azote	10
I.4 Organisation du manuscrit	12
II Éléments de théorie	15
II.1 Approximation de Born-Oppenheimer	16
II.1.1 Description d'un système moléculaire	16
II.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer	17
II.2 Étude des mouvements électroniques	18
II.2.1 Méthodes de chimie quantique	18
II.2.1.1 Méthode Hartree-Fock (HF)	18
II.2.1.2 Les méthodes d'interaction de configuration	19
II.2.1.3 Les méthodes Clusters Couplés	20
II.2.2 Les bases d'orbitales atomiques	21
II.3 Détermination des surfaces d'énergie potentielle	22
II.3.1 Système de coordonnées	23
II.4 Collisions inélastiques	24
II.4.1 Excitation rotationnelle de molécules linéaires en collision avec un atome	25
II.4.2 L'approche Close-Coupling	28
II.4.3 Sections efficaces	30
II.4.4 Approximation	31
II.4.4.1 Approximation du découplage centrifuge 'Coupled states'	31
II.4.4.2 L'Infinite Order Sudden "IOS"	32

II.4.5	Taux de collisions	32
II.4.6	Codes de dynamique	33
III	Excitation rotationnelle de NH par Ne	35
III.1	Spectroscopie rotationnelle de NH et Ne	36
III.2	Collision entre une molécule $^3\Sigma$ et un atome 1S	39
III.3	Résultats	43
III.3.1	Article : Excitation rotationnelle de NH par Ne	49
IV	Excitation rotationnelle de NH₃ par H et H₂	59
IV.1	Spectroscopie rotationnelle de NH ₃ et H	60
IV.2	Collision entre une toupie symétrique et un atome	63
IV.3	Résultats	67
IV.3.1	Article : Collisional excitation of NH ₃ by atomic and molecular hydrogen	70
V	Excitation rotationnelle de NH₂ par H₂	79
V.1	Spectroscopie rotationnelle de NH ₂ et H ₂	80
V.2	Structure fine/hyperfine de la molécule NH ₂	80
V.3	Collision entre une toupie asymétrique et une molécule diatomique	84
V.4	Résultats	86
V.4.1	Article : Rotational excitation of the interstellar NH ₂ radical by H ₂	86
V.5	Taux de collisions	95
VI	Applications astrophysiques	97
VI.1	Notions de transfert radiatif	97
VI.1.1	Équilibre thermodynamique local (ETL)	100
VI.1.2	Probabilité d'échappement	100
VI.1.3	Grandeurs utilisées en astrophysique	101
VI.2	Observations de NH ₂	105
VI.3	Taux de collisions entre niveaux de structure fine et hyperfine	105
VI.4	Étude de l'excitation	106
VI.5	Modélisation des observations	114
VII	Conclusion et perspectives	121
VII.1	Conclusion	121
VII.2	Perspectives	123
A	Taux de collisions	127
B	Comparaison entre les taux de collisions de Persson <i>et al.</i> [2016] et ceux calculés dans ce travail	153
C	Paramètres de calcul MOLSCAT et HIBRIDON	157
	Bibliographie	161

Table des figures

I.1	Spectre observé de l'ion CN^- , en rouge : profils de raies modélisées avec le modèle LVG Agundez <i>et al.</i> [2010]	4
I.2	Schéma illustratif des différents types de processus d'interaction radiative et collisionnelle	5
II.1	Coordonnées de Jacobi	24
II.2	Système en collision dans le repère fixe	25
III.1	Niveaux d'énergie rotationnelles de la molécule NH	40
III.2	Fonction d'énergie potentielle du niveau fondamental de $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$	41
III.3	Étude de convergence de la section efficace de la transitions $1, F_3 \rightarrow 0, F_1$ en fonction de R_{max} , pour une énergie $E=100\text{cm}^{-1}$	44
III.4	Étude de convergence de la section efficace de la transitions $1, F_3 \rightarrow 0, F_1$ en fonction du paramètre STEPS de Molscat, pour les énergies $E=32\text{cm}^{-1}$ et 1000cm^{-1}	45
III.5	Étude de convergence de la section efficace de la transitions $1, F_3 \rightarrow 0, F_1$ en fonction de J_{max} , pour différentes énergies.	45
III.6	Coordonnées de Jacobi du système NH-Ne	46
IV.1	Moments d'inertie de la molécule NH_3	61
IV.2	Référentiels fixe dans l'espace (x, y, z) et lié à la molécule $\text{NH}_3 (x', y', z')$	62
IV.3	Coordonnées de Jacobi du système $\text{NH}_3\text{-H}$	64
IV.4	Contour d'une coupe de la SEP 3D du système $\text{NH}_3\text{-H}$ pour $\varphi = 0$	68
IV.5	Sections efficaces en fonction de l'énergie cinétique de collision de la transition $1_1^+ \rightarrow 0_0^+$ du système o- $\text{NH}_3\text{-H}$	68
V.1	Structure des niveaux rotationnels hyperfins ortho et para- NH_2	81
V.2	Moments d'inertie de la molécule NH_2	82
V.3	Coordonnées de Jacobi du système $\text{NH}_2\text{-H}_2$	85
V.4	Variation des taux de collisions o- and p- NH_2 avec $\text{H}_2(j_2 = 0, 1)$ en fonction de la température	96
VI.1	Principe d'un radiotélescope en fonctionnement ON-OFF. ON est en direction de la source. OFF une position sans émission	104
VI.2	Température d'excitation (T_{ex} , courbe pointillée), température de brillance (T_B) pour la raie en émission à 649 GHz de ortho- NH_2 à 30, 100 et 200 K. La colonne densité de NH_2 varie de 10^{12} à 10^{14}cm^{-2} par facteur 10 (respectivement courbe noire, bleue et verte).	108

VI.3	Température d'excitation (T_{ex} , courbe pointillée), température de brillance (T_B) pour la raie en émission à 907 GHz de ortho-NH ₂ à 30, 100 et 200 K. La colonne densité de NH ₂ varie de 10^{12} à 10^{14} cm ⁻² par facteur 10 (respectivement courbe noire, bleue et verte).	109
VI.4	Température d'excitation (T_{ex} , courbe pointillée), température de brillance (T_B) pour la raie en absorption à 953 GHz de ortho-NH ₂ à 30, 100 et 200 K. La colonne densité de NH ₂ varie de 10^{12} à 10^{14} cm ⁻² par facteur 10 (respectivement courbe noir, bleu et verte).	110
VI.5	Température d'excitation (T_{ex} , courbe pointillée), température de brillance (T_B) pour la raies à 1012 GHz de ortho-NH ₂ à 30, 100 et 200 K. La colonne densité de NH ₂ varie de 10^{12} à 10^{14} cm ⁻² par facteur 10 (respectivement courbe noire, bleue et verte).	111
VI.6	Température d'excitation (T_{ex} , courbe pointillée), température de brillance (T_B) pour la raie à 1444 GHz de para-NH ₂ à 30, 100 et 200 K. La colonne densité de NH ₂ varie de 10^{12} à 10^{14} cm ⁻² par facteur 10 (respectivement courbe noire, bleue et verte).	112
VI.7	Valeur du rapport ortho/para de H ₂ à l'équilibre thermodynamique local en fonction de la température.	114
VI.8	Température de brillance (en K) de transition p-NH ₂ en fonction du rapport ortho/para H ₂ =0,1,3.	114
VI.9	Modèle du nuages W31C.	116
VI.10	Profil de raie théorique (à droite) comparé aux raies observées (à gauche) de la molécule NH ₂ en direction du nuages W31C.	118
VI.11	Évolution du ROP(NH ₂) à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température.	120

Liste des tableaux

I.1	Les espèces moléculaires interstellaires et circumstellaires identifiées. Les molécules cycliques sont précédées par l'indice <i>c-</i> . (https://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules)	14
III.1	Énergie des 25 premiers niveaux de structure fine de NH	39
III.2	Comparaison entre les niveaux d'énergie rotationnels de NH calculés en utilisant le programme Molscat et ceux mesurés en laboratoire.	40
III.3	Taux de collisions ($\times 10^{-11}$ cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	48
III.4	Taux de collisions ($\times 10^{-11}$ cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	48
III.5	Taux de collisions ($\times 10^{-11}$ cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	48
III.6	Taux de collisions ($\times 10^{-11}$ cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	49
III.7	Taux de collisions ($\times 10^{-11}$ cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	49
IV.1	: Niveaux d'énergie rotationnels de o-NH ₃	64
IV.2	: Niveaux d'énergie rotationnels de p-NH ₃	65
V.1	Énergie des premiers niveaux ortho et para de NH ₂	83
VI.1	Température de brillance (en K) de transition o-NH ₂ en fonction du rapport ortho/para H ₂ =0,1,3.	115
VI.2	Comparaison des paramètres physiques et du ROP(NH ₂) dans l'enveloppe froide obtenus par Persson et al.(2016) et ce travail.	119
B.1	Comparaison des taux de collisions des transitions hyperfines de ortho-NH ₂ avec para-H ₂ calculés dans ce travail et ceux obtenus par Persson <i>et al.</i> [2016]	154
B.2	Comparaison des taux de collisions des transitions hyperfines de para-NH ₂ avec para-H ₂ calculés dans ce travail et ceux obtenus par Persson <i>et al.</i> [2016]	155
C.1	Paramètres MOLSCAT du calcul Close-Coupling du système en collision NH-Ne.	157
C.2	Paramètres MOLSCAT du calcul Close-Coupling du système en collision ortho-NH ₂ -H ₂	158
C.3	Paramètres MOLSCAT du calculs du système en collision para-NH ₂ -H ₂	158
C.4	Paramètre HIBRIDON du calcul Close-Coupling pour le système en collision ortho-NH ₃ -H	159
C.5	Paramètre HIBRIDON du calcul Close-Coupling pour le système en collision para-NH ₃ -H	159

Chapitre I

Introduction

Sommaire

I.1	Contexte astrophysique	2
I.2	Collisions inélastiques d'intérêt astrophysique	5
I.3	Les hydrures d'azote	10
I.4	Organisation du manuscrit	12

Les propriétés de la matière et les lois qui la régissent trouvent leurs origines dans les différentes interactions entre les particules qui la composent. Au niveau microscopique, l'ensemble des particules élémentaires (atomes, molécules, électrons) formant la matière s'entrechoquent et cela induit des transferts d'énergies. Lors d'un choc inélastique par exemple, une partie de l'énergie cinétique est transformée en énergie interne et inversement. Cette variation d'énergie peut se traduire par un échauffement ou un refroidissement puisque la température d'un corps est une mesure de l'agitation des particules. En parallèle, la cinétique chimique (destruction et formation d'espèces), permet de prédire l'évolution au cours du temps de la composition d'un milieu, tant en abondance qu'en nature des éléments présents. Ainsi, la détermination des conditions physico-chimiques régnant dans un milieu, et la modélisation de sa cinétique, nécessite une connaissance détaillée des processus microscopiques qui s'y déroulent.

Les transferts d'énergie par collision et les réactions chimiques ont un rôle clé dans l'évolution de nombreux milieux gazeux. Arriver à les modéliser permet de grandes avancées sur le plan économique, environnemental et sociétal. Parmi ces milieux gazeux, on trouve notamment les milieux astrophysiques. Comprendre comment les espèces se forment et se complexifient au sein des milieux astrophysiques, fournit des informations clés pour la compréhension des processus de formation des étoiles et des planètes.

Les milieux astrophysiques sont souvent difficiles à reproduire en laboratoire à cause des températures et des pressions qui y règnent. Le recours aux calculs théoriques présente un réel intérêt, en l'absence de résultats expérimentaux.

L'objectif de cette thèse est d'obtenir par des méthodes théoriques des données collisionnelles pour des systèmes d'intérêt pour les milieux énergétiques et astrophysiques. Ces données permettent de déterminer avec précision les conditions physiques et donc de retracer ou prédire l'évolution chimique du milieu étudié. Dans ce travail, nous nous focaliserons principalement sur les systèmes collisionnels d'intérêt astrophysique bien que les données obtenues ici pourront être utilisées pour des applications énergétiques dans des milieux contenant des espèces azotées.

I.1 Contexte astrophysique

Le milieu interstellaire est la matière qui remplit l'espace entre les étoiles. C'est un mélange de gaz, de rayons cosmiques et de poussières. Par masse, 99 % du milieu interstellaire prend une forme de gaz, avec 1% sous forme de poussière (petites particules solides), essentiellement constituées de silicium et de carbone. Parmi ces gaz, 89% d'atomes sont d'hydrogène, 9% d'hélium et 2% d'atomes d'éléments plus lourds (appelés métaux par les astrophysiciens). [Boulangier *et al.*, 2000]

La matière interstellaire joue un rôle important car c'est au cœur des nuages moléculaires que les étoiles se forment. Le milieu interstellaire est un terme générique regroupant des régions très différentes en termes de conditions physiques et de composition. Il est réparti de manière non-uniforme en différentes phases définies selon l'état de la matière :

- Le gaz neutre atomique : la composante la plus importante en masse. La densité est d'environ $0.25\text{-}25\text{ cm}^{-3}$ et les températures de 100-8000 K. Il est souvent partagé en deux phases : un milieu tiède peu dense et un milieu froid plus dense, en équilibre de pression.
- Le gaz ionisé : Ces régions sont composées du gaz ionisé par le rayonnement cosmique et UV des étoiles et les collisions avec d'autres atomes. Les densités s'étalent de 0.001 à 10000 cm^{-3} avec des températures d'environ 8000-500000 K.
- Le gaz moléculaire : Les densités de ces milieux sont en général $\leq 100\text{ cm}^{-3}$ et les températures inférieures à 100 K. Ces régions sont suffisamment denses, pour absorber le rayonnement ultraviolet des étoiles, ce qui permet la formation de molécules en son sein et notamment de la molécule H_2 . Ce sont ces régions qui sont les plus riches chimiquement.

Toutefois, il convient de garder à l'esprit que les frontières entre ces phases sont mal définies et que cette répartition n'est que schématique. Agitées par la turbulence et secouées par divers vents et chocs, ces phases se mélangent les unes aux autres donnant au milieu interstellaire une grande complexité.

Ce gaz moléculaire est aussi le lieu de nombreuses réactions chimiques. Il semblait difficile de penser que des molécules puissent exister dans ces régions car elle devaient être dissociées par le rayonnement ultraviolet provenant des étoiles. Avec la progression des moyens d'observation, on a pu mettre en évidence l'existence de nombreuses petites molécules et radicaux, neutres ou ionisés. La survie de ces espèces dans le rayonnement UV est expliquée par un effet d'écrantage (auto-écrantage d' H_2 principalement), les premières couches exposées protégeant les autres.

Historiquement, la première preuve observationnelle de l'existence d'un milieu non vide entre les étoiles provient d'Hartmann (1904) en étudiant le spectre de l'étoile binaire δ Orionis. Il y découvrit la présence des raies d'absorption de l'ion Ca^+ . N'observant pas une variation de la longueur d'onde des raies par effet Doppler, il en déduit qu'elles ne pouvaient provenir de l'atmosphère stellaire mais de la matière se trouvant sur la ligne de visée entre la Terre et l'étoile. La matière interstellaire était détectée.

Ce n'est qu'en 1926 que la présence de molécules dans le milieu interstellaire est suggérée pour la première fois par Eddington [1926]. Petit à petit, la vision du milieu interstellaire se complétait et la présence de molécules était connue vers la fin des années 30 avec la détection de raies d'absorption de molécules diatomiques telles que CH [Swings et Rosenfeld, 1937], CN [McKellar, 1940] ou CH^+ [Douglas et Herzberg, 1941].

La première détection directe d'une raie moléculaire en émission de (celle de OH) arriva bien plus tard [Weinreb *et al.*, 1963] grâce à la radioastronomie. La radioastronomie a permis l'observation d'un très grand nombre de molécules jusque-là inobservables. En effet, les premières observations, limitées au domaine visible et UV proche, ne permettaient pas d'accéder à la complexité chimique du milieu interstellaire. La radioastronomie a ouvert la voie à la découverte de nombreuses molécules des plus simples aux plus complexes et le recensement de la complexité chimique devint un important enjeu de l'étude du milieu interstellaire. Actuellement, on dénombre environ 200 molécules détectées et ce nombre ne cesse d'augmenter (voir tableau I.1).

Récemment, le satellite [Herschel](#) [2014] et l'instrument HIFI (Heterodyne Instrument for the Far-Infrared [De Graauw *et al.*, 2010]) embarqué à son bord ont permis des observations dans l'infrarouge lointain avec une grande résolution spectrale. Cette gamme spectrale correspond aux fréquences auxquelles émettent les molécules légères lors de leurs transitions rotationnelles. De nombreux hydrures, ont ainsi été détectés : SH^+ [Benz *et al.*](#) [2010], HCl^+ [De Luca *et al.*](#) [2012], H_2Cl^+ [Lis *et al.*](#) [2010], OH^+ et H_2O^+ [Neufeld *et al.*](#) [2010]. Plus récemment encore, les interféromètres Atacama Large Millimeter/-submillimeter Array [ALMA, 2014], NOEMA [NOEMA Project, 2014] et SOFIA [Young *et al.*](#) [2012] viennent compléter les données fournies par Herschel et permettent de nouvelles observations des nuages moléculaires dans le domaine submillimétrique avec une précision jusque-là inégalée. Nous avons donc désormais, du point de vu observationnel, tous les outils nécessaires au recensement de la complexité chimique du MIS. La diversité et la complexité (en particulier des composés organiques) des molécules détectées dans les nuages interstellaires sont la preuve qu'une chimie active et très élaborée est en œuvre dans le MIS.

Observer ces nuages moléculaires et modéliser les observations devraient permettre de répondre à certains questionnements concernant la formation des étoiles, et notamment l'influence de la composition chimique des nuages moléculaires dans les processus de formation d'étoiles, la formation de molécules complexes et organiques (composés chimiques que l'on trouve dans les organismes vivants).

L'analyse et l'interprétation des observations se fait grâce à des codes de transfert radiatif. Ces derniers permettent de déterminer l'abondance des molécules en reproduisant théoriquement les raies observées (voir figure I.1). Par ailleurs, l'observation de raies millimétriques issues des transitions rotationnelles des molécules donne accès aux caractéristiques physiques du gaz interstellaire : température, densité, dynamique du gaz.

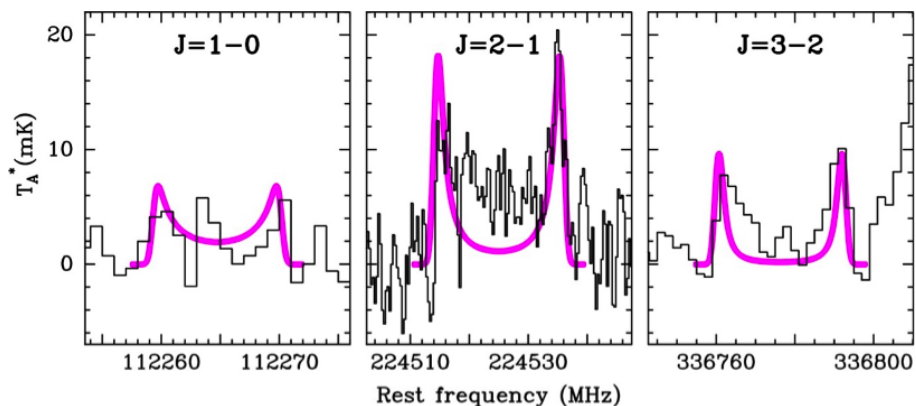


FIGURE I.1: Spectre observé de l'ion CN^- , en rouge : profils de raies modélisées avec le modèle LVG [Agundez *et al.*](#) [2010]

Sachant que les raies émises dépendent du peuplement des niveaux moléculaires, il est important pour pouvoir interpréter les spectres observationnels de connaître les populations des niveaux qui résultent des processus radiatif et collisionnel (voir schéma I.2). Les processus radiatifs sont les mécanismes d'absorption et d'émission (spontanée ou induite) décrits par les coefficients d'Einstein. Ces coefficients sont déduits de mesures de spectroscopie et sont donc généralement bien connus. À l'inverse, les coefficients correspondant à l'excitation collisionnelle sont propres à chaque espèce interstellaire et dépendent de façon significative du partenaire de collision provoquant l'excitation. Ainsi, il est nécessaire d'obtenir des taux de collisions qui déterminent la probabilité de changement de niveau rotationnel lors d'une collision avec les partenaires interstellaires les plus abondants : l'hélium, l'hydrogène atomique et moléculaire et les électrons.

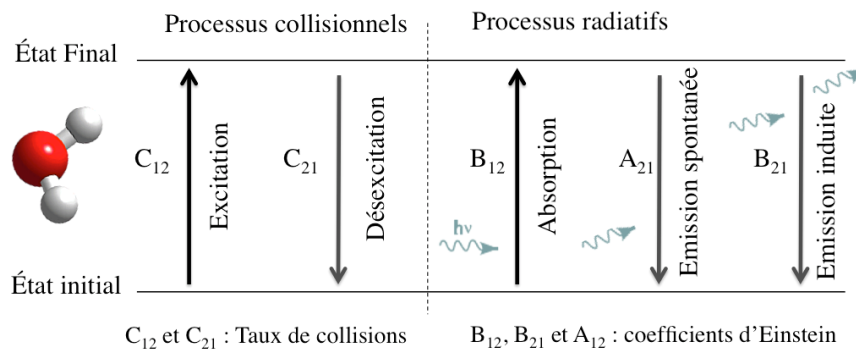


FIGURE I.2: Schéma illustratif des différents types de processus d'interaction radiative et collisionnelle

Aujourd'hui, il y a un fort besoin de la communauté astrophysique pour le calcul de taux de collisions précis pour une grande partie des molécules détectées. Il existe actuellement des taux de collisions pour environ une quarantaine de molécules avec majoritairement He comme partenaire de collision [Roueff et Lique \[2013\]](#). Les taux avec para-H₂ sont quelque fois disponibles et plus rarement avec ortho-H₂. Il faut aussi noter qu'une partie des données disponibles est peu précise et doit être améliorée.

I.2 Collisions inélastiques d'intérêt astrophysique

Parmi les processus élémentaires se produisant dans les milieux gazeux, le transfert d'énergie par collisions est de toute première importance. Comprendre et modéliser ce processus a donc toujours attiré la curiosité de la communauté de physique moléculaire. Comme nous l'avons vu, la dynamique collisionnelle est utile à la modélisation des milieux gazeux tels que les atmosphères, les milieux de combustions, etc. Cela dit, on se focalise principalement ici sur les applications astrophysiques. Ces derniers ont joué un

rôle moteur dans le développement des méthodes théoriques et expérimentales étant donné la complexité des molécules interstellaires détectées mais aussi des conditions physiques régnant dans ces milieux (basses températures).

En utilisant l'approximation de [Born et Oppenheimer \[1927\]](#) qui simplifie l'équation de [Schrödinger \[1926\]](#) pour l'étude de systèmes plus complexes que l'hydrogène, les calculs de collisions inélastiques se font en deux étapes. La première étape consiste en l'élaboration d'une surface d'énergie potentielle (PES)¹ afin de caractériser les interactions entre les particules en collisions. La seconde étape est l'étude de la dynamique des mouvements des noyaux dans ce potentiel.

La théorie décrivant de manière quantique les collisions entre une molécule (rotateur rigide) et un atome sans structure a été formalisée par [Arthurs et Dalgarno \[1960\]](#). Cette méthode est la plus exacte pour résoudre les équations différentielles couplées décrivant l'évolution d'un système collisionnel.

L'intérêt porté à l'étude de la dynamique collisionnelle des molécules a commencé au début des années 1970, en partie grâce aux observations astrophysiques. Les premières études ont été faites dans le but d'expliquer (de manière qualitative) l'excitation anormale observée de certaines molécules tel que le formaldéhyde H_2CO [[Augustin et Miller, 1974](#)]. Ces calculs étaient essentiellement limités par les ressources informatiques disponibles et les modèles approximatifs utilisés pour décrire les potentiels d'interaction.

C'est pourquoi pendant longtemps, les calculs de dynamique ont été largement restreint à des molécules légères, à couche fermée et ayant de grands écarts entre les niveaux rotationnels, tel que H_2 [[Johnson et Secrest, 1968](#)], beaucoup plus facile à étudier théoriquement et expérimentalement. Les partenaires de collisions étaient généralement les gaz rares (dont He).

En effet, dès que l'on augmente la taille du système ou l'énergie de collision, les méthodes utilisées deviennent vite conséquentes en terme de temps de calcul. Afin de surmonter cette limite, des approximations telles que le découplage centrifuge (Coupled States) et l'approximation soudaine (IOS) [[McGuire et Kouri, 1974a](#)], [[Pack, 1974](#)] ont été introduites.

L'utilisation de méthodes approchées ne permettait cependant pas de prendre en compte les collisions entre les molécules et H_2 le partenaire de collision majoritaire dans le MIS. Ainsi, les taux d'excitation collisionnelle par H_2 étaient donc les taux He multipliés par un facteur correctif $\simeq 1.38$ [[Schöier et al., 2005](#)]. Cette approximation vient du fait que para- $\text{H}_2(j=0)$ est une molécule sphérique semblable à He, et que les sections efficaces

1. Acronyme provenant de l'anglais Potential Energy Surface

sont donc considérées égales. Ainsi, les taux de collisions diffèrent uniquement par la masse réduite μ intervenant dans la moyenne de Boltzmann de la section efficace. Les taux de collisions (noté k) avec para- $\text{H}_2(j=0)$ s'obtiennent alors à l'aide de la relation suivante :

$$k_{X-\text{H}_2}(T) = k_{X-\text{He}}(T) \times \left(\frac{\mu_{X-\text{He}}}{\mu_{X-\text{H}_2}}\right)^{1/2}$$

Ce n'est qu'en 1975 que Green traite le cas H_2 en collision avec H_2 et donne le formalisme permettant d'appliquer la théorie des collisions au cas diatome-diatome [Green, 1975]. Il ouvre ainsi la voie à l'étude des collisions avec H_2 , qui sont d'un intérêt majeur pour l'astrophysique, la molécule H_2 étant 5 fois plus abondante que He dans le MIS.

Depuis ces premiers travaux, l'énorme développement des ressources informatiques permet désormais de faire un traitement quantique précis en résolvant numériquement l'équation de Schrödinger pour deux systèmes en collision. Ajoutons à cela les progrès significatifs de la chimie quantique *ab initio* qui ont conduit à une amélioration spectaculaire de la précision des surfaces d'énergie potentielle.

Les calculs sont actuellement rendus possibles via des codes en libre accès tels que MOLSCAT [Hutson et Green, 1994] et Hibridon [2014] dans lesquels sont implémentées les principales méthodes mais qu'il faut parfois adapter pour étudier des systèmes plus complexes tels que les systèmes à couches ouvertes.

Le traitement collisionnel des molécules à couches ouvertes, encore largement incomplet, a nécessité le développement de formalismes spécifiques. Pour le cas des molécules de symétries $^2\Sigma$ et $^2\Pi$, l'approche des collisions avec un atome sans structure a été introduite par Alexander [1982b,a]. Ces dernières années, ces approches ont été utilisées pour obtenir les taux des systèmes par exemple CN-He [Lique et Klos, 2011], C_2H [Spielfiedel *et al.*, 2012], et SH-He [Klos *et al.*, 2009].

Afin de pouvoir traiter des molécules plus complexes que les diatomiques, le cas des toupies symétriques en collision avec un atome sans structure a été décrit à l'aide de l'approche exacte Close Coupling mais aussi en utilisant les différentes approximations "Coupled States" et "IOS" [Green, 1976] [Green, 1979]. La molécule qui a servi de cas d'étude pour ces développements est NH_3 .

Concernant les toupies asymétriques, comme la molécule H_2O , les premiers taux de collisions avec He ont été calculés par Green dans les années 1980 [Green, 1980]. L'approche théorique avec les atomes sans structure a ensuite été étendue au cas des molécules diatomiques telles que H_2 [Phillips *et al.*, 1995].

La prise en compte de la structure hyperfine de certaines molécules s'avère importante dans les calculs de dynamique puisque cette structure est souvent résolue spectroscopiquement. La résolution de cette structure complexe est extrêmement utile car la profondeur optique d'une raie peut être obtenue directement en comparant les intensités relatives des transitions hyperfines. Un calcul exact "Close Coupling" (CC) qui prend en compte la structure hyperfine est théoriquement possible mais il s'avère trop coûteux en temps de calcul. Ceci a mené au développement de plusieurs méthodes approchées (voir [Faure et Lique, 2012] pour une revue détaillée des différentes approches)

Les molécules polyatomiques plus lourdes ont également récemment été l'objet d'une attention particulière. Leur détection a ouvert la voie à la recherche de molécules prébiotiques (molécule organique formée sans l'intervention d'êtres vivants). L'étude de ces molécules n'est pas aisée car l'excitation collisionnelle ne concerne pas seulement la rotation mais peut aussi impliquer des effets de torsion liées à la variation de l'orientation des angles et des distances de liaison. Les collisions impliquant le méthanol CH_3OH par exemple en collision avec He et H_2 en prenant en compte l'excitation des modes de torsion ont été étudiées par Rabli et Flower [2010b,a]. Plus récemment, Stoecklin *et al.* [2015] se sont intéressés à l'excitation des modes de pliage de la molécule C_3 .

À l'heure actuelle, les progrès dans le domaine informatique donnent accès à davantage de puissance de calcul et permettent d'envisager des études collisionnelles pour des systèmes plus complexes. Les collisions impliquant une molécule diatomique et un atome sans structure sont désormais étudiées avec une très bonne précision, en prenant en compte la structure fine/hyperfine si nécessaire. Les calculs de collisions avec H_2 sont de plus en plus accessibles, et donnent des résultats précis pour des temps de calcul raisonnables. La résolution exacte "Close Coupling" des équations différentielles décrivant les transitions rotationnelles est tout à fait envisageable, comme on peut le voir pour les systèmes CO et O_2 [Faure *et al.*, 2016] [Kalugina *et al.*, 2012] en collisions avec H_2 . Au delà des collisions impliquant une molécule diatomique, des calculs ont été menés pour des molécules longues de la famille des chaînes carbonées, comme cela a été récemment fait pour l'ion moléculaire C_6H^- [Walker *et al.*, 2016]. Cela dit, pour ces grosses molécules, les calculs restent limités aux basses énergies de collision correspondant à des taux de collisions pour des températures n'excédant pas 100 K.

Sur le plan expérimental, reproduire les conditions physiques extrêmes de température et de pression de certains milieux astrophysiques peut se révéler impossible. Une autre difficulté est d'arriver à maîtriser l'état ro-vibrationnel initial de chaque partenaire et de pouvoir détecter les transitions induites une fois que la collision a eu lieu.

Cependant, grâce à l'évolution continue des techniques expérimentales, il est maintenant possible de préparer des molécules dans des états bien définis et de mesurer les

conséquences des processus de collisions pour une énergie/température bien déterminée. Ils existent différents types de dispositifs expérimentaux permettant la réalisation des mesures :

- les expériences en jets moléculaires : un jet de molécules dans un unique état rotationnel est projeté dans une chambre de collision. Ce jet croise un jet de projectile et est analysé après collision pour déterminer les populations des autres niveaux rotationnels. Ces expériences ont l’avantage de permettre de mesurer des probabilités de transition pour un état unique. On peut citer par exemple, les systèmes suivants : $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ [Yang *et al.*, 2011] et $\text{CO}-\text{H}_2$ [Chefdeville *et al.*, 2012].
- les expériences de double résonance micro-onde : un rayonnement micro-onde peuplé avec une distribution non-boltzmannienne, un niveau rotationnel (appelé niveau ”pompe”). Les collisions transfèrent ensuite cette population vers les autres niveaux (appelé niveau ”signal”). Cette variation de population est ensuite détectée grâce à l’absorption d’un autre rayonnement micro-onde.

Pour la seconde approche, les montages expérimentaux de type CRESU (pour Cinétique de Réaction en Écoulement Supersonique Uniforme) et le couplage de ces techniques aux méthodes spectroscopiques d’analyse de type LIF (Laser-induced fluorescence) ou REMPI (Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization), permettent désormais de réaliser des études d’une très grande précision. Aujourd’hui, il est possible d’atteindre des températures de l’ordre de la dizaine de Kelvin, et d’avoir des données expérimentales pour des molécules d’intérêts astrophysiques tel que CO en collision avec He [Carty *et al.*, 2004].

Les comparaisons récentes entre les résultats théoriques et expérimentaux, même en ce qui concerne les informations les plus fines, se sont révélées excellentes pour plusieurs systèmes tel que $\text{CO}-\text{H}_2$ [Chefdeville *et al.*, 2015] O_2-H_2 [Chefdeville *et al.*, 2013].

Ainsi, comme nous avons pu le voir, un nombre non négligeable de données collisionnelles sont disponibles pour les molécules actuellement détectées. Cela dit, l’extension de ces taux de collisions à de plus hautes températures et à un plus grand nombre de niveaux rotationnels est souhaitable et parfois même indispensable pour certaines molécules comme l’ammoniac NH_3 par exemple. Certaines données collisionnelles manquent encore, comme les chaînes de carbone linéaires de type C_nH . Cela concerne aussi les ions hydrures (H_2O^+ , H_3O^+) importants du fait de leur rôle crucial dans la chimie ion-molécule. Les attentes concernent aussi l’étude de l’excitation vibrationnelle de molécules polyatomiques, pour lesquelles l’approche théorique implique la détermination d’une SEP ayant une dépendance angulaire et l’ajustement des traitements de dynamiques encore non implémentés dans les programmes de calculs en libre accès.

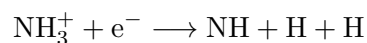
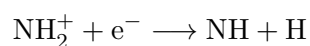
Un défi supplémentaire pour les théoriciens et les expérimentateurs concerne les molécules organiques complexes pour lesquelles l'interprétation des spectres observés repose essentiellement sur l'approche de l'équilibre thermodynamique local, vu le manque de données collisionnelles disponibles.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés dans cette thèse à l'étude théorique de l'excitation rotationnelles des hydrures d'azote par collision, afin de fournir des données exploitables pour l'interprétation des observations.

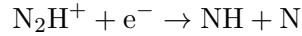
I.3 Les hydrures d'azote

Les hydrures d'azote sont des composés chimiques contenant de l'hydrogène combiné à un atome d'azote (NH_n , avec $n = 1-4$), pouvant être neutres ou ionisés. En tant que composé essentiel à la vie sur Terre, la forme initiale sous laquelle se trouvait l'azote lors de la formation de notre planète suscite beaucoup d'intérêt. Observer et modéliser la chimie de l'azote dans les milieux astrophysiques semble ainsi fondamental pour comprendre non seulement l'origine de l'azote, mais aussi celle des molécules essentielles à la vie dans notre système solaire. En effet, le réservoir principal de l'azote dans le milieu interstellaire n'a toujours pas été précisément identifié et est souvent sujet à controverse. Il est encore difficile de dire actuellement si N ou N_2 contient la plus grande partie de l'azote interstellaire. Aucune de ces deux formes n'est observable dans les régions denses et froides. N_2 étant une molécule diatomique homonucléaire, donc apolaire, elle ne peut être détectée par spectroscopie infrarouge ou par l'intermédiaire de transitions millimétriques. La détermination des abondances de N et N_2 est alors indirecte et repose sur l'observation d'autres molécules azotées.

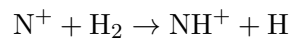
Ici, nous nous sommes intéressés aux trois espèces NH, NH_2 et NH_3 qui font partie des plus simples molécules azotées neutres. L'une des preuves de notre incompréhension de la chimie interstellaire de l'azote est apparue avec la détection de NH, en absorption par [Meyer et Roth \[1991\]](#) puisque l'abondance observée était largement supérieure aux prédictions des modèles chimiques en phase gazeuse de l'époque [[Van Dishoeck et Black, 1988](#)]. La molécule NH est supposée se former par recombinaisons dissociatives des ions hydrures d'azote NH_2^+ et NH_3^+ selon deux processus :



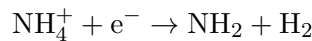
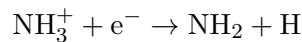
Les derniers travaux ont souligné l'importance d'une autre voie de formation qui entre en jeu et qui s'avère nécessaire pour expliquer les abondances observées :



L'amidogène (NH_2) fut également observée pour la première fois en absorption par [van Dishoeck *et al.* \[1993\]](#) dans du gaz moyennement dense en direction de Sagittarius B2 (Sgr B2). Cet hydrure simple est d'un intérêt significatif pour tester les voies de production des molécules azotées, car sa chimie est directement liée à celle du NH_3 . NH_2 se forme en phase gazeuse par une chaîne de réactions [[Herbst et Klemperer, 1973](#), [Langer et Graedel, 1989](#)], commençant par :

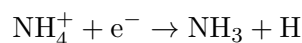


Suivie d'une série de réactions d'hydrogénation donnant les ions NH_3^+ et NH_4^+ qui par une recombinaison dissociative avec les électrons forment NH_2 :



Une des questions fondamentales concernant la chimie de l'azote a pendant longtemps été de savoir comment l'ammoniac NH_3 , en tant que première molécule polyatomique abondante détectée [[Cheung *et al.*, 1968](#)], se forme dans les nuages denses. NH_3 continue de faire l'objet de nombreuses études car elle est aussi reconnue comme étant un bon thermomètre des nuages moléculaires. C'est une sonde importante des conditions physiques grâce à ses nombreuses transitions observables. L'intensité des raies de NH_3 est sensible aux conditions d'excitation, puisque les populations relatives des niveaux métastables de NH_3 impliqués dans les transitions d'inversion sont principalement déterminées par les processus collisionnels.

L'hypothèse de la formation de l'ammoniac dans le milieu interstellaire [[Herbst et Klemperer, 1973](#)], est basée sur la présence de l'ion N^+ qui peut alors réagir avec la molécule dominante du milieu interstellaire H_2 pour former l'ion ammonium NH_4^+ suivie d'une recombinaison dissociative avec un électron :



L'observatoire spatial Herschel a récemment permis de fournir des données inédites à propos de ces molécules clés dans la chimie interstellaire de l'azote confirmant le manque de connaissance de cette chimie complexe. Les observations obtenues ont, par exemple, permis la détermination du rapport ortho/para-NH₃ en désaccord avec la chimie standard de l'azote [Persson *et al.* \[2012\]](#). L'accès à la haute résolution spectrale en infrarouge lointain a permis la détection des transitions rotationnelles fondamentales de ces trois hydrures neutres NH, NH₂ et NH₃. Les rapports d'abondance de ces trois espèces ont suscité d'autres questionnements sur la chimie de l'azote dans les nuages sombres [[Bacmann *et al.*, 2010](#)] [[Hily-Blant *et al.*, 2010](#)]. Ces nouvelles observations permettent cependant de mieux contraindre les modèles de chimie interstellaire si bien qu'il semble envisageable de concilier observations et modèles à moyen terme. Une révision complète de la chimie interstellaire de l'azote a récemment été faite par [Le Gal *et al.* \[2014\]](#) proposant une version mise à jour du réseau en phase gazeuse de la chimie interstellaire de l'azote.

Afin d'obtenir, à partir des observations, les abondances fiables des hydrures d'azote, et de quantifier les incertitudes des modélisations astrophysiques par rapport aux données moléculaires, il est essentiel de déterminer de nouveaux taux de collisions pour NH, NH₂ et NH₃ et fournir aux astrophysiciens des données plus précises que celles actuellement fournies. Jusqu'alors, pour la molécule NH des taux de collisions avec He sont disponibles [[Dumouchel *et al.*, 2012](#)], pour NH₃ seul des taux de collisions avec He [[Machin et Roueff, 2005](#)] et avec para-H₂ [[Maret *et al.*, 2009](#)] ont été calculés mais aucune donnée n'a été obtenue pour les collisions avec ortho-H₂ et l'hydrogène atomique. Enfin, Pour la molécule NH₂ aucune donnée collisionnelle n'est disponible.

I.4 Organisation du manuscrit

Le second chapitre de cette thèse présentera les méthodes de chimie quantique, ainsi que la théorie des collisions. Le troisième chapitre portera sur le premier système collisionnel étudié, à savoir NH-Ne. Il faut savoir que ce choix de système à l'intérêt astrophysique limité est justifié par la présence de données expérimentales qui permettent la validation d'une approche théorique, étant donné que l'un des objectifs de ce travail de thèse était également de déterminer et de valider une stratégie de calcul pour les taux de collisions (précision de la surface de potentiel, utilisation de méthodes approchées pour la dynamique) .

Dans le quatrième chapitre, les résultats de l'étude de l'excitation rotationnelle de NH₃ en collision avec l'hydrogène atomique et moléculaire seront exposés. Les calculs de l'excitation de NH₃ avec H sont les premiers publiés pour ce système et sont d'une grande importance pour les gaz moléculaires avec une faible fraction de H₂.

L'étude du système collisionnel, $\text{NH}_2\text{-H}_2$, sera développée au cinquième chapitre. Enfin, le sixième chapitre sera consacré aux applications astrophysiques des nouvelles données du système $\text{NH}_2\text{-H}_2$. Les nouveaux taux de collisions sont utilisés dans un code de transfert radiatif, afin d'étudier l'excitation de NH_2 dans le milieu interstellaire. On montrera, quel est l'impact de l'utilisation des nouveaux taux de collisions sur la détermination des conditions physiques d'un nuage moléculaire.

2 atomes		3 atomes		4 atomes	
H ₂	SiS	C ₃	c-SiC ₂	c-C ₃ H	PH ₃
AlF	CS	C ₂ H	CO ₂	l-C ₃ H	HNCO
AlCl	HF	C ₂ O	NH ₂	C ₃ N	HOCN
C ₂	HD	C ₂ S	H ₃ ⁺	C ₃ O	HSCN
CH	FeO	CH ₂	SiCN	C ₃ S	H ₂ O ₂
CH ⁺	O ₂	HCN	AlNC	C ₂ H ₂	C ₃ H ⁺
CN	CF ⁺	HCO	SiNC	NH ₃	HMgNC
CO	SiH	HCO ⁺	HCP	HCCN	HCCO
CO ⁺	PO	HCS ⁺	CCP	HCNH ⁺	
CP	AlO	HOC ⁺	AlOH	HNCO	
SiC	OH ⁺	H ₂ O	H ₂ O ⁺	HNCS	
HCl	CN ⁻	H ₂ S	H ₂ Cl ⁺	HOCO ⁺	
KCl	SH ⁺	HNC	KCN	H ₂ CO	
NH	SH	HNO	FeCN	H ₂ CN	
NO	HCl ⁺	MgCN	HO ₂	H ₂ CS	
NS	TiO	MgNC	TiO ₂	H ₃ O ⁺	
NaCl	ArH ⁺	N ₂ H ⁺	C ₂ N	c-SiC ₃	
OH	N ₂	N ₂ O	Si ₂ C	CH ₃	
PN	NO ⁺	NaCN	SO ₂	C ₃ N ⁻	
SO	SiO	OCS			
SO ⁺	SiN				
5 atomes	6 atomes	7 atomes	8 atomes	9 atomes	10 atomes
C ₅	C ₅ H	C ₆ H	CH ₃ C ₃ N	CH ₃ C ₄ H	CH ₃ C ₅ N
C ₄ H	l-H ₂ C ₄	CH ₂ CHCN	HC(O)OCH ₃	CH ₃ CH ₂ CN	(CH ₃) ₂ CO
C ₄ Si	C ₂ H ₄	CH ₃ C ₂ H	CH ₃ COOH	(CH ₃) ₂ O	(CH ₂ OH) ₂
l-C ₃ H ₂	CH ₃ CN	HC ₅ N	C ₇ H	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ CHO
c-C ₃ H ₂	CH ₃ NC	CH ₃ CHO	C ₆ H ₂	HC ₇ N	CH ₃ CHCH ₂ O
H ₂ CCN	CH ₃ OH	CH ₃ NH ₂	CH ₂ OHCHO	C ₈ H	
CH ₄	CH ₃ SH	c-C ₂ H ₄ O	l-HC ₆ H	CH ₃ C(O)NH ₂	
HC ₃ N	HC ₃ NH ⁺	H ₂ CCHOH	CH ₂ CHCHO	C ₈ H ⁻	
HC ₂ NC	HC ₂ CHO	C ₆ H ⁻	CH ₂ CCHCN	C ₃ H ₆	
HCOOH	NH ₂ CHO	CH ₃ NCO	H ₂ NCH ₂ CN	CH ₃ CH ₂ SH	
H ₂ CNH	C ₅ N	HC ₅ O	CH ₃ CHNH	CH ₃ NHCHO	
H ₂ C ₂ O	l-HC ₄ H				
H ₂ NCN	l-HC ₄ N				
HNC ₃	c-H ₂ C ₃ O				
SiH ₄	H ₂ CCNH				
H ₂ COH ⁺	C ₅ N ⁻				
C ₄ H ⁻	HNCHCN				
HC(O)CN					
HNCNH					
CH ₃ O					
NH ₄ ⁺					
H ₂ NCO ⁺					
NCCNH ⁺					
11 atomes	12 atomes	>12 atomes			
HC ₉ N	c-C ₆ H ₆	HC ₁₁ N			
CH ₃ C ₆ H	n-C ₃ H ₇ CN	C ₆₀			
C ₂ H ₅ OCHO	i-C ₃ H ₇ CN	C ₇₀			
CH ₃ OC(O)CH ₃	C ₂ H ₅ OCH ₃	C ₆₀ ⁺			

TABLE I.1: Les espèces moléculaires interstellaires et circumstellaires identifiées. Les molécules cycliques sont précédées par l'indice *c*-. (<https://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules>)

Chapitre II

Éléments de théorie

Sommaire

II.1	Approximation de Born-Oppenheimer	16
II.1.1	Description d'un système moléculaire	16
II.1.2	Approximation de Born-Oppenheimer	17
II.2	Étude des mouvements électroniques	18
II.2.1	Méthodes de chimie quantique	18
II.2.2	Les bases d'orbitales atomiques	21
II.3	Détermination des surfaces d'énergie potentielle	22
II.3.1	Système de coordonnées	23
II.4	Collisions inélastiques	24
II.4.1	Excitation rotationnelle de molécules linéaires en collision avec un atome	25
II.4.2	L'approche Close-Coupling	28
II.4.3	Sections efficaces	30
II.4.4	Approximation	31
II.4.5	Taux de collisions	32
II.4.6	Codes de dynamique	33

Ce chapitre décrit quelques outils de base de la mécanique quantique utilisés dans ce travail de thèse.

II.1 Approximation de Born-Oppenheimer

II.1.1 Description d'un système moléculaire

Considérons un système moléculaire isolé constitué 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 :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \quad (\text{II.1})$$

Dans cette expression \hat{T}_e et \hat{T}_N sont les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux et des électrons qui s'expriment tous les deux sous la forme :

$$\begin{aligned} \hat{T}_e &= - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \\ \hat{T}_N &= - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \end{aligned} \quad (\text{II.2})$$

Les opérateurs énergie potentielle électron-noyau \hat{V}_{eN} , noyau-noyau \hat{V}_{NN} et électron-électron \hat{V}_{ee} sont les sommes des interactions coulombiennes entre particules chargées :

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

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 :

$$H\Psi(R_\alpha; r_i) = E\Psi(R_\alpha; r_i) \quad (\text{II.3})$$

où E est l'énergie totale du système considéré.

Pour connaître toutes les propriétés indépendantes du temps de notre système, il suffirait de résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire associée à cet Hamiltonien. Seulement, le problème devient rapidement insoluble analytiquement quand le nombre de particules constituant le système est plus grand que 2. On est donc amenés à introduire un certain nombre d'approximations qui vont permettre de résoudre numériquement cette équation.

II.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [Born et Oppenheimer \[1927\]](#) est une des approximations fondamentales pour l'étude d'un système moléculaire. Le point central de cette approximation est le rapport de masse entre électrons et noyaux (pour rappel, $m_p/m_e \simeq 1836$) qui induit au niveau dynamique une grande différence de vitesses : les noyaux sont beaucoup plus lents que les électrons. Ainsi, on peut en première approximation considérer que les noyaux se déplacent dans un champ électronique moyen créé par les électrons. Ceci permet de découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, et de scinder le Hamiltonien total en deux :

- Un hamiltonien électronique \hat{H}_e qui est la somme de l'énergie cinétique électronique et de l'énergie potentielle dans laquelle \hat{V}_{NN} devient une constante puisque les noyaux sont fixes :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \quad (\text{II.4})$$

- Et un Hamiltonien nucléaire correspondant à l'énergie cinétique des noyaux :

$$\hat{H}_N = \hat{T}_N \quad (\text{II.5})$$

Nous pouvons donc résoudre, dans un premier temps, l'équation de Schrödinger électronique qui s'écrit :

$$\hat{H}_e(R_\alpha)\psi_{ei}(R_\alpha; r_i) = E_{ei}(R_\alpha)\psi_{ei}(R_\alpha; r_i) \quad (\text{II.6})$$

avec $\psi_{ei}(R_\alpha; r_i)$ les fonctions d'ondes électroniques qui dépendent paramétriquement des coordonnées nucléaires et sont solutions de l'équation de Schrödinger électronique. 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. Comme nous allons le voir un peu plus loin, cette procédure permet d'obtenir une surface d'énergie potentielle (PES)¹. L'énergie du système est alors déterminée en résolvant l'équation de Schrödinger nucléaire à l'aide du potentiel $E_{ei}(R_\alpha)$ précédemment calculé :

1. Acronyme provenant de l'anglais Potential Energy Surface

$$\left(\hat{T}_N + E_{ei}(R_\alpha)\right)\psi_{Ni}(R_\alpha) = E\psi_{Ni}(R_\alpha) \quad (\text{II.7})$$

où $\psi_{Ni}(R_\alpha)$ est la fonction d'onde décrivant les propriétés de translations, de vibrations et de rotations d'une molécule dans un état électronique donné, et qui permet de simuler le mouvement des noyaux lors d'une collision (pour un système non lié).

L'approximation de Born-Oppenheimer est valable lorsqu'il n'y a pas de dégénérescence de deux solutions ou plus de l'équation de Schrödinger électronique. Il est également important que les états électroniques soient suffisamment séparés et que les états ro-vibrationnels restent modérément excités.

II.2 Étude des mouvements électroniques

II.2.1 Méthodes de chimie quantique

Nous allons dans cette section nous intéresser à la résolution du problème électronique, afin d'arriver à la notion de surface d'énergie potentielle (PES). La plupart des méthodes actuellement utilisées sont purement théoriques, dite *ab initio*, dans le sens qu'elles n'emploient pas de paramètres empiriques autres que les constantes physiques fondamentales.

II.2.1.1 Méthode Hartree-Fock (HF)

Cette méthode [Hartree, 1928, Fock, 1930] permet d'obtenir la solution de l'équation de Schrödinger électronique $\hat{H}_e\Phi_e = E_e\Phi_e$ sous la forme d'une fonction d'onde décrite par un unique déterminant de Slater [Slater, 1929] Φ_e dont la forme, pour un système à n électrons, est donnée par :

$$\Phi_e(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sqrt{\frac{1}{n!}} \begin{vmatrix} \phi_i(x_1) & \phi_j(x_1) & \dots & \phi_k(x_1) \\ \phi_i(x_2) & \phi_j(x_2) & \dots & \phi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_i(x_n) & \phi_j(x_n) & \dots & \phi_k(x_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.8})$$

où $\sqrt{\frac{1}{n!}}$ est un facteur de normalisation.

Ce déterminant est composé, de spin-orbitales mono-électroniques, fonctions de base exprimées comme le produit d'une orbitale d'espace par sa fonction de spin associée.

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

$$E = \langle \Phi_e | \hat{H}_e | \Phi_e \rangle \quad (\text{II.9})$$

Les spin-orbitales sont exprimables comme étant des combinaisons linéaires des fonctions de bases atomiques :

$$\phi_i = \sum_{k=1}^M c_{ik} \chi_k \quad (\text{II.10})$$

Ainsi, lors d'un calcul Hartree-Fock, on choisit une base d'orbitales atomiques (χ_k), et le but est alors de résoudre l'équation en trouvant les coefficients c_{ik} qui minimisent l'énergie du système, selon le principe variationnel qui considère que quelle que soit la fonction d'essai avec laquelle on évalue l'Hamiltonien électronique, la valeur trouvée sera toujours supérieure à l'énergie du niveau fondamental. La méthode HF nécessite de choisir une base suffisamment élaborée. Cependant, la méthode HF ne prend pas en compte les effets de corrélation électronique (i.e. interaction entre électrons dans un système quantique, dont on considère la structure électronique), qui sont souvent nécessaires pour améliorer la fiabilité des calculs et donner une meilleure reproduction de la réalité. La corrélation électronique est prise en compte dans les méthodes dites post-HF qui sont décrites brièvement dans la section suivante.

II.2.1.2 Les méthodes d'interaction de configuration

Pour aller au-delà de la limite HF et inclure la corrélation électronique, il faut construire une fonction d'onde du système électronique sous la forme d'une combinaison linéaire de plusieurs configurations. C'est le principe des méthodes d'interaction de configuration (IC) [Shavitt, 1977], qui s'appuient sur la méthode HF, comme point de départ, en générant des déterminants excités à partir du déterminant de HF. La fonction d'onde est alors une combinaison linéaire des différents déterminants excités :

$$\Psi_{IC} = a_0 \Phi_0 + \sum_S a_S \Phi_S + \sum_D a_D \Phi_D + \sum_T a_T \Phi_T + \dots + \sum_{N=0} a_N \Phi_N \quad (\text{II.11})$$

Dans cette équation II.11, le premier terme étant le déterminant de Hartree-Fock, et les termes suivants correspondent à tous les déterminants décrivant les excitations mono-électroniques dans une base donnée, doublement excités, et ainsi de suite.

Le nombre de déterminants créé est fixé par la taille 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*). On aurait alors la résolution la plus exacte possible avec comme seule approximation celle de Born-Oppenheimer.

Les méthodes d'interaction de configurations reposent, tout comme la méthode Hartree-Fock, sur le principe variationnel. Ceci amène donc à ajuster les coefficients a_N de façon à obtenir une énergie minimale. C'est par la manière dont sont calculés ces coefficients que les différentes méthodes se distinguent.

- **La méthode MC-SCF (pour Multi-Configuration Self Consistent Field)** : une méthode particulière de l'IC [Wahl et Das, 1977, Werner et Knowles, 1988, Schmidt et Gordon, 1998], basée sur le 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. La méthode consiste donc à choisir une base de spinorbitales de taille adaptée, à partir desquelles on construit un certain nombre d'état de configuration Φ_i . La fonction de référence est alors exprimée comme une combinaison linéaire de ces fonctions d'état de configuration :

$$\Psi_{MCSCF} = \sum_i a_i \Phi_i \quad (\text{II.12})$$

La forme des orbitales n'est plus fixée par un calcul Hartree-Fock au départ. Ils sont optimisés au cours du calcul variationnel, ce qui permet un gain non-négligeable de précision.

- **La méthode MR-CI (pour Multi-Reference Configuration Interaction)** : le déterminant de référence Hartree-Fock est remplacé par une fonction d'onde multi-configurationnelle de référence Ψ_{REF} généralement issue d'un calcul de type MCSCF. Les interactions englobent donc les configurations issues de tous les déterminants obtenus par la méthode MCSCF, ainsi que tous ceux issus d'excitations simples, doubles, ..., etc des déterminants de référence MCSCF. La fonction d'onde MR-CI s'écrit :

$$\Psi_{MRCI} = a_0 \Psi_{REF} + \sum_S a_S \Psi_{REF}^a + \sum_D a_D \Psi_{REF}^{ab} + \dots \quad (\text{II.13})$$

Ces méthodes engendrent un grand nombre de configurations et nécessitent donc un effort important au niveau des calculs. Il est possible de limiter l'effort numérique en se limitant aux excitations simple et double [Werner et Knowles, 1988].

II.2.1.3 Les méthodes Clusters Couplés

La méthode des Clusters Couplés a été appliquée aux problèmes moléculaires par [Čížek, 1966]. Elle consiste à faire agir sur un déterminant Hartree-Fock, un opérateur qui va

produire les configurations excitées. Le principe de cette méthode consiste à introduire la corrélation électronique sous la forme d'une correction perturbative, la fonction d'onde totale solution du problème s'écrivant ainsi sous la forme :

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Phi_0 \quad (\text{II.14})$$

où Φ_0 est généralement la fonction d'onde Hartree-Fock et \hat{T} est l'opérateur de cluster

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_i \quad (\text{II.15})$$

Le but de l'opérateur \hat{T}_i est de construire, à partir du déterminant de référence, tous les déterminants de Slater correspondant aux niveaux excités i fois. Ainsi, pour un calcul conduit au niveau CCSD (**C**lusters **C**ouplés **S**implement, **D**oublement excités), nous incluons dans l'opérateur \hat{T} les termes \hat{T}_1 et \hat{T}_2 . La méthode des Clusters Couplés présente l'avantage d'être identique à un calcul complet (full-CI) si le degré d'excitation pris en compte égale le nombre d'électrons du système. Le CCSD donne la solution full-CI d'un système à deux électrons, par exemple. Si la dernière excitation est entre parenthèses, par exemple (CCSD(T)), cela signifie qu'on évalue la contribution des excitations triples par la théorie des perturbations [Raghavachari *et al.*, 1989], afin de limiter le temps de calcul.

Afin d'augmenter la vitesse de convergence de l'énergie de corrélation électronique, l'approximation F12 peut être utilisée. Cela consiste à utiliser des fonctions d'onde dépendant explicitement des distances inter-électroniques si bien que la corrélation électronique est donc explicitement prise en compte. Il est ainsi possible d'utiliser une base plus petite tout en gardant une bonne précision.

II.2.2 Les bases d'orbitales atomiques

Dans toutes les méthodes *ab-initio* décrites précédemment, le choix des fonctions de base pour générer les orbitales atomiques et moléculaires est crucial.

Dans l'idéal, une base doit être de taille infinie pour décrire de la manière la plus complète possible les orbitales électroniques du système étudié. En pratique, plus la base sera de grande taille plus les orbitales seront correctement décrites mais plus l'effort de calcul sera grand. Il faut donc que la base soit représentative du système considéré et relativement peu étendue pour que les temps de calcul restent acceptables.

Pour représenter correctement les orbitales de valence fortement déformées lors de la formation des liaisons chimiques, on utilise un type de base appelé *valence double*,

triple, ..., *zeta* (VDZ, VTZ, ...) dans laquelle on associe à chaque OA deux, trois, ..., fonctions gaussiennes contractées.

Ces dernières possèdent l'avantage d'évaluer facilement les recouvrements (intégrales à deux centres) et les intégrales d'interaction électronique (intégrales à plusieurs centres). Toutefois, l'inconvénient des fonctions gaussiennes, est qu'elles ne décrivent pas bien les OA au voisinage du noyau et à grandes distances, pour cette raison qu'elles sont souvent utilisées sous forme contractée, qui signifie d'utiliser une fonction provenant d'une combinaison linéaire de plusieurs fonctions gaussiennes.

Ces bases sont généralement préfixées par une indication de méthode d'optimisation. Par exemple, cc-p pour *Correlation Consistent-Polarized*, signifie que les bases sont optimisées pour la description de la corrélation entre les électrons de valence. Le préfixe "aug", qui indique l'ajout d'une orbitale de même type mais de nombre quantique principal plus grand pour les atomes chargés ou radicalaire pour lesquels les électrons sont généralement localisés dans des orbitales plus diffuses.

II.3 Détermination des surfaces d'énergie potentielle

La première étape dans le calcul de sections efficaces et des taux d'excitations collisionnelles est de connaître le potentiel dans lequel les noyaux vont se mouvoir. Nous allons ici nous borner à une description qualitative du travail nécessaire aux calculs de la surface d'énergie potentielle.

Il est d'usage que la zone d'interaction soit divisée en trois domaines dans le cas d'interactions de type van der Waals (i.e. qui correspondent à celles des systèmes collisionnels d'intérêt astrophysique) :

- le domaine à courte portée, le potentiel intermoléculaire est fortement répulsif à cause de la répulsion coulombienne entre électrons.
- le domaine intermédiaire, correspond à un minimum du potentiel, où les forces attractives et répulsives s'équilibrent et les forces d'échange et de transfert de charge y sont importants.
- le domaine à longue portée, où l'échange électronique devient négligeable, et où le potentiel est attractif.

Le potentiel intermoléculaire dépend évidemment de la conformation respective et interne des molécules.

II.3.1 Système de coordonnées

Les conditions de température des objets astrophysiques auxquels nous nous intéressons impliquent des énergies souvent en dessous du premier seuil d'excitation vibrationnel des molécules étudiées. Ainsi, nous pouvons considérer qu'elles ne vibrent pas, ce qui nous amène à travailler par conséquent sous l'hypothèse des *corps rigides*. Ceci permet de simplifier les calculs en réduisant les degrés de liberté étant donné que l'on ne considère plus que les degrés de liberté de rotation, et pas ceux de vibration. Il nous faut alors choisir la géométrie des molécules. Le choix le plus courant dans le calcul des PES est celui d'utiliser les géométries d'équilibre (r_e) qui sont celles qui minimisent l'énergie interne des molécules lorsqu'elles sont isolées. Ce choix est à prendre avec précaution. En effet, les valeurs propres trouvées de l'Hamiltonien de rotation d'une molécule avec cette géométrie, ne seront pas exactement les mêmes énergies de rotation que celles déduites des mesures de spectroscopie.

Si elles sont connues, il est parfois avantageux d'utiliser les distances d'équilibre moyennées sur le premier niveau de vibration. Cela conduit souvent à une meilleure description de l'interaction et cela permet souvent un meilleur accord avec les mesures expérimentales ([Kalugina *et al.*, 2014] pour OH-He). Il faut aussi noter que, dans le cas des molécules légères, les mouvements de vibration peuvent influencer l'excitation purement rotationnelle comme nous avons pu le constater au cours de l'étude du système NH-Ne et que la validité de l'approche rotateur rigide peut être mise en défaut.

Ensuite, il nous faut fixer un système de coordonnées dans lequel la collision sera décrite, ainsi qu'un référentiel où l'on pourra repérer simplement les positions relatives des deux espèces en collision. Dans le cas des collisions, on privilégie un repère lié au centre de masse des molécules. Les coordonnées de Jacobi sont particulièrement bien adaptées à la description de la position des atomes les uns par rapport aux autres, lorsque l'on s'intéresse à un calcul d'excitation collisionnelle (Voir figures II.1).

Les points *ab initio* sont ensuite calculés pour une grille de coordonnées. C'est-à-dire que l'on fait varier chaque paramètre du système de coordonnées (angles et distances), entre une valeur minimale et une valeur maximale.

Une fois que tous les points *ab initio* ont été obtenus, il faut alors réaliser une représentation analytique de ces derniers, pour rendre la surface utilisable par un code de dynamique. La représentation analytique du potentiel est le plus souvent réalisée par une fonction qui est le produit d'une fonction radiale et d'une fonction angulaire. On utilise généralement

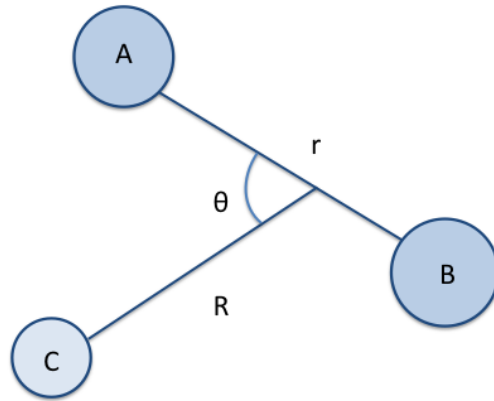


FIGURE II.1: Coordonnées de Jacobi

des polynômes de Legendre ou des harmoniques sphériques pour décrire la partie angulaire du potentiel. L'ajustement de la surface s'écrira donc d'une manière générale :

$$V(R, \theta) \simeq \sum_p v_p(R) t_p(\theta) \quad (\text{II.16})$$

où p symbolise tous les indices de notre base. $t_p(\theta)$ est la fonction angulaire. La symétrie de chaque système impose en outre certaines contraintes sur les indices de base.

II.4 Collisions inélastiques

Après avoir traité les aspects du calcul des surface d'énergie potentielle, on s'intéresse à présent à ceux de dynamique de collision entre particules (atomes ou molécules). Nous allons considérer le cas le plus simple à traiter d'une collision entre un diatome et un atome. Ceci permet d'introduire la physique de la collision et l'extension aux systèmes plus complexe sera présentée dans les chapitres suivants. Dans ce chapitre, la théorie est décrite pour les transitions purement rotationnelles, l'excitation vibrationnelle n'est pas prise en compte. En effet, ce choix est justifié par la nature de nos complexes étudiés mais aussi par les températures des milieux astrophysiques auxquels on s'intéresse qui sont généralement suffisamment froids pour que seul le niveau vibrationnel fondamental soit peuplé.

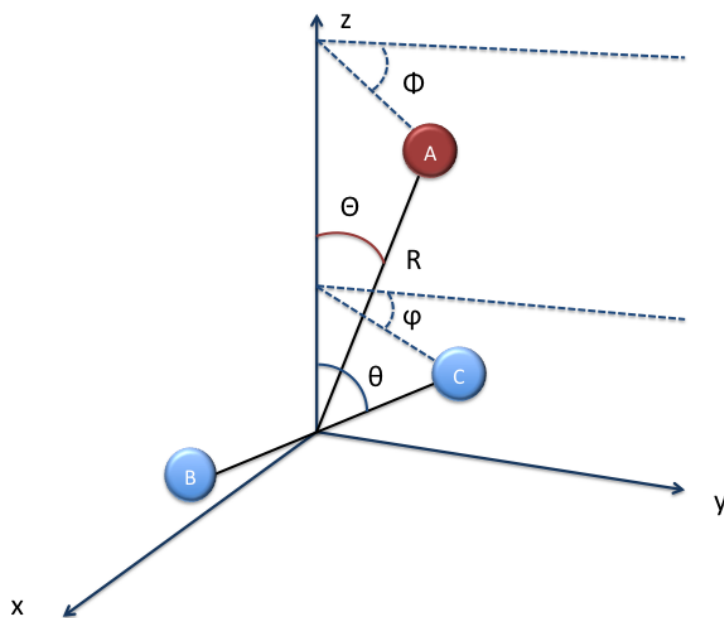


FIGURE II.2: Système en collision dans le repère fixe

Le traitement quantique des collisions a été initialement développé par [Arthurs et Dalgarno, 1960]. Deux types de repères peuvent être utilisés : le repère fixe (SF “Space-Fixed”) et le repère mobile (BF “Body-fixed”). Le repère SF est très adapté aux calculs de collisions car les conditions asymptotiques s’y expriment directement et on accède donc facilement à la matrice de diffusion S et donc aux sections efficaces.

Le repère mobile BF, dépend des coordonnées internes du système collisionnel. Il est donc plus adapté à la description des potentiels d’interaction. Cependant il ne permet pas de calculer la matrice S de diffusion directement à partir des conditions aux limites car dans ce repère, les fonctions d’onde n’ont pas la bonne forme asymptotique. C’est pourquoi nous utilisons la base SF pour développer les équations de collisions et nous introduisons la base BF uniquement pour introduire l’approximation Coupled-States puisque celle-ci est plus simple à développer dans ce dernier.

II.4.1 Excitation rotationnelle de molécules linéaires en collision avec un atome

On considère le cas le plus simple d’une collision moléculaire impliquant une molécule diatomique BC à couche fermée et un atome sans structure A .

Dans le repère fixe lié au centre de masse du système (voir figure II.2). On désigne par $\vec{r} \equiv (r, \theta, \phi)$ le vecteur position de la molécule BC tel que r est sa distance internucléaire,

θ et ϕ sont les angles polaires du rotateur. $\vec{R} \equiv (R, \Theta, \Phi)$ est le vecteur position de l'atome projectile A relatif au centre de masse de la diatomique BC. On note R la distance entre le projectile et le centre de masse de la molécule diatomique.

L'atome n'ayant pas de niveau d'énergie (sans structure), son énergie interne est donc constante.

L'équation de Schrödinger est alors la suivante :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.17})$$

avec \hat{H} l'Hamiltonien collisionnel qui s'écrit comme suit :

$$\hat{H} = \hat{H}_{BC} + V(R, \theta') - \frac{\nabla_R^2}{2\mu} \quad (\text{II.18})$$

où $\hat{H}_{BC} = \frac{\hat{j}^2}{2I}$ avec \hat{j} est le moment angulaire et I le moment d'inertie.

$V(R, \theta')$ est le potentiel d'interaction entre la molécule BC et l'atome A exprimé dans le repère BF avec θ' l'angle entre r et R .

$\frac{\nabla_R^2}{2\mu}$ est l'énergie cinétique relative à tout le système molécule-atome de masse réduite μ tel que :

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

et $\mu = \frac{m_A m_{BC}}{m_A + m_{BC}}$, tel que m_{BC} la masse de BC et m_A la masse de A.

Afin de résoudre l'équation de Schrödinger II.17, nous décomposons la fonction d'onde solution $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ en deux parties : une partie radiale, ne dépendant que de la distance du collisionneur cible, et une partie angulaire.

Dans toute la suite, j est le moment rotationnel de la molécule BC, l , représente le moment angulaire orbital de l'atome A par rapport à la cible, J est le moment angulaire total du système ($\vec{J} = \vec{j} + \vec{l}$) et M la projection de J sur l'axe z ($-J \leq M \leq J$).

Notons que la valeur du couple (j, l) désigne l'état quantique du système moléculaire. Ainsi, les indices (j, l) représentent l'état quantique initial du système avant la collision (le canal d'entrée), et (j', l') définissent l'état quantique final du système après la collision (le canal de sortie).

La fonction d'onde du diatome BC est une harmonique sphérique $Y_{jm}(\theta, \phi)$ qui s'écrit :

$$Y_{jm}(\theta, \phi) = (-1)^m \left[\frac{(2j+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_j^m(\cos\theta) e^{im\phi}, \quad (m \geq 0) \quad (\text{II.19})$$

Cette fonction sera noté $|jm\rangle$.

De même, la fonction d'onde du moment angulaire relatif de l'atome A est aussi exprimée en fonction des harmoniques sphériques $Y_{lm_l}(\Theta, \Phi)$.

L'hamiltonien total étant invariant par rotation, le moment angulaire total J se conserve au cours de la collision tel que : $\vec{J} = \vec{j} + \vec{l} = \vec{j}' + \vec{l}'$.

On peut donc développer la fonction d'onde du système total sur des vecteurs propres J^2 et J_z de la manière suivante :

$$\mathcal{Y}_{jl}^{JM}(\theta, \phi, \Theta, \Phi) = \sum_{m_j m_l} \langle jlm_j m_l | JM \rangle Y_j^{m_j}(\theta, \phi) Y_l^{m_l}(\Theta, \Phi) \quad (\text{II.20})$$

$\langle jlm_j m_l | j l J M \rangle$ sont les coefficients de Clebsch-Gordon qui décrivent le couplage entre j et l .

La fonction d'onde totale du système est alors :

$$\Psi_{jl}^{JM}(R, \theta, \phi, \Theta, \Phi) = \sum_{j'l'} \frac{U_{j'l'}^{JM}(R)}{R} \mathcal{Y}_{j'l'}^{JM}(\theta, \phi, \Theta, \Phi) \quad (\text{II.21})$$

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

En injectant la fonction d'onde totale [II.21](#) dans l'Hamiltonien [II.17](#), on obtient :

$$\sum_{jl} \left(\frac{\hat{j}^2}{2I} + \frac{\hat{l}^2}{2\mu R^2} - \frac{1}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + V(R, \theta') - E \right) \frac{1}{R} U_{jl}^{JM}(R) \mathcal{Y}_{jl}^{JM}(\theta, \phi, \Theta, \Phi) = 0 \quad (\text{II.22})$$

Les opérateurs \hat{j}^2 et \hat{l}^2 n'agissent que sur la partie angulaire $|jlJM\rangle$ de la fonction d'onde Ψ_{jl}^{JM} tel que :

$$\hat{j}^2 |jlJM\rangle = j(j+1)$$

$$\hat{l}^2 |jlJM\rangle = l(l+1)$$

Ainsi, l'équation II.22 devient :

$$\sum_{jl} \mathcal{Y}_{jl}^{JM}(\theta, \phi, \Theta, \Phi) \left(\frac{1}{R} \frac{d^2}{dR^2} R - \frac{l(l+1)}{R^2} + k_j^2 \right) \frac{1}{R} U_{jl}^{JM}(R) = 2\mu \sum_{jl} \frac{1}{R} U_{jl}^{JM}(R) V(R, \theta') \mathcal{Y}_{jl}^{JM}(\theta, \phi, \Theta, \Phi) \quad (\text{II.23})$$

avec k_j^2 le nombre d'onde défini par :

$$k_j^2 = 2\mu [E_c]$$

où $E_c = E - E_j$ est l'énergie cinétique de l'atome avec E_j l'énergie du niveau j .

En tenant compte de la relation d'orthonormalisation, l'équation II.23 se réduit à un système d'équations couplées suivant :

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l(l+1)}{R^2} + k_j^2 \right] U_{jl}^{JM}(R) = 2\mu \sum_{j'l'} \langle j'l'JM | V(R, \theta') | jlJM \rangle U_{j'l'}^{JM}(R) \quad (\text{II.24})$$

II.4.2 L'approche Close-Coupling

L'approche Close-Coupling (CC) est la méthode la plus exacte pour résoudre les équations couplées. En analysant la forme de l'équation II.24, on remarque que $V(R, \theta')$ couple le canal $j'l'$ au canal jl . Plus ce potentiel est important, plus nous allons coupler de canaux. Tout le problème vient donc du couplage induit par le potentiel d'interaction.

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

$$V(R, \theta') = \sum_{\lambda} v_{\lambda}(R) P_{\lambda}(\cos \theta') \quad (\text{II.25})$$

où $P_{\lambda}(\cos \theta')$ est un polynôme de Legendre [Abramowitz et Stegun, 1964].

Les éléments de matrice de couplage s'écrivent dans ce cas :

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

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

Le potentiel étant dépendant de θ' l'angle entre r et R .

Afin de convertir cette dépendance en \hat{r} et \hat{R} on a recours à l'équation suivante :

$$P_{\lambda}(\cos \theta') = \frac{4\pi}{2\lambda + 1} \sum_{\nu=-\lambda}^{\lambda} Y_{\lambda\nu}(\hat{r}) Y_{\lambda\nu}^*(\hat{R}) \quad (\text{II.26})$$

On obtient donc :

$$\langle j l J M | V(R, \theta') | j' l' J M \rangle = \sum_{\lambda} v_{\lambda}(R) f_{\lambda}(j l, j' l'; J) \quad (\text{II.27})$$

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

$$\begin{aligned} f_{\lambda}(j l, j' l'; J) &= (-1)^{j+j'-J} [(2j+1)(2j'+1)(2l+1)(2l'+1)]^{\frac{1}{2}} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} j' & j & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & l & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} j & l & J \\ l' & j' & \lambda \end{matrix} \right\} \end{aligned} \quad (\text{II.28})$$

où $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ est un $3j$ symbol et $\left\{ \begin{matrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{matrix} \right\}$ est un $6j$ symbol.

Les équations couplées II.24 se mettent donc sous la forme :

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l(l+1)}{R^2} + k_j^2 \right] U_{j l}^{J M}(R) = 2\mu \sum_{j' l' \lambda} v_{\lambda}(R) f_{\lambda}(j l, j' l'; J) U_{j' l' \lambda}^{J M}(R) \quad (\text{II.29})$$

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

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

et

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

$S^J(jl; j'l')$ la matrice qui couple chaque onde entrante jl à une amplitude d'onde sortante $j'l'$.

Cette matrice contient toute l'information sur la collision. Elle est la base de tous les calculs de sections efficaces. Elle est diagonale en J (conservation du moment angulaire total lors de la collision) et indépendante de M .

II.4.3 Sections efficaces

La matrice $S^J(jl; j'l')$ contenant toutes les informations sur la collision est reliée à la matrice dite de transition $T^J(jl; j'l')$ par :

$$T^J(jl; j'l') = \delta_{jj'} \delta_{ll'} - S^J(jl; j'l') \quad (\text{II.30})$$

La section efficace totale pour une transition entre niveau rotationnel ($j \rightarrow j'$) est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma(j \rightarrow j') = \frac{\pi}{k_j^2} \sum_J (2J+1) P^J(j \rightarrow j') \quad (\text{II.31})$$

Avec $P^J(j \rightarrow j')$ les fonctions d'opacité :

$$P^J(j \rightarrow j') = \frac{1}{2j+1} \sum_l \sum_{l'} |T^J(jl; j'l')|^2 \quad (\text{II.32})$$

On remarque dans l'expression II.31 une somme sur le moment angulaire total J . Ceci nous amène à la conclusion qu'un calcul exact doit prendre en compte une infinité de J . Ceci est impossible en pratique. Il convient d'arrêter le calcul pour un J pour lequel la section efficace est suffisamment convergée. De plus, pour une énergie de collision donnée, seulement quelques niveaux rotationnels sont énergétiquement accessibles. Les niveaux rotationnels d'énergie supérieure à l'énergie totale sont dits "canaux fermés". Ces derniers contribuent à la collision dans la région de fort 'puits de potentiel', dans lequel un transfert important de moment angulaire du projectile au rotateur permet d'ouvrir

certaines canaux au début de la collision. Le couplage entre les niveaux rotationnels de la molécule diminue avec l'énergie des états fermés qui seront de moins en moins accessibles, il faut donc inclure un certain nombre d'états fermés dans la base rotationnelle.

II.4.4 Approximation

Une des principales limitations à l'application de ce formalisme quantique est le temps de calcul. Dès que l'énergie de collision est suffisamment élevée, le nombre d'états couplés lors de la collision augmente rapidement. Ce qui implique que pour beaucoup de systèmes, notamment pour les molécules à très grande densité d'états rotationnels, il n'est pas encore envisageable de mener à terme des calculs CC au-delà de quelques centaines de cm^{-1} . Afin de palier à ce problème, des approximations ont été mises en place et permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur de temps de calcul. Les deux approximations les plus couramment utilisées sont le *Coupled States* (CS) et l'*Infinite Order Sudden Approximation* (IOS).

II.4.4.1 Approximation du découplage centrifuge 'Coupled states'

Cette approximation a été introduite par [McGuire et Kouri \[1974b\]](#).

Cette théorie est développée dans le référentiel lié aux systèmes en interaction BF ("Body Fixed"). L'idée de l'approximation CS est de faire disparaître le couplage entre le moment angulaire de rotation j et le moment angulaire orbital l en approximant le terme \hat{l}^2/R^2 comme suit :

$$\langle j\overline{m}_j JM | \frac{\hat{l}^2}{2\mu R^2} | j'\overline{m}_{j'} J' M' \rangle \sim \delta_{m_j m_{j'}} \frac{l(l+1)}{2\mu R^2}. \quad (\text{II.33})$$

En admettant que :

$$l'(l'+1) \sim J(J+1) \quad (\text{II.34})$$

Cela revient à dire que l'on a découplé j de l . L'interprétation physique de cette approximation est que l'on néglige le couplage de Coriolis entre moment cinétique orbital et rotation propre de la molécule. Moins d'états sont donc couplés, ce qui réduit les temps de calcul.

D'un point de vue qualitatif, cette approximation est raisonnable. Elle peine à décrire les sections efficaces à basse énergie mais n'est généralement pas plus éloignée que 10-20% de la valeur CC pour les plus hautes énergies.

II.4.4.2 L'Infinite Order Sudden "IOS"

Cette approximation a été développée par [Pack, 1974].

Son concept consiste à négliger la rotation des molécules pendant la collision. Cette approche n'est donc valable que pour les molécules lourdes à très faible constante rotationnelle et que si l'énergie de collision est bien plus grande que celle de rotation. Autrement dit, il faut que la collision se passe dans un temps où les molécules n'auront presque pas tourné.

Les énergies des niveaux rotationnels sont négligées, amenant une expression approximée du nombre d'onde : $k^2 = 2\mu E$.

On obtient donc un jeu d'équations non-couplées qu'il faut résoudre pour chaque angle θ' :

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l(l+1)}{R^2} - 2\mu V(R, \theta') + k^2 \right] U_l(R, \theta') = 0 \quad (\text{II.35})$$

Cette méthode a été généralisée par Secrest [1975] et Goldflam *et al.* [1977].

II.4.5 Taux de collisions

Une fois les sections efficaces d'un système obtenues, il est possible de calculer les taux de collisions correspondants pour une température T en réalisant une moyenne de Boltzmann sur les énergies cinétiques E_c . Le taux de collision d'une transition d'un niveau initial α vers un niveau final β est donné par :

$$k_{\alpha \rightarrow \beta}(T) = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^2 \int_0^\infty E_k \sigma_{\alpha \rightarrow \beta}(E_k) e^{-\frac{E_k}{k_B T}} dE_k \quad (\text{II.36})$$

où k_B est la constante de Boltzmann, et μ la masse réduite

On peut également retrouver les taux de collisions de β vers α en utilisant la relation dite de micro-réversibilité suivante :

$$k_{\beta \rightarrow \alpha} = k_{\alpha \rightarrow \beta} \frac{g_\alpha}{g_\beta} e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \quad (\text{II.37})$$

où g_α et g_β sont respectivement les poids statistiques des niveaux α et β et $h\nu$ correspond à la différence d'énergie entre les niveaux α et β . Ces taux ont les dimensions d'un débit (cm^3/s). Ainsi, si on les multiplie par une densité de particules, on obtient simplement le nombre de transitions par seconde.

II.4.6 Codes de dynamique

Le calcul des sections efficaces intégrales de collision qui servent par la suite à calculer les taux de collision du système moléculaire se fait par la résolution des équations différentielles couplées de second ordre décrites précédemment en utilisant les codes MOLSCAT [Hutson et Green, 1994] ou Hibridon [2014].

Le code Molscat pour 'MOlecular SCATtering' est un logiciel libre écrit en Fortran et il en va de même pour le code HIBRIDON. Ce sont les programmes de calcul de collisions les plus utilisés et les plus polyvalents. Ils permettent d'étudier de nombreux systèmes collisionnels, du plus simple (bâton-atome) au plus complexe (toupie symétrique-bâton). Le calcul de la section efficace peut être effectué avec diverses méthodes, du calcul précis (close coupling) aux autres approximations (Coupled State, Infinite Order Sudden, etc.).

Ces codes résolvent numériquement les équations différentielles couplées du second ordre à l'aide de plusieurs propagateurs au choix (log-derivative [Manolopoulos, 1986], Airy, ...). La surface d'énergie potentielle est introduite sous la forme d'une routine compatible avec ces codes. Les paramètres du calcul sont spécifiés dans un fichier d'entrée (un *Input*), dans lequel on introduit la masse réduite du système, l'énergie de collision, le moment angulaire total $JTOT$ (que l'on peut tronquer manuellement pour gagner en temps de calcul), les paramètres de l'intégrateur et les critères de convergences des sections efficaces, ainsi que la base rotationnelle des deux fragments du systèmes et leurs constantes spectroscopiques (constantes rotationnelles, etc.)

Paramètres de calcul

La précision des calculs de taux de collision dépend fortement de la précision des sections efficaces desquelles ils découlent. Sachant que ces dernières dépendent de la justesse de la surface d'énergie potentielle, en premier lieu, mais également des paramètres du calcul, il faut trouver les ensembles de paramètres pour arriver à un bon compromis entre précision et temps de calcul.

Les paramètres à ajuster sont : les bornes minimales et maximales de l'intervalle de propagation de la fonction d'onde, le pas d'intégration de la fonction radiale entre ces deux bornes et le nombre de canaux fermés pris en compte dans le calcul de collision j_{max} .

Ce dernier paramètre est fondamental lors d'un calcul de sections efficaces. Le paramètre j_{max} permet d'inclure un nombre donné de niveaux dans le calcul : seuls les niveaux ayant un nombre quantique $j < j_{max}$ sont inclus dans le calcul. le temps de calcul augmente

drastiquement avec j_{max} . Nous ne pouvons donc pas inclure autant de niveaux que nous le voulons dans le calcul. C'est pourquoi on se fixe une limite de convergence : étant donné les besoins astrophysiques et les approximations faites dans les calculs de transfert radiatif, il est admissible d'avoir des taux calculés à partir de sections efficaces convergées à 10%. Ce qui nous permet de réduire le temps de calcul, tout en ayant des sections efficaces acceptables. Il ne reste qu'à choisir la grille d'énergie pour laquelle nous allons calculer les sections efficaces. Ces dernières présentent des résonances pour les faibles valeurs d'énergie, il est important de bien décrire ces résonances en utilisant un pas très réduit pour les collisions à basses températures.

Chapitre III

Excitation rotationnelle de NH par Ne

Sommaire

III.1 Spectroscopie rotationnelle de NH et Ne	36
III.2 Collision entre une molécule $^3\Sigma$ et un atome 1S	39
III.3 Résultats	43
III.3.1 Article : Excitation rotationnelle de NH par Ne	49

Ce chapitre présente l'étude du système collisionnel NH-Ne. Il s'agit d'une collision atome-molécule diatomique à couche ouverte. Ce système n'a pas d'intérêt astrophysique à proprement parler puisque le Ne est un partenaire de collision minoritaire dans le MIS. Ce système a cependant été étudié dans le but de se familiariser avec les différents logiciels et techniques nécessaires pour mener à bien une étude collisionnelle. L'existence de résultats expérimentaux et de précédents travaux théoriques permettaient la validation de l'approche théorique qui pouvait s'avérer utile à l'étude d'autres systèmes collisionnels. En effet, la faible dimensionnalité de ce système permettait de prendre en compte tous les degrés de liberté du complexe et ainsi de valider ou non, les approches rotateur rigide pour les hydrures d'azotes.

De plus, les propriétés spectroscopiques de NH, un grand moment magnétique et une grande constante rotationnelle, font de cette molécule un bon candidat pour les techniques de piégeage magnétique et de refroidissement moléculaire par un gaz tampon. La molécule NH est refroidie via une technique qui consiste 'simplement' à immerger des molécules dans un bain ultrafroid formé par un gaz tampon inerte (très souvent ^3He en raison de sa forte pression de vapeur saturante). Le refroidissement repose ensuite sur la thermalisation des molécules par collisions avec les atomes du gaz. Cette méthode

permet un refroidissement jusqu'à des températures de quelques milliKelvin ouvrant des applications dans des domaines très variés tels que les mesures spectroscopiques de haute précision ou bien encore le stockage de l'information quantique.

Enfin, la molécule NH est également considérée comme un prototype pour l'étude des systèmes van Der Waals si bien que les interactions de NH avec les gaz rares et des petites molécules ont fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales, le but étant d'obtenir plus d'information sur la structure et la dynamique interne de ce type de complexes.

Des taux de collisions de la molécule NH avec Ar [Dagdigian, 1989], He [Rinnenthal et Gericke, 2002] et Ne [Rinnenthal et Gericke, 2000] mesurés expérimentalement mais aussi calculés théoriquement [Jansen *et al.*, 1993], [Dumouchel *et al.*, 2012], [Tobola *et al.*, 2011] sont disponibles. Nous avons donc complété les données théoriques en calculant les premiers taux de collision avec Ne. Dans le cadre de l'approximation de Born Oppenheimer ce travail a nécessité dans un premier temps le calcul d'une nouvelle surface d'énergie potentielle. Cette surface d'énergie potentielle a été calculée avant mon arrivée en thèse.

Nous présenterons dans ce chapitre, la structure des niveaux rotationnels de la molécule NH, puis les différentes surfaces de potentiel calculées. L'impact de ces surfaces sur la précision des résultats obtenus ainsi que la validité des différentes méthodes utilisées sera aussi discuté. La précision des résultats dépend aussi des paramètres de calculs de dynamique, nous présenterons donc les différents tests de convergence qui ont permis l'ajustement des paramètres de calculs numériques effectués avec MOLSCAT.

L'article sur NH-Ne (Bouhafs & Lique, 2015) présente l'ensemble des résultats obtenus pour ce système.

III.1 Spectroscopie rotationnelle de NH et Ne

La molécule NH 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 N $[1s^2] 2s^2 2p^3$ correspond donc à 3 orbitales σ , 1 orbitale π_x et une orbitale π_y , et l'atome H $1s^1$ correspond à une orbitale σ . On a donc un espace complet de valence ($4\sigma 1\pi_x 1\pi_y$) associé à la molécule NH dans son état fondamental et la configuration électronique correspondante : $[1\sigma^2] 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^1$. L'état fondamental de NH est donc un état de symétrie $^3\Sigma^-$.

L'atome Ne a une configuration électronique fondamentale $1s^2 2s^2 2p^6$ qui conduit à un état fondamental de symétrie 1S .

Structure rotationnelle

La structure rotationnelle de la molécule NH est complexe. La molécule NH possède une structure fine due au couplage entre le moment angulaire de rotation N et le spin S .

La description des fonctions d'onde des molécules de symétrie $^3\Sigma^-$, est généralement formulée dans le cas (b) de Hund [Orlikowski, 1985]. Dans cette approximation, le spin et le moment angulaire de rotation sont faiblement couplés. Cependant, pour NH la levée de dégénérescence due au spin n'est pas négligeable. Ce qui nous amène à décrire les niveaux de rotation $|F_{ijm}\rangle$ de la molécule par un couplage intermédiaire [Lique *et al.*, 2005], où les niveaux $|F_{ijm}\rangle$ sont des combinaisons linéaires des niveaux $|NSjm\rangle$ décrits par l'approximation du cas (b) de Hund. Le calcul des énergies et des fonctions d'onde des niveaux rotationnels se font en couplant le moment de rotation avec le moment de spin tel que $j = N + S$.

L'Hamiltonien de la molécule NH ($^3\Sigma$) est donné par :

$$\hat{H}_{mol} = \hat{H}_{rot} + \hat{H}_{S-N} + \hat{H}_{S-S} \quad (\text{III.1})$$

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, et 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 [Gordy et Cook, 1984] :

$$\begin{aligned} |F_{1jm}\rangle &= \cos\theta|N = j - 1, Sjm\rangle + \sin\theta|N = j + 1, Sjm\rangle \\ |F_{2jm}\rangle &= |N = j, Sjm\rangle \\ |F_{3jm}\rangle &= -\sin\theta|N = j - 1, Sjm\rangle + \cos\theta|N = j + 1, Sjm\rangle \end{aligned}$$

où les vecteurs de base $|N, Sjm\rangle$ sont définits dans d'un cas (b) de Hund.

Les états $|F_i jm\rangle$, donnés par l'équation III.2 s'expriment sous la forme :

$$|F_i jm\rangle = \sum_{N=j-1}^{N=j+1} c_{NF_i}^j |NSjm\rangle \quad (\text{III.2})$$

Les énergies correspondantes sont données par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} E_{|F_1 jm\rangle} &= B_v(j^2 + j + 1) - D_v(j^4 + 2j^3 + 7j^2 + 6j + 1) - \frac{3}{2}\gamma^{(0)} - \frac{1}{2}\gamma^{(1)}(7j^2 + 7j + 4) \\ &\quad - \frac{1}{3}\lambda^{(0)} - \frac{1}{3}\lambda^{(1)}(j^2 + j + 4) + [(2j + 1)(B_v - 2D_v(j^2 + j + 1) \\ &\quad - \frac{1}{2}\gamma^{(1)}(j^2 + j + 4 - \frac{1}{2}\gamma^{(0)})) \frac{3\lambda^{(0)} + \lambda^{(1)}(7j^2 + 7j + 4)^2}{3(2j + 1)} \\ &\quad + 4j(j + 1)(\frac{\lambda^{(0)} + \lambda^{(1)}(j^2 + j + 1)}{(2j + 1)})^2]^{\frac{1}{2}} \\ E_{|F_2 jm\rangle} &= B_v j(j + 1) - D_v j^2(j + 1) - \gamma^{(0)} - \gamma^{(1)} j(j + 1) + \frac{2}{3}[\lambda^{(0)} + \lambda^{(1)} j(j + 1)] \\ E_{|F_3 jm\rangle} &= B_v(j^2 + j + 1) - D_v(j^4 + 2j^3 + 7j^2 + 6j + 1) - \frac{3}{2}\gamma^{(0)} - \frac{1}{2}\gamma^{(1)}(7j^2 + 7j + 4) \\ &\quad - \frac{1}{3}\gamma^{(0)} - \frac{1}{3}\gamma^{(1)}(j^2 + j + 4) - [(2j + 1)(B_v - 2D_v(j^2 + j + 1) \\ &\quad - \frac{1}{2}\gamma^{(1)}(j^2 + j + 4 - \frac{1}{2}\gamma^{(0)})) \frac{3\lambda^{(0)} + \lambda^{(1)}(7j^2 + 7j + 4)^2}{3(2j + 1)} \\ &\quad + 4j(j + 1)(\frac{\lambda^{(0)} + \lambda^{(1)}(j^2 + j + 1)}{(2j + 1)})^2]^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

Les constantes de rotation utilisées dans le calcul des énergies des niveaux rotationnels sont celles déterminées expérimentalement par [Bollmark et al. \[1970\]](#).

Les énergies des premiers niveaux de structure fine de la molécule NH sont données dans la Table III.1. Les niveaux sont notés suivant le label N, F_i tel que :

$$\begin{cases} N = j - 1, & \text{pour } F_1 \\ N = j, & \text{pour } F_2 \\ N = j + 1, & \text{pour } F_3 \end{cases} \quad (\text{III.3})$$

L'énergie potentielle de l'état fondamental de NH a été calculée au niveau CASSCF+MRCI en utilisant une base d'orbitale atomique aug-cc-pVQZ avec le programme MOLPRO. Le potentiel électronique pour l'état électronique fondamental de NH est représenté sur

Niveau	N	j	F_i	Energie cm^{-1}
1	1	0	F_3	31.570
2	0	1	F_1	0.000
3	1	1	F_2	33.355
4	2	1	F_3	97.564
5	1	2	F_1	32.504
6	2	2	F_2	98.673
7	3	2	F_3	195.613
8	2	3	F_1	97.716
9	3	3	F_2	196.547
10	4	3	F_3	326.026
11	3	4	F_1	195.507
12	4	4	F_2	326.854
13	5	4	F_3	488.685
14	4	5	F_1	325.740
15	5	5	F_2	489.429
16	6	5	F_3	683.396
17	5	6	F_1	488.248
18	6	6	F_2	684.067
19	7	6	F_3	909.917
20	6	7	F_1	682.821
21	7	7	F_2	910.520
22	8	7	F_3	1167.962
23	7	8	F_1	909.213
24	8	8	F_2	1168.502
25	9	8	F_3	1457.204

TABLE III.1: Énergie des 25 premiers niveaux de structure fine de NH

la figure III.2.

Afin de valider l'approche théorique, une comparaison de la position en énergie des niveaux rotationnels simulés de la molécule NH, avec les valeurs obtenues expérimentalement. Il y a un assez bon accord entre la théorie et l'expérience avec une erreur relative inférieure à 0.2%, ce qui confirme la validité des calculs *ab initio* utilisés (voir tableau III.2).

III.2 Collision entre une molécule $^3\Sigma$ et un atome 1S

La collision d'une molécule dans un état $|F_i j m\rangle$ avec une cible sans structure est traitée en développant la fonction d'onde du système total sur la base des vecteurs propres du moment angulaire total J :

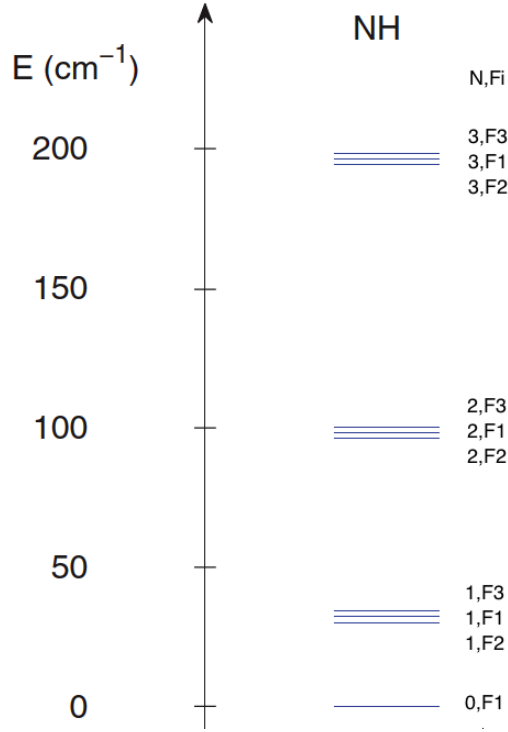


FIGURE III.1: Niveaux d'énergie rotationnelles de la molécule NH

N	E_{rot} Théorie (cm ⁻¹)	E_{rot} Expérience (cm ⁻¹)	Erreur relative (%)
1	32.74	32.68	0.18
2	98.18	98.01	0.18
3	196.25	195.89	0.18
4	326.81	326.22	0.18
5	489.71	488.82	0.18
6	684.76	683.49	0.18
7	911.63	909.99	0.18
8	1170.12	1168.03	0.18

TABLE III.2: Comparaison entre les niveaux d'énergie rotationnels de NH calculés en utilisant le programme Molscat et ceux mesurés en laboratoire.

$$|F_i j l J M\rangle = \sum_{m m_l} \langle j l m m_l | J M \rangle |l m_l\rangle |F_i j m\rangle \quad (\text{III.4})$$

où $\langle j l m m_l | J M \rangle$ est un coefficient de Clebsch-Gordan. M et m_l sont les projections respectives de J et du moment orbital relatif l sur l'axe z dans le repère SF.

La fonction d'onde totale s'écrit alors :

$$\Psi_{F_i j l J M}^{J M}(R, \hat{r}, \hat{R}) = \sum_{F_i' j' l'} \frac{U_{F_i j l; F_i' j' l'}^J(R)}{R} |F_i j l J M\rangle \quad (\text{III.5})$$

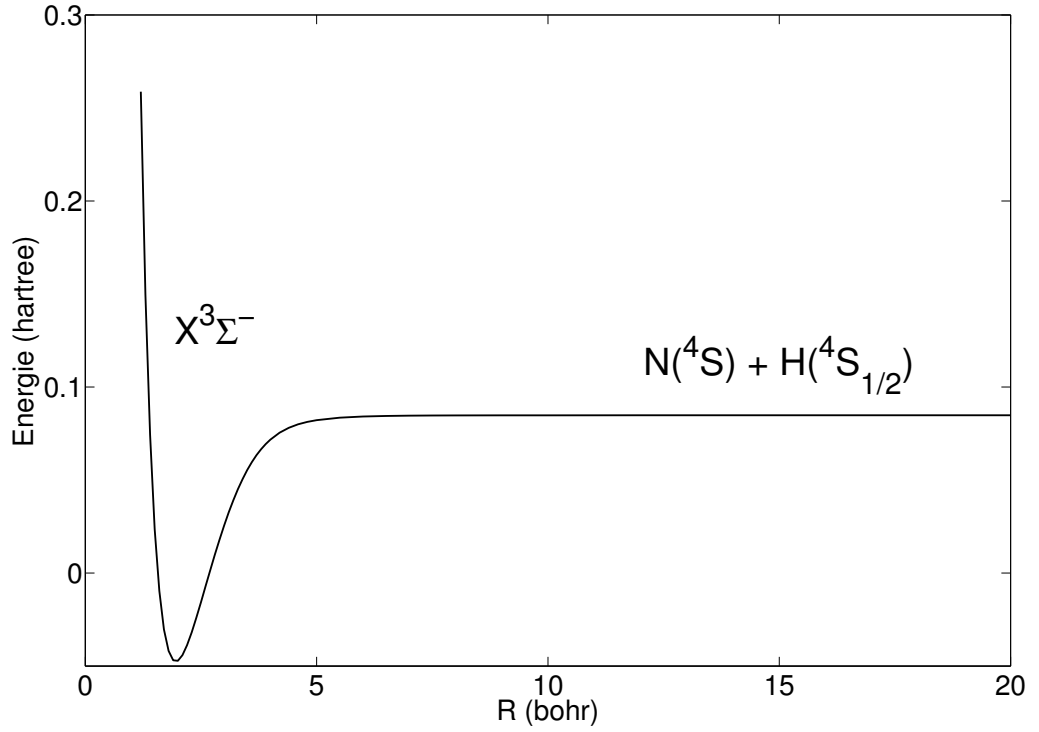


FIGURE III.2: Fonction d'énergie potentielle du niveau fondamental de NH($X^3\Sigma^-$).

En reportant la fonction d'onde III.5 dans l'équation de Schrödinger comme ceci est décrit dans le chapitre de théorie, on obtient le système d'équations couplées suivant :

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l'(l'+1)}{R^2} + k_{F'_i j'}^2 \right] U_{F'_i j'; F'_i j' l'}^J(R) = 2\mu \sum_{F''_i j'' l''} \langle F'_i j' l' J M | V(R, \theta') | F''_i j'' l'' J M \rangle U_{F'_i j'; F''_i j'' l''}^J(R) \quad \text{III.6}$$

avec :

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

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

L'obtention de la matrice de diffusion à partir de laquelle les sections efficaces entre les niveaux de structure fine sont calculées se fait par une résolution exacte dite 'Close Coupling' des équations couplées III.6. Il faut donc, comme dans le cas des molécules $^1\Sigma$ évaluer les éléments de matrice du potentiel entre les niveaux $\langle F'_i j' l' J M |$ et $| F''_i j'' l'' J M \rangle$ définis pour un J fixé par :

$$\langle F'_i j' l' JM | V | F''_i j'' l'' JM \rangle = \sum_{NN'} c_{N'F'_i}^{j'} c_{N''F''_i}^{j''} \langle (N'S) j' l' JM | V(R, \theta') | (N''S) j'' l'' JM \rangle \quad (\text{III.7})$$

où $\langle (N'S) j' l' JM | V(R, \theta') | (N''S) j'' l'' JM \rangle$ représente les éléments de matrice du potentiel $V(R, \theta')$ entre des fonctions de base définies dans un cas (b) de Hund.

L'expression des éléments de matrice du potentiel d'interaction est donnée par [Corey et McCourt \[1983\]](#). Les éléments de matrice du potentiel sont évalués d'une façon simple en définissant le moment total J tel que :

$$N + l = \mathcal{J}; \quad \mathcal{J} + S = J \quad (\text{III.8})$$

La base est alors définie comme suit :

$$|(Nl)\mathcal{J}SJM\rangle = \sum_{\mathcal{M}m_S} \langle \mathcal{J}S\mathcal{M}m_S | JM \rangle |(Nl)\mathcal{J}\mathcal{M}\rangle |Sm_S\rangle \quad (\text{III.9})$$

avec :

$$|(Nl)\mathcal{J}\mathcal{M}\rangle = \sum_{m_N m_l} \langle Nlm_N m_l | \mathcal{J}\mathcal{M} \rangle |Nm_N\rangle |lm_l\rangle$$

Le vecteur $|(Nl)\mathcal{J}\mathcal{M}\rangle$ est un élément de la base sans spin du moment angulaire total \mathcal{J} . Ce qui nous permet de revenir au cas de collisions entre les molécules $^1\Sigma$ et les atomes sans structure de symétrie électronique 1S . La dépendance en spin est ainsi extraite de la base moléculaire :

$$|(NS)j l JM\rangle = \sum_{\mathcal{J}} |(Nl)\mathcal{J}SJM\rangle [(2j+1)(2\mathcal{J}+1)]^{\frac{1}{2}} (-1)^{-S+l-j+\mathcal{J}} \left\{ \begin{array}{ccc} S & N & j \\ l & J & \mathcal{J} \end{array} \right\} \quad (\text{III.10})$$

Le potentiel intermoléculaire est indépendant du spin S . Donc lors de la collision, l'orientation du spin n'est pas affectée. 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 :

$$\begin{aligned} \langle (N'S) j' l' JM | V(R, \theta') | (N''S) j'' l'' JM \rangle = & \\ \delta_{SS''} \delta_{JJ''} \delta_{MM''} \sum_{\mathcal{J}''} (2\mathcal{J}''+1) [(2j''+1)(2j'+1)]^{\frac{1}{2}} (-1)^{-l'+l''+j'-j''} & \\ \times \left\{ \begin{array}{ccc} S & N' & j' \\ l' & J & \mathcal{J} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} S & N'' & j'' \\ l'' & J & \mathcal{J} \end{array} \right\} \langle N'l' \mathcal{J}\mathcal{M} | V(R, \theta') | N''l'' \mathcal{J}\mathcal{M} \rangle & \quad (\text{III.11}) \end{aligned}$$

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 II.27 pour le cas d'une molécule sans spin, et s'écrivent donc :

$$\langle N'l' \mathcal{J} \mathcal{M} | V(R, \theta') | N''l'' \mathcal{J} \mathcal{M} \rangle = \sum_{\lambda} v_{\lambda}(R) f_{\lambda}(j'l', j''l''; \mathcal{J}) \quad (\text{III.12})$$

On obtient alors les solutions $U_{F_i j l; F'_i j' l'}^J(R)$ des équations couplées III.6 qui par leurs conditions aux limites vont ainsi 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 $F_i j l \rightarrow F'_i j' l'$. Les calculs de dynamique ont été effectués avec le code MOLSCAT modifié pour prendre en compte la structure fine des niveaux d'énergie et du couplage intermédiaire [Lique *et al.*, 2005].

III.3 Résultats

La précision des taux de collisions dépend en partie des paramètres du calcul, comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 2. Le code de dynamique MOLSCAT utilisé calcule les sections efficaces de collisions à partir de paramètres du calcul collisionnel.

Il faut trouver les bons ensembles de paramètres pour arriver à une précision satisfaisante des sections efficaces avec des temps de calcul modérés.

L'impact des bornes d'intégration sur la précision est importante : il faut prendre en compte correctement toutes les échelles de la surface d'énergie potentielle, des interactions à courte portée, que nous allons prendre en compte en fonction de la valeur de R_{min} , aux interactions à longue portée, déterminées par la valeur de R_{max} .

La figure III.3 présente une étude de convergence de la section efficace de la transition $1, F_3 \rightarrow 0, F_1$ en fonction de R_{max} , pour une énergie de collision de 100 cm^{-1} . Il est à noter que l'influence de ce paramètre est de plus en plus importante lorsque l'on considère des énergies de collision faibles. D'après cette figure, nous voyons que plus nous augmentons la valeur de R_{max} , plus la section efficace de la transition considérée converge vers une valeur stable.

L'autre paramètre important pour prendre en compte toutes les extensions du potentiel est le pas d'intégration de la fonction d'onde, STEPS. Il détermine le pas p pour l'intégration de la fonction radiale qui est donnée par :

$$p = \frac{\pi}{2k_{max} \times steps} \quad (\text{III.13})$$

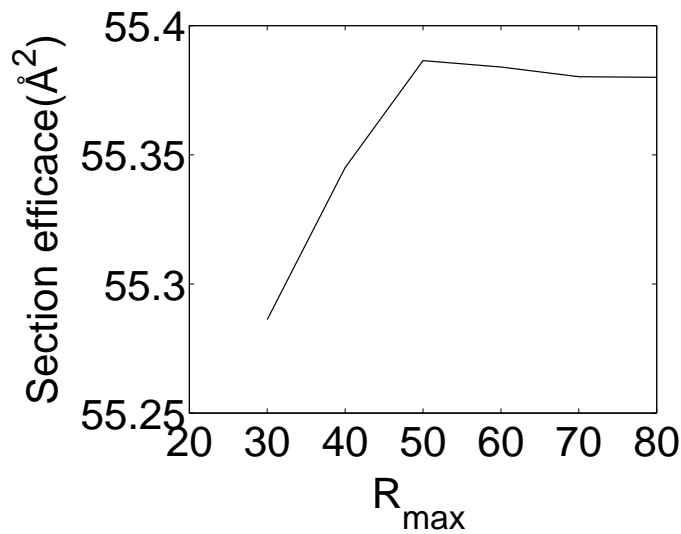


FIGURE III.3: Étude de convergence de la section efficace de la transitions $1, F_3 \rightarrow 0, F_1$ en fonction de R_{max} , pour une énergie $E=100\text{cm}^{-1}$.

avec le nombre d'onde $k_{max} = \sqrt{2\mu E_c/\hbar}$.

Dans cette expression, nous voyons que le pas d'intégration dépend de la racine carrée de E_c . Ainsi, si nous voulons conserver la même valeur de pas pour toutes les énergies de collisions, le paramètre STEPS est à ajuster pour chaque gamme d'énergie, Il est élevé pour les faibles énergies et diminue quand l'énergie augmente.

Comme on peut le voir sur la figure III.4, STEPS = 8 est largement suffisant pour une énergie de 1000 cm^{-1} , ce n'est pas du tout le cas pour une énergie de 32 cm^{-1} , où il faut un STEPS =20.

Enfin, comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre précédent, la question fondamentale des problèmes de calcul de sections efficaces est de savoir combien de canaux rotationnels faut il considérer dans les calculs pour pouvoir atteindre une convergence acceptable. La figure III.5 montre une étude de convergence de sections efficaces en fonction du paramètre J_{max} . Plus on inclut de niveaux dans les calculs, plus les sections efficaces tendent vers une valeur stable.

Les paramètres des calculs numériques effectués avec MOLSCAT sont présentés dans l'annexe C.

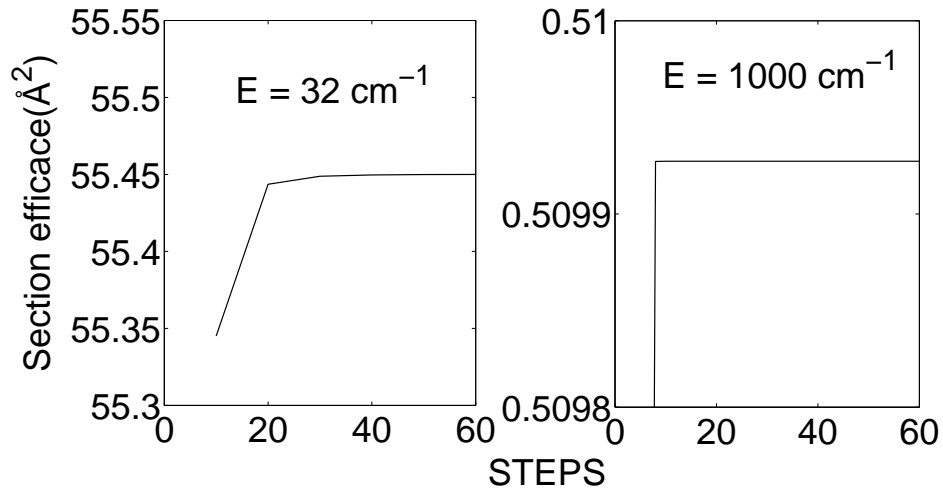


FIGURE III.4: Étude de convergence de la section efficace de la transitions $1, F_3 \rightarrow 0, F_1$ en fonction du paramètre STEPS de Molscat, pour les énergies $E=32 \text{ cm}^{-1}$ et 1000 cm^{-1} .

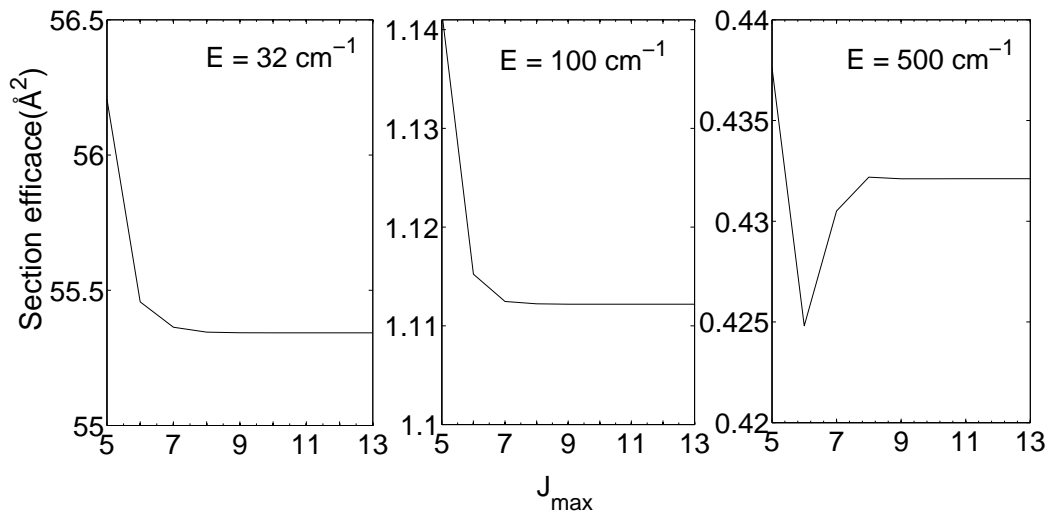


FIGURE III.5: Étude de convergence de la section efficace de la transitions $1, F_3 \rightarrow 0, F_1$ en fonction de J_{\max} , pour différentes énergies.

Surface d'énergie potentiel

Nous avons utilisé pour le calcul de la surface d'énergie de potentiel le système de coordonnées de Jacobi (R, r, θ) défini dans la figure III.6.

Des études récentes [Kalugina *et al.*, 2014] ont montré l'importance d'utiliser une surface d'énergie potentielle tridimensionnelle pour étudier l'excitation collisionnelle d'hydrures moléculaires légers par des atomes sans structures, même si seule l'excitation purement rotationnelle est considérée. Nous avons donc calculé une PES qui prend en compte la

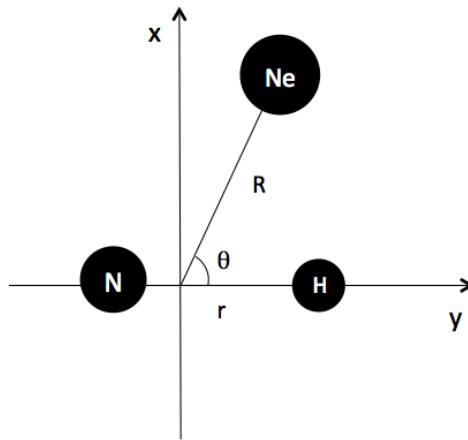


FIGURE III.6: Coordonnées de Jacobi du système NH-Ne

distance intermoléculaire de NH. Le but étant d'inclure les mouvements de vibration des noyaux de la molécule. La représentation analytique du potentiel d'interaction 3D est obtenue suivant la méthode développée par [Werner *et al.* \[1989\]](#) :

$$V(r, R, \theta) = \sum_{n=1}^N \sum_{l=1}^L d_{m0}^{l+m-1}(\cos\theta) A_{ln}(R) (r - r_e)^{n-1} \quad (\text{III.14})$$

Avec d_{m0}^{l+m-1} les éléments de la matrice de rotation de Wigner. N_{max} est le nombre de distances de liaisons de la diatomique et L_{max} est le nombre d'angles utilisés pour le développement de la forme analytique du potentiel. $r_e = 1.95a_0$ est la distance d'équilibre de la diatomique. $A_{ln}(R)$ est l'ensemble des fonctions paramétrant la dépendance en R (la distance entre l'atome et la molécule).

Dans le but de valider l'approche à dimensionnalité réduite, nous avons également calculé la même PES NH-Ne à 2D mais avec une distance intermoléculaire fixée à la distance d'équilibre r_0 . Les sections efficaces obtenues avec les deux différentes surfaces sont comparées dans l'article. On constate que fixer r à la distance d'équilibre de NH ou faire un calcul complet de la surface de potentiel à 3D moyennée sur le premier niveau de vibration modifie de façon raisonnable les résultats dans le cas des hydrures légers pour lesquels l'anisotropie de la PES dépend fortement de la distance intermoléculaire.

Comparaison avec l'expérience

Les taux de collisions calculés théoriquement sont comparés aux taux obtenus expérimentalement par [Rinnenthal et Gericke \[2000\]](#). Dans l'article nous avons présenté une comparaison d'une sélection de quelques transitions. Les tables [III.3-III.7](#) présentent une comparaison plus complète des taux de collisions d'état à état à partir des niveaux initiaux : $N = 0, F_i$; $N = 1, F_i$; $N = 3, F_i$; $N = 4F_i$ et $N = 7, F_i$ à une température de 300K.

Comme mentionné dans l'article, nous avons globalement un bon accord entre la théorie et l'expérience. Les règles de sélection (conservation du nombre quantique F , ie $\Delta j = \Delta N$) et les tendances observées dans les expériences sont correctement reproduites par les résultats théoriques. On remarque cependant, que pour certaines transitions, des différences significatives (plus grandes qu'un ordre de grandeur) existent entre les résultats théoriques et expérimentaux. Comme on peut le voir par exemple pour la transition $N = 0, F_1 \rightarrow N = 1, F_1$ dans le tableau [III.3](#). L'origine de ces différences peut être attribuée au protocole expérimental qui ne permet pas une mesure directe de certaines transitions.

TABLE III.3: Taux de collisions ($\times 10^{-11}$ cm³ mol⁻¹ s⁻¹)

Initial N=0, F_1						
Théorie			Expérience			
N	F_1	F_2	F_3	F_1	F_2	F_3
0
1	0.65	0.38	0.14	1.82	0.85	0.33
2	1.83	1.24	0.80	1.20	0.14	0.10
3	0.30	0.23	0.17	0.24	0.14	0.23
4	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02	0.36
5	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.04
6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04
7	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\Sigma k = 5.88$			$\Sigma k = 5.56$			

TABLE III.4: Taux de collisions ($\times 10^{-11}$ cm³ mol⁻¹ s⁻¹)

Initial N = 1																		
Initial N=1, F_1						Initial N=1, F_2						Initial N=1, F_3						
Théorie			Expérience			Théorie			Expérience			Théorie			Expérience			
N	F_1	F_2	F_3	F_1	F_2	F_3	F_1	F_2	F_3	F_1	F_2	F_3	F_1	F_2	F_3	F_1	F_2	F_3
0	0.46			1.27			0.45		1.00				0.47		1.16			
1	..	4.01	1.80	..	3.05	4.37	6.71	..	0.05	4.29	..	1.16	8.96	0.14	..	2.17	3.45	..
2	1.16	0.61	0.43	1.86	0.24	0.20	0.78	1.15	0.28	0.87	1.22	0.75	1.14	0.02	1.02	2.26	1.59	1.13
3	0.38	0.27	0.25	1.57	0.28	0.05	0.36	0.43	0.12	0.61	1.29	0.16	0.56	0.01	0.33	2.36	0.66	0.90
4	0.11	0.07	0.06	0.08	0.28	0.01	0.07	0.12	0.05	0.02	0.35	0.02	0.11	0.00	0.13	0.05	0.70	0.51
5	0.02	0.01	0.01	0.00	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.00	0.02	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00	0.25	0.12
6	0.00	0.00	0.00	0.02	0.21	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.98	0.08
7	0.00	0.00	0.00	0.23	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.42	0.02
8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\Sigma k = 9.65$			$\Sigma k = 13.96$			$\Sigma k = 10.62$			$\Sigma k = 11.84$			$\Sigma k = 12.93$			$\Sigma k = 18.81$			

TABLE III.5: Taux de collisions ($\times 10^{-11}$ cm³ mol⁻¹ s⁻¹)

Initial N = 3																		
Initial N=3, F_1						Initial N=3, F_2						Initial N=3, F_3						
Théorie			Expérience			Théorie			Expérience			Théorie			Expérience			
N	F_1	F_2	F_3	F_1	F_2	F_3	F_1	F_2	F_3	F_1	F_2	F_3	F_1	F_2	F_3	F_1	F_2	F_3
0	0.26			0.21			0.25		0.16				0.26		0.36			
1	0.46	0.26	0.14	0.29	0.34	0.58	0.43	0.41	0.00	0.25	0.19	0.21	0.55	0.16	0.14	0.41	0.42	0.40
2	1.64	0.61	0.49	3.04	0.30	0.05	0.92	1.55	0.24	0.67	1.23	0.22	1.10	0.57	1.07	1.50	1.06	0.34
3	..	3.20	1.20	..	3.46	0.17	4.13	..	3.20	3.10	..	2.00	2.16	4.46	..	0.36	4.13	..
4	1.19	0.45	0.37	1.86	0.43	0.25	0.53	1.15	0.36	0.31	0.89	1.02	0.60	0.39	1.03	0.42	0.41	0.87
5	0.11	0.07	0.08	0.09	0.05	0.00	0.09	0.12	0.05	0.03	0.30	0.16	0.12	0.06	0.08	0.41	0.09	0.24
6	0.02	0.01	0.01	0.36	0.26	0.00	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.00	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01
7	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.28	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.02
8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.01	0.00
$\Sigma k = 10.57$			$\Sigma k = 12.66$			$\Sigma k = 13.47$			$\Sigma k = 10.95$			$\Sigma k = 12.80$			$\Sigma k = 11.58$			

TABLE III.6: Taux de collisions ($\times 10^{-11}$ cm³ mol⁻¹ s⁻¹)

Initial N = 4																		
N	Initial N=4, F ₁						Initial N=4, F ₂						Initial N=4, F ₃					
	Théorie			Expérience			Théorie			Expérience			Théorie			Expérience		
	F ₁	F ₂	F ₃	F ₁	F ₂	F ₃	F ₁	F ₂	F ₃	F ₁	F ₂	F ₃	F ₁	F ₂	F ₃	F ₁	F ₂	F ₃
0	0.05			0.03			0.05			0.04			0.05			0.74		
1	0.21	0.07	0.04	0.29	0.12	0.02	0.15	0.17	0.00	0.24	0.09	0.32	0.16	0.09	0.07	0.27	0.20	0.30
2	0.29	0.21	0.18	0.81	0.24	0.16	0.28	0.31	0.07	0.52	0.20	0.01	0.39	0.14	0.14	0.28	0.28	0.42
3	1.82	0.62	0.51	1.98	0.28	0.15	0.85	1.67	0.41	0.51	1.17	0.11	0.90	0.66	1.38	1.34	1.51	1.23
4	..	2.75	0.81	..	1.77	0.17	3.37	..	2.93	1.39	..	2.75	1.27	3.76	..	0.21	4.32	..
5	0.93	0.32	0.23	1.61	1.16	0.08	0.37	0.84	0.29	0.12	1.10	0.25	0.34	0.32	0.83	0.28	0.21	0.67
6	0.08	0.04	0.04	0.04	0.02	0.01	0.05	0.08	0.04	0.02	0.00	0.07	0.06	0.04	0.07	0.46	0.02	0.08
7	0.01	0.01	0.01	0.02	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.13	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.00	0.10
8	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
	Σk =9.22			Σk = 9.07			Σk =11.96			Σk =9.07			Σk =10.70			Σk = 12.95		

TABLE III.7: Taux de collisions ($\times 10^{-11}$ cm³ mol⁻¹ s⁻¹)

Initial N = 7																		
N	Initial N=7, F ₁						Initial N=7, F ₂						Initial N=7, F ₃					
	Théorie			Expérience			Théorie			Expérience			Théorie			Expérience		
	F ₁	F ₂	F ₃	F ₁	F ₂	F ₃	F ₁	F ₂	F ₃	F ₁	F ₂	F ₃	F ₁	F ₂	F ₃	F ₁	F ₂	F ₃
0	0.01			0.00			0.01			0.00			0.01			0.04		
1	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.03	0.01	0.19	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.13
2	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.14	0.00	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.67	0.04
3	0.05	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.04	0.05	0.01	0.01	0.04	0.00	0.05	0.02	0.03	0.07	0.02	0.01
4	0.10	0.06	0.06	0.00	0.00	0.00	0.07	0.10	0.04	0.01	0.03	0.02	0.09	0.05	0.07	0.02	0.01	0.04
5	0.30	0.13	0.11	2.19	0.15	0.11	0.16	0.27	0.11	0.00	0.05	0.04	0.16	0.14	0.24	0.00	0.15	0.11
6	1.28	0.34	0.16	0.70	0.93	0.02	0.40	1.04	0.33	0.29	1.68	0.57	0.22	0.41	1.14	0.01	0.08	1.31
7	..	1.69	0.19	..	1.07	0.02	1.93	..	1.88	1.22	..	3.41	0.25	2.16	..	0.03	1.41	..
8	0.35	0.08	0.03	0.00	0.00	0.00	0.09	0.28	0.09	0.35	0.22	0.79	0.04	0.09	0.33	0.00	0.06	0.75
	Σk =5.05			Σk =5.19			Σk =6.97			Σk =9.13			Σk =5.58			Σk =4.97		

III.3.1 Article : Excitation rotationnelle de NH par Ne

L'article qui suit présente l'ensemble des résultats obtenus de l'étude de l'excitation rotationnelle de la molécule NH en collision avec Ne.

Collisional excitation of $\text{NH}(X^3\Sigma^-)$ by Ne: Potential energy surface, scattering calculations, and comparison with experiments

Nezha Bouhafs and François Lique^{a)}

LOMC-UMR 6294, CNRS-Université du Havre, 25 rue Philippe Lebon, BP 1123, 76063 Le Havre, France

(Received 24 September 2015; accepted 30 October 2015; published online 12 November 2015)

We present a new three-dimensional potential energy surface (PES) for the $\text{NH}(X^3\Sigma^-)$ -Ne van der Waals system, which explicitly takes into account the NH vibrational motion. *Ab initio* calculations of the NH-Ne PES were carried out using the open-shell single- and double-excitation coupled cluster approach with non-iterative perturbational treatment of triple excitations [RCCSD(T)]. The augmented correlation-consistent quadruple zeta (aug-cc-pVQZ) basis set was employed. Mid-bond functions were also included in order to improve the accuracy in the van der Waals well. Using this new PES, we have studied the collisional excitation of $\text{NH}(X^3\Sigma^-)$ by Ne. Close-coupling calculations of the collisional excitation cross sections of the fine-structure levels of NH by Ne are performed for energies up to 3000 cm^{-1} , which yield, after thermal average, rate coefficients up to 350 K. The propensity rules between fine-structure levels are reported, and it is found that *F*-conserving cross sections are larger than *F*-changing cross sections even if the propensity rules are not as strong as for the NH-He system. The calculated rate coefficients are compared with available experimental measurements at room temperature and a fairly good agreement is found between experimental and theoretical data, confirming the good quality of the scattering calculations and also the accuracy of the potential energy surface used in this work. © 2015 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4935513>]

I. INTRODUCTION

The understanding of weak intermolecular interactions is a long-standing goal in chemical physics. van der Waals complexes are supposed to play a crucial role in many cases (intermediates in chemical reactions, intermediates between condensed and gas phase) and their study is necessary to analyze many chemical processes of importance for various fields such as fundamental chemistry, astrophysics, atmospheric physics, or biochemistry. In this context, the complexes of NH molecule with rare gases or small molecules have played a central role in the understanding of van der Waals interactions.

Indeed, the van der Waals interactions of NH with rare gases¹⁻⁴ and small molecules⁵⁻⁷ have been the object of detailed and careful theoretical and experimental studies over the past decades. Systematic investigations of the complexes of NH with Ar, He, and Ne or with small molecules such as NH or N₂ have yielded considerable information on structure and internal dynamics of van der Waals complexes.

NH molecules can also be considered as prototypes for studies of inelastic collisions involving diatomic species. Their large rotational energy level spacings make them well suited for state resolved scattering experiments as well as for quantum scattering calculations. Ro-vibrational energy transfer in NH due to collisions with rare gases and/or small molecules has been the object of constant and detailed attention. State-to-state rate coefficients for collisions of $\text{NH}(X^3\Sigma^-)$ with partners like He,⁸ Ne,⁹ Ar¹⁰ were measured

at room temperature. There is also a great deal of theoretical studies focused on the NH molecule colliding with Ar¹¹ and He¹²⁻¹⁵ atoms. The knowledge of the factors governing the magnitude of the cross sections and rate coefficients and their dependency upon the quantum numbers of the initial and final states have led to detailed understanding of collisional processes.

Moreover, an important effort is devoted to the creation of ultracold molecules that may lead to controlled chemistry and one way to create these molecules is sympathetic cooling with a buffer gas (usually He gas).¹⁶ Among the diatomic molecules, the $\text{NH}(X^3\Sigma^-)$ is of particular interest and NH is then very often used as a prototype for studies of ultracold molecules¹⁷ due to the magnetic moment of the $^3\Sigma^-$ ground electronic state.

In this paper, we focus on the collisional excitation of NH by Ne that can be of interest for, for example, interpreting future NH crossed beam experiments. To the best of our knowledge, no theoretical collisional data exist for the fine-structure excitation of the $\text{NH}(X^3\Sigma^-)$ by Ne atom. Within the Born-Oppenheimer approximation, the study of inelastic collisions requires two steps: (i) the calculation of an *ab initio* potential energy surface (PES) between the particles in collision and (ii) the study of the dynamics of nuclei on this surface.

In 2005, Kerenskaya *et al.*³ studied the $\text{NH}(X^3\Sigma^-)$ -Ne van der Waals complex in order to interpret $A^3\Pi-X^3\Sigma^-$ transitions in NH/D-Ne complexes. Highly accurate *ab initio* methods were used to characterize the complex and determine the equilibrium geometry as well as its well depth. However, the global PES was not computed for very short intermolecular distances

^{a)}Electronic mail: francois.lique@univ-lehavre.fr

whereas collisional excitation calculations require to propagate the scattering wavefunctions from such distances. In addition, the NH vibrational motion was frozen during the *ab initio* calculations. Hence, we have decided to compute a new *ab initio* PES for the NH($X^3\Sigma^-$)-Ne van der Waals complex which explicitly takes into account the NH vibrational motion.

Then, we report the first fully quantum close-coupling (CC) calculations of rotational inelastic cross sections of NH($X^3\Sigma^-$) in collision with Ne. Scattering calculations are performed with molecular rotational levels split by spin rotation coupling using a set of experimentally determined NH parameters. We also provide the temperature dependence of the fine-structure resolved rate coefficients.

The paper is organized as follows: Secs. II and III present the calculation of the new NH-Ne PES and describe the scattering calculations, respectively. In Sec. IV, we present the results and we compare them with the available experimental data in Sec. V. Concluding remarks are drawn in Sec. VI.

II. POTENTIAL ENERGY SURFACE

Recent studies^{18,19} have shown the importance of using three dimensional PES for studying the collisional excitation of light molecular hydrides by structureless atoms, even if only the pure rotational excitation is considered. Then, we have decided to compute a new NH-Ne PES that take into account the intermolecular distance of the diatomic.

The two interacting species are considered in their ground electronic states NH($^3\Sigma^-$) and Ne(1S). The ground electronic state of the NH-Ne van der Waals system is a $^3A''$ state. The Jacobi coordinate system used in this work is shown in Fig. 1. The center of coordinates is placed in the NH center of mass (c.m.), and the vector \mathbf{R} connects the NH c.m. with the Ne atom. The rotation of NH molecule is defined by the θ angle. The calculations were performed for five NH bond lengths $r = [1.6, 1.8, 1.95, 2.15, 2.5]$ bohrs which allows us to take into account vibrational motion of NH molecule up to $v = 2$.

Highly correlated *ab initio* calculations of the PESs of NH-Ne van der Waals complex were carried out at the partially spin-restricted coupled cluster with single, double,

and perturbative triple excitations [RCCSD(T)]^{20,21} level of theory using MOLPRO 2010 package.²² In order to determine the interaction potential, $V(R, \theta, r)$, the basis set superposition error (BSSE) was corrected at all geometries using the Boys and Bernardi counterpoise scheme,²³

$$V(R, \theta, r) = E_{\text{NH-Ne}}(R, \theta, r) - E_{\text{NH}}(R, \theta, r) - E_{\text{Ne}}(R, \theta, r), \quad (1)$$

where the energies of the NH and Ne monomers are computed in a full basis set of the complex.

The three dimensional (3D) *ab initio* PES was computed using the augmented correlation-consistent quadruple zeta (aug-cc-pVQZ) basis sets of Dunning and co-workers.^{24,25} Mid-bond functions optimized by Cybulski and Toczyłowski²⁶ were placed at mid-distance between the NH c.m. and Ne in order to improve the accuracy in the potential well.

For a van der Waals system, where the ground state is well described by a predominant single configuration at all computed geometries, this level of theory is expected to yield very reliable results. For systems like CN-He²⁷ NH-He,¹⁴ PES calculated at similar levels of accuracy has been able to reproduce well the experiments.

The radial scattering coordinate R was assigned 35 values from 20.0 bohrs to 3.0 bohrs, the θ grid ranged from 0° to 180° in steps of 15° .

An analytic representation of the 3D interaction potential was obtained following the method developed by Werner *et al.*:²⁸

$$V_l(r, R, \theta) = \sum_{n=1}^{N_{\max}} \sum_{l=1}^{L_{\max}} d_{m,0}^{l+m-1}(\cos \theta) A_{ln}(R) (r - r_e)^{n-1}, \quad (2)$$

where the $d_{m,0}^{l+m-1}(\cos \theta)$ are reduced Wigner rotation matrix elements. N_{\max} equals the number of NH bond distances, L_{\max} equals the number of angles θ for which the potential was calculated and $m = 0$. r_e is the equilibrium distance of NH ($r_e = 1.95$ bohrs). The analytic potential was found to reproduce the calculated energies quite well. Over the entire grid, the mean difference between the analytic fit and the *ab initio* computed interaction energies is less than 1%. The PES is available from author upon request.

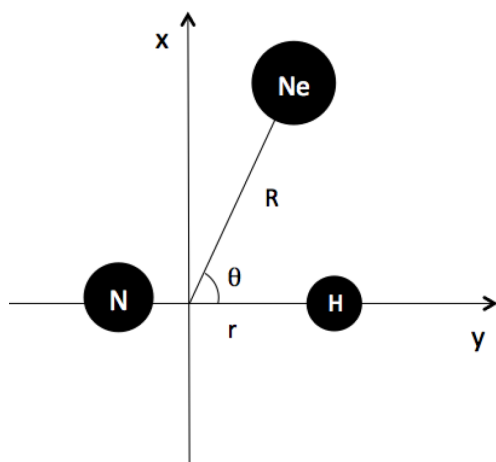


FIG. 1. Definition of the Jacobi coordinates system.

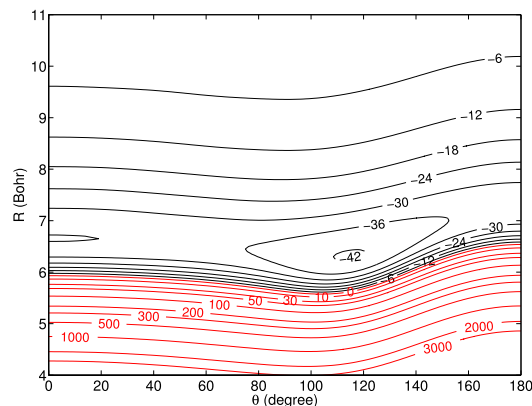


FIG. 2. Contour plot of the NH-Ne PES (cm^{-1}), as a function of Jacobi coordinates R and θ . The NH bond length is held fixed to 1.95 bohrs.

Kalugina *et al.*¹⁸ have shown that averaging of the PES over corresponding vibrational level v leads to a better agreement with experimental results than using a 2-dimensional (2D) PES. The NH–Ne PES, which takes into account the stretching of the NH molecule, can then be averaged over any vibrational state up to $v = 2$. The averaging is done using the following formula:

$$V_v(R, \theta) = \langle v(r) | V(R, \theta, r) | v(r) \rangle. \quad (3)$$

The NH vibrational wavefunction $|v(r)\rangle$ was evaluated using discrete variable representation (DVR) method²⁹ from *ab initio* calculations of the NH potential function using the internally contracted multireference configuration interaction (MRCI)³⁰ level and a large aug-cc-pV5Z atomic basis set.

Figure 2 depicts the 2D contour plot of our 3D PES averaged over the ground vibrational state $v = 0$ as a function of R and θ . For this weakly bound system, the global minimum in the interaction energy was found to be 42.33 cm^{-1} ($R = 6.33$ bohrs, $\theta = 114.5^\circ$).

It is interesting to compare our new *ab initio* PES with the state-of-the-art NH–Ne PES previously published.³ Kerenskaya *et al.*³ determined the NH–Ne interaction at the RCCSD(T) levels using an aug-cc-pV6Z basis set augmented by mid-bond functions. In their calculations, these authors fixed the NH intermolecular distance at a value of 1.95 bohrs. The position ($R = 6.46$ bohrs and $\theta = 116.3^\circ$) and well depth (42.3 cm^{-1}) of their PES are in very good agreement with the position of our minimum ($R = 6.33$ bohrs and $\theta = 116.5^\circ$) and well depth (42.37 cm^{-1}) for $r_{NH} = 1.95$ bohrs. The overall agreement between their PES and the present one is a confirmation of the high accuracy of our calculations.

III. SCATTERING CALCULATIONS

In the $\text{NH}(\Sigma^-)$ electronic ground state, the rotational levels are split by spin-rotation coupling. In the intermediate coupling scheme, the rotational wavefunction of NH can be

written for $j \geq 1$ as^{31,32}

$$\begin{aligned} |F_1 jm\rangle &= \cos \alpha |N = j - 1, Sjm\rangle \\ &\quad + \sin \alpha |N = j + 1, Sjm\rangle, \\ |F_2 jm\rangle &= |N = j, Sjm\rangle, \\ |F_3 jm\rangle &= -\sin \alpha |N = j - 1, Sjm\rangle \\ &\quad + \cos \alpha |N = j + 1, Sjm\rangle, \end{aligned} \quad (4)$$

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 this relation corresponding to the Hund's case (b), the total molecular angular momentum j is defined by

$$\mathbf{j} = \mathbf{N} + \mathbf{S}, \quad (5)$$

where N and S are the nuclear rotational and the electronic spin angular momenta. In the pure Hund's case (b) limit, $\alpha \rightarrow 0$, the F_1 level corresponds to $N = j - 1$ and the F_3 level to $N = j + 1$.

Energy levels were computed with the use of spectroscopical constants of Balmark *et al.*³³ The energies of the first 25 fine-structure levels of NH are given in Ref. 14.

The levels in the spin multiplets are usually labeled by the nuclear rotational quantum number N [corresponding to the Hund's case (b) limit] and the spectroscopic index F_i and this notation will be used hereafter.

The detailed description of the CC calculations that consider the fine structure levels of the projectile is given in Ref. 32. The quantal coupled equations were solved in the intermediate coupling scheme using the MOLSCAT code³⁴ modified to take into account the fine structure of the energy levels. In the scattering calculations, we used the NH–Ne PES averaged over the ground vibrational wavefunctions (see above).

We used a total energy grid with a variable step. For the energies below 1250 cm^{-1} , the step was equal to 1 cm^{-1} , then, between 1250 and 1500 cm^{-1} it was increased to 5 cm^{-1} , and to 20 and 50 cm^{-1} for energy intervals 1500 – 2000 cm^{-1} and 2000 – 3000 cm^{-1} , respectively. Using this energy grid, the

TABLE I. Comparison between cross sections (in \AA^2) obtained from 2D (PES for a fixed internuclear r_{NH} distance) and 3D approach (3D PES averaged over the ground NH vibrational wavefunction). "dif" indicates the differences (in %) between the two sets of results, the 3D results being the reference.

Transition	E = 500 cm^{-1}			E = 1000 cm^{-1}			E = 1500 cm^{-1}			E = 3000 cm^{-1}		
	3D	2D	dif (%)	3D	2D	dif (%)	3D	2D	dif (%)	3D	2D	dif (%)
$1, F_1 \rightarrow 2, F_2$	0.62	0.55	12.05	0.47	0.42	10.09	0.49	0.45	8.02	0.45	0.42	6.94
$1, F_2 \rightarrow 3, F_3$	0.12	0.15	22.93	0.52	0.58	11.17	0.86	0.91	6.53	1.24	1.25	0.78
$1, F_3 \rightarrow 2, F_3$	1.22	0.99	11.82	0.96	0.86	10.53	0.83	0.75	9.77	0.70	0.64	8.28
$1, F_3 \rightarrow 3, F_3$	0.32	0.40	23.55	1.43	1.60	12.01	2.38	2.55	7.17	3.46	3.50	1.27
$2, F_1 \rightarrow 3, F_3$	0.76	0.68	10.17	0.54	0.49	9.78	0.41	0.37	9.50	0.41	0.39	6.05
$2, F_2 \rightarrow 3, F_1$	1.04	0.94	9.70	0.75	0.67	9.73	0.62	0.57	9.12	0.35	0.33	6.36
$2, F_3 \rightarrow 3, F_1$	1.41	1.27	10.25	1.00	0.91	9.80	0.75	0.68	9.56	0.76	0.72	5.98
$3, F_1 \rightarrow 4, F_2$	0.59	0.54	9.24	0.77	0.70	8.29	0.67	0.61	8.32	0.53	0.49	7.42
$3, F_1 \rightarrow 4, F_3$	0.47	0.39	16.26	0.67	0.61	8.85	0.58	0.53	8.87	0.37	0.35	7.46
$3, F_2 \rightarrow 4, F_1$	0.70	0.62	10.60	0.87	0.80	8.55	0.75	0.69	8.45	0.59	0.55	7.21
$3, F_3 \rightarrow 4, F_1$	0.74	0.62	16.80	1.06	0.97	8.88	0.92	0.84	8.91	0.59	0.54	7.47
$4, F_1 \rightarrow 6, F_3$	0.13	0.10	16.52	0.30	0.28	7.05	0.43	0.42	1.95
$5, F_1 \rightarrow 6, F_1$	0.81	0.68	15.77	0.88	0.81	7.22	0.93	0.91	2.32

resonances (shape and Feshbach) that may appear in the cross sections at low energies were correctly represented.

In order to ensure convergence of the inelastic cross sections, it is necessary to include in the calculations several energetically inaccessible (closed) levels. At the largest energies considered in this work, the NH rotational basis was extended to $N = 12$ to ensure convergence of the rotational cross sections between levels with $N \leq 8$. One also needs to converge inelastic cross sections with respect to partial waves. The total angular momentum quantum number J needed for the convergence was set up to 163 for the inelastic cross sections.

Moreover, in MOLSCAT, it is necessary to adjust propagator's parameters in order to ensure convergence of cross sections calculations. For all the energies, the minimum and maximum integration distances were $R_{min} = 3.0 a_0$ and $R_{max} = 40 a_0$, respectively. The STEPS parameter was adjusted for each value of energy in order to obtain a step length of the integrator sufficient to ensure convergence of the calculations. In our work, the total energy varies between 32 and 3000 cm^{-1} and the value of the STEPS parameter decreases with increasing energy (from 20 to 8 for our energy range). The reduced mass of the NH-Ne system is $\mu = 8.6078$ amu.

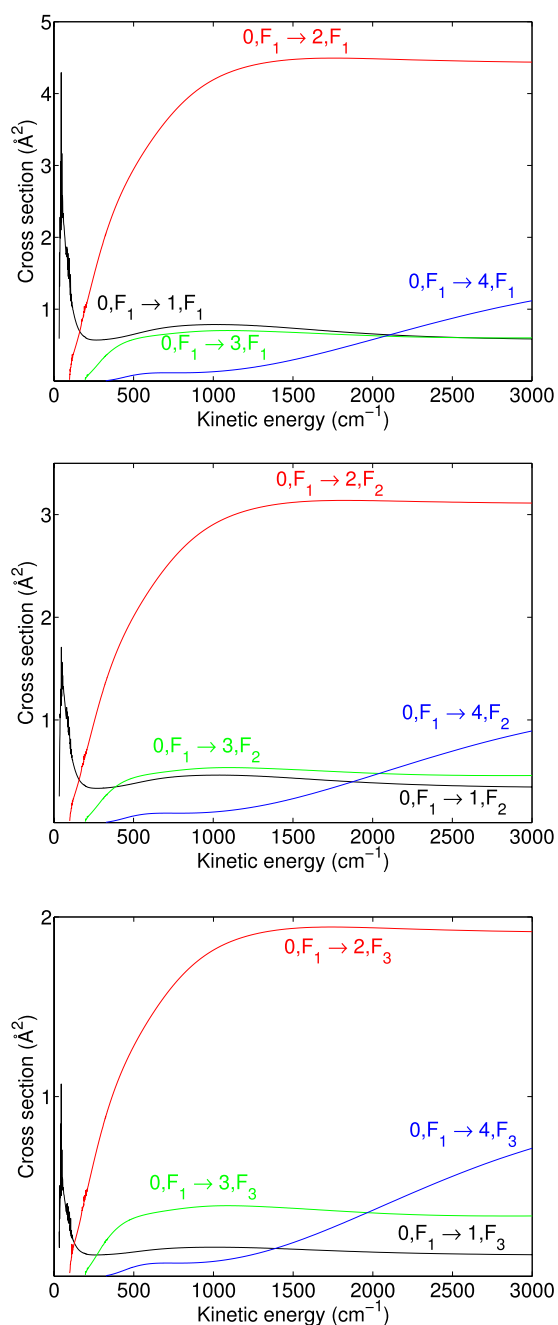


FIG. 3. Collisional excitation cross sections of NH by Ne from $N = 0, F_1$.

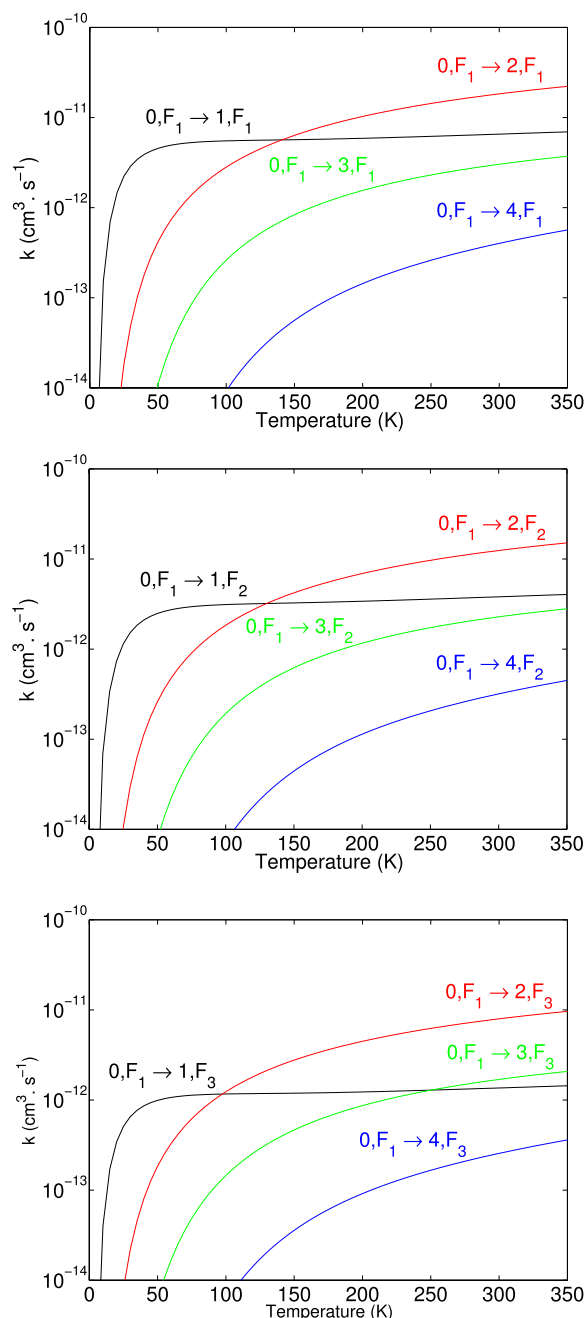


FIG. 4. Thermal dependence of the rate coefficients of NH by Ne from $N = 0, F_1$.

By averaging over a Maxwellian distribution of collision velocities, we can use the calculated CC excitation cross sections to obtain thermal rate coefficients for excitation and de-excitation transitions between fine-structure levels of NH,

$$k_{F_{ij} \rightarrow F'_{i'j'}}(T) = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^2 \times \int_0^{\infty} E_k \sigma_{F_{ij} \rightarrow F'_{i'j'}}(E_k) e^{-\frac{E_k}{k_B T}} dE_k, \quad (6)$$

where k_B is the Boltzmann constant.

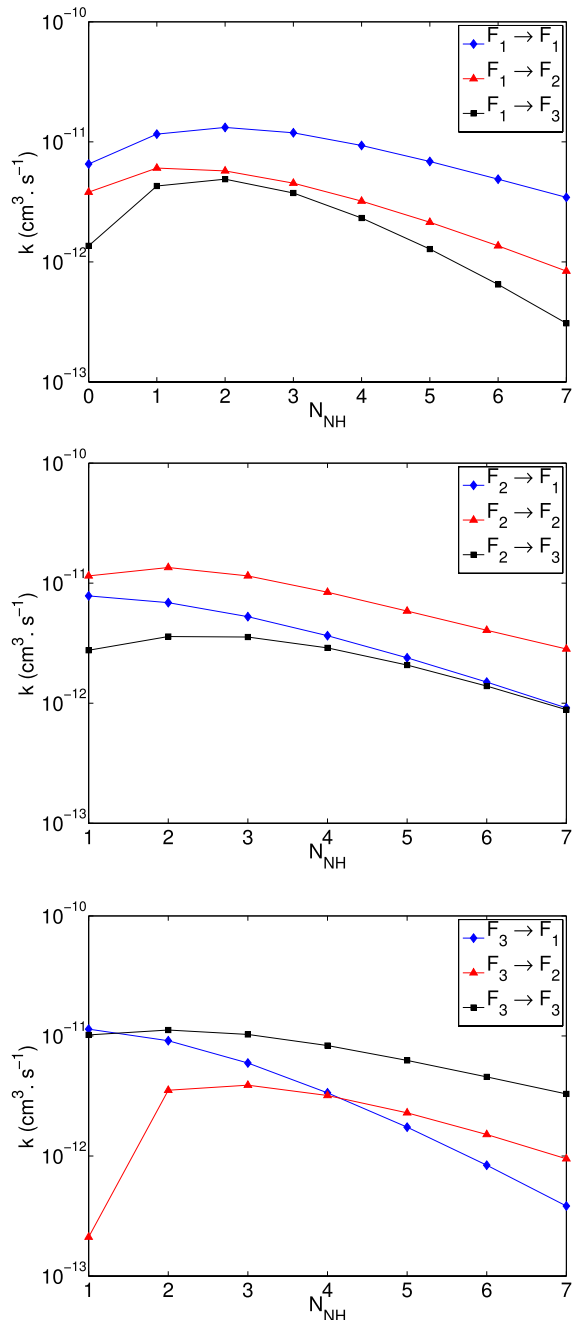


FIG. 5. Rate coefficients for collisions of NH with Ne at 300 K for $\Delta N = N' - N = 1$.

IV. RESULTS

A. 2D vs. 3D averaged PES

In addition to the calculations described above, we also performed calculations at selected energies using the new PES for a fixed internuclear r_{NH} distance. We have chosen to fix the NH internuclear separation at a value of $r_{NH} = 1.99 a_0$ corresponding to the ground state vibrationally averaged value.

Table I shows a comparison between cross sections obtained from the two sets of calculations.

As one can see, there are differences between the two sets of results. The differences increase with decreasing energies and can be as large as 20%–30% at low energies. Then, we confirm that vibrational effects can be important in the case of rotational excitation of light hydride molecules for which the anisotropy of the PES is large with respect to intermolecular distance. Indeed, in their study of the OH–He collisions, Kalugina *et al.*¹⁸ have also shown such effects and found that the vibrationally averaged PES reproduces the experimental results significantly better than 2D PES. Using a vibrationally averaged PES seems necessary for obtaining accurate cross sections and rate coefficients that can match with experimental data. Such conclusions also fully support our choice of computing a 3D PES.

B. Integral cross sections

Figure 3 presents the energy variation of the integral cross sections for transitions from the initial rotational level $N = 0, F_1$ of NH.

There are noticeable resonances appearing at low collisional energies. This is related to the presence of an attractive potential well of a depth of $\approx 42 \text{ cm}^{-1}$, which allows for the Ne atom to be temporarily trapped there and hence quasi-bound states to be formed before the complex dissociates.^{35,36} However, few resonances are seen in the excitation cross sections since the energy spacing between two rotational levels is generally large in comparison to the well depth of the NH–Ne PES.

The cross sections shown in Fig. 3 exhibit further interesting features that have important consequences on the magnitude of fine-structure-resolved cross sections:

TABLE II. Total rate constants (summed over all final states) ($\times 10 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

N	F1		F2		F3	
	Expt.	Theoretical	Expt.	Theoretical	Expt.	Theoretical
0	5.56	5.88
1	13.96	9.65	11.84	10.62	18.81	12.93
2	13.58	11.40	14.05	14.10	8.15	15.00
3	12.66	10.75	10.95	13.47	11.58	12.80
4	9.07	9.22	9.07	11.96	12.95	10.70
5	7.15	7.75	11.70	10.20	6.41	8.77
6	6.70	6.34	11.21	8.54	12.71	7.06
7	5.19	5.05	9.13	6.97	4.97	5.58

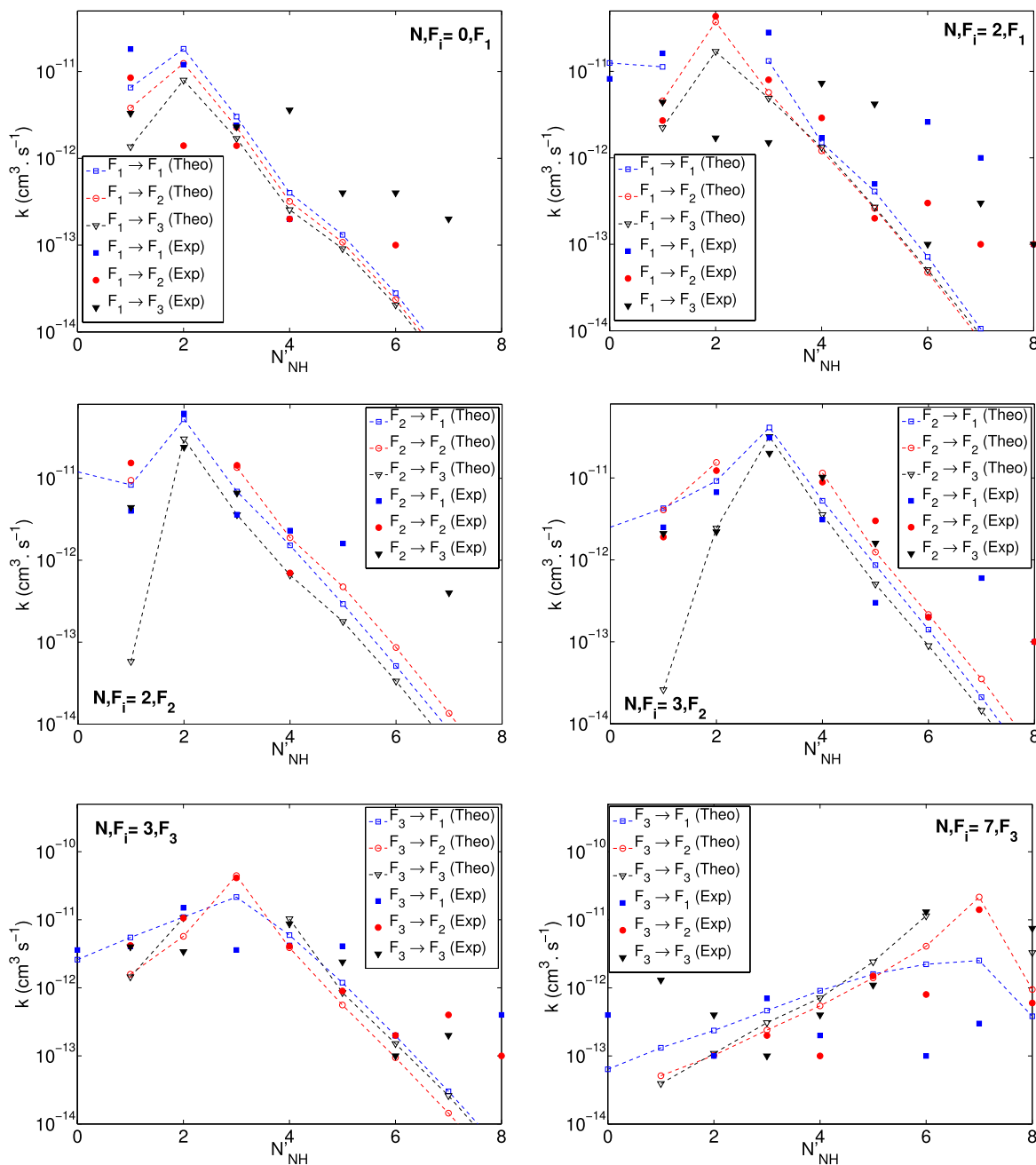


FIG. 6. Comparison between theoretical (this work) and experimental (Ref. 9) rate coefficients from the $N = 0, F_1$, $N = 2, F_1$, $N = 2, F_2$, $N = 3, F_2$, $N = 3, F_3$, and $N = 7, F_3$ levels at the room temperature (300 K).

- (i) The cross sections decrease with increasing ΔN , which is the usual trend for rotational excitation. In addition, even ΔN transitions are favored over odd ΔN transitions. This is a consequence of near-homonuclearity of the PES.
- (ii) A propensity rule exists for F -conserving transitions ($\Delta j = \Delta N$ in the case of pure Hund's case (b)).

The same propensity rules were previously observed in NH–He¹⁴ collisions. This behavior, predicted theoretically,³⁷ is general for molecules in the $^3\Sigma^-$ electronic state and was also shown previously for the O₂–He^{38,39} or SO($X^3\Sigma^-$)–He³² collisions. The origin of this behavior can be explained by looking at the interaction potential matrix elements as

discussed in Ref. 14. Indeed, the coupling between two F_1 , F_2 , or F_3 states is larger than the one between different F states.

C. Rate coefficients

By performing a thermal average of the collision energy dependent cross sections obtained for the first 25 fine-structure NH levels, we obtain rate coefficients for temperatures up to 350 K.

The thermal dependence of the state-to-state rate coefficients is illustrated in Fig. 4 for transitions out of the $N = 0, j = 1, F_1$ level.

The rate coefficients obviously display the same propensity rules as seen in the integral cross sections. In particular, the rate coefficients for F -conserving transitions are generally larger than those for F -changing transitions.

In Fig. 5, we plot the rate coefficients for $\Delta N = N' - N = 1$, $F_i \rightarrow F'_i$ transitions at 300 K.

Fig. 5 confirms the propensity in favor of F -conserving transitions despite the propensity rules are less marked than for the NH–He system.¹⁴ Indeed, for transitions implying the first rotational states, the rate coefficients for F -changing transitions can be as large as those for F -conserving transitions. This can be explained by a non-negligible mixing angle α for these levels confirming that a pure Hund case (b) approach would not be valid for the NH molecule.

However, as the competition between F -changing and F -conserving transitions is more marked than for the NH–He system, this behavior cannot be only explained by the presence of the NH target. The large well depth of the NH–Ne PES compared to that of the NH–He PES (43 cm^{-1} vs. 19 cm^{-1}) enables an easier re-orientation of the spin during the collisions leading to stronger F -changing transitions.

For the F -changing transitions, the $F_1 \rightarrow F_3$ rate coefficients are smaller than the $F_1 \rightarrow F_2$ transitions and of the same order of magnitude than the $F_2 \rightarrow F_3$ transitions.

V. COMPARISON WITH EXPERIMENTS

The calculated rate coefficients at 300 K can be compared to the experimental results of Rinnenthal and Gericke.⁹

In Table II, we compare, as a function of the initial nuclear rotation quantum number N , the theoretical and experimental sum over all rate coefficients out of the N, F_i states.

One can see a reasonable agreement between the theoretical and experimental data. The total theoretical and experimental rate coefficients display a similar dependence with the N rotational levels.

In Fig. 6, we compare the calculated and experimental⁹ state-to-state rate coefficients from the $N = 0, F_1$, $N = 2, F_1$, $N = 2, F_2$, $N = 3, F_2$, $N = 3, F_3$, and $N = 7, F_3$ levels. The main features seen in the experiments are correctly reproduced by the theoretical results:

- The order of magnitude of the theoretical and experimental rate coefficients for F -conserving and F -changing transitions is similar.
- The rate coefficients for F -conserving transitions are larger than those for F -changing transitions.
- The rate coefficients decrease with increasing ΔN .

This overall agreement confirms the relative accuracy of the scattering calculations and NH–Ne PES.

However, when looking at individual state-to-state rate coefficients, one can see that significant differences (larger than an order of magnitude for the smallest one) exist between the theoretical and experimental results. The discrepancies can be attributed, possibly, to slight inaccuracies in the *ab initio* PES, especially in the repulsive wall.

However, the large differences are somewhat surprising taking into account the accuracy of the present theoretical

approach. This kind of theoretical modeling has been shown to yield accurate results for other systems such as CN–He²⁷ or OH–He.¹⁸ Hence, we can legitimately raise questions about the accuracy of the experimental results. Indeed, the experimental rate coefficients do not fulfill the detailed balance and some of the rate coefficients have not been directly measured but inferred through a master equation [Eq. (8) of Ref. 9] which will propagate the errors.

VI. CONCLUSION

We have used quantum scattering calculations to investigate rotational energy transfer in collisions of NH($X^3\Sigma^-$) with Ne atoms. The calculations are based on a new, highly correlated 3D PES calculated at the RCCSD(T) level using large basis sets. Cross sections were obtained for collision energies up to 3000 cm^{-1} . We found that, when using the rigid rotor approach, it is safer to use a PES averaged over the vibration of the diatomic molecules than a PES obtained for a fixed intermolecular distance.

Rate coefficients for transitions involving the lowest 25 fine-structure levels of the NH molecule were determined for temperatures ranging from 1 to 350 K. We have found that the strongest collision-induced transitions are the F -conserving transitions ($\Delta j = \Delta N$ in the Hund's case (b) limit) even if the magnitude of the cross sections and rate coefficients corresponding to F -changing transitions is, in some case, very similar to that of F -conserving transitions.

We found a reasonable agreement with the main features of the experimental rate coefficients measured by Rinnenthal and Gericke⁹ at room temperature. However, differences exist between the two sets of rate coefficients, especially for the intensity of the state-to-state rate coefficients. We hope that the new rate coefficients determined in the present study will stimulate new experiments of rotational energy transfer in collisions of NH with Ne atoms.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the Agence Nationale de la Recherche (ANR-HYDRIDES), Contract No. ANR-12-BS05-0011-01 and by the CNRS national program "Physique et Chimie du Milieu Interstellaire." We also thank the CPER Haute-Normandie/CNRT/Energie, Electronique, Matériaux.

¹G. Jansen and B. A. Hess, *Chem. Phys. Lett.* **192**, 21 (1992).

²R. A. Kendall, G. Chałasiński, J. Kłos, R. Bukowski, M. W. Severson, M. M. Szczęśniak, and S. M. Cybulski, *J. Chem. Phys.* **108**, 3235 (1998).

³G. Kerenskaya, U. Schnupf, M. C. Heaven, A. van der Avoird, and G. C. Groenenboom, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 846 (2005).

⁴H. Cybulski, R. V. Krems, H. R. Sadeghpour, A. Dalgarno, J. Kłos, G. C. Groenenboom, A. van der Avoird, D. Zgid, and G. Chałasiński, *J. Chem. Phys.* **122**, 094307 (2005).

⁵W. M. Fawzy, G. Kerenskaya, and M. C. Heaven, *J. Chem. Phys.* **122**, 144318 (2005).

⁶W. M. Fawzy and M. C. Heaven, *J. Chem. Phys.* **126**, 154311 (2007).

⁷L. M. C. Janssen, G. C. Groenenboom, A. van der Avoird, P. S. Żuchowski, and R. Podeszwa, *J. Chem. Phys.* **131**, 224314 (2009); e-print arXiv:0909.3417 [physics.chem-ph].

⁸J. L. Rinnenthal and K.-H. Gericke, *J. Chem. Phys.* **116**, 9776 (2002).

⁹J. L. Rinnenthal and K.-H. Gericke, *J. Chem. Phys.* **113**, 6210 (2000).

- ¹⁰P. J. Dagdigian, *J. Chem. Phys.* **90**, 6110 (1989).
- ¹¹M. H. Alexander, P. J. Dagdigian, and D. Lemoine, *J. Chem. Phys.* **95**, 5036 (1991).
- ¹²R. V. Krems, H. R. Sadeghpour, A. Dalgarno, J. K. D. Zgid, and G. Chalaśiński, *Phys. Rev. A* **68**, 051401 (2003).
- ¹³T. Stoecklin, *Phys. Rev. A* **80**, 012710 (2009).
- ¹⁴R. Tobała, F. Dumouchel, J. Klos, and F. Lique, *J. Chem. Phys.* **134**, 024305 (2011).
- ¹⁵F. Dumouchel, J. Klos, R. Tobała, A. Bacmann, S. Maret, P. Hily-Blant, A. Faure, and F. Lique, *J. Chem. Phys.* **137**, 114306 (2012).
- ¹⁶B. Friedrich and J. M. Doyle, *ChemPhysChem* **10**, 604 (2009).
- ¹⁷D. Egorov, W. C. Campbell, B. Friedrich, S. E. Maxwell, E. Tsikata, L. D. van Buuren, and J. M. Doyle, *Eur. Phys. J. D* **31**, 307 (2004).
- ¹⁸Y. Kalugina, F. Lique, and S. Marinakis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 13500 (2014).
- ¹⁹F. Lique, *J. Chem. Phys.* **142**, 241102 (2015).
- ²⁰P. J. Knowles, C. Hampel, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **99**, 5219 (1993).
- ²¹P. J. Knowles, C. Hampel, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **112**, E3106 (2000).
- ²²H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O'Neill, P. Palmieri, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang, and A. Wolf, version 2010.1, a package of *ab initio* programs, 2010, see <http://www.molpro.net>.
- ²³S. F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
- ²⁴T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- ²⁵R. A. Kendall, T. H. Dunning, and R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- ²⁶S. M. Cybulski and R. Toczyłowski, *J. Chem. Phys.* **111**, 10520 (1999).
- ²⁷F. Lique, A. Spielfiedel, N. Feautrier, I. F. Schneider, J. Klos, and M. H. Alexander, *J. Chem. Phys.* **132**, 024303 (2010).
- ²⁸H.-J. Werner, B. Follmeg, M. H. Alexander, and D. Lemoine, *J. Chem. Phys.* **91**, 5425 (1989).
- ²⁹D. T. Colbert and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **96**, 1982 (1992).
- ³⁰H.-J. Werner and P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **89**, 5803 (1988).
- ³¹W. Gordy and R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra* (Wileys and Sons, 1984).
- ³²F. Lique, A. Spielfiedel, M. L. Dubernet, and N. Feautrier, *J. Chem. Phys.* **123**, 134316 (2005).
- ³³P. Balmark, I. Kopp, and B. Rydh, *J. Mol. Spectrosc.* **34**, 487 (1970).
- ³⁴J. M. Hutson and S. Green, MOLSCAT: A molecular scattering program, version 14, 1994, available at <http://www.giss.nasa.gov/tools/molscat/doc/>.
- ³⁵L. N. Smith, D. J. Malik, and D. Secrest, *J. Chem. Phys.* **71**, 4502 (1979).
- ³⁶K. M. Christoffel and J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **78**, 3952 (1983).
- ³⁷M. H. Alexander and P. J. Dagdigian, *J. Chem. Phys.* **79**, 302 (1983).
- ³⁸T. Orlikowski, *Mol. Phys.* **56**, 35 (1985).
- ³⁹F. Lique, *J. Chem. Phys.* **132**, 044311 (2010).

Chapitre IV

Excitation rotationnelle de NH_3 par H et H_2

Sommaire

IV.1 Spectroscopie rotationnelle de NH_3 et H	60
IV.2 Collision entre une toupie symétrique et un atome	63
IV.3 Résultats	67
IV.3.1 Article : Collisional excitation of NH_3 by atomic and molecular hydrogen	70

Aujourd'hui NH_3 est certainement le second outil d'étude de la matière interstellaire après le monoxyde de carbone CO. En effet, le phénomène de l'inversion, propre à l'ammoniac, rend cette molécule particulièrement adéquate aux observations. L'inversion due aux deux positions équivalentes de l'atome d'azote de part et d'autre du plan des atomes d'hydrogène, sépare chaque niveau rotationnel en deux sous-niveaux avec des écarts variant très peu. Les transitions entre ces niveaux (niveaux d'inversions) ont donc une fréquence quasi-inchangée en fonction de l'excitation rotationnelle de la molécule. En conséquence, différents niveaux d'excitation de NH_3 peuvent être étudiés simultanément durant une même observation avec un même instrument et une même résolution spectrale et spatiale. De plus, les raies d'inversion présentent l'avantage de ne pas être absorbées par l'atmosphère et sont détectables par les radiotélescopes centimétriques terrestre.

La molécule NH_3 , est ainsi un excellent thermomètre du milieu interstellaire. L'observation des transitions d'inversion permet la détermination d'une température de rotation qui caractérise la distribution des populations des niveaux de rotation. Ceci vient du fait que certains niveaux sont essentiellement peuplés par les processus collisionnels. Par conséquent les populations relatives des ces niveaux sont reliées directement à la température cinétique du milieu par les équations d'équilibre statistique.

L'ammoniac en collision avec l'hélium ou avec l'hydrogène moléculaire a été largement étudié. Ces dernières années, l'étude théorique de l'excitation de NH_3 en collision avec H_2 a récemment été reprise par [Maret *et al.* \[2009\]](#), en utilisant une nouvelle surface d'énergie potentielle extrêmement précise. Les calculs ont cependant été limités aux collisions avec l'hydrogène moléculaire sphérique (para- H_2 ($j = 0$)) uniquement et pour des températures n'excédant pas 100 K.

Aujourd'hui, les besoins en données moléculaires fondamentales pour l'interprétation des données d'HERSCHEL et d'ALMA, nécessite de connaître les taux de collisions précis de NH_3 avec les deux symétries de spin de H_2 . Ceci a incité à réaliser une première étude des collisions avec ortho- H_2 et à étendre les données para- H_2 en incluant la structure rotationnelle de H_2 ($j_2 = 2$) dans les calculs.

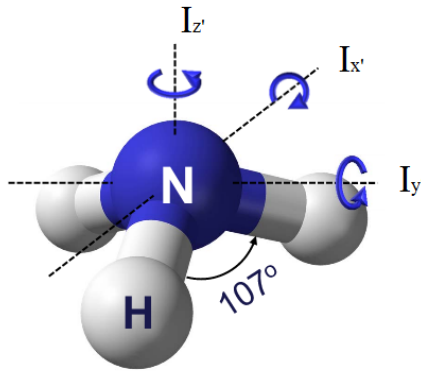
Concernant le système $\text{NH}_3\text{-H}$ aucune étude n'a été réalisée, c'est pourquoi nous avons complété les données collisionnelles disponibles avec He et H_2 en fournissant des taux de collisions avec l'hydrogène atomique.

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord décrire la structure spectroscopique de NH_3 et H, puis développer le formalisme de collision d'une toupie symétrique avec un atome sans structure. Ma contribution à ce travail a porté essentiellement sur les calculs d'excitation collisionnelle de NH_3 par H. Les calculs avec H_2 ont été réalisés en collaboration entre les équipes de Grenoble et du Havre. Les résultats seront présentés dans un article contenant aussi des nouvelles données de collisions pour H_2 . Des données complémentaires à l'article seront aussi présentées.

IV.1 Spectroscopie rotationnelle de NH_3 et H

L'atome d'azote, de configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^3$, possède un doublet d'électrons non liant et trois électrons célibataires. L'azote peut alors former trois liaisons covalentes avec trois atomes d'hydrogène qui mettent chacun en commun leur électron célibataire. NH_3 appartient au groupe de symétrie C_{3v} . En raison des orientations possibles des trois atomes d'hydrogène identiques, la molécule NH_3 existe sous deux formes distinctes : ortho- NH_3 caractérisé par un spin nucléaire total $I = 3/2$ et para- NH_3 qui correspond à $I = 1/2$.

L'atome d'hydrogène est de configuration électronique $1s^1$ et son état fondamental de symétrie $^2S_{1/2}$. Contrairement au gaz rare et à H_2 , l'atome d'hydrogène, a une structure à couche ouverte et peut donc conduire à plusieurs PES si il interagit avec une molécule à couche ouverte.

FIGURE IV.1: Moments d'inertie de la molécule NH_3

NH_3 étant une toupie symétrique, il en résulte que deux de ses principaux moments d'inertie sont égaux (voir figure IV.1).

En partant de l'Hamiltonien rotationnel général, pour une toupie et en la considérant comme un rotateur rigide on a :

$$H_{\text{symtop}} = \hbar^2 \left(\frac{1}{2I_{x'}} J_x'^2 + \frac{1}{2I_{y'}} J_y'^2 + \frac{1}{2I_{z'}} J_z'^2 \right) \quad (\text{IV.1})$$

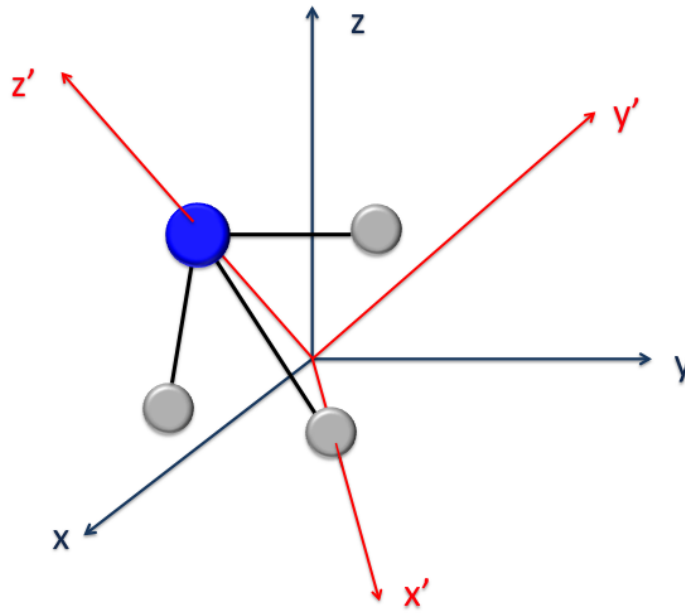
où $I_{x'}$, $I_{y'}$, et $I_{z'}$ sont les moments d'inertie par rapport aux principaux axes x' , y' et z' de la molécule NH_3 .

NH_3 étant une toupie symétrique, donc par définition on a $I_{x'} = I_{y'}$ avec z' l'axe de symétrie de la molécule. L'Hamiltonien rotationnel se réduit à :

$$H = \frac{\hbar^2}{2I_{x'}} J^2 + \hbar^2 \left(\frac{1}{2I_{z'}} - \frac{1}{2I_{x'}} \right) J_z'^2 \quad (\text{IV.2})$$

avec : $J^2 = J_{x'}^2 + J_{y'}^2 + J_{z'}^2$ le moment angulaire totale de la molécule.

Les états rotationnels de la molécule NH_3 sont définis par trois nombres quantiques j, k, m , qui sont les valeurs propres des fonctions d'ondes de rotation de la molécule NH_3 $|jkm\rangle$ soumises aux opérateurs J^2 , $J_{z'}^2$ et J_z (opérateur moment cinétique le long de l'axe z du repère fixe dans l'espace) telles que :

FIGURE IV.2: Référentiels fixe dans l'espace (x, y, z) et lié à la molécule NH_3 (x', y', z')

$$J^2|jkm\rangle = j(j+1)\hbar^2|jkm\rangle \quad (\text{IV.3})$$

$$J_{z'}^2|jkm\rangle = k^2\hbar^2|jkm\rangle \quad (\text{IV.4})$$

$$J_z|jkm\rangle = j(j+1)m|jkm\rangle\hbar \quad (\text{IV.5})$$

avec :

- j le nombre quantique de rotation.
- k la projection de j sur l'axe z' du repère lié à la molécule.
- m la projection de j sur l'axe z du repère fixe dans l'espace (voir figure IV.2).

L'Hamiltonien de NH_3 dépend de J^2 et de $J_{z'}^2$, ce qui implique que les valeurs propres ne dépendront que des nombres quantiques j et $|k|$. Les valeurs des niveaux d'énergie rotationnelle de la molécule sont donc :

$$H|jkm\rangle = E_{kj}|jkm\rangle \quad (\text{IV.6})$$

avec :

$$E_{kj} = \frac{\hbar^2}{2I_{x'}}j(j+1) + \hbar^2\left(\frac{1}{2I_{z'}} - \frac{1}{2I_{x'}}\right)k^2 \quad (\text{IV.7})$$

On remarque une dégénérescence des niveaux ayant un même j et avec des valeurs de k opposées (vu la dépendance quadratique en k).

Ainsi, la base rotationnelle est soit des fonctions d'onde avec $+k$ ou $-k$ ou toute combinaison linéaire des deux.

Les fonctions d'ondes rotationnelles s'écrivent sous la forme :

$$|jkm\rangle = \sqrt{\frac{2j+1}{8\pi^2}} \mathcal{D}_{km}^j(\alpha, \beta, \gamma) \quad (\text{IV.8})$$

avec j un entier positif, $-j \leq k \leq j$ et $-j \leq m \leq j$.

$\mathcal{D}_{km}^j(\alpha, \beta, \gamma)$ est la matrice de rotation fonction des angles d'Euler qui représentent le passage d'un SF vers le repère BF.

Cela dit, les états rotationnels sont conventionnellement des états résultant d'une combinaison linéaire de la forme :

$$|jkm\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+\delta_{k0})}} (|jkm\rangle + \varepsilon|j-km\rangle) \quad (\text{IV.9})$$

avec k redéfini comme étant ≥ 0 et $\varepsilon = \pm 1$. Dans le cas où $k = 0$, $\varepsilon = +1$.

Les niveaux rotationnels de NH₃ sont noté j_k^ε avec $\varepsilon = \pm(-1)^j$

Les états *ortho* sont ceux où la projection k vaut $3n \pm 1$. Les états *para* correspondent à un spin total $I = \frac{1}{2}$ et pour lesquels la projection k vaut $3n$, avec n un entier positif. Les valeurs des niveaux d'énergie des espèces ortho et para de NH₃ sont données dans les tables IV.1 et IV.2, respectivement.

IV.2 Collision entre une toupie symétrique et un atome

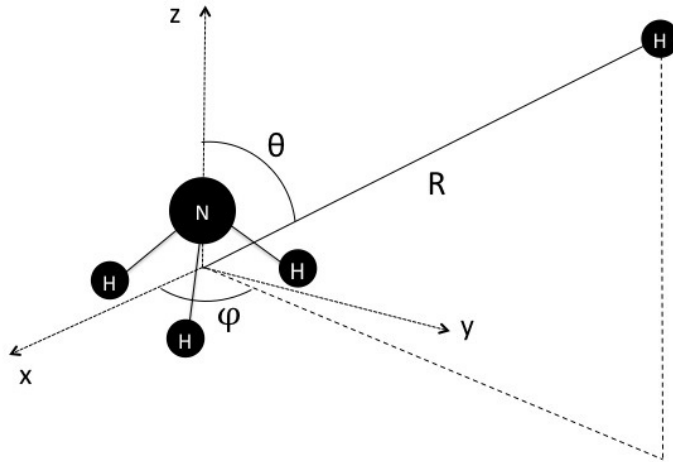
Le formalisme que nous présentons ici est issu du développement des papiers de Green [1976, 1981]. NH₃ est considéré comme un rotateur rigide, et l'atome H comme un atome sans structure. L'Hamiltonien total H_{tot} du système est donc l'addition de trois termes dans le repère fixe tel que :

$$H_{tot} = H_{symtop}(\alpha, \beta, \gamma) + T(\vec{R}) + V(\alpha, \beta, \gamma, \vec{R}) \quad (\text{IV.10})$$

avec H_{symtop} l'Hamiltonien rotationnel de NH₃ (défini eq IV.2). $T(\vec{R})$ est l'opérateur d'énergie cinétique de la collision dépendant des coordonnées de la position de l'atome d'hydrogène par rapport au centre de masse de l'ammoniac $\vec{R} = (R, \theta, \phi)$ tel que :

TABLE IV.1: : Niveaux d'énergie rotationnels de o- NH_3 .

Niveaux o- NH_3	Energie (cm^{-1})
0_0^+	0.79
1_0^+	19.88
2_0^+	60.43
3_3^+	86.56
3_3^-	87.35
3_0^+	119.28
4_3^-	166.08
4_3^+	166.87
4_0^+	199.59
5_3^+	265.48
5_3^-	266.27
6_6^-	286.60
6_6^+	287.39
5_0^+	298.20
6_3^-	384.76
6_3^+	385.55
6_0^+	418.27

FIGURE IV.3: Coordonnées de Jacobi du système $\text{NH}_3\text{-H}$

$$T(\vec{R}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dR^2} - l^2 \right) \quad (\text{IV.11})$$

L'énergie cinétique peut donc être décomposée en une partie radiale $\frac{d^2}{dR^2}$ et une partie angulaire l^2 .

TABLE IV.2: : Niveaux d'énergie rotationnels de p- NH_3 .

Niveaux p- NH_3	Energie (cm^{-1})
1_1^+	16.24
1_1^-	17.03
2_2^-	45.09
2_2^+	45.88
2_1^-	56.01
2_1^+	56.79
3_2^+	104.74
3_2^-	105.53
3_1^+	115.64
3_1^-	116.43
4_4^-	140.63
4_4^+	141.42
4_2^-	184.26
4_2^+	185.05
4_1^-	195.16
4_1^+	195.95
5_5^+	207.31
5_5^-	208.10
5_4^+	240.03
5_4^-	240.82
5_2^+	283.66
5_2^-	284.45
5_1^+	294.57
5_1^-	295.36
6_5^-	326.59
6_5^+	327.38
6_4^-	359.31
6_4^+	360.10
7_7^+	378.49
7_7^-	379.28
6_2^+	402.94
6_2^-	403.73
6_1^-	413.85
6_1^+	414.64

$V(\alpha, \beta, \gamma, \vec{R})$ la surface d'énergie de potentiel du système. Le développement analytique du potentiel peut se faire selon l'expansion de [Green \[1976\]](#).

La résolution du problème quantique, consiste à déterminer des fonctions d'onde totales du système qui vont vérifier l'équation de Schrödinger appliquée à l'Hamiltonien du système :

$$H\Psi = E_{tot}\Psi \quad (IV.12)$$

Nous avons déjà mentionné que la fonction d'onde solution peut être décomposée entre une partie radiale et une partie angulaire.

Les fonctions propres du moment cinétique total J sont déterminées par le couplage des fonctions rotationnelles de la toupie symétrique et des ondes partielles $|lm_l\rangle = Y_{lm_l}(\theta, \phi)$ du mouvement orbital de l'atome H par rapport à la molécule NH_3 .

Les fonctions du moment angulaire total s'écrivent alors :

$$|JMjkl\rangle = \sum_{mml} \langle jmlm_l|JM\rangle |jkm\rangle |lm_l\rangle \quad (IV.13)$$

avec : J le moment angulaire total tel que ($\vec{J} = \vec{j} + \vec{l}$) et M sa projection sur l'axe z du repère fixe. $\langle jmlm_l|JM\rangle$ sont les coefficients de Clebsch-Gordan.

On définit la fonction d'onde totale Ψ_{jkl}^{JM} à partir de J et M pour un canal d'entrée jkl et qui satisfait l'équation de Schrödinger IV.12 tel que :

$$\left[H - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + V - E_{tot} \right] \Psi_{jkl}^{JM} = 0 \quad (IV.14)$$

Avec : $E_{tot} = E_{cin} + E_{jk}$ l'énergie totale qui correspond à la somme de l'énergie cinétique relative et l'énergie du niveau initial de la transition prise en compte. La fonction d'onde totale Ψ_{jkl}^{JM} est séparée en une partie radiale et en une partie angulaire représentée par les fonctions du moment angulaire total J tel que :

$$\Psi_{jkl}^{JM} = \sum_{j'k'l'} \frac{1}{R} U_{j'k'l'}^{JMjkl}(R) |JMjkl\rangle \quad (IV.15)$$

En remplaçant cette fonctions IV.15 dans l'équation IV.14, on obtient les équations différentielles couplées au second ordre suivantes :

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l(l+1)}{R^2} + k_{j'k',jk}^2 \right] U_{j'k'l'}^{JMjkl}(R) = 2\mu \sum_{j''k''l''} \langle j''k''l''JM|V|j'k'l'JM\rangle U_{j''k''l''}^{JMjkl}(R) \quad (IV.16)$$

avec :

$$k_{j'k',jk}^2 = 2\mu [E_{tot} - E_{j'k'}]$$

En déterminant les fonctions radiales $U_{j'k'l'}^{JMjkl}(R)$, il est ensuite possible de déduire de ces fonctions radiales, les matrices S de diffusion qui nous permettront alors de déterminer les valeurs des sections efficaces totales de collisions.

La résolution exacte 'Close Coupling' des équations couplées ainsi que le développement des éléments de matrice du potentiel sont décrit dans [Green \[1976\]](#).

IV.3 Résultats

Surface d'énergie potentielle

La surface du système $\text{NH}_3\text{-H}$ a été construite à partir d'une surface de référence récemment publiée par Li and Guo (2014). La molécule NH_3 est considérée rigide, avec une géométrie moyennée sur l'état fondamentale : $r_{\text{NH}} = 1.953a_0$ et $\widehat{\text{H}\text{N}\text{H}} = 107.38^\circ$. Le système de coordonnées est représenté dans la figure (IV.3). Le référentiel est situé au centre de masse de la molécule NH_3 . L'axe z est son axe de symétrie. Trois variables servent à repérer le projectile H par rapport au centre de masse de la cible : la distance R , les angles (θ, ϕ) qui repère la direction de collision.

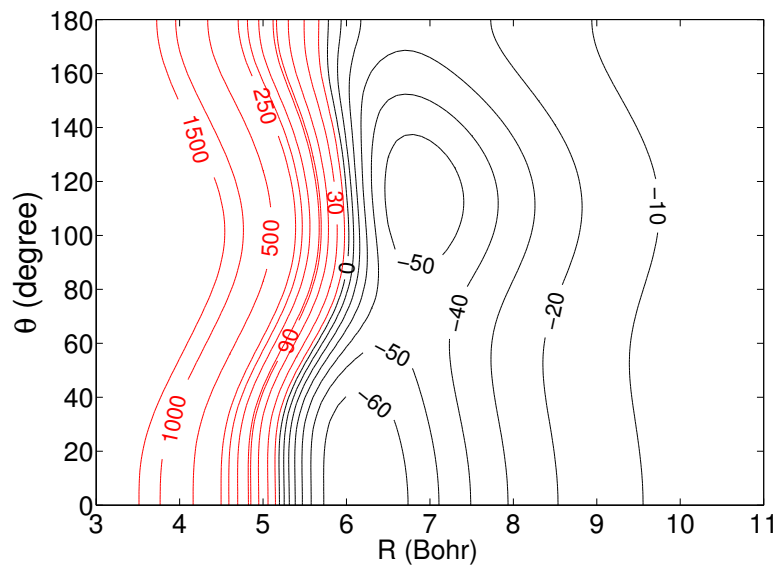
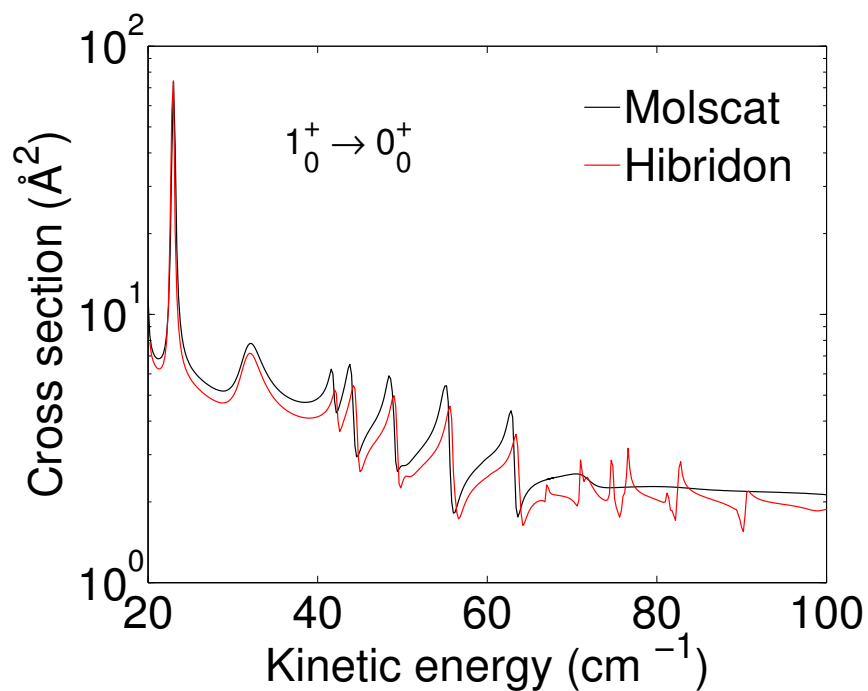
Dans le cas d'une collision entre une toupie symétrique et un atome, on peut séparer les variations radiales et angulaires et développer la surface de potentiel sur les harmoniques sphériques, tel que :

$$V(R, \theta, \varphi) = \sum_{\lambda\mu} v_{\lambda\mu}(R) Y_{\lambda\mu}(\theta, \varphi) \quad (\text{IV.17})$$

avec $v_{\lambda\mu}(R)$ les coefficients radiaux et $Y_{\lambda\mu}(\theta, \varphi)$ les harmoniques sphériques.

La figure IV.1 montre une coupe bidimensionnelle de la SEP 3D de $\text{NH}_3\text{-H}$ en fonction de la distance d'approche R . On constate une faible anisotropie de la PES en fonction de l'orientation de l'atome H à courtes et à longues distances. Le minimum global est -78.31 cm^{-1} pour $R = 6.2a_0$, $\theta, \varphi = 0$ et qui correspond à une configuration minimale où l'atome d'hydrogène approche la molécule NH_3 selon son axe de symétrie C_3 .

La résolution numérique des équations couplées a été faite avec le code de dynamique HIBRIDON, afin de prendre en compte la symétrie d'inversion de la molécule NH_3 . Nous avons cependant fait des tests en utilisant le code MOLSCAT. La figure IV.5 montre une comparaison des sections efficaces obtenues avec les deux codes pour la transition fondamentale en désexcitation $1_1^+ \rightarrow 0_0^+$. On remarque que de légères différences existent. Ces écarts sur les valeurs des sections efficaces peuvent être attribués aux mouvements

FIGURE IV.4: Contour d'une coupe de la SEP 3D du système NH_3 -H pour $\varphi = 0$ FIGURE IV.5: Sections efficaces en fonction de l'énergie cinétique de collision de la transition $1_1^+ \rightarrow 0_0^+$ du système o-NH_3 -H

d'inversion de la molécule d'ammoniac. En effet, les niveaux d'inversion NH₃ ne sont pas pris en compte dans le code MOLSCAT.

IV.3.1 Article : Collisional excitation of NH₃ by atomic and molecular hydrogen

L'article qui suit présente l'ensemble des résultats obtenues de l'étude de l'excitation rotationnelle de la molécule NH₃ en collision avec H₂ et H.

Nous avons également réalisé des tests de convergence en calculant des sections efficaces à différentes énergies en faisant varier les paramètres d'entrée du code HIBRIDON. Les paramètres obtenus sont présentés dans l'annexe C.

Les taux de collisions rotationnels calculés pour les 17 et 34 premiers niveaux de ortho- et para-NH₃ en collision avec H sont donnés dans l'annexe A pour des températures allant de 10 à 200K.



Collisional excitation of NH_3 by atomic and molecular hydrogen

N. Bouhafs,¹★ C. Rist,² F. Daniel,² F. Dumouchel,¹ F. Lique,¹ L. Wiesenfeld²
and A. Faure²★

¹CNRS, LOMC, Université Normandie, F-76058 Le Havre, France

²Université Grenoble Alpes, CNRS, IPAG, F-38000 Grenoble, France

Accepted 2017 May 25. Received 2017 May 19; in original form 2017 May 11

ABSTRACT

We report extensive theoretical calculations on the rotation-inversion excitation of interstellar ammonia (NH_3) due to collisions with atomic and molecular hydrogen (both para- and ortho- H_2). Close-coupling calculations are performed for total energies in the range 1–2000 cm^{-1} and rotational cross-sections are obtained for all transitions amongst the lowest 17 and 34 rotation-inversion levels of ortho- and para- NH_3 , respectively. Rate coefficients are deduced for kinetic temperatures up to 200 K. Propensity rules for the three colliding partners are discussed and we also compare the new results to previous calculations for the spherically symmetrical He and para- H_2 projectiles. Significant differences are found between the different sets of calculations. Finally, we test the impact of the new rate coefficients on the calibration of the ammonia thermometer. We find that the calibration curve is only weakly sensitive to the colliding partner and we confirm that the ammonia thermometer is robust.

Key words: molecular data – molecular processes – radiative transfer – ISM: molecules.

1 INTRODUCTION

Ammonia (NH_3) was the first polyatomic molecule to be detected in the interstellar medium (ISM) by Cheung et al. (1968). NH_3 is an ubiquitous molecule in the ISM and an invaluable probe of the physical conditions, thanks to its many observable transitions that are sensitive to excitation conditions. NH_3 has been detected in a large variety of interstellar environments ranging from pre-stellar cores to external galaxies (Ho & Townes 1983).

With the launch of the far-infrared *Herschel Space Observatory* in 2009, new opportunities have been created to perform observations of NH_3 , together with other related nitrogen hydrides such as NH and NH_2 . These observations have allowed a new insight into the interstellar nitrogen chemistry. For example, Le Gal et al. (2014) have derived $\text{NH}:\text{NH}_2:\text{NH}_3$ abundance ratios of 3:1:19 towards the external envelope of the protostar IRAS16293. Towards diffuse interstellar clouds, Persson et al. (2010) have obtained a similar $\text{NH}:\text{NH}_2$ ratio of 2:1 but a much larger $\text{NH}_2:\text{NH}_3$ ratio of $\sim 1:1$. NH_3 also exhibits nuclear spin symmetry states whose relative abundances have been measured in the cold diffuse gas with *Herschel* (Persson et al. 2012). The derived anomalous (non-thermal) NH_3 ortho-to-para ratio (OPR) of ~ 0.6 was shown to reflect the small H_2 OPR ($\lesssim 10^{-3}$) in the gas phase (Faure et al. 2013).

Ammonia has always been recognized as a good thermometer (Walmsley & Ungerechts 1983) because the relative populations of

the metastable levels $j = k$ (where j is the total angular momentum quantum number of NH_3 , and k is the projection of j on the C_3 rotational axis) involved in the inversion transitions are mainly determined by collisional processes. In addition, as these transitions arise from quite different energy levels but take place in a narrow wavelength window close to 1.3 cm, they can be probed by a single telescope and receiver, i.e. at the same spectral and spatial resolution and with small relative calibration errors. The calibration of the ammonia thermometer however depends critically on the accuracy of the collisional rate coefficients.

The collisional excitation of NH_3 has been the object of numerous studies since the late 1960s. Following the pioneering double resonance experiments on NH_3 –He performed by Oka (1967), the first theoretical study of ammonia inelastic collisions with He was investigated by Green (1976). An electron gas approximation of the potential energy surface (PES) was employed and the quantal dynamical formalism was introduced for the first time for the excitation of a symmetric top molecule by a spherical atom, with the inclusion of the inversion motion. The first scattering calculations for NH_3 in collision with para- H_2 ($j_2 = 0$) (j_2 designates the rotational state of H_2) were performed in the 1980s by Danby et al. (1988) based on the PES of Danby et al. (1986). The derived rate coefficients were employed to recalibrate the ammonia thermometer which was previously based on NH_3 –He rate coefficient calculations. The accuracy of the PES of Danby et al. (1986) was later checked against pressure broadening measurements at low temperature (12.5–40 K) and a good agreement was found between theory and experiment (Willey et al. 2002). It was also shown that broadening cross-sections involving para- H_2 ($j_2 = 0$) were up to four times larger than those obtained with He.

* E-mail: nezha.bouhafs@univ-lehavre.fr (NB); alexandre.faure@univ-grenoble-alpes.fr (AF)

Revised collisional rate coefficients for NH_3 colliding with He and para- H_2 ($j_2 = 0$) were computed recently using improved PESs. The NH_3 -He PES of Hodges & Wheatley (2001), generated using scaled perturbation theory calculations, was employed by Machin & Roueff (2005) to perform quantal close-coupling and approximate coupled-states scattering calculations. Their cross-sections were compared to the crossed beam measurements of Schleipen & ter Meulen (1991) at a relative kinetic energy of 436 cm^{-1} . The agreement between the theoretical parity averaged cross-sections and the experimental data was found to be satisfactory but significant discrepancies were observed for some parity-resolved state-to-state cross-sections. Rate coefficients were obtained for kinetic temperatures ranging from 5 to 300 K and for transitions up to $j = 4$ for para- NH_3 , and up to $j = 7$ for ortho- NH_3 . An improved NH_3 -He PES was also obtained more recently by Gubbels et al. (2012) using a coupled-cluster method from which cross-sections (but no rate coefficients) were computed. A very satisfactory agreement was obtained with this PES between theoretical and experimental state-to-state differential cross-sections (DCSs; Tkáč et al. 2014).

The revised NH_3 -para- H_2 ($j_2 = 0$) rate coefficients were computed by Maret et al. (2009) at the full close-coupling level using a new PES computed at the coupled cluster level. The NH_3 -para- H_2 ($j_2 = 0$) rate coefficients were found in good agreement with the previous calculations by Danby et al. (1988) (within a factor of two) and significant differences with the NH_3 -He system were found. Rate coefficients were deduced for transitions amongst ammonia levels with $j \leq 3$ and kinetic temperatures in the range 5–100 K. It should be noted that the accuracy of the NH_3 - H_2 PES of Maret et al. (2009) was recently checked against various experiments. In particular, state-to-state resolved DCSs for the inelastic scattering of ND_3 with H_2 at a collision energy of 580 cm^{-1} were measured by Tkáč et al. (2015) and satisfactorily reproduced by quantal calculations. The isotropic part of the NH_3 - H_2 PES was also probed by the molecular beam experiment of Pirani et al. (2013), which has provided a further accuracy assessment by measuring the glory quantum interference structure. Finally, the rotational spectrum of the NH_3 - H_2 van der Waals complex was measured very recently by Surin et al. (2017) and the deduced rotational constants were found to agree within 1–2 per cent with those predicted from the PES of Maret et al. (2009). The overall agreement between theory and experiment for the NH_3 -He and NH_3 - H_2 systems is an important testimony of the good accuracy of the most recent available PESs.

The story of ammonia excitation, however, is not over yet. Indeed, none of the above NH_3 - H_2 studies have considered so far the rotational structure of H_2 . In the calculations of both Danby et al. (1988) and Maret et al. (2009), H_2 was restricted to its (spherically symmetrical) para $j_2 = 0$ state. As a result, there is no rate coefficient available for collisions with ortho- H_2 , even if some ortho- H_2 cross-sections were computed at a few selected energies (Offer & Flower 1989; Rist, Alexander & Valiron 1993) with the PES of Danby et al. (1986). In addition, the calculations of Maret et al. (2009) for para- H_2 need to be improved by including $j_2 = 2$ in the scattering basis set. Finally, to the best of our knowledge, there is no collisional data available for collisions of NH_3 with H, which are of great importance in molecular gas with a low H_2 fraction.

In this paper, we provide new NH_3 - H_2 calculations taking into account the rotational (non-spherical) structure of H_2 , using the NH_3 - H_2 PES of Maret et al. (2009). Similar calculations were recently performed for the NH_3 deuterated isotopologues (i.e. NH_2D , NHD_2 and ND_3) by Daniel et al. (2014, 2016). The data of Maret

et al. (2009) are also extended to higher temperatures. In addition, we provide the first set of rate coefficients for the NH_3 -H collisional system. For these calculations, we use the accurate full-dimensional NH_4 PES of Li & Guo (2014) which was recently employed in a NH_2 - H_2 scattering study (Bouhafs et al. 2017).

The paper is organized as follow. The PESs and the scattering calculations are presented in section 2. In section 3, we report state-to-state cross-sections and rate coefficients for the rotational excitation of NH_3 by H and H_2 . The consequences for the ammonia thermometer are discussed in section 4. Concluding remarks are drawn in section 5.

2 METHODS

2.1 Potential energy surface

The NH_3 - H_2 PES was computed at the coupled cluster with single, double and perturbative triple excitations [CCSD(T)] level of theory with a basis set extrapolation procedure, as described in Maret et al. (2009) where full details can be found. The ammonia and hydrogen molecules were both assumed to be rigid, which is justified at kinetic temperatures lower than $\sim 1000 \text{ K}$ since the lowest vibrational mode of NH_3 opens at 950 cm^{-1} . The ammonia ‘umbrella’ (inversion) motion was thus not described in the PES which depends on five coordinates only: the intermolecular distance R between the centres of mass of NH_3 and H_2 and four orientation angles. The NH_3 and H_2 geometries were taken at their ground-state averaged values: $r_{\text{NH}} = 1.9512 a_0$, $\widehat{\text{HNH}} = 107.38^\circ$ and $r_{\text{HH}} = 1.4488 a_0$. A total of 118 000 ab initio points were computed by Maret et al. (2009). These grid points were chosen for 29 intermolecular distances (in the range 3–15 a_0) via random sampling for the angular coordinates. At each intermolecular distance, the interaction energy was least-squares fitted, using a 167-term expansion including anisotropies up to $l_1 = 10$ and $l_2 = 4$, where the integer indices l_1 and l_2 refer to the NH_3 and H_2 angular dependence, respectively. These 167 expansion terms were selected using a Monte Carlo error estimator defined in Rist & Faure (2012). The root mean squared error (RMSE) is lower than 1 cm^{-1} for $R > 5 a_0$. A cubic spline interpolation was finally employed over the intermolecular distance grid and it was smoothly connected with standard extrapolations to provide continuous radial expansion coefficients. We note that this fit is different from that performed by Maret et al. (2009) because the potential expansion is expressed here in the body-fixed coordinates adapted to the HIBRIDON scattering code, as in Ma et al. (2015), whereas the MOLSCAT scattering code (Hutson & Green 1994) was employed by Maret et al. (2009). The global minimum deduced from our fit, lies at -267 cm^{-1} for $R = 6.1 a_0$, with H_2 colinear with the C_3 axis of ammonia at the nitrogen end. This result can be compared with other recent calculations: Mladenović et al. (2008) and Shepleman et al. (2012) found the global minimum at a similar location but with smaller binding energies of -253 cm^{-1} and -245 cm^{-1} , respectively.

The NH_3 -H PES was constructed from the recently computed nine-dimensional global PES of the ground electronic state of NH_4 , as described by Li & Guo (2014) where full details can be found. This global PES was determined at the explicitly correlated unrestricted coupled-cluster level of theory using an augmented correlation-consistent triple zeta basis set (UCCSD(T)-F12a/aug-cc-pVTZ). The abstraction and exchange channels, respectively $\text{NH}_3 + \text{H} \leftrightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2$ and $\text{NH}_3 + \text{H} \leftrightarrow \text{NH}_4 \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}$, are thus included in the PES. They can be safely neglected here, because

2206 *N. Bouhafs et al.*

they involve energy barriers higher than 3200 cm⁻¹, which is much higher than the investigated collision energies.¹ About 100 000 ab initio points were computed by Li & Guo (2014) and they were fitted using the permutation-invariant polynomial neutral network (PIP-NN) method with an RMSE of 27 cm⁻¹. The RMSE of 27 cm⁻¹ is for the full nine-dimensional PES (including the reactive path). The fitting RMSE for the non-reactive NH₃-H region relevant for this work is much smaller, of the order of a few cm⁻¹. In this work, NH₃ is considered as rigid with the ground-state averaged geometry of ammonia given above. The NH₃-H PES is thus described as a function of three coordinates: the distance R between the centre of mass of NH₃ and the H atom, and two spherical angles. As the original routine of Li & Guo (2014) employs internuclear coordinates, the spherical to Cartesian transformation was employed to determine the Cartesian positions of the H atom in the ammonia body-fixed frame [see Bouhafs et al. (2017) for the general transformation in NH₂-H₂]. The original fit of Li & Guo (2014) was employed to generate interaction energies on a dense grid of 90 000 geometries, chosen for 30 distances R (in the range 3–20 a_0) via random sampling for the angular coordinates. An asymptotic potential of 228.297 cm⁻¹ (corresponding to the above monomer averaged geometries) was subtracted from these interaction energies. At each intermolecular distance, the interaction energy was least-squares fitted, using a 26-term expansion including all anisotropies up to $l_1 = 10$. The RMSE is lower than 1 cm⁻¹ for $R > 4 a_0$. The global minimum, as deduced from our fit, lies at -78.31 cm⁻¹ for $R = 6.2 a_0$, with the H atom close to the equatorial location (16° below) and equidistant from the two closest H atoms of ammonia. Similar equilibrium geometries were found for the minima in the NH₃-He and NH₃-para-H₂ ($j_2 = 0$) PES, with corresponding energies of -35.08 cm⁻¹ (Gubbels et al. 2012) and -85.7 cm⁻¹ (Maret et al. 2009), respectively.

2.2 Scattering calculations

The rotation-inversion levels of the NH₃ symmetric top molecules are labelled as j_k^ϵ , where j is the total angular momentum quantum number of the molecule, k is the projection of j on the C_3 axis and $\epsilon = \pm$ is the symmetry index. For each rotational state j_k^ϵ , the umbrella inversion symmetry is equal to $-(-1)^\epsilon$ and the parity index of the rotation-inversion wavefunction is $-\epsilon(-1)^{j+k}$ (Rist et al. 1993). Because of the symmetry under permutation of the three identical protons, the rotational states are split into two k stacks: ortho-NH₃ which corresponds to $k = 3n$ (with n an integer); and para-NH₃ with $k \neq 3n$ (hereafter denoted as o-NH₃ and p-NH₃, respectively). As for NH₃, the rotational states of H₂ molecule split into para and ortho nuclear-spin isomers. The para states of H₂ have even rotational states $j_2 = 0, 2, \dots$ and the ortho states have odd rotational states, $j_2 = 1, 3, \dots$ (hereafter p-H₂ and o-H₂, respectively).

Since the umbrella inversion motion of the NH₃ molecule is not described in the PES (see above), the inversion-tunnelling wavefunctions were approximated as even and odd combinations of the two rigid structures, as first suggested by Green (1976). Previous studies of the inelastic scattering of NH₃ by He and Ar atoms have demonstrated that this approximation is in very good agreement (i.e. better than 10 per cent) with an elaborate treatment of the umbrella motion (e.g. Gubbels et al. 2012).

¹The abstraction reaction is slow, with a rate coefficient lower than 10⁻¹⁵ cm³s⁻¹ at temperatures lower than 500 K (Li & Guo 2014).

We used the rotational constants $A = B = 9.9402$ cm⁻¹ and $C = 6.3044$ cm⁻¹ for NH₃ and $B_0 = 59.3801$ cm⁻¹ for H₂. The experimental ground state inversion splitting of 0.7903 cm⁻¹ was also included. The reduced masses of the NH₃-H₂ and NH₃-H systems are 1.802 and 0.952 amu, respectively.

As the ortho and para levels of NH₃ and H₂ do not interconvert in inelastic collisions, these were treated separately. All calculations were performed using the HIBRIDON scattering code. The scattering equations were solved using the almost exact close-coupling approach. In the case of NH₃-H₂, the 167-term PES expansion (including anisotropies up to $l_1 = 10$ and $l_2 = 4$) was reduced in order to save computational time. In the close-coupling calculations, we thus adopted a 55-terms expansion including anisotropies up to $l_1 = 6$ and $l_2 = 2$. In the case of NH₃-H, all 26 terms of the PES expansion were used.

Scattering calculations were performed for total energies up to 1600 cm⁻¹ for NH₃-H₂ and up to 2000 cm⁻¹ for NH₃-H. We computed inelastic cross-sections between levels with an internal energy lower than 419 cm⁻¹, that is up to $j_k = 6_0$ for o-NH₃ and $j_k = 6_1$ for p-NH₃. For collisions with p-H₂, the $j_2 = 0$ and $j_2 = 2$ levels of H₂ are included in the basis set, while for o-H₂ collisions, only the $j_2 = 1$ level was retained. For both collisional partners, the NH₃ rotational basis set also included several closed (or higher than 419 cm⁻¹) energy levels. Thus, at the highest investigated total energies and for collisions with H₂, the basis set included all levels with $j \leq 10$ and 12 for o- and p-NH₃, respectively. For collisions with H, the NH₃ basis set included all levels with $j \leq 9$ for o- and p-NH₃. These NH₃ and H₂ rotational basis sets allow the determination of cross-sections converged within 10 per cent accuracy. The integration parameters were also chosen to ensure convergence of the cross-sections within a few per cent. An energy step of 0.1 cm⁻¹ was used at low energies to properly describe resonances. This energy step has been progressively increased with increasing collision energy.

Finally, rate coefficients were obtained by integrating the cross-sections over a Maxwell-Boltzmann distribution of relative velocities:

$$k_{\alpha \rightarrow \beta}(T) = \left(\frac{8}{\pi \mu k_B^3 T^3} \right)^{1/2} \times \int_0^\infty \sigma_{\alpha \rightarrow \beta} E_c e^{-\frac{E_c}{k_B T}} dE_c, \quad (1)$$

where $\sigma_{\alpha \rightarrow \beta}$ is the cross section from the initial state α to the final state β , μ is the reduced mass of the system and k_B is the Boltzmann's constant. The range of total energies mentioned above allowed us to determine rate coefficients up to 200 K.

3 RESULTS

3.1 Cross-sections

Fig. 1 shows the collisional energy dependence of the $1_0^+ \rightarrow 0_0^+$ and $2_1^- \rightarrow 1_1^+$ de-excitation cross-sections of o- and p-NH₃, respectively, in collision with p-H₂ ($j_2 = 0$), o-H₂ ($j_2 = 1$) and H.

Important resonance peaks appear with both H and H₂ colliders. This is related to the presence of an attractive potential well, which allows for bound and quasi-bound states to be formed before the complex dissociates. Both shape and Feshbach resonances are then expected (Ma et al. 2015).

The cross-sections for collisions with o-H₂ ($j_2 = 1$) display smoother variations because of resonance overlaps. Indeed, for o-H₂ we expect a large number of quasi-bound states due to the

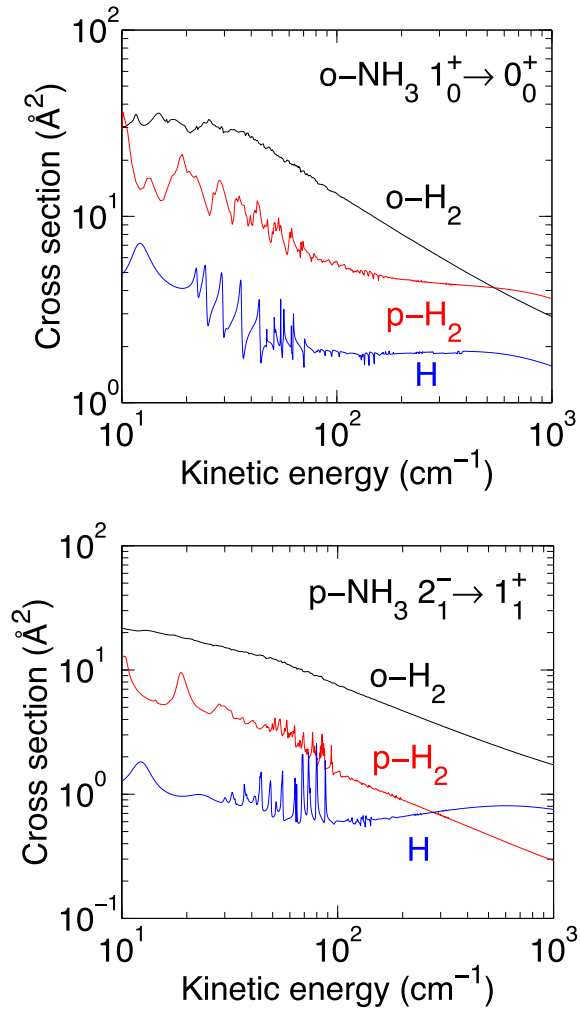


Figure 1. Rotational de-excitation cross-sections of o - and p - NH_3 by $p\text{-H}_2(j_2 = 0)$ and $o\text{-H}_2(j_2 = 1)$ and H for the transitions $1_0^+ \rightarrow 0_0^+$ and $2_1^- \rightarrow 1_1^+$.

contribution of an additional coupling term $j + j_2 = j_{12}$ absent in collisions with $p\text{-H}_2(j_2 = 0)$.

At low to intermediate energies, collisional cross-sections with $\text{H}_2(j_2 = 0, 1)$ are larger than those with H . This reflects the deeper potential well of the $\text{NH}_3\text{-H}_2$ PES compared to that of the $\text{NH}_3\text{-H}$ PES. Similarly, the $\text{NH}_3\text{-}o\text{-H}_2(j_2 = 1)$ cross-sections are larger than the $\text{NH}_3\text{-}p\text{-H}_2(j_2 = 0)$ because of the permanent quadrupole moment of H_2 , which vanishes for $j_2 = 0$ but not for $j_2 = 1$, leading to a stronger interaction of NH_3 with $o\text{-H}_2(j_2 = 1)$ than with $p\text{-H}_2(j_2 = 0)$.

As mentioned above, Ma et al. (2015) have also employed the PES of Maret et al. (2009) to compute inelastic cross-sections for $\text{NH}_3\text{-H}_2$. We have compared our new results with those obtained by Ma et al. (2015) and both sets of cross-sections were found to agree within a few per cent, as expected.

3.2 Rate coefficients

In Figs 2 and 3, de-excitation rate coefficients are presented for collisions of o - and p - NH_3 with H_2 and H .

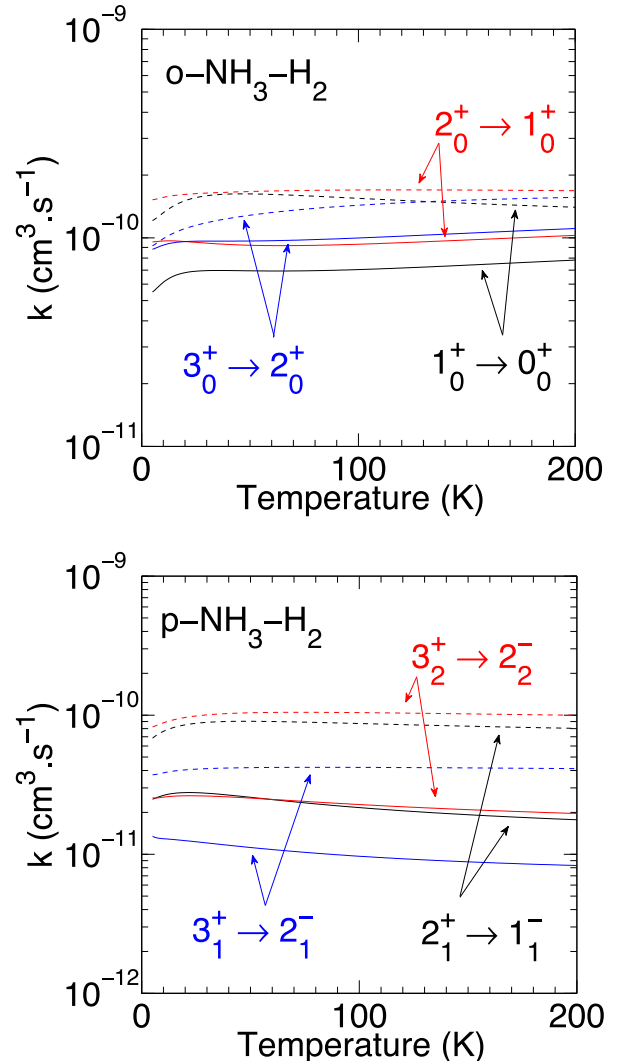


Figure 2. Thermal dependence of the rate coefficients of o - and p - NH_3 by $p\text{-H}_2(j_2 = 0)$ (solid line) and $o\text{-H}_2(j_2 = 1)$ (dashed line) for a set of transitions with $\Delta j = 1$.

We observe a smooth temperature variation of the de-excitation rate coefficients that slightly increase with increasing temperature. As expected from the above discussion, the rate coefficients for collisions with $o\text{-H}_2(j_2 = 1)$ are larger than those for collisions with $p\text{-H}_2(j_2 = 0)$.

We now examine the collisional propensity rules. Fig. 4 shows, at 100 K, the rotational de-excitation rate coefficients for transitions out of $o\text{-NH}_3(j_k^e = 4_0^+)$ and $p\text{-NH}_3(j_k^e = 4_4^+)$ due to collisions with $\text{H}_2(j_2 = 0, 1)$ and H . For $o\text{-NH}_3$ in its 4_0^+ state (upper panel), we notice a marked de-excitation propensity rules in favour of the 3_0^+ state ($\Delta j = 1$, $\Delta k = 0$ and symmetry conserving) and in favour of the 4_3^+ state ($\Delta j = 0$, $\Delta k = 3$ and symmetry conserving). For $p\text{-NH}_3$ in its 4_4^+ state (lower panel), the preferred transitions correspond to $\Delta k = 3$, since there is no de-excitation with $\Delta k = 0$ for this initial level. No propensity on the symmetry (or parity) index is observed. As can be seen from Fig. 4, the same general trends are observed for the three different colliders $p\text{-H}_2(j_2 = 0)$, $o\text{-H}_2(j_2 = 1)$ and H , although propensities tend to weaken in the case of $o\text{-H}_2(j_2 = 1)$

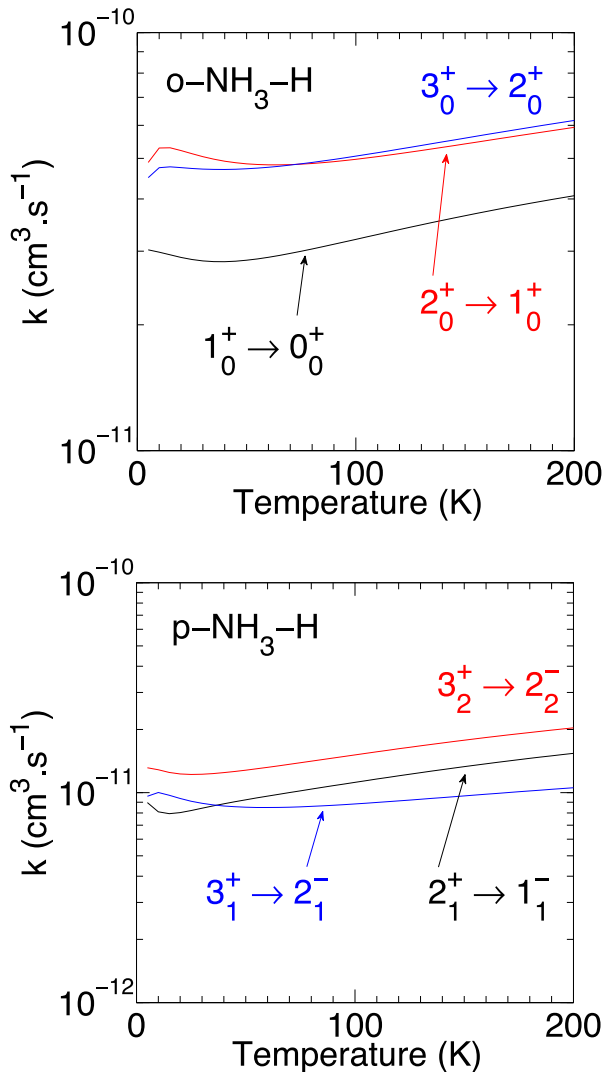
2208 *N. Bouhafs et al.*

Figure 3. Thermal dependence of the rate coefficients of o- and p- NH_3 by H for a set of transitions with $\Delta j = 1$.

due to the additional angular couplings. To summarize, collisional transitions are found to favour transitions with $\Delta j = 0, \pm 1, \pm 2$ and $\Delta k = 0, \pm 3$ with no clear propensity on the symmetry (or parity) index. This can be compared to the radiative (dipolar) selection rules which obey $\Delta j = 0, \pm 1, \Delta k = 0$ and parity changing.

3.3 Comparison with previous data

In astrophysical applications, it is usual to infer the rate coefficients of a colliding system from the values calculated for a closely related system (i.e. same target but with different collisional partners), using a scaling factor coefficient such as the square root of the reduced mass ratio (i.e. assuming identical cross-sections for the two colliders).

In order to assess the validity of such a simple scaling law, we compare in Fig. 5 the current rate coefficients of both o- and p- NH_3 in collision with H_2 , H and those obtained by Maret et al. (2009) and Machin & Roueff (2005) for the spherical p- H_2 ($j_2 = 0$) and He

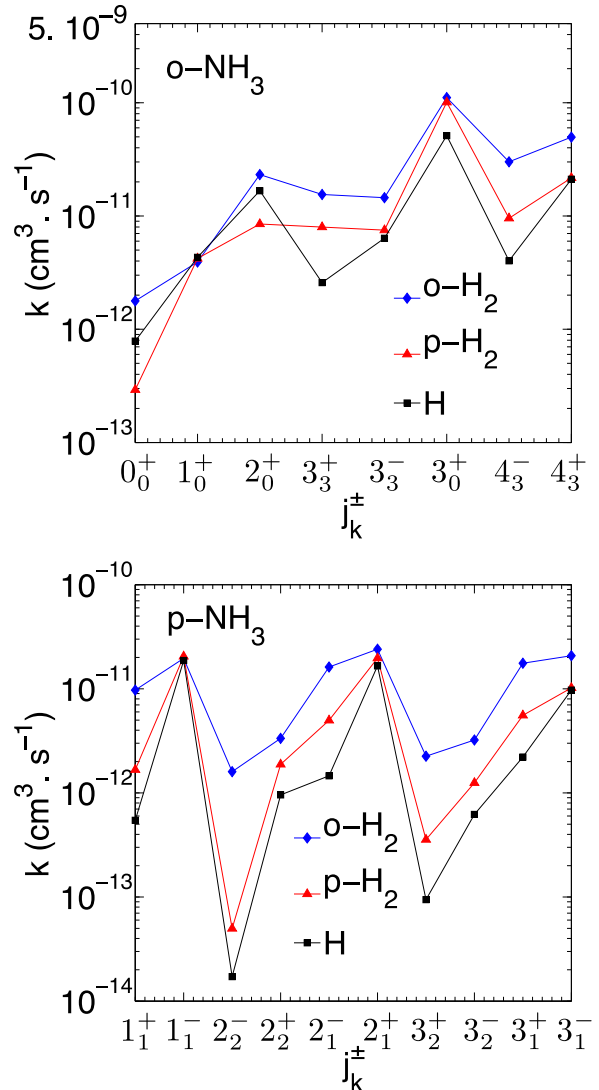


Figure 4. Rate coefficients for transitions out of the initial NH_3 states $j_k^\epsilon = 4_0^+$ (upper panel) and $j_k^\epsilon = 4_4^+$ (lower panel) due to collisions with p- H_2 ($j_2 = 0$), o- H_2 ($j_2 = 1$) and H at $T = 100$ K.

colliders, respectively. Assuming the (reduced mass) scaling law is valid, the rate coefficients for p- H_2 ($j_2 = 0$) and H should be about 50 and 80 per cent larger than the He rate coefficients, respectively, owing to the smaller collisional reduced masses. However, as expected and found for many other hydrides like HCl (Lanza et al. 2014), H_2O (Daniel, Cernicharo & Dubernet 2006), etc. it can be seen in Fig. 5 that the rate coefficient ratios vary significantly with both the temperature and the transition considered. The rate coefficients for H_2 (both o- and p- H_2) are up to two orders of magnitude larger than those for He (Machin & Roueff 2005). The rate coefficients for collisions with H are not larger than those with p- H_2 ($j_2 = 0$), contrary to what could be anticipated from the (reduced mass) scaling law. The differences between the three colliders are most pronounced at low temperature and can be explained by the fact that at low collisional energy, cross-sections are very sensitive to the well depth of the PES. Here, the well depth is three and eight times larger for H_2 than for H and He (-267 cm^{-1} versus -78.31 cm^{-1} and -32.85 cm^{-1} ,

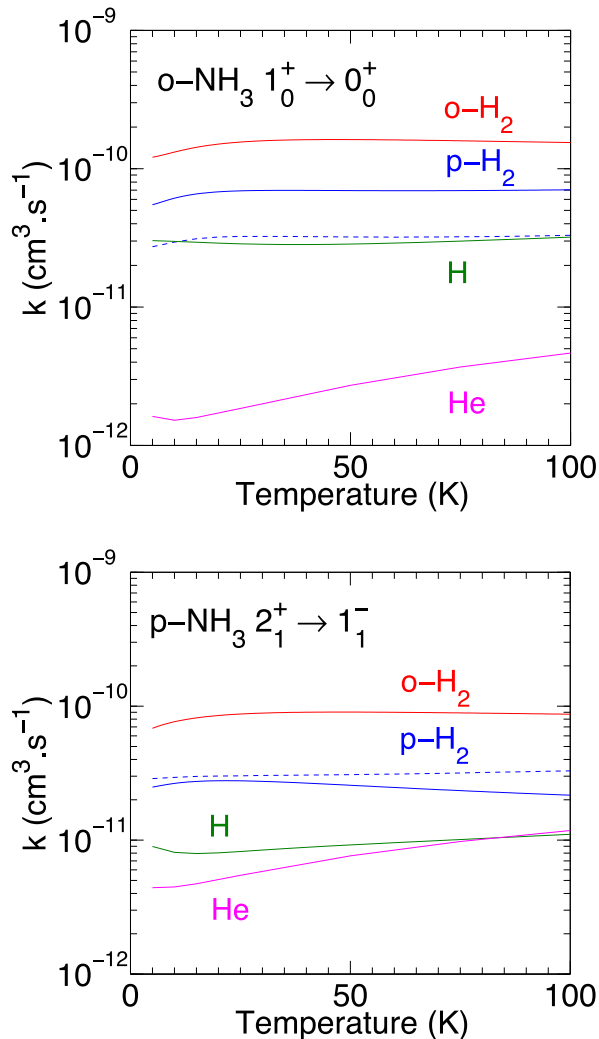


Figure 5. Comparison between the rate coefficients for collisional de-excitation of o- and p- NH_3 by H, o- H_2 and p- H_2 [dashed line for the rate coefficients of Maret et al. (2009)] and He [from Machin & Roueff (2005)].

respectively). As a result, we confirm that, for hydrides, He atoms are very poor substitutes for H or H_2 .

Regarding the rate coefficients for p- H_2 , we can notice significant differences (up to a factor of two) between the present calculations and those of Maret et al. (2009, see Fig. 5, upper panel). We recall that these differences reflect the inclusion of the rotational (non-spherical) structure of p- H_2 in our treatment. However, on average, the differences are less than 30 per cent and the temperature variation of the two sets of data is quite similar. Hence, we do not expect a major impact of the new p- H_2 ($j_2 = 0$) rate coefficients on the astrophysical modelling. However, as pointed out in our previous figures, we observe again in Fig. 5 a large difference between p- and o- H_2 . It is thus crucial to consider the two nuclear spin species of H_2 as two distinct colliders.

The whole set of rotation-inversion rate coefficients for p- H_2 ($j_2 = 0$), o- H_2 ($j_2 = 1$) and H will be available through the LAMDA (Schöier et al. 2005) and BASECOL (Dubernet et al. 2013) data bases. We note that in some environments the fraction of p- H_2 ($j_2 = 2$) can become significant, e.g. at kinetic temperatures

above ~ 100 K. We have found that cross-sections for H_2 initially in $j_2 = 2$ differ by less than 30 per cent with those for H_2 in $j_2 = 1$ [see also Daniel et al. (2014) for NH_2D]. As a result, it can be assumed that rate coefficients for p- H_2 ($j_2 = 2$) are identical to those for o- H_2 ($j_2 = 1$).

4 THE AMMONIA THERMOMETER

Because radiative dipolar transitions with $\Delta k \neq 0$ are forbidden in NH_3 (except for very slow $\Delta k = \pm 3$ transitions), the exchange of population between the different k -ladders occurs essentially via collisional processes. For many years, the inversion transitions for different k -ladders at ~ 20 – 30 GHz have been employed to derive kinetic temperatures in both cold (< 40 K) and warm (> 100 K) galactic and extragalactic star formation environments. The $(1_1^- \rightarrow 1_1^+) / (2_2^+ \rightarrow 2_2^-)$ line ratio, in particular, has been widely used to monitor the lowest kinetic temperatures (< 40 K). Considering only the first three doublets 1_1^\pm , 2_2^\pm and 2_1^\pm and assuming that the population of the 2_1^\pm doublet is negligible relative to that in 1_1^\pm , Walmsley & Ungerechts (1983) have shown that the excitation temperature between the two lowest doublets is given by the analytical formula:

$$T_{1,2}^A = T_k \left\{ 1 + \frac{T_k}{T_0} \ln \left[1 + \frac{k(2_2 \rightarrow 2_1)}{k(2_2 \rightarrow 1_1)} \right] \right\}^{-1}, \quad (2)$$

where T_0 is the energy difference between the first two metastable doublets (41.2 K), T_k is the kinetic temperature and $k(2_2 \rightarrow 2_1)$ and $k(2_2 \rightarrow 1_1)$ are the rotational rate coefficients (i.e. averaged and summed over the inversion symmetry index). In practice, this formula is accurate at temperatures below 40 K and at densities lower than 10^5 cm^{-3} . We note that analytical expressions can be derived also for higher metastable levels (Walmsley & Ungerechts 1983).

Observationally, $T_{1,2}$ is determined by observing the hyperfine components of the $1_1^- \rightarrow 1_1^+$ and $2_2^+ \rightarrow 2_2^-$ inversion transitions. The inversion doublets have indeed hyperfine components due to (mainly) the quadrupole moment of the ^{14}N nucleus. Assuming the excitation temperature of each hyperfine transition (within a doublet) is the same, one can derive the opacities $\tau(1_1)$ and $\tau(2_2)$ from which the excitation temperature $T_{1,2}$ can be obtained (Ho et al. 1979; Juvela et al. 2012). In order to derive the kinetic temperature from the measured $T_{1,2}$ excitation temperature, one needs to calibrate the ammonia thermometer, equation (2), and a very good knowledge of the collisional rate coefficients.

Maret et al. (2009) have investigated the robustness of the ammonia thermometer by comparing the excitation temperature $T_{1,2}$ computed using their rate coefficients with that computed using the older collisional data of Danby et al. (1988). Although the rotation-inversion rate coefficients differ by up to a factor of two, they found almost identical excitation temperatures $T_{1,2}$ (see their Fig. 5) and concluded that the rate coefficients of Danby et al. (1988) were of sufficient accuracy to calibrate the thermometer.

Here we test for the first time the impact of including the H_2 rotational structure on the ammonia thermometer. In Fig. 6, the ratio of the rate coefficients $k(2_2 \rightarrow 2_1)$ and $k(2_2 \rightarrow 1_1)$ is plotted as function of temperature. We first observe that this ratio is lower than unity whatever the collider. We notice that the inclusion of $j_2 = 2$ in the H_2 basis set [neglected in Maret et al. (2009)] tends to increase the ratio by up to 10 per cent. The difference between o- and p- H_2 rate coefficients is even more significant, with up to a 30 per cent increase of the ratio at 40 K. Finally, the collisions

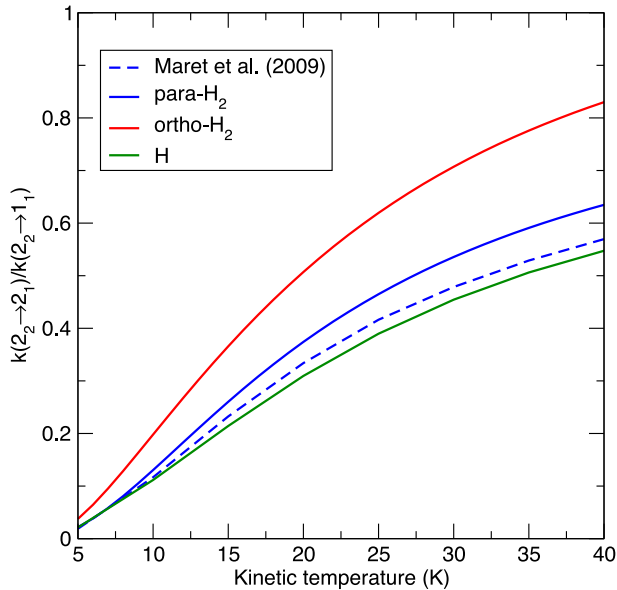
2210 *N. Bouhafs et al.*

Figure 6. Ratio of the rate coefficients $k(2_2 \rightarrow 2_1)$ and $k(2_2 \rightarrow 1_1)$ as function of the kinetic temperature.

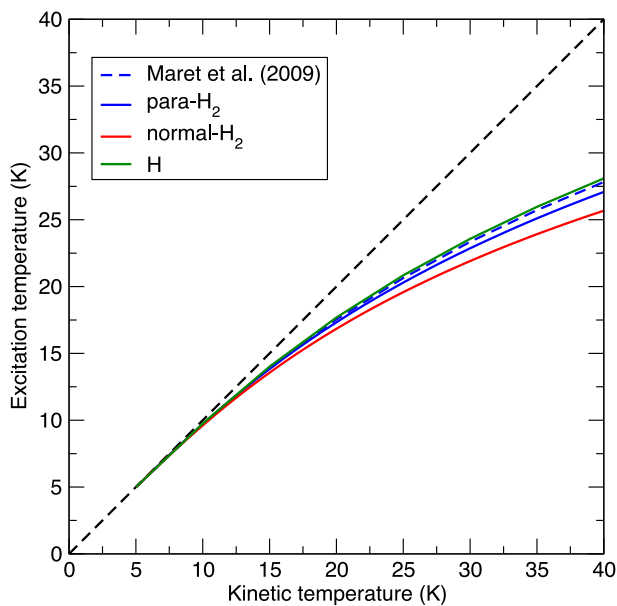


Figure 7. Excitation temperature between the 1_1 and 2_2 metastable levels of p-NH_3 as function of the kinetic temperature. The analytic expression, equation (1), is employed with the rate coefficients computed in this study and from the rate coefficients of Maret et al. (2009) for p-H_2 . The dashed straight line corresponds to $T_k = T_{1,2}$.

with hydrogen atoms give the lowest ratio. These differences reflect small variations in propensity rules, as illustrated in Fig. 4.

The different ratios plotted in Fig. 6 translate into different excitation temperatures $T_{1,2}$, as shown in Fig. 7. In this plot, we can first notice that for small kinetic temperatures (< 10 K), e.g. in cold prestellar cores, $T_{1,2} = T_k$ and $T_{1,2}$ can be used as a direct proxy for the kinetic temperature. Deviations between $T_{1,2}$ and T_k occur above 10 K. As expected, the difference between the present results for p-H_2 and those of Maret et al. (2009) is small and does not

exceed 1 K. Indeed the logarithm in equation (1) further reduces the differences observed in Fig. 6. We also provide the excitation temperatures $T_{1,2}$ for a normal- H_2 gas, i.e. with an H_2 OPR of three, and for a purely atomic gas. The differences with p-H_2 are found to be less than 2 K, suggesting that the ammonia thermometer cannot be employed to provide indirect constraints on the H_2 OPR or on the atomic fraction of the gas. Indeed, the three calibration curves agree within 2 K and any estimate of the relative abundance of o-H_2 , p-H_2 and H from the measured $T_{1,2}$ would require the knowledge of T_k with a sub-Kelvin accuracy, which is hardly achievable with the current precision of observations.

Finally, in order to provide a useful calibration of the ammonia thermometer for dark clouds and starless cores, we fitted the ratio of the rate coefficients $k(2_2 \rightarrow 2_1)$ and $k(2_2 \rightarrow 1_1)$ in the case of $\text{p-H}_2(j_2 = 0)$. Indeed, although H_2 cannot be directly observed at low temperature, indirect observations indicate that the cold interstellar gas is mainly composed by $\text{p-H}_2(j_2 = 0)$, with an OPR lower than 1 per cent below ~ 30 K (Pagani et al. 2009; Troscompt et al. 2009; Faure et al. 2013). From the results plotted in Fig. 6 we have derived:

$$\frac{k(2_2 \rightarrow 2_1)}{k(2_2 \rightarrow 1_1)} = 1.073 \exp(-21.01/T_k), \quad (3)$$

which has an accuracy better than 2 per cent above 10 K (remember $T_k = T_{1,2}$ below 10 K). This fit can be used to relate the kinetic temperature T_k to $T_{1,2}$ via equation (2), provided that $T_k < 40$ K. We also fitted the reverse relation and obtained:

$$T_k = T_{1,2} \left\{ 1 - \frac{T_{1,2}}{T_0} \ln [1 - 1.608 \exp(-25.25/T_{1,2})] \right\}^{-1}, \quad (4)$$

which has an accuracy of better than 0.3 per cent. We note that this analytical formula was suggested by Tafalla et al. (2004, see their appendix B). Their numerical expression was based on the rate coefficients of Danby et al. (1988) and, as expected, the two expressions agree within 1 K in the temperature range $T_k = 1-40$ K. Equation (4) can be employed confidently to derive T_k at temperatures lower than 40 K and for densities smaller than 10^5 cm^{-3} . For higher densities and temperatures, high-lying k -ladders (above the level 2_1) play a role and it is necessary to solve the statistical equilibrium equations within a radiative transfer treatment, which is beyond the scope of this paper.

5 CONCLUSION

We have presented rotation-inversion (de)excitation rate coefficients for p- and o-NH_3 due to collisions with $\text{p-H}_2(j_2 = 0)$, $\text{o-H}_2(j_2 = 1)$ and H . The scattering calculations were performed using the interaction potential described in Maret et al. (2009) for $\text{NH}_3\text{-H}_2$ and in Li & Guo (2014) for $\text{NH}_3\text{-H}$. The lowest 17 and 34 rotational levels of o- and p-NH_3 , respectively, were considered and rate coefficients were computed for kinetic temperatures up to 200 K. The new rate coefficients for p-H_2 were found to agree within a factor of two (30 per cent on average) compared to the older computations of Maret et al. (2009). Our calculations complete the available sets for the ammonia molecule: specific calculations are now available for the dominant neutral colliders of the interstellar medium, i.e. p-H_2 , o-H_2 , H (this work) and He (Machin & Roueff 2005).

We note that the hyperfine structure of NH_3 is resolved in some astrophysical spectra. In order to model such observations, hyperfine selective rate coefficients are necessary. The accurate recoupling theory [see e.g. Faure & Lique (2012)] should be therefore extended to the case of molecule–molecule collisions, as in Lanza et al.

(2014) for the HCl-H_2 system. The statistical method (in which the hyperfine selective rate coefficients are taken to be proportional to the statistical weights of the final states) can be also employed as a simple approximation. It should be noted, however, that the statistical approach is known to be insufficient in some cases, as discussed by Stutzki & Winnewisser (1985) and, more recently, by Faure & Lique (2012).

We note also that the present rotation-inversion rate coefficients for the main ammonia isotopologue $^{14}\text{NH}_3$ can be safely employed for the $^{15}\text{NH}_3$ isotopologue because the $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ isotopic effect is negligible. In contrast, a hydrogen/deuterium substitution has a great impact since (i) the principal moment of inertia axes are rotated (except in ND_3) and (ii) the shift of the centre of mass is significant. Rotational rate coefficients were computed recently for all deuterated ammonia isotopologues (Daniel et al. 2014, 2016) so that collisional data are indeed now available for all ammonia isotopologues.

Finally, future studies will address the excitation of higher rotational levels, at higher temperatures, as well as the excitation of the vibrational levels of ammonia (the lowest one opens at 950 cm^{-1}). This will require a full twelve-dimensional $\text{NH}_3\text{-H}_2$ PES.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been supported by the Agence Nationale de la Recherche (ANR-HYDRIDES), contract ANR-12-BS05-0011-01.

REFERENCES

- Bouhafs N., Lique F., Faure A., Bacmann A., Li J., Guo H., 2017, *J. Chem. Phys.*, 146, 064309
- Cheung A. C., Rank D. M., Townes C. H., Thornton D. D., Welch W. J., 1968, *Phys. Rev. Lett.*, 21, 1701
- Danby G., Flower D. R., Kochanski E., Kurdi L., Valiron P., 1986, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, 19, 2891
- Danby G., Flower D. R., Valiron P., Schilke P., Walmsley C. M., 1988, *MNRAS*, 235, 229
- Daniel F., Cernicharo J., Dubernet M., 2006, *ApJ*, 648, 461
- Daniel F., Faure A., Wiesenfeld L., Roueff E., Lis D. C., Hily-Blant P., 2014, *MNRAS*, 444, 2544
- Daniel F. et al., 2016, *MNRAS*, 457, 1535
- Dubernet M. L. et al., 2013, *A&A*, 553, A50
- Faure A., Lique F., 2012, *MNRAS*, 425, 740
- Faure A., Hily-Blant P., Le Gal R., Rist C., Pineau des Forêts G., 2013, *ApJ*, 770, L2
- Green S., 1976, *J. Chem. Phys.*, 64, 3463
- Gubbels K. B., van de Meerakker S. Y. T., Groenenboom G. C., Meijer G., van der Avoird A., 2012, *J. Chem. Phys.*, 136, 074301
- Ho P. T. P., Townes C. H., 1983, *ARA&A*, 21, 239
- Ho P. T. P., Barrett A. H., Myers P. C., Matsakis D. N., Chui M. F., Townes C. H., Cheung A. C., Yngvesson K. S., 1979, *ApJ*, 234, 912
- Hodges M. P., Wheatley R. J., 2001, *J. Chem. Phys.*, 114, 8836
- Hutson J. M., Green S., 1994, molscat computer code, version 14 (1994), distributed by Collaborative Computational Project No. 6 of the Engineering and Physical Sciences Research Council (UK)
- Juvela M., Harju J., Ysard N., Lunttila T., 2012, *A&A*, 538, A133
- Lanza M., Kalugina Y., Wiesenfeld L., Lique F., 2014, *J. Chem. Phys.*, 140, 064316
- Le Gal R., Hily-Blant P., Faure A., Pineau des Forêts G., Rist C., Maret S., 2014, *A&A*, 562, A83
- Li J., Guo H., 2014, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 6753
- Ma Q., van der Avoird A., Loreau J., Alexander M. H., van de Meerakker S. Y. T., Dagdigian P. J., 2015, *J. Chem. Phys.*, 143, 044312
- Machin L., Roueff E., 2005, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, 38, 1519
- Maret S., Faure A., Scifoni E., Wiesenfeld L., 2009, *MNRAS*, 399, 425
- Mladenović M., Lewerenz M., Cilpa G., Rosmus P., Chabaud G., 2008, *Chem. Phys.*, 346, 237
- Offer A., Flower D. R., 1989, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 22, L439
- Oka T., 1967, *J. Chem. Phys.*, 47, 4852
- Pagani L. et al., 2009, *A&A*, 494, 623
- Persson C. M. et al., 2010, *A&A*, 521, L45
- Persson C. M. et al., 2012, *A&A*, 543, A145
- Pirani F. a., Cappelletti D., Belpassi L., Tarantelli F., 2013, *J. Phys. Chem. A*, 117, 12601
- Rist C., Faure A., 2012, *J. Math. Chem.*, 50, 588
- Rist C., Alexander M. H., Valiron P., 1993, *J. Chem. Phys.*, 98, 4662
- Schleipen J., ter Meulen J. J., 1991, *Chem. Phys.*, 156, 479
- Schöier F. L., van der Tak F. F. S., van Dishoeck E. F., Black J. H., 2005, *A&A*, 432, 369
- Sheppelman J. P., Smizaski G. W., Curotto E., Mella M., 2012, *Chem. Phys. Lett.*, 535, 49
- Stutzki J., Winnewisser G., 1985, *A&A*, 144, 1
- Surin L. A., Tarabukin I. V., Schlemmer S., Breier A. A., Giesen T. F., McCarthy M. C., van der Avoird A., 2017, *ApJ*, 838, 27
- Tafalla M., Myers P. C., Caselli P., Walmsley C. M., 2004, *A&A*, 416, 191
- Tkáč O. et al., 2014, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 477
- Tkáč O., Saha A. K., Loreau J., Ma Q., Dagdigian P. J., Parker D. H., van der Avoird A., Orr-Ewing A. J., 2015, *Mol. Phys.*, 113, 3925
- Troscompt N., Faure A., Maret S., Ceccarelli C., Hily-Blant P., Wiesenfeld L., 2009, *A&A*, 506, 1243
- Walmsley C. M., Ungerechts H., 1983, *A&A*, 122, 164
- Willey D. R., Timlin R. E. Jr, Merlin J. M., Sowa M. M., Wesolek D. M., 2002, *ApJS*, 139, 191

This paper has been typeset from a $\text{T}_\text{E}\text{X}/\text{L}^{\text{A}}\text{T}_\text{E}\text{X}$ file prepared by the author.

Chapitre V

Excitation rotationnelle de NH_2 par H_2

Sommaire

V.1	Spectroscopie rotationnelle de NH_2 et H_2	80
V.2	Structure fine/hyperfine de la molécule NH_2	80
V.3	Collision entre une toupie asymétrique et une molécule diatomique	84
V.4	Résultats	86
	V.4.1 Acticle : Rotational excitation of the interstellar NH_2 radical by H_2	86
V.5	Taux de collisions	95

Ce chapitre est consacré à l'excitation de la molécule NH_2 par collisions avec H_2 . L'étude de ce système est importante pour la compréhension de la chimie de l'azote interstellaire mais aussi d'un point de vue théorique, puisque NH_2 est une molécule non linéaire à couche ouverte avec une structure hyperfine. Les calculs exacts (Close-Coupling) sont établis pour la structure rotationnelle uniquement, tandis que la structure fine et hyperfine est prise en compte de façon approchée (voir chapitre suivant). Nous avons pris en compte les différentes symétries de spin de NH_2 et de H_2 dans les calculs. Nous présentons ici tout d'abord la structure des molécules NH_2 et H_2 , puis le formalisme de collision d'une toupie asymétrique avec une molécules linéaire, ainsi que des résultats complémentaires à l'article.

V.1 Spectroscopie rotationnelle de NH_2 et H_2

Le radical NH_2 est de symétrie C_{2v} . La configuration électronique de son état fondamental est : $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^1$, ce qui correspond à une symétrie 2B_1 .

NH_2 est une toupie asymétrique de type prolata avec un paramètre asymétrique $k = -0.384$. C'est un hydrure léger et souple dont les constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge ont des valeurs élevées. Le spectre rotationnel de ce radical est donc épars avec des effets de distorsion centrifuge importants. Le diagramme d'énergie des niveaux rotationnels de NH_2 est complexe car ce radical possède un électron non apparié. Chaque niveau rotationnel est identifié par trois nombres quantiques $N_{K_a K_c}$, tel que N est le nombre principal de rotation, K_a et K_c , correspondant aux projections de N sur les axes d'inertie a et c . De plus, du fait de la présence de deux noyaux d'hydrogène équivalents ($I_{H_1} = I_{H_2} = 1/2$), la molécule NH_2 est présente sous deux formes distinctes : ortho- NH_2 avec $K_a + K_c$ pair et para- NH_2 $K_a + K_c$ impair.

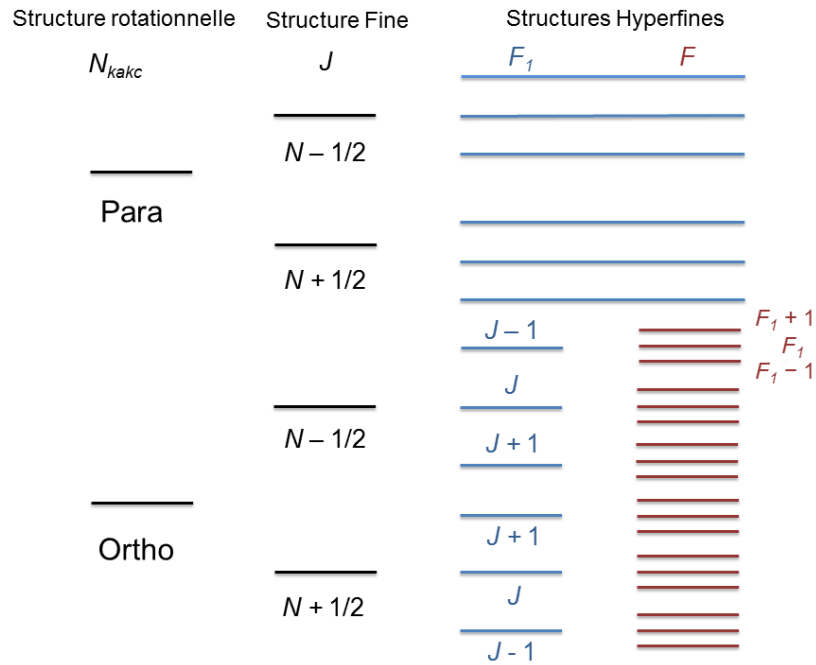
V.2 Structure fine/hyperfine de la molécule NH_2

Les niveaux rotationnels de NH_2 sont dédoublés par interaction spin rotation en une structure fine de deux sous-niveaux de nombre quantique J avec $J = N + S$, tel que J est le moment angulaire total, N le moment angulaire sans le spin et S est le spin électronique total.

$$\text{Le sous-niveau résultant} \begin{cases} J = N - \frac{1}{2} \\ J = N + \frac{1}{2} \end{cases}$$

Les niveaux de structure fine sont détriplés du fait de l'interaction impliquant le spin nucléaire de l'atome d'azote $I_N = 1$. Ces niveaux de structure hyperfine sont définis par le nombre quantique F_1 avec $J + I_N = F_1$. Enfin, une seconde structure hyperfine, due à l'interaction impliquant le spin nucléaire résultant des atomes d'hydrogène ($I_{H_1} + I_{H_2} = I_H$), détriplex les niveaux d'énergie ortho où $I_H = 1$ ($I_H = 0$ pour les niveaux para). Ces niveaux sont décrits par le nombre quantique F tel que $F_1 + I_H = F$. La figure V.1 schématise la structure des niveaux hyperfins ortho et para- NH_2 .

La prise en compte de la structure hyperfine dans les calculs de dynamique est assez complexe et coûteuse. C'est pourquoi nous nous sommes limités dans un premier temps aux niveaux rotationnels. Les taux hyperfins ont été obtenus par une méthode approchée pour les applications astrophysiques et sont présentés au chapitre 6.

FIGURE V.1: Structure des niveaux rotationnels hyperfins ortho et para- NH_2

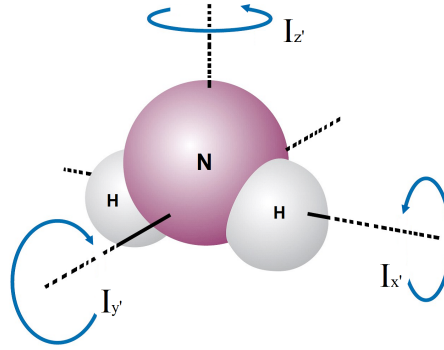
La molécule d'hydrogène H_2 de symétrie électronique fondamentale $X^1\Sigma^+$, existe elle aussi sous deux formes distinctes : ortho et para- H_2 . Si les spins des deux noyaux d'hydrogène composant H_2 sont antiparallèles ($IH_{tot} = 0$), la molécule est dans sa forme para qui correspond aux niveaux rotationnels ayant un nombre quantique de rotation pair $j_2 = 0, 2, 4, \dots$. À l'inverse si les spins sont parallèles ($IH_{tot} = 1$), la molécule est dans son état ortho qui correspond aux niveaux rotationnels ayant un nombre quantique rotationnel impair $j_2 = 1, 3, 5, \dots$.

Énergies rotationnelles et fonctions d'onde

Le repère fixe dans l'espace SF est noté (x, y, z) . Le deuxième référentiel BF, dont l'origine est le centre de gravité de la molécule et dont les axes sont les axes des principaux moments d'inertie de la molécule, est noté (x', y', z') . Le passage du référentiel SF au référentiel de la molécule BF se fait par les angles d'Euler $(\alpha\beta\gamma)$.

Les trois principaux moments d'inertie de la toupie asymétrique NH_2 sont différents $I_x \neq I_y \neq I_z$ (voir figure V.2).

Les niveaux d'énergie d'une toupie asymétrique se calculent à partir du Hamiltonien du rotateur rigide (auquel il est possible d'ajouter les corrections dues à la distorsion centrifuge traitée comme une perturbation [Coudert *et al.*, 1986]) :

FIGURE V.2: Moments d'inertie de la molécule NH_2

$$H = AJ^2 + (B - A)J_y^2 + (C - A)J_z^2 \quad (V.1)$$

avec $A = \frac{1}{2I_{x'}}$, $B = \frac{1}{2I_{y'}}$, $C = \frac{1}{2I_{z'}}$ les constantes rotationnelles. $J^2 = J_{x'}^2 + J_{y'}^2 + J_{z'}^2$ est le moment angulaire total de la molécule.

On développe les fonctions d'onde de la toupie asymétrique dans la base des fonctions d'onde des toupies symétriques $|jkm\rangle$ [Garrison *et al.*, 1976]. On peut alors écrire :

$$|j\tau m\rangle = \sum_{k=-j}^j a_{k\tau}^j |jkm\rangle \quad (V.2)$$

avec $a_{k\tau}^j$ sont les coefficients du développement. τ sert à labelliser les niveaux rotationnels de la toupie asymétrique. On peut aussi définir les nombres quantiques K_a et K_c qui sont les projections de j sur l'axe de symétrie d'une toupie symétrique dans les cas limites d'une toupie "prolate" et d'une toupie "oblate". Et on a la correspondance : $\tau = K_a - K_c$

$|jkm\rangle$ est fonction d'onde des toupies symétriques définit par :

$$|jkm\rangle = \sqrt{\frac{2j+1}{8\pi^2}} \mathcal{D}_{km}^j(\alpha, \beta, \gamma) \quad (V.3)$$

avec j un entier positif, $-j \leq k \leq j$ et $-j \leq m \leq j$. $\mathcal{D}_{km}^j(\alpha, \beta, \gamma)$ est la matrice de rotation fonctions des angles d'Euler qui représentent le passage d'un SF vers le repère BF.

Les valeurs propres des opérateurs J^2 , $J_{z'}$ et J_z sont respectivement $j(j+1)\hbar^2$, $k^2\hbar^2$ et $m\hbar$. J^2 et J_z sont conservés à la fois pour les toupies symétriques et pour les toupies

asymétriques alors que $J_{z'}$ est conservé seulement pour les toupies symétriques. Ce qui donne lieu à un mélange des $(2j+1)$ différentes valeurs de k correspondantes à un couple (j, m) pour former $2j+1$ niveaux de la toupie asymétrique.

En introduisant V.2 dans V.1 on obtient :

$$\sum_k a_{k\tau}^j (\langle jk'm|H|jkm\rangle - E_{j\tau}\delta_{k'k}) = 0 \quad (\text{V.4})$$

La résolution de cette équation permet d'obtenir les niveaux d'énergie rotationnelle $E_{j\tau}$. Les valeurs des niveaux d'énergie des espèces ortho et para de NH_2 sont données dans la table V.1.

L'énergie rotationnelle de la molécule linéaire H_2 , dans l'approximation du rotateur rigide, est obtenue par :

$$E_2 = B j_2(j_2 + 1) \quad (\text{V.5})$$

où B est la constante de rotation de la molécule H_2 . Les fonctions d'ondes correspondantes sont les harmoniques sphériques $Y_{j_2 m_2}$.

Niveaux	ortho		para	
	N_{kakc}	Énergie cm^{-1}	N_{kakc}	Énergie cm^{-1}
1	0 ₀₀	0.00	1 ₀₁	21.1247
2	1 ₁₁	31.8659	1 ₁₀	36.6450
3	2 ₀₂	62.1004	2 ₁₂	69.3361
4	2 ₁₁	83.6736	2 ₂₁	115.8972
5	2 ₂₀	117.1709	3 ₀₃	120.8808
6	3 ₁₃	124.8283	3 ₁₂	153.2818
7	3 ₂₂	179.2713	3 ₂₁	185.1388
8	4 ₀₄	195.9353	4 ₁₄	197.7501
9	4 ₁₃	244.0595	3 ₃₀	245.8598
10	3 ₃₁	245.6383	4 ₂₃	262.7619
11	4 ₂₂	278.0420	5 ₀₅	286.8743
12	5 ₁₅	287.6190	4 ₃₂	332.1560
13	4 ₃₁	333.6381	5 ₁₄	353.8944
14	5 ₂₄	365.5726	5 ₂₃	395.2917
15	4 ₄₀	422.3793	4 ₄₁	422.3476

TABLE V.1: Énergie des premiers niveaux ortho et para de NH_2

V.3 Collision entre une toupie asymétrique et une molécule diatomique

Le formalisme de collision des toupies asymétriques avec un rotateur linéaire est issu essentiellement de Phillips *et al.* [1995]. On considère NH_2 et H_2 comme des rotateurs rigides. Contrairement aux systèmes étudiés précédemment, il faut dorénavant prendre en compte l'état et l'énergie rotationnels de la molécule projectile H_2 . L'Hamiltonien total H_{tot} possède alors un terme supplémentaire représentant l'état interne de l'hydrogène moléculaire, l'Hamiltonien total du système s'écrit alors :

$$H_{tot} = H_{asymtop}(\theta, \phi) + H_{H_2}(\theta', \phi') + T(\vec{R}) + V(\alpha, \beta, \gamma, \vec{R}) \quad (V.6)$$

avec $H_{asymtop}$ l'Hamiltonien rotationnel de NH_2 (défini eq V.1) qui dépend de l'orientation de la molécule. H_{H_2} est l'Hamiltonien rotationnel de H_2 qui dépend de l'orientation de H_2 . $T(\vec{R})$ est l'opérateur d'énergie cinétique de la collision dépendant des coordonnées $\vec{R} = (R, \theta, \phi, \theta', \phi')$. Et $V(\vec{R}, \alpha, \beta, \gamma)$ la surface d'énergie de potentiel du système. Le développement analytique du potentiel peut se faire selon l'expansion de Phillips *et al.* [1995].

La résolution de l'équation de Schrodinger se fait de la façon suivante :

On couple les états rotationnels de NH_2 $|j_1\tau m\rangle$, les états rotationnels de H_2 $|j_2 m_2\rangle$, et les ondes partielles du mouvement orbital de la molécule H_2 $|l m_l\rangle$.

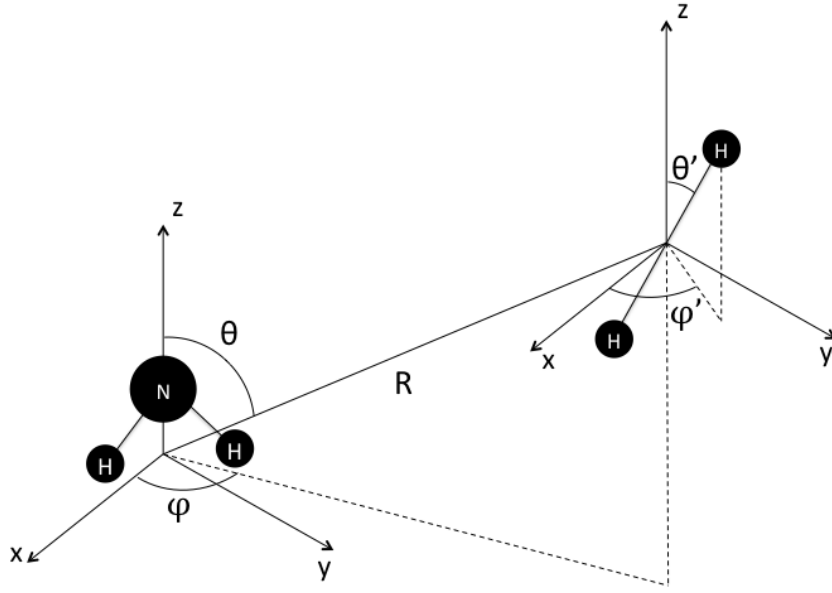
Le moment angulaire total $\vec{J} = \vec{j}_{12} + \vec{l}$ avec $\vec{j}_{12} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$ et \vec{l} le moment orbital de H_2 . Les états du moment angulaire total s'expriment alors :

$$|JM j_1\tau j_2 j_{12} l\rangle = \sum_{m_{12} m_l} \langle j_{12} m_{12} l m_l | JM \rangle |j_1\tau m_1\rangle |j_2 m_2\rangle |l m_l\rangle \quad (V.7)$$

M est la projection du moment angulaire total J sur l'axe z du repère fixe. $\langle j_{12} m_{12} l m_l | JM \rangle$ sont des coefficients de Clebsch-Gordan.

La fonction d'onde totale du système s'écrit de la manière suivante :

$$\Psi_{j_1\tau j_2 j_{12} l}^{JM} = \sum_{j'_1\tau' j'_2 j'_{12} l'} \frac{U_{j'_1\tau' j'_2 j'_{12} l'}^{JM j_1\tau j_2 j_{12} l}(R)}{R} |JM j_1\tau j_2 j_{12} l\rangle \quad (V.8)$$

FIGURE V.3: Coordonnées de Jacobi du système $\text{NH}_2\text{-H}_2$

En reportant la fonction d'onde totale V.8 dans l'équation de Schrödinger comme ceci est décrit dans le chapitre 2, on aboutit aux équations différentielles couplées du second ordre :

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l(l+1)}{R^2} + k_{j_1' \tau' j_2' j_1 \tau j_2}^2 \right] U_{j_1' \tau' j_2' j_1 \tau j_2}^{JM j_1 \tau j_2 j_1 l}(R) = 2\mu \sum_{j_1'' \tau'' j_2'' j_1 \tau j_2} \langle JM j_1'' \tau'' j_2'' j_1 \tau j_2 | V | JM j_1' \tau' j_2' j_1 \tau j_2 \rangle U_{j_1'' \tau'' j_2'' j_1 \tau j_2}^{JM j_1 \tau j_2 j_1 l}(R) \quad (\text{V.9})$$

avec :

$$k_{j_1' \tau' j_2' j_1 \tau j_2}^2 = 2\mu [E - E_{j_1' \tau'}]$$

où E est l'énergie totale et $E_{j_1' \tau'}$ est l'énergie du niveau $j_1' \tau'$.

La résolution du problème consiste, en la détermination des fonctions radiales $U_{j_1' \tau' j_2' j_1 \tau j_2}^{JM j_1 \tau j_2 j_1 l}(R)$, à partir desquelles les matrices S^J de diffusion sont déduites et qui donnent accès aux sections efficaces intégrales de collision $\sigma(j_1, j_2 \tau \rightarrow j_1', j_2' \tau')$.

La résolution exacte dite 'Close Coupling' des équations couplées ainsi que le développement des éléments de matrice du potentiel sont décrit dans [Phillips *et al.*, 1995].

V.4 Résultats

Lors de collisions inélastiques (i.e non réactives), il n'est pas possible d'exciter les niveaux rotationnels ortho en partant d'un niveau rotationnel para et inversement. Les calculs de collisions ont été faits pour les deux formes para- NH_2 et ortho- NH_2 séparément. Avant de lancer des calculs complets de sections efficaces, il est important de s'assurer de la convergence des résultats numériques. Nous avons donc réalisé des tests de convergence en calculant des sections efficaces à des énergies ponctuelles en faisant varier différents paramètres d'entrée de MOLSCAT, comme présenté dans le chapitre 3 pour le système NH-Ne. Compte tenu de la structure complexe de la molécule NH_2 , les niveaux d'énergie sont mélangés : des niveaux à haut j se trouvent bas en énergie et inversement. Ceci a un effet non négligeable sur la valeur des sections efficaces. Ainsi, même pour les calculs à basse énergie, il faut inclure des niveaux rotationnels à grand j pour assurer une bonne convergence des sections efficaces. Cependant, comme nous l'avons déjà dit, inclure tous les niveaux rotationnels pour un j donné est prohibitif en temps de calcul. Nous avons utilisé en plus du paramètre J_{MAX} , le paramètre E_{MAX} de MOLSCAT. Ce paramètre limite en énergie les niveaux inclus dans le calcul : tous les niveaux ayant une énergie inférieure à E_{MAX} sont inclus, les autres exclus.

Les paramètres des calculs numériques effectués avec MOLSCAT sont détaillés dans l'annexe C.

V.4.1 Acticle : Rotational excitation of the interstellar NH_2 radical by H_2



Rotational excitation of the interstellar NH_2 radical by H_2

Nezha Bouhafs,¹ François Lique,^{1,a)} Alexandre Faure,² Aurore Bacmann,² Jun Li,^{3,b)} and Hua Guo³

¹LOMC - UMR 6294, CNRS-Université du Havre, 25 rue Philippe Lebon, BP 1123, 76 063 Le Havre cedex, France

²UJF-Grenoble 1/CNRS, Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG) UMR 5274, Grenoble F-38041, France

³Department of Chemistry and Chemical Biology, University of New Mexico, Albuquerque, New Mexico 87131, USA

(Received 4 December 2016; accepted 19 January 2017; published online 13 February 2017)

We present quantum close-coupling calculations for the rotational excitation of the interstellar amide radical NH_2 due to collisions with H_2 molecules. The calculations are based on a recent, high-accuracy full-dimensional NH_4 potential energy surface adapted for rigid-rotor scattering calculations. The collisional cross section calculations are performed for all transitions among the first 15 energy levels of both *ortho*- and *para*- NH_2 and for total energies up to 1500 cm^{-1} . Both *para*- and *ortho*- H_2 colliding partners are considered. The cross sections for collision with *para*- and *ortho*- H_2 are found to differ significantly, the magnitude of the *ortho*- H_2 ones being dominant. No strong propensity rules are observed but transitions with $\Delta k_c = 0$ are slightly favored. *Published by AIP Publishing.* [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4975324>]

I. INTRODUCTION

Neutral nitrogen hydrides (NH , NH_2 , and NH_3) are highly abundant species in a variety of astrophysical regions. Among them, the NH_2 radical, even if not generally the most abundant one, is of key importance for the chemistry of these media. It was detected for the first time in the interstellar medium (ISM) by van Dishoeck *et al.*¹ who pointed out that this simple hydride is crucial for testing the production pathways of nitrogen-bearing molecules. Indeed, the NH_2 chemistry is directly related to that of the abundant and ubiquitous ammonia, NH_3 . In addition, NH_2 exhibit spin symmetry states whose relative abundances are sensitive to the H_2 *ortho-to-para* ratio (OPR) in the gas phase. NH_2 observations² may be able to put constraints on the H_2 OPR in dense gas.

The Infrared Space Observatory was later used to observe infrared absorption lines of NH_2 ^{3,4} and recently, the Herschel Space Observatory⁵ with the Heterodyne Instrument for the Far-Infrared (HIFI)⁶ allowed the observation of several low-lying rotational transitions of NH_2 at a very high spectroscopic resolution.⁷ These (absorption) lines were employed to derive $\text{NH}:\text{NH}_2:\text{NH}_3$ abundance ratios of $\sim 2:1:1$ in lukewarm diffuse clouds⁸ and $\sim 3:1:20$ in the colder envelope of low-mass protostars.⁹ Emission lines were also detected more recently in denser and hot ISM regions.² In addition, anomalous (non statistical) *ortho-to-para* ratios of NH_2 and NH_3 were derived in the diffuse gas.^{2,10} These ratios were successfully reproduced by gas-phase models including a rigorous nuclear-spin chemistry,^{9,11} suggesting that NH_2 , just like NH_3 , is mainly formed in the

gas-phase via a series of successive hydrogen abstraction reactions $\text{NH}_n^+ + \text{H}_2$ ($n = 0-3$) followed by electronic dissociative recombination. A recent study has also emphasized the importance of the H-exchange reaction $\text{NH}_2 + \text{H}$ in the *ortho-para* conversion of NH_2 .¹²

However, the analysis of the NH_2 rotational spectra, especially those in emission, was hampered by the lack of collisional rate coefficients. Without these data, only approximate estimates of the molecular column density are possible assuming local thermodynamic equilibrium (LTE), which is generally not a good approximation. Persson *et al.*² estimated collisional rate coefficients assuming quenching rate coefficient of $5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ and state-specific downward rates for radiatively allowed transitions that scale in proportion to radiative line strengths. Such estimates are very approximate and the accurate determination of the NH_2 abundance would greatly benefit from accurate collisional data. The main collider in the dense ISM is generally molecular hydrogen, H_2 .

Scattering studies implying nonlinear polyatomic molecules and H_2 are still sparse. To date, calculations of rate coefficients for the collisional excitation by *para*- and *ortho*- H_2 (hereafter *p*- H_2 and *o*- H_2 , respectively) have been performed only for the four interstellar molecules H_2CO ,¹³ NH_3 ,¹⁴ CH_3OH ,¹⁵ H_2O ,¹⁶ and SO_2 .¹⁷

To the best of our knowledge, there are no collisional data available for the NH_2 - H_2 system. The only relevant study for astrophysics implying the NH_2 molecules is the measurement of integral cross sections for NH_2 -He rotational transitions performed by Dagdigan.¹⁸ However, no rate coefficients were given in this work. NH_2 -H collisions were also studied¹⁹ but the NH_2 molecule was in its first excited electronic state that is negligibly populated in astrophysical media.

NH_2 is an asymmetrical rotor with two forms caused by the different relative orientations of the hydrogen nuclear

^{a)}Electronic mail: francois.lique@univ-lehavre.fr

^{b)}Present address: School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 401331, China.

spins. In collision with H_2 , the two forms behave like two distinct species: *ortho*- NH_2 and *para*- NH_2 (hereafter denoted as *o*- NH_2 and *p*- NH_2 , respectively). In addition, NH_2 has a complex rotational structure resulting from the open-shell character of the NH_2 ground electronic state 2B_1 . Hence, each rotational level is split by spin-rotation interaction in a fine structure of two sublevels identified by the total angular momentum j_1 with $j_1 = N_1 + S$ (where N_1 is the rotational angular momentum and S is the electronic spin). Moreover, fine structure levels are further split into three components through hyperfine interactions, due to the coupling between the nitrogen nuclear spin and the total angular momentum j_1 . Finally, a second hyperfine structure resulting from the coupling between the nuclear spins of the hydrogen nuclei splits all *o*- NH_2 sublevels into three new sublevels.

The calculation of collisional cross sections taking into account this complex structure is an extremely challenging task. Calculations of collisional data for open-shell molecules in collision with H_2 have been achieved only recently²⁰ for linear molecules and cannot be easily extended to a polyatomic top. This is why, in the present work, we neglect the fine and hyperfine structure of the NH_2 target and we provide data for transitions between rotational levels. Collisional data including these specific structures may be deduced from the present calculations using decoupling approximations.^{21,22}

In this paper, we used a new accurate full-dimensional NH_4 potential energy surface (PES)²³ to compute the cross sections for the collisional excitation of the first 15 rotational levels of both *o*- and *p*- NH_2 by H_2 . The paper is organized as follows. The PES and the scattering calculations are presented in Section II. In Section III, we report state-to-state resolved cross sections for the rotational excitation of NH_2 by H_2 . Concluding remarks are drawn in Section IV.

II. METHODS

A. Potential energy surface

The NH_2 radical is known to react with H_2 to form NH_3 through an exothermic pathway by a direct hydrogen abstraction mechanism. This reactive channel $\text{NH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}$ was found to have a barrier of 3340 cm^{-1} .²³ The reaction is thus quite slow with rate coefficients lower than $10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ for temperatures lower than 500 K .^{23,24} Under such circumstances, neglecting the reactive pathway in the treatment of the $\text{NH}_2\text{-H}_2$ collision should have only a small influence on the description of the inelastic processes,^{25,26} as long as low to moderate collision energies are considered. We also note that the hydrogen exchange process is also negligibly small under such conditions.

An accurate rigid-rotor five-dimensional PES was then constructed for the $\text{NH}_2\text{-H}_2$ system in its electronic and vibrational ground state, suitable for low-energy inelastic rotational calculations, from the recently computed nine-dimensional global PES of NH_4 .²³ This PES was determined at the UCCSD(T)-F12a/aug-cc-pVTZ level of theory and the *ab initio* points were fitted using the permutation-invariant polynomial neutral network (PIP-NN) method²⁷ with a root mean squared error (RMSE) of 27 cm^{-1} . The RMSE of 27 cm^{-1} is for the full nine-dimensional PES (including the reactive path).

The fitting RMSE for the non-reactive $\text{NH}_2\text{-H}_2$ region relevant for this work is much smaller, of the order of few cm^{-1} .

In this work, the intermolecular potential is described as a function of five coordinates, namely, the intermolecular distance R from the NH_2 center of mass to the H_2 center of mass, and four relative angles (θ , φ) and (θ' , φ') which describe, respectively, the collision direction and the H_2 orientation relative to the NH_2 body-fixed system. The body-fixed Jacobi coordinate system used in our calculations is presented in Fig. 1.

As the original routine from Li and Guo²³ employs internuclear coordinates, the following transformation was employed to determine the Cartesian positions of the two hydrogen atoms (H_a with coordinates x_a, y_a, z_a and H_b with coordinates x_b, y_b, z_b) of the H_2 molecule in the NH_2 body-fixed coordinate system:

$$x_a = R \sin \theta \cos \varphi + r_{\text{H}_2} \sin \theta' \cos \varphi' \frac{m_{\text{H}}}{2m_{\text{H}}}, \quad (1)$$

$$y_a = R \sin \theta \sin \varphi + r_{\text{H}_2} \sin \theta' \sin \varphi' \frac{m_{\text{H}}}{2m_{\text{H}}}, \quad (2)$$

$$z_a = R \cos \theta + r_{\text{H}_2} \cos \theta' \frac{m_{\text{H}}}{2m_{\text{H}}}, \quad (3)$$

$$x_b = R \sin \theta \cos \varphi - r_{\text{H}_2} \sin \theta' \cos \varphi' \frac{m_{\text{H}}}{2m_{\text{H}}}, \quad (4)$$

$$y_b = R \sin \theta \sin \varphi - r_{\text{H}_2} \sin \theta' \sin \varphi' \frac{m_{\text{H}}}{2m_{\text{H}}}, \quad (5)$$

$$z_b = R \cos \theta - r_{\text{H}_2} \cos \theta' \frac{m_{\text{H}}}{2m_{\text{H}}}, \quad (6)$$

where r_{H_2} is the bond length of H_2 fixed at its vibrationally averaged distance $\langle r_{\text{H}_2} \rangle_0 = 1.449 a_0$. The NH_2 molecule, which lies in the (xoz) plane (see Fig. 1), was also kept rigid with an averaged geometry taken from the experimental work of Davies *et al.*:²⁸ $\langle r_{\text{NH}} \rangle_0 = 1.936 a_0$ and $\langle \text{HNH} \rangle_0 = 103.33^\circ$. We note that employing state-averaged geometries is a reliable approximation for including zero-point vibrational effects within a rigid-rotor PES, as discussed in previous studies on $\text{H}_2\text{O-H}_2$.^{29,30} In addition, it was shown recently for the CO-H_2 system that state-averaged geometries also give scattering results very close to full-dimensional calculations.³¹

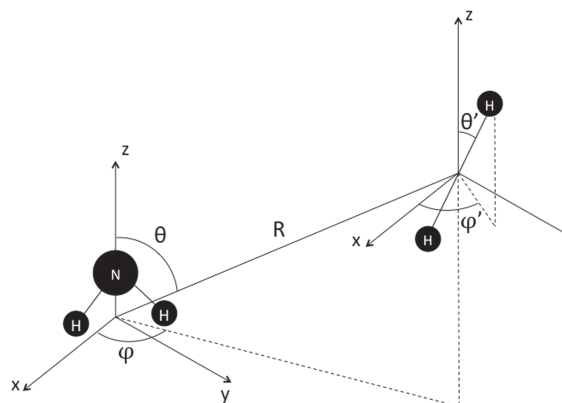


FIG. 1. Jacobi coordinate system of the $\text{NH}_2\text{-H}_2$ complex.

Here, the lowest vibrational bending frequency of NH₂ is ≈ 1500 cm⁻¹.³² Hence, vibrational excitation is closed at the investigated energies and can be safely neglected in the scattering calculations.

The original fit of Li and Guo²³ was employed to generate interaction energies on a very dense grid of 81 000 geometries in R , θ , φ , θ' , and φ' . An asymptotic potential of 2062.47 cm⁻¹ (corresponding to the above monomer averaged geometries) was subtracted from these interaction energies. 27 values in R were selected in the range [3.75–20.00] a_0 and this radial grid was combined with 3000 random angular geometries θ , φ , θ' , φ' . The PES $V(R, \theta, \varphi, \theta', \varphi')$ was expanded over angular functions for all R -distances using the following expression:³³

$$V(R, \theta, \varphi, \theta', \varphi') = \sum v_{p_1 q_1 p_2 p}(R) t_{p_1 q_1 p_2 p}(\theta, \varphi, \theta', \varphi'), \quad (7)$$

where

$$t_{p_1 q_1 p_2 p}(\theta, \varphi, \theta', \varphi') = (1 + \delta_{q_1 0})^{-1} \sum \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p \\ r_1 & r_2 & r \end{pmatrix} \times Y_{p_2 r_2}(\theta', \varphi') Y_{p r}(\theta, \varphi) \times [\delta_{q_1 r_1} + (-1)^{p_1 + q_1 + p_2 + p} \delta_{-q_1 r_1}], \quad (8)$$

where $(3j)$ is a “3-j” symbol, Y_{pq} is a spherical harmonic, δ_{ij} is a Kronecker delta, equal to one if $i = j$ and to zero otherwise, and the sum is over r_1 , r_2 , r . The indices p_1 , p_2 , and p refer to the tensor ranks of the angle dependence of the NH₂ orientation, the H₂ orientation, and the collision vector orientation, respectively. In Eq. (8), the index of the C_{2v} symmetry of NH₂ requires that q_1 be even and the homonuclear symmetry of H₂ similarly constrains p_2 to be even. The expansion coefficients $v_{p_1 q_1 p_2 p}(R)$ were obtained through a least-squares fit on the random grid of 3000 orientations at each intermolecular separation. We initially included all anisotropies up to $p_1 = 10$, $p_2 = 6$, and $p = 16$, resulting in 810 basis functions. We then selected only significant terms using a Monte Carlo error estimator (defined in the work of Rist and Faure³⁴), resulting in a final set of 146 expansion functions with anisotropies up to $p_1 = 10$, $p_2 = 6$, and $p = 13$. The RMSE was found to be lower than 1 cm⁻¹ for $R > 4.75 a_0$. A cubic spline interpolation of the coefficients $v_{p_1 q_1 p_2 p}(R)$ was finally performed over the whole R range and it was smoothly connected using a switching function to standard extrapolations (exponential and power laws at the short and long-range, respectively) in order to provide continuous radial expansion coefficients for the scattering calculations. Figure 2 shows a sample of expansion coefficients ($v_{p_1 q_1 p_2 p}$) of the NH₂-H₂ PES, as a function of intermolecular distance R .

Two-dimensional plots of the NH₂-H₂ PES are presented in Figs. 3–5.

The global minimum of the 5D fitted PES is located at $\theta = \theta' = 0^\circ$ with a depth of -213.00 cm⁻¹ and at an intermolecular distance $R = 6.05 a_0$. This minimum corresponds to the most stable configuration of the NH₂-H₂ complex so that H₂ is approaching the N atom of the NH₂ molecule along the C₂ axis.

In Fig. 3, we show a contour plot of the interaction energy for fixed $\theta' = \varphi = \varphi' = 0^\circ$. This plot shows the anisotropy of the interaction with respect to the NH₂ rotation.

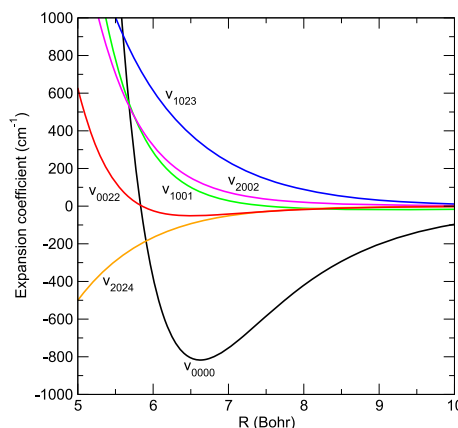


FIG. 2. Sample of expansion coefficients ($v_{p_1 q_1 p_2 p}$) of the NH₂-H₂ PES, as function of intermolecular distance R , for $p_1 = 0, 1, 2$ and $p_2 = 0, 2$.

Figure 4 shows the interaction energies for $\varphi = \varphi' = 0^\circ$ and $R = 6.05 a_0$. We found a relatively strong anisotropy of the PES with respect to the NH₂ and H₂ rotation. It means that the rotational state of H₂ will probably influence the magnitude of the NH₂ excitation cross sections.

A secondary minimum is found at $\theta = 113^\circ$, with an energy deduced from our fit of -122.29 cm⁻¹. It occurs when H₂ is approaching along the direction of the NH bond and H₂ is perpendicular to the NH₂ plane ($\theta' = \varphi' = 90^\circ$). The contour plot is displayed in Fig. 5.

Finally, it is interesting to compare the NH₂-H₂ with the H₂O-H₂ PES of Valiron *et al.*²⁹ The shape of the two PESs is quite similar. Indeed, Valiron *et al.*²⁹ reported that the H₂O-H₂ global minimum is at the same configuration than that of NH₂-H₂, the well depth of H₂O-H₂ and NH₂-H₂ PESs being similar (-235.14 cm⁻¹ for the H₂O-H₂ complex vs. -213 cm⁻¹ for the NH₂-H₂ complex).

Furthermore, for both NH₂-H₂ and H₂O-H₂ PESs, a secondary minimum is found when H₂ is approaching along the direction of the NH (OH) bond with the H₂ molecule perpendicular to the NH₂ (H₂O plane). The H₂O-H₂ secondary minimum found at $\theta = 119^\circ$ and $\theta' = 90^\circ$ with a well depth equal to -199.40 cm⁻¹ is, however, deeper than that of NH₂-H₂ (-122.29 cm⁻¹) found at $\theta = 113^\circ$ and $\theta' = 90^\circ$.

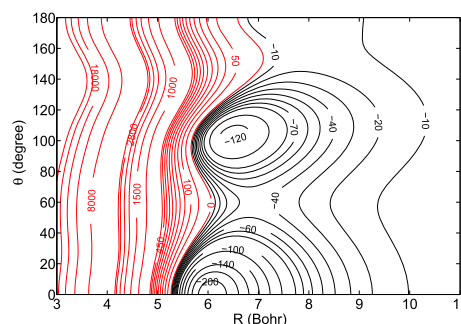


FIG. 3. Contour plot of the 5D PES as function of R, θ for fixed $\theta' = \varphi = \varphi' = 0^\circ$. Energy is in cm⁻¹.

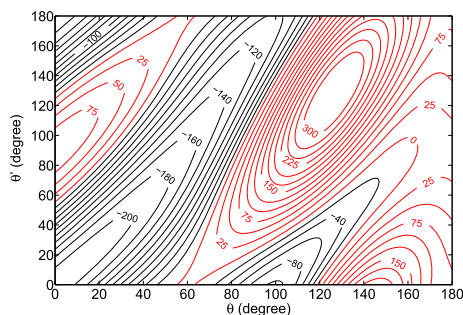


FIG. 4. Contour plot of the 5D PES as function of θ , θ' for fixed $\varphi = \varphi' = 0^\circ$ at an intermolecular separation of $R = 6.05 a_0$. Energy is in cm^{-1} .

B. Scattering calculations

We used the fitted $\text{NH}_2\text{-H}_2$ PES to study the rotational excitation of NH_2 by H_2 .

We focus only on the collisional excitation of the rotational states of NH_2 , since the computation of fine/hyperfine structure resolved cross sections is a true challenge. The rotational energy levels of NH_2 are labelled by three numbers: the angular momentum N_1 and the pseudo-quantum numbers k_a and k_c which correspond to the projection of N_1 along the axis of the least and greatest moments of inertia, respectively. The *para* states correspond to $k_a + k_c$ odd and the *ortho* states to $k_a + k_c$ even. Extension to the fine/hyperfine structure using approximate treatment will be considered in a future study.

The rotational levels of NH_2 were obtained using the rotational constants from Müller *et al.*³⁵ Figure 6 shows the rotational energy levels of both *o*- and *p*- NH_2 . For the H_2

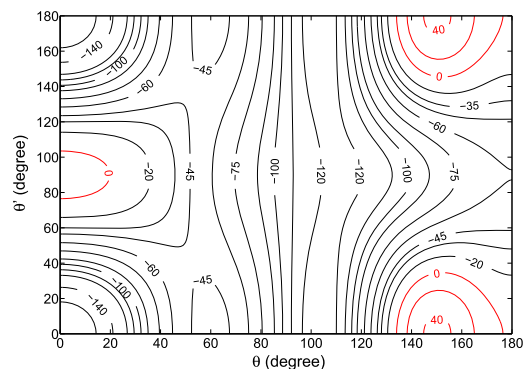


FIG. 5. Contour plot of the 5D PES for fixed $\varphi = 0^\circ$, $\varphi' = 90^\circ$, and $R = 6.61 a_0$ corresponding to the secondary minimum. Energy is in cm^{-1} .

molecule, the rotational states are denoted by j_2 throughout this paper. The *para* states of H_2 have even rotational states $j_2 = 0, 2, \dots$ and the *ortho* states have odd rotational states, $j_2 = 1, 3, \dots$

As inelastic (nonreactive) collisions cannot interconvert the *ortho*- and *para*-forms, the calculations were done separately for the four spin combinations, namely, *p*- NH_2 -*p*- H_2 , *p*- NH_2 -*o*- H_2 , *o*- NH_2 -*p*- H_2 , and *o*- NH_2 -*o*- H_2 . NH_2 molecule is treated as a rigid rotor. We used the quantum close-coupling (CC) approach to obtain the inelastic cross sections as described in Phillips *et al.*³⁶ All scattering calculations have been performed with the version 14 of the MOLSCAT code.³⁷ The coupled equations were solved using the modified log-derivative airy propagator of Alexander and Manolopoulos.³⁸ The reduced mass of the system is 1.790 367 amu.

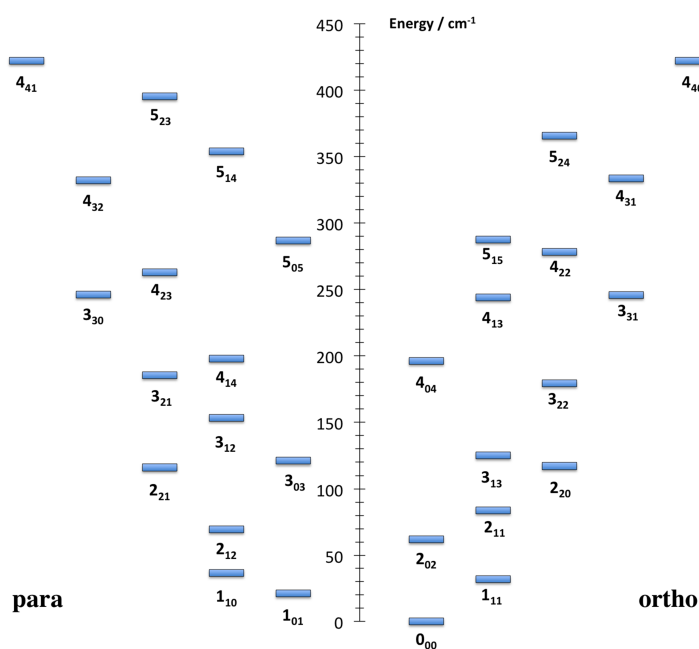


FIG. 6. Diagram of the rotational energy levels of NH_2 . The levels are labelled by the $N_{1k_a k_c}$ quantum numbers.

Inelastic cross sections were obtained between levels with a rotational energy $E_{\text{rot}} \leq 422 \text{ cm}^{-1}$, that is, up to $N_{1k_a k_c} = 4_{40}$ for *o*- NH_2 and $N_{1k_a k_c} = 4_{41}$ for *p*- NH_2 .

The collisions were studied for the total energy ranging from 32 to 1500 cm^{-1} . The integration parameters were chosen to ensure convergence of the cross sections in this range. We carefully spanned the energy range to guarantee a good description of the resonances. For collision with *p*- H_2 , the energy steps are 0.2 cm^{-1} below 100 cm^{-1} , 0.5 cm^{-1} from 100 to 200 cm^{-1} , 1.0 cm^{-1} from 200 to 500 cm^{-1} , 2.0 cm^{-1} from 500 to 700 cm^{-1} , 5.0 cm^{-1} from 700 to 1000 cm^{-1} , and 20 cm^{-1} from 1000 to 1500 cm^{-1} . For collision with *o*- H_2 , the energy steps are 0.2 cm^{-1} below 300 cm^{-1} , 1.0 cm^{-1} from 200 to 500 cm^{-1} , 2.0 cm^{-1} from 500 to 700 cm^{-1} , 5.0 cm^{-1} from 700 to 1000 cm^{-1} , and 20 cm^{-1} from 1000 to 1500 cm^{-1} . At each collision energy, the total angular momentum J_{tot} was set large enough to converge cross sections, the value of J_{tot} varies from 19 at low energies to 64 for energies larger than 1000 cm^{-1} .

Since a given N_1 rotational number includes a large number of NH_2 sub-rotational energy, rotational levels with internal energies above $E_{\text{max}} = 650 \text{ cm}^{-1}$ were eliminated for total energies $E_{\text{tot}} \leq 200 \text{ cm}^{-1}$. This E_{max} parameter was progressively increased up to $E_{\text{max}} = 2200 \text{ cm}^{-1}$ for $E_{\text{tot}} = 1500 \text{ cm}^{-1}$. These large values of E_{max} are needed to converge cross sections. A similar effect was previously observed for methyl-formate (HCOOCH_3) colliding with helium³⁹ and for formaldehyde (H_2CO) colliding with H_2 .⁴⁰

It was also crucial to optimize the rotational basis of H_2 in order to keep calculations feasible in terms of both central processing unit (CPU) time and memory. Tests of the *p*- H_2 and *o*- H_2 basis were performed at different values of total energy. For collisions with *p*- H_2 ($j_2 = 0$), the inclusion of the H_2 ($j_2 = 2$) level was necessary to obtain cross sections converged to better than 5%, even when these channels were energetically closed. For *o*- H_2 ($j_2 = 1$), it was found that inclusion of the H_2 ($j_2 = 3$)

level in the basis does not have a noticeable influence on the magnitude of the cross sections. Hence, for the determination of rotational excitation cross section of NH_2 in collision with *o*- H_2 , only the H_2 ($j_2 = 1$) basis was retained.

III. RESULTS

Figure 7 shows the collisional energy dependence of the de-excitation integral cross sections of *o*- and *p*- NH_2 in collision with *o*- H_2 ($j_2 = 1$) and *p*- H_2 ($j_2 = 0$). One can first observe resonances that appear for energies lower than 250 cm^{-1} . These resonances in the de-excitation cross sections are related to the presence of the attractive potential well with a depth of -213 cm^{-1} that allows the H_2 molecule to be temporarily trapped and hence quasi-bound states to be formed before the complex dissociates. The cross sections for collisions with *p*- H_2 ($j_2 = 0$) seem to display a richer resonance structure than the cross sections for collisions with *o*- H_2 ($j_2 = 1$) that appear to have a smoother energy dependence. Actually, there are many more, and hence overlapping, resonances for the cross sections for collisions with *o*- H_2 ($j_2 = 1$) because of a larger number of (quasi-)bound states due to the contribution of an additional coupling term $N_1 + j_2 = j_{12}$ absent in collisions with *p*- H_2 ($j_2 = 0$). Second, regarding the magnitude of the cross sections, we observe a global decrease of their intensity with increasing ΔN_1 . However it is interesting to note that for collisions with *p*- H_2 ($j_2 = 0$), the magnitude of cross sections with $\Delta N_1 = 2$ can be larger than those with $\Delta N_1 = 1$, while the trend is a rather monotonic decrease for *o*- H_2 ($j_2 = 1$).

Also, when the collisional energy increases, the magnitude of the cross sections for $\Delta N_1 = 1$ and $\Delta N_1 > 1$ tends to be closer whether for collisions with *p*- or *o*- H_2 . This behavior is expected and observed for many systems like HNC-H_2 ,⁴¹ HCl-H_2 ,⁴² and $\text{O}_2\text{-H}_2$.⁴³

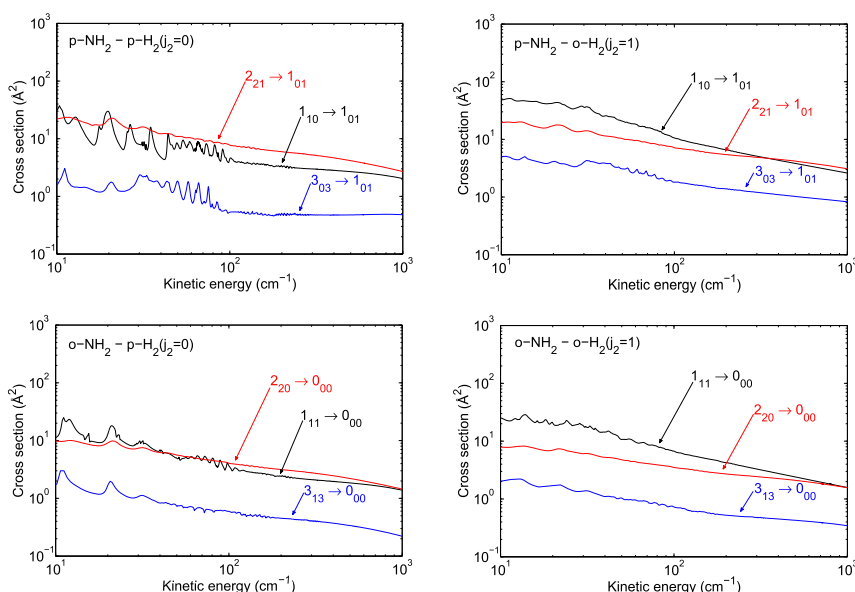


FIG. 7. Rotational de-excitation cross sections of *para*- and *ortho*- NH_2 by *para*- and *ortho*- H_2 . For collisions with both *p*- and *o*- H_2 , j_2 is unchanged.

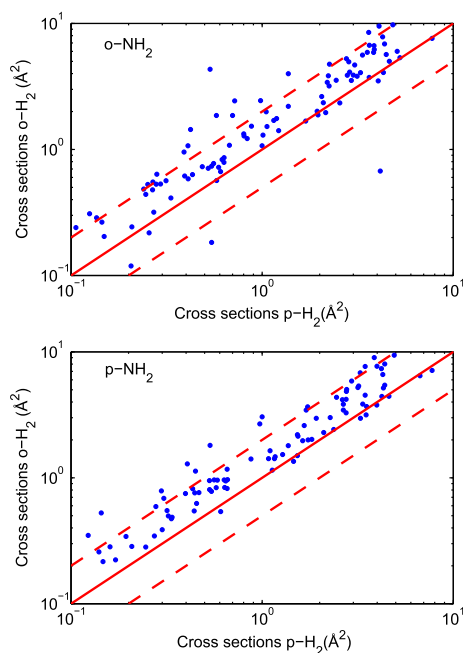


FIG. 8. Comparison between p - and o - H_2 de-excitation cross sections for o - NH_2 (upper panel) and p - NH_2 (lower panel) at a collision energy of 100 cm^{-1} . The horizontal axis represents the collisional cross sections with p - $H_2(j_2 = 0)$ and the vertical axis represents the corresponding collisional cross sections with o - $H_2(j_2 = 1)$. The two dashed lines in each panel delimit the region where the cross sections differ by less than a factor 3.

In order to have an overview of the differences that exist between the excitation cross sections with p - and o - H_2 colliders, we show, in Fig. 8, a comparison between the two sets of cross sections for all the de-excitation transitions from all initial levels up to $N_{1k_a k_c} = 4_{40}$ for o - NH_2 and up to $N_{1k_a k_c} = 4_{41}$ for p - NH_2 at a fixed collision energy of 100 cm^{-1} . The horizontal axis presents the cross sections for collisions with p - $H_2(j_2 = 0)$ whereas the vertical axis presents the cross sections for collisions with o - $H_2(j_2 = 1)$.

Examination of the plots for collisions of o - and p - NH_2 with both o - and p - H_2 shows that the two sets of data agree generally within a factor of 3. The largest cross sections are those for collision with o - H_2 , with only a few exceptions. This trend was already observed for several interstellar species like SiS,⁴⁴ HCl,⁴² SO_2 ,⁴⁵ or H_2O .⁴⁶

This behavior can also be explained by looking at the radial coefficients $v_{p_1 q_1 p_2 p}$ of the expansion Equation (7), as plotted in Fig. 2. The radial coefficients contributing to cross sections with $j_2 \rightarrow j_2'$ transitions are those with p_2 in the range $j_2 - j_2' < p_2 < j_2 + j_2'$. Then, for collisions with p - $H_2(j_2 = 0)$ only the terms with $p_2 = 0$ contribute whereas for collisions with o - $H_2(j_2 = 1)$ the $p_2 = 0, 2$ terms contribute. The radial coefficients with $p_2 = 2$ are not negligible compared to the one with $p_2 = 0$ explaining why the cross sections for collisions with o - $H_2(j_2 = 1)$ are larger than the ones for collisions with p - $H_2(j_2 = 0)$. The non-negligible contribution of the radial coefficients with $p_2 = 2$ can be explained notably by the dipole-quadrupole interaction that exists for collisions with o - H_2 and that vanishes for collisions with p - H_2 .

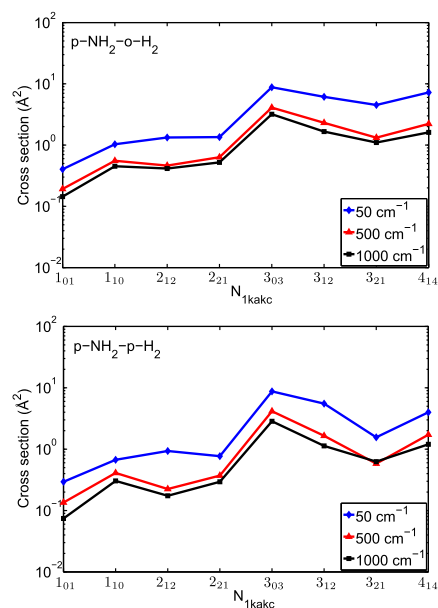


FIG. 9. Propensity rules for transitions out of the initial $N_{1k_a k_c} = 4_{23}$ state of the p - NH_2 molecule in collision with p - $H_2(j_2 = 0)$ (bottom panel) and o - $H_2(j_2 = 1)$ (top panel), for kinetic energies = 50, 100, and 1000 cm^{-1} .

Then, we were interested in the propensity rules in the NH_2 - H_2 collisional system. Figures 9 and 10 show, at 3 different collisional energies (50, 500, and 1000 cm^{-1}), the rotational de-excitation cross sections from p - $NH_2(N_{1k_a k_c} = 4_{23})$ and o - $NH_2(N_{1k_a k_c} = 4_{13})$ for both p - and o - H_2 collisions.

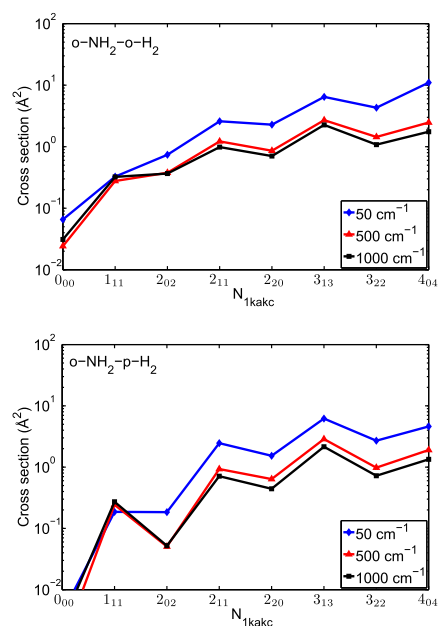


FIG. 10. Propensity rules for transitions out of the initial $N_{1k_a k_c} = 4_{13}$ state of the o - NH_2 molecule in collision with p - $H_2(j_2 = 0)$ (bottom panel) and $ortho$ - $H_2(j_2 = 1)$ (top panel), for kinetic energies = 50, 100, and 1000 cm^{-1} .

064309-7 Bouhafs *et al.*J. Chem. Phys. **146**, 064309 (2017)TABLE I. Comparison of cross sections for transitions out of *o*-NH₂($N_{1k_a k_c} = 0_{00}$) rotational level induced by collisions with *p*-H₂($j_2 = 0$) and He.¹⁸ $E_{col} = 467$ cm⁻¹.

Final level	Cross sections	
	<i>o</i> -NH ₂ - <i>p</i> -H ₂	<i>o</i> -NH ₂ -He
1 ₁₁	(1) ^a	(1) ^a
2 ₀₂	(1) ^a	(1) ^a
2 ₁₁	0.01	≤0.05 ± 0.02
3 ₁₃	0.37	0.07 ± 0.02
4 ₀₄	0.23	0.06 ± 0.02

^aCross sections are separately normalized for each $k'_a = 0$ and 1 manifold.

Despite the fact that no strong propensity rules are present, we actually observe a slight propensity rule in favor of transitions with odd Δk_a and Δk_c which is seen for *p*-NH₂ in collision with both *p*-H₂ and *o*-H₂, while for collisions of *o*-NH₂ with both *p*-H₂ and *o*-H₂ we notice a more marked propensity in favor of even Δk_a and Δk_c . Furthermore, a propensity rule in favor of transitions with $\Delta k_c = 0$ exists for collisions of both *o*- and *p*-NH₂ with both *o*- and *p*-H₂. This propensity is pointed out in Figs. 9 and 10 where the transitions 4₁₃-3₁₃ of *o*-NH₂ and 4₂₃-3₀₃ *p*-NH₂ are indeed found to be favored. This trend may be explained by the difficulty of reorienting the angular momentum vector with respect to the axis of the greatest moment of inertia.

Because of the similarity of molecular geometries of H₂O and NH₂, it is interesting to compare the propensity properties of the two systems. From the propensity rules found for the H₂O-H₂ system⁴⁷ ($\Delta N_1 = 0, \pm 1$; $\Delta k_a = 0, \pm 1$; $\Delta k_c = 0, \pm 1$), it can be seen that transitions with conservation of k_c or small variation of k_c are also favored for this system, which might be general to C_{2v} molecules.

Finally, as collisions with helium are often used to model collisions with *p*-H₂($j_2 = 0$), it is interesting to compare our theoretical results with the experimental state resolved cross sections for rotationally inelastic collisions of NH₂(²B₁) with He measured by Dagdigian.¹⁸ Dagdigian used a crossed beam experiment and resolved fluorescence spectroscopy to study rotational energy transfer within the NH₂ electronic state. Table I presents close-coupling calculation for NH₂ with *p*-H₂($j_2 = 0$) collisions at the kinetic energy 467 cm⁻¹ used in experiment. By comparing our results with the experimental relative cross sections out of the NH₂($N_{1k_a k_c} = 0_{00}$) state induced by collision with He,¹⁸ we found that the *p*-H₂ collisional partner is much more efficient than He for inducing $\Delta N_1 > 1$ transitions. This probably mainly reflects the difference in the interaction potential where the NH₂-H₂ well depth is expected to be much larger than the NH₂-He one. Then we confirm again that for hydrides molecules, He cannot be used as a model for H₂, as already found for HCl⁴² or H₂O.⁴⁶

IV. CONCLUSION

We have presented in this paper a study of the interaction between NH₂ and hydrogen molecules. Cross sections for the rotational (de)excitation of *o*- and *p*-NH₂ colliding with both *p*-H₂($j_2 = 0$) and *o*-H₂($j_2 = 1$) have been computed. All

transitions among both the 15 lowest levels of *o*-NH₂ and *p*-NH₂ were considered.

The cross sections for collisions with *para*- and *ortho*-H₂ differ, the magnitude of the *ortho*-H₂ ones being dominant. Propensity rules are discussed and it is found that no rigorous selection rules are defined although transitions with $\Delta k_c = 0$ seem to be slightly favored.

The present results should therefore be adopted in any radiative transfer model of NH₂ in environments with $T \leq 150$ K. In particular, Persson *et al.*² used a non-LTE radiative transfer model using rate coefficients estimated from an assumed quenching rate coefficient of 5×10^{-11} cm³ s⁻¹ and radiative selection rules, i.e., $\Delta N_1 = 0, \pm 1$; $\Delta k_a = \pm 1, \pm 3$, etc.; $\Delta k_c = \pm 1, \pm 3$, etc. Our results indicate that inelastic cross sections corresponding to radiatively forbidden transitions (e.g., $\Delta k_c = 0$) can be as probable as (or even stronger than) those corresponding to radiatively allowed transitions. Hence, previously published NH₂ abundance should be revised accordingly, using our new data.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the Agence Nationale de la Recherche (ANR-HYDRIDES) Contract No. ANR-12-BS05-0011-01 and by the program “Physique et Chimie du Milieu Interstellaire” (PCMI) funded by CNRS and CNES. We thank the CPER Haute-Normandie/CNRT/s, Electronique, Matériaux. H.G. acknowledges the financial support of the United States Department of Energy (Grant No. DE-SC0015997) and J.L. acknowledges the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21573027).

¹E. F. van Dishoeck, D. J. Jansen, P. Schilke, and T. G. Phillips, *Astrophys. J.* **416**, L83 (1993).

²C. M. Persson, A. O. H. Olofsson, R. Le Gal, E. S. Wirstrom, G. E. Hassel, E. Herbst, M. Olberg, A. Faure, P. Hily-Blant, J. H. Black, M. Gerin, D. Lis, and F. Wyrowski, *Astron. Astrophys.* **586**, A128 (2016); e-print arXiv:1511.05486.

³J. R. Goicoechea, N. J. Rodríguez-Fernández, and J. Cernicharo, *Astrophys. J.* **600**, 214 (2004).

⁴E. T. Polehampton, J.-P. Baluteau, B. M. Swinyard, J. R. Goicoechea, J. M. Brown, G. J. White, J. Cernicharo, and T. W. Grundy, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **377**, 1122 (2007).

⁵G. Pilbratt, J. Riedinger, T. Passvogel, G. Crone, D. Doyle, U. Gageur, A. Heras, C. Jewell, L. Metcalfe, S. Ott *et al.*, *Astron. Astrophys.* **518**, L1 (2010).

⁶T. De Graauw, F. Helmich, T. Phillips, J. Stutzki, E. Caux, N. Whyborn, P. Dieleman, P. Roelfsema, H. Aarts, R. Assendorp *et al.*, *Astron. Astrophys.* **518**, L6 (2010).

⁷P. Hily-Blant, S. Maret, A. Bacmann, S. Bottinelli, B. Parise, E. Caux, A. Faure, E. A. Bergin, G. A. Blake, A. Castets, C. Ceccarelli, J. Cernicharo, A. Coutens, N. Crimier, K. Demyk, C. Dominik, M. Gerin, P. Hennebelle, T. Henning, C. Kahane, A. Klotz, G. Melnick, L. Pagani, P. Schilke, C. Vastel, V. Wakelam, A. Walters, A. Baudry, T. Bell, M. Benedettini, A. Boogert, S. Cabrit, P. Caselli, C. Codella, C. Comito, P. Encrenaz, E. Falgarone, A. Fuente, P. F. Goldsmith, F. Helmich, E. Herbst, T. Jacq, M. Kama, W. Langer, B. Lefloch, D. Lis, S. Lord, A. Lorenzani, D. Neufeld, B. Nisini, S. Pacheco, T. Phillips, M. Salez, P. Saraceno, K. Schuster, X. Tielens, F. van der Tak, M. H. D. van der Wiel, S. Viti, F. Wyrowski, and H. Yorke, *Astron. Astrophys.* **521**, L52 (2010); e-print arXiv:1009.1119.

⁸C. M. Persson, J. H. Black, J. Cernicharo, J. R. Goicoechea, G. E. Hassel, E. Herbst, M. Gerin, M. de Luca, T. A. Bell, A. Coutens, E. Falgarone, P. F. Goldsmith, H. Gupta, M. Kaźmierczak, D. C. Lis, B. Mookerjee, D. A. Neufeld, J. Pearson, T. G. Phillips, P. Sonnentrucker, J. Stutzki, C. Vastel, S. Yu, F. Boulanger, E. Dartois, P. Encrenaz, T. R. Geballe, T. Giesen, B. Godard, C. Gry, P. Hennebelle, P. Hily-Blant, C. Joblin, R. Kolos,

064309-8 Bouhafs *et al.*J. Chem. Phys. **146**, 064309 (2017)

- J. Krelowski, J. Martín-Pintado, K. Menten, R. Monje, M. Perault, R. Plume, M. Salez, S. Schlemmer, M. Schmidt, D. Teyssier, I. Péron, P. Cais, P. Gaufre, A. Cros, L. Ravera, P. Morris, S. Lord, and P. Planesas, *Astron. Astrophys.* **521**, L45 (2010); e-print [arXiv:1007.2550](https://arxiv.org/abs/1007.2550).
- ⁹R. Le Gal, P. Hily-Blant, A. Faure, G. Pineau des Forêts, C. Rist, and S. Maret, *Astron. Astrophys.* **562**, A83 (2014); e-print [arXiv:1311.5313](https://arxiv.org/abs/1311.5313) [astro-ph.SR].
- ¹⁰C. M. Persson, M. De Luca, B. Mookerjea, A. Olofsson, J. H. Black, M. Gerin, E. Herbst, T. Bell, A. Coutens, B. Godard *et al.*, *Astron. Astrophys.* **543**, A145 (2012).
- ¹¹A. Faure, P. Hily-Blant, R. Le Gal, C. Rist, and G. Pineau des Forêts, *Astrophys. J.* **770**, L2 (2013).
- ¹²R. Le Gal, E. Herbst, C. Xie, A. Li, and H. Guo, *Astron. Astrophys.* **596**, A35 (2016); e-print [arXiv:1609.02485](https://arxiv.org/abs/1609.02485).
- ¹³N. Troscompt, A. Faure, L. Wiesenfeld, C. Ceccarelli, and P. Valiron, *Astron. Astrophys.* **493**, 687 (2009).
- ¹⁴S. Maret, A. Faure, E. Scifoni, and L. Wiesenfeld, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **399**, 425 (2009).
- ¹⁵D. Rabli and D. R. Flower, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **406**, 95 (2010).
- ¹⁶F. Daniel, M.-L. Dubernet, and A. Grosjean, *Astron. Astrophys.* **536**, A76 (2011).
- ¹⁷C. Balança, A. Spielfiedel, and N. Feautrier, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **460**, 3766 (2016).
- ¹⁸P. J. Dagdigan, *J. Chem. Phys.* **90**, 2617 (1989).
- ¹⁹R. N. Dixon and D. Field, *Proc. R. Soc. A* **366**, 247 (1979).
- ²⁰Y. Kalugina, J. Klos, and F. Lique, *J. Chem. Phys.* **139**, 074301 (2013).
- ²¹A. Faure and F. Lique, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **425**, 740 (2012).
- ²²M. Lanza and F. Lique, *J. Chem. Phys.* **141**, 164321 (2014).
- ²³J. Li and H. Guo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 6753 (2014).
- ²⁴M. Yang and J. C. Corchado, *J. Chem. Phys.* **127**, 184308 (2007).
- ²⁵F. Lique and A. Faure, *J. Chem. Phys.* **136**, 031101 (2012).
- ²⁶F. Lique, *J. Chem. Phys.* **142**, 241102 (2015).
- ²⁷B. Jiang, J. Li, and H. Guo, *Int. Rev. Phys. Chem.* **35**, 479 (2016).
- ²⁸P. B. Davies, D. K. Russell, B. A. Thrush, and H. E. Radford, *Proc. R. Soc. A* **353**, 299 (1977).
- ²⁹P. Valiron, M. Wernli, A. Faure, L. Wiesenfeld, C. Rist, S. Kedžuch, and J. Noga, *J. Chem. Phys.* **129**, 134306 (2008).
- ³⁰Y. Scribano, A. Faure, and L. Wiesenfeld, *J. Chem. Phys.* **133**, 231105 (2010).
- ³¹A. Faure, P. Jankowski, T. Stoecklin, and K. Szalewicz, *Sci. Rep.* **6**, 28449 (2016).
- ³²J. B. Burkholder, C. J. Howard, and A. R. W. McKellar, *J. Mol. Spectrosc.* **127**, 415 (1988).
- ³³T. R. Phillips, S. Maluendes, A. D. McLean, and S. Green, *J. Chem. Phys.* **101**, 5824 (1994).
- ³⁴C. Rist and A. Faure, *J. Math. Chem.* **50**, 588 (2012).
- ³⁵H. S. Müller, H. Klein, S. P. Belov, G. Winnewisser, I. Morino, K. M. Yamada, and S. Saito, *J. Mol. Spectrosc.* **195**, 177 (1999).
- ³⁶T. R. Phillips, S. Maluendes, and S. Green, *J. Chem. Phys.* **102**, 6024 (1995).
- ³⁷J. M. Hutson and S. Green, MOLSCAT computer code, version 14, distributed by Collaborative Computational Project No. 6 of the Engineering and Physical Sciences Research Council (UK), 1994.
- ³⁸M. H. Alexander and D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.* **86**, 2044 (1987).
- ³⁹A. Faure, K. Szalewicz, and L. Wiesenfeld, *J. Chem. Phys.* **135**, 024301 (2011).
- ⁴⁰L. Wiesenfeld and A. Faure, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **432**, 2573 (2013).
- ⁴¹F. Dumouchel, J. Klos, and F. Lique, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 8204 (2011).
- ⁴²M. Lanza, Y. Kalugina, L. Wiesenfeld, and F. Lique, *J. Chem. Phys.* **140**, 064316 (2014).
- ⁴³Y. Kalugina, O. D. Alpizar, T. Stoecklin, and F. Lique, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 16458 (2012).
- ⁴⁴J. Klos and F. Lique, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **390**, 239 (2008).
- ⁴⁵J. Cernicharo, A. Spielfiedel, C. Balança, F. Dayou, M.-L. Senent, N. Feautrier, A. Faure, L. Cressiot-Vincent, L. Wiesenfeld, and J. Pardo, *Astron. Astrophys.* **531**, A103 (2011).
- ⁴⁶M.-L. Dubernet, F. Daniel, A. Grosjean, A. Faure, P. Valiron, M. Wernli, L. Wiesenfeld, C. Rist, J. Noga, and J. Tennyson, *Astron. Astrophys.* **460**, 323 (2006).
- ⁴⁷A. Faure, N. Crimier, C. Ceccarelli, P. Valiron, L. Wiesenfeld, and M. Dubernet, *Astron. Astrophys.* **472**, 1029 (2007).

Nous allons présenter dans ce qui suit les taux de collisions obtenus qui ne figurent pas dans l'article.

V.5 Taux de collisions

Les taux de collisions sont obtenus en moyennant les sections efficaces suivant une distribution de Maxwell des vitesses des particules suivant l'équation II.36.

Le calcul de sections efficaces pour des énergies totales allant jusqu'à 1500 cm^{-1} , nous a permis d'obtenir des taux de collisions pour des températures allant jusqu'à 150 K.

La figure V.4 montre la variation des taux de collisions avec la température pour quelques transitions observées.

On constate que les taux varient peu avec la température et affichent les même tendances que les sections efficaces. L'intensité des taux de collisions décroissent quand ΔN augmente. Aucune règle de sélection claire ne semble pouvoir être définie. Les taux de collisions en désexcitation dépendent significativement du partenaire de collision. Les calculs ont montré que les taux de collisions avec comme projectile la forme ortho- H_2 sont généralement plus grands que les taux calculés avec la forme para- H_2 . Ceci est expliqué par l'interaction entre le quadrupôle de ortho- $\text{H}_2(j_2 = 1)$ et le dipôle de NH_2 , absent dans le cas de para- $\text{H}_2(j_2 = 0)$.

Les taux de collisions rotationnels calculés pour les 15 premiers niveaux de ortho- et para- NH_2 en collision avec ortho- et para- H_2 sont donnés dans l'annexe A pour des températures allant de 10 à 150K.

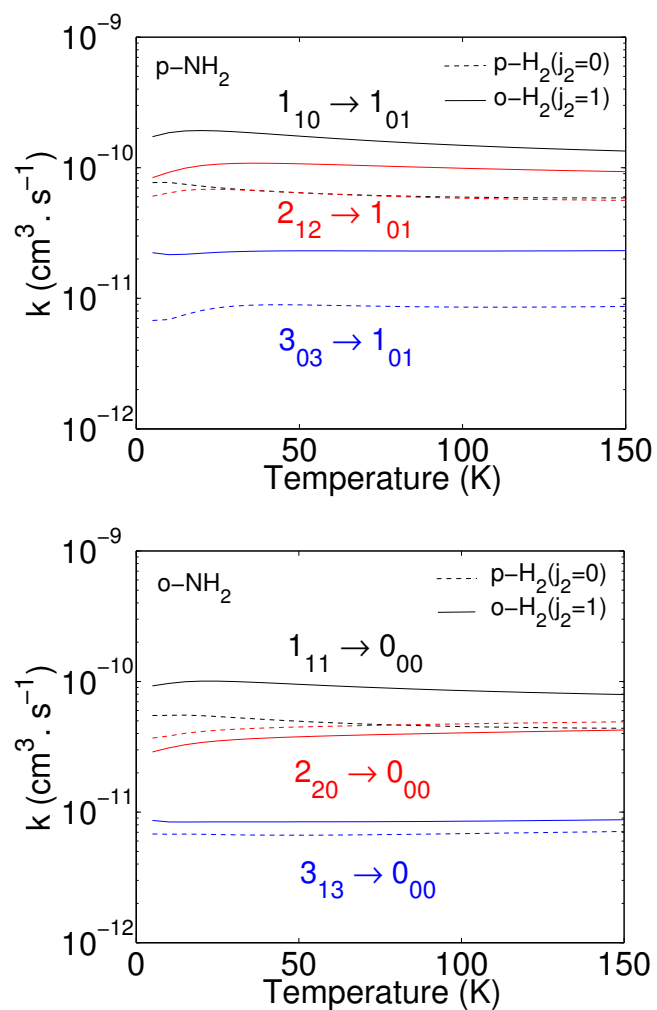


FIGURE V.4: Variation des taux de collisions o- and p- NH_2 avec $\text{H}_2(j_2 = 0, 1)$ en fonction de la température

Chapitre VI

Applications astrophysiques

Sommaire

VI.1 Notions de transfert radiatif	97
VI.1.1 Équilibre thermodynamique local (ETL)	100
VI.1.2 Probabilité d'échappement	100
VI.1.3 Grandeurs utilisées en astrophysique	101
VI.2 Observations de NH₂	105
VI.3 Taux de collisions entre niveaux de structure fine et hyperfine	105
VI.4 Étude de l'excitation	106
VI.5 Modélisation des observations	114

L'étude du rayonnement et de son interaction avec la matière est fondamentale en astrophysique. Dans ce chapitre, nous introduisons en premier lieu les différents concepts impliqués dans le traitement du rayonnement astrophysique. Par la suite, les taux de collisions de NH₂-H₂ sont utilisés dans un code de transfert radiatif dans le but d'en déduire l'impact sur la modélisation des nuages moléculaires et les diagnostics associés. Une modélisation d'observations de NH₂ dans le nuage moléculaire W31C est effectuée à partir des nouveaux taux. Enfin une étude comparative est effectuée avec les travaux de [Persson *et al.* \[2016\]](#) afin de tester la sensibilité des résultats de transfert radiatif aux taux de collisions pour la détermination des rapports d'isoméries de spin des espèces étudiées.

VI.1 Notions de transfert radiatif

Un rayon qui traverse un milieu dilué interagit avec la matière. Il peut être diffusé, absorbé, réémis, et son intensité est donc atténuée ou amplifiée. Le transfert radiatif décrit

les variations de cette intensité spécifique I_ν (en $\text{Js}^{-1} \text{m}^{-2} \text{Hz}^{-1}\text{sr}^{-1}$). L'atténuation (à une fréquence donnée ν) est donnée par le coefficient d'absorption k_ν (cm^{-1}). L'intensité générée est donnée par le coefficient d'émission ϵ_ν ($\text{erg s}^{-1} \text{cm}^{-3} \text{sr}^{-1}\text{Hz}^{-1}$) [Draine \[2010\]](#), [Lequeux \[2004\]](#).

L'équation générale du transfert radiatif décrivant cette variation d'intensité lors de la traversée d'un milieu de longueur dl , s'écrit :

$$\frac{dI_\nu}{dl} = -k_\nu I_\nu + \epsilon_\nu \quad (\text{VI.1})$$

Cette équation est souvent réécrite sous la forme :

$$\frac{dI_\nu}{d\tau_\nu} = -I_\nu + S_\nu \quad (\text{VI.2})$$

S_ν ($\text{erg s}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{Hz}^{-1} \text{sr}^{-1}$) est la fonction source qui correspond à la création d'intensité lumineuse le long du trajet dl , définie comme étant le rapport du coefficient d'émission ϵ_ν sur le coefficient d'absorption k_ν , tel que pour un système constitué d'un niveau excité dit supérieur (noté u , pour *upper*) et d'un niveau dit inférieur plus bas en énergie (noté l , pour *lower*) :

$$S_\nu = \frac{\epsilon_\nu}{k_\nu} = \frac{n_j A_{ul}}{n_i B_{lu} - n_j B_{ul}} \quad (\text{VI.3})$$

avec :

- A_{ul} (s^{-1}), est le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée, car une particule dans un état excité tend spontanément à se désexciter et à émettre un photon de fréquence ν .
- B_{lu} ($\text{erg s}^{-1} \text{cm}^{-2}$) est le coefficient d'Einstein d'absorption, un des facteurs principaux d'atténuation de l'intensité incidente. Le rayonnement est absorbé lorsqu'il traverse un milieu astrophysique avec une fréquence proche d'une transition radiative d'une des espèces présentes dans l'objet.
- B_{ul} ($\text{erg s}^{-1} \text{cm}^{-2}$) est le coefficient d'Einstein d'émission induite, car lorsqu'un photon de fréquence $\nu \pm \Delta\nu$ ($\Delta\nu$ la largeur à mi-hauteur de la raie) interagit avec la molécule se trouvant dans l'état le plus excité d'une transition, il est probable que celle-ci se désexcite en émettant un photon de même fréquence.
- n_l et n_u sont les populations pour les niveaux d'énergie l et u de la molécule, respectivement.
- τ_ν est la profondeur optique, ou encore l'opacité du milieu, et correspond à la fraction de rayonnement éliminée du faisceau d'origine (en raison de son absorption ou de sa

diffusion) pendant son passage à travers un milieu. Cette quantité dépend donc des propriétés et de la quantité de matière que le rayonnement doit traverser. Elle est définie comme étant l'intégrale du coefficient d'absorption le long d'un chemin l :

$$\tau_\nu = \int_0^s k_\nu ds \quad (\text{VI.4})$$

Pour une raie donnée, lorsque $\tau_\nu \ll 1$, celle-ci est dite optiquement mince, c'est-à-dire qu'en tout point de cette région un photon émis s'en échappe et peut être détecté. À l'inverse, lorsque $\tau_\nu \gtrsim 1$, la raie est dite optiquement épaisse.

Pour que l'émission d'une raie soit possible, il faut que le niveau moléculaire de départ soit peuplé. Ce phénomène est principalement dû à deux sources d'excitation : les collisions avec d'autres particules, principalement H_2 dans les nuages moléculaires, et les processus radiatifs. Dans le milieu interstellaire, les collisions entre particules entrent en jeu, et la population des niveaux d'énergie s'établit à travers une compétition entre les processus radiatifs et les collisions avec les espèces dominantes que sont H, He, H_2 , et les électrons. L'intensité des spectres observés est directement reliée à ces populations et donc aux mécanismes de peuplement et de dépeuplement des niveaux.

Pour déterminer les populations des niveaux, on utilise l'équation d'équilibre statistique local des populations qui décrit l'équilibre entre processus collisionnels et radiatifs, peuplant et dépeuplant les niveaux d'énergie, et qui exprime le fait que pour un état stationnaire le nombre de transitions en excitation par unité de temps est égal au nombre de transitions en désexcitation :

$$n_u \sum_{l=1}^N (A_{ul} + B_{ul}J + C_{ul}) = \sum_{l=1}^N n_l (B_{lu}J + C_{lu}) \quad (\text{VI.5})$$

Avec J le champ de rayonnement moyen du milieu ($J = \int I_\nu d\Omega$ avec Ω , l'angle solide) et C_{lu} les coefficients de collisions entre le niveau inférieur l et supérieur u , qui sont reliés au taux de collisions k_{lu} par la relation :

$$C_{lu} = n_{col} k_{lu} \quad (\text{VI.6})$$

n_{col} est la densité du partenaire de collision (par exemple H_2 , He, ...).

La problématique du transfert radiatif c'est le couplage entre l'équation du transfert de rayonnement VI.2 et l'équation de l'équilibre statistique VI.5. En résumé : l'équation du transfert radiatif dépend de la distribution de population des niveaux d'énergie des molécules, qui ne peut être déterminé tant que l'intensité du rayonnement est inconnue. Il est cependant possible de faire une approximation permettant de simplifier les équations

de population des niveaux et ainsi de découpler les deux types d'équations. Dans ce qui suit nous présentons certaines de ces approximations.

VI.1.1 Équilibre thermodynamique local (ETL)

Cette approximation simplifie grandement ces équations en supposant que le milieu étudié est à l'équilibre thermodynamique local (ETL). Dans ce cas, la densité du gaz est suffisante pour que les collisions dominent le peuplement des niveaux qui suit alors une distribution de Boltzmann et on peut calculer aisément l'intensité spécifique. La population thermalisée des niveaux s'exprime comme suit :

$$\frac{n_l}{n_u} = \frac{g_l}{g_u} e^{(E_{ul}/k_B T_{cin})} \quad (\text{VI.7})$$

Avec :

$E_{ul} = h\nu$ la différence d'énergie entre les niveaux u et l . T_{cin} la température cinétique du milieu. g_l et g_u , les dégénérescences (les poids statistiques) des ces niveaux, tel que $g = 2j + 1$ pour une molécule de nombre quantique rotationnel J (en négligeant l'éventuelle structure hyperfine).

Toutefois, les milieux interstellaires étant rarement à l'ETL, cette approximation n'est pas toujours applicable et on a souvent recours à d'autres méthodes telles que la probabilité d'échappement décrite dans ce qui suit.

VI.1.2 Probabilité d'échappement

Introduite par Sobolev [1960], cette approximation consiste à introduire un facteur multiplicatif local β qui décrit la probabilité qu'un photon a de s'échapper d'une enveloppe de gaz après avoir été généré. Le rapport J/S_ν représentant la quantité de photons ne s'échappant pas du milieu, on peut exprimer le champ radiatif moyen comme :

$$J = S_\nu(1 - \beta) \quad (\text{VI.8})$$

On utilise la relation $B_{ul} = \frac{A_{ul}c^3}{8\pi h\nu^3}$ et on remplace J et S dans l'équation (VI.5), qui devient :

$$n_u \sum_{l=1}^{N_{lev}} (C_{ul} - \beta A_{ul}) = \sum_{l=1}^{N_{lev}} n_l (C_{lu}) \quad (\text{VI.9})$$

Dans cette expression, seuls les photons qui s'échappent du milieu vont modifier la population des niveaux puisque seul le terme de βA_{ul} intervient en plus des collisions.

De plus, β étant indépendant du champ de rayonnement, tout comme les taux de collisions et le taux de désexcitation spontanée, l'équation de l'intensité spécifique est découplée de celle du calcul de la population des niveaux.

On peut alors résoudre les deux équations en partant de populations initiales calculées à l'ETL, et on résout le transfert radiatif pour trouver l'intensité, qu'on injecte ensuite dans l'équation d'équilibre des populations, et ainsi de suite de manière itérative.

L'un des modèles fréquemment appliqué utilisant la méthode de probabilité d'échappement est le modèle du grand gradient de vitesse (Large Velocity Gradient LVG). Cette méthode a été initié par [Capriotti \[1965\]](#), puis reprise par [Castor \[1970\]](#) pour l'étude des milieux à gradient de vitesse. Les photons créés dans un milieu à fort gradient de vitesse sont soit absorbés localement, soit s'échappent. L'épaisseur optique est donc directement impactée par ce gradient de vitesse. En effet, la fréquence d'un photon est modifiée par effet Doppler, et correspond à la fréquence d'absorption uniquement dans une région se déplaçant à la même vitesse. Donc, dans le cas d'un grand gradient de vitesse, si le photon n'est pas absorbé localement, il s'échappera. En considérant la densité et la température constantes dans tout le nuage, la probabilité d'échappement β peut s'écrire :

$$\beta = e^{-\tau} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau e^{-\tau'} d\tau' = \frac{1 - e^{-\tau}}{\tau} \quad (\text{VI.10})$$

VI.1.3 Grandeurs utilisées en astrophysique

Dans cette partie on définit succinctement les principales grandeurs utilisées en astrophysique.

Densité critique

C'est la densité minimum à partir de laquelle le niveau supérieur d'une transition peut être dépeuplé par processus collisionnels plutôt que par processus radiatifs, en d'autres termes quand $A_{ul} = C_{ul}$. Si on prend l'équilibre statistique stationnaire (équation (VI.5)), on peut voir que dans le cas où la densité du milieu est faible $n \ll n_{crit}$, seuls les termes sensibles à la densité du milieu sont les termes de collisions. Nous pouvons alors négliger les termes de population/dépopulation dus aux collisions.

Lorsque la densité est forte $n \gg n_{crit}$, les collisions thermalisent le milieu. Les molécules

sont dites en équilibre thermodynamique local avec le milieu. La densité critique (en cm^{-3}) d'un niveau u d'une molécule est :

$$n_{crit}(u) = \frac{A_{ul}}{C_{ul}} \quad (\text{VI.11})$$

La densité critique n_{crit} est donc un facteur déterminant pour comprendre les mécanismes de population des niveaux.

Densité de colonne

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 : $N = \int n ds$. L'unité de la densité de colonne est : molécules/ cm^2 .

L'épaisseur optique τ_ν est proportionnelle à la densité de colonne.

Température d'excitation T_{ex}

Hors équilibre thermodynamique, les populations des différents niveaux ne peuvent plus être décrites par une loi de Boltzmann. On définit alors la température d'excitation T_{ex} qui décrit le rapport de population entre les deux niveaux, tel que :

$$\frac{n_l}{n_u} = \frac{g_l}{g_u} e^{(E_{ul}/kT_{ex})} \quad (\text{VI.12})$$

Il est à noter qu'une température d'excitation n'est valable que pour une transition. Contrairement à T_{cin} , T_{ex} peut être négatif (inversion de population dans le cas des Masers).

Température de brillance T_B

La température de brillance T_B est la température du corps noir qui émettrait la même intensité que celle émise par l'objet (source) à une longueur d'onde donnée. Cette grandeur est définie par la loi de Planck suivant l'expression :

$$I_\nu = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\exp\frac{h\nu}{k_B T_B} - 1} \quad (\text{VI.13})$$

où ν la fréquence de la transition, c est la vitesse de la lumière dans le vide, h est la constante de Planck et k_B est la constante de Boltzmann.

En radioastronomie il est d'usage d'exprimer les intensités en termes de température de brillance T_B . On se place alors dans l'approximation de Rayleigh-Jeans car l'intensité est proportionnelle à la température de rayonnement. Cela dit, l'approximation de Rayleigh-Jeans n'est valable que si $h\nu \ll kT$. Dans le domaine centimétrique, la température de brillance est donnée par :

$$T_B \simeq \frac{c^2}{2k\mu^2} I_\nu \quad (\text{VI.14})$$

Par contre aux longueurs d'onde millimétriques et submillimétriques, cette approximation n'est pas toujours valable. On définit donc une température effective $J_\nu(T)$, reliée à la température par l'expression suivante :

$$J_\nu(T) = \frac{h\nu}{k_B} \frac{1}{e^{(h\nu/kT)} - 1} \quad (\text{VI.15})$$

L'équation de transfert radiatif s'écrit

$$J_\nu(T_B) = J_\nu(T_{bg})e^{-\tau_\nu} + J_\nu(T_{ex})(1 - e^{-\tau_\nu}) \quad (\text{VI.16})$$

Lorsque l'approximation de Rayleigh-Jeans est valide, $T = J_\nu(T)$ et l'équation de transfert radiatif s'écrit donc :

$$T_B = T_{bg}e^{-\tau} + T_{ex}(1 - e^{-\tau}) \quad (\text{VI.17})$$

Avec T_{bg} la température de l'arrière plan qui en absence de source brillante est égale à la température du rayonnement du fond diffus cosmologique $T_{CMB} \simeq 2.73$ K, et son intensité spécifique est donnée par la loi de Planck :

$$J_\nu(T_{cmb}) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{(h\nu/kT_{cmb})} - 1} \quad (\text{VI.18})$$

Cette température effective permet d'exprimer les intensités en terme de températures, et de fournir directement un aperçu des conditions physiques du gaz.

Aussi, les radioastronomes ont l'habitude d'exprimer le profil de la raie en fonction de la vitesse radiale plutôt que de la fréquence, puisque une des causes d'élargissement de la raie est l'effet Doppler. On a donc :

$$v - v_0 = c \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \quad (\text{VI.19})$$

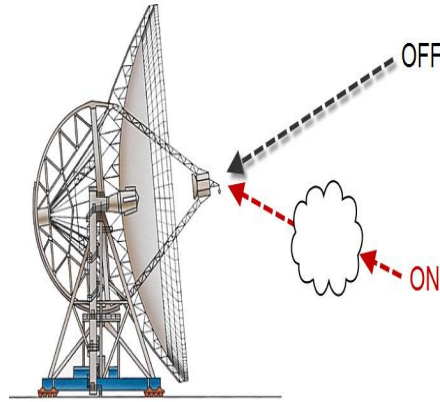


FIGURE VI.1: Principe d'un radiotélescope en fonctionnement ON-OFF.
ON est en direction de la source. OFF une position sans émission

Techniques d'observation

Les observations en radioastronomie consistent en une différence entre deux positions adjacentes : la position ON qui pointe en direction de la source observée, et la position OFF qui pointe en direction d'une position sans émission (voir VI.1). Cela est nécessaire pour soustraire l'absorption de l'atmosphère terrestre afin d'obtenir l'intensité réelle de la source. Ainsi l'intensité observée, exprimée en température T_{obs} correspondant à la différence 'ON - OFF' :

$$T_{obs} = T_{ON} - T_{OFF} = [J_{\nu}(T_{ex}) - J_{\nu}(T_{cmb})](1 - e^{-\tau_{\nu}}) \quad (\text{VI.20})$$

Considérons maintenant le cas d'une source de continuum située à l'arrière plan d'un nuage, avec une température de brillance noté T_C . On aura donc :

$$T_{ON} - T_{OFF} = [(J_{\nu}(T_{ex}) - J_{\nu}(T_{cmb}))](1 - e^{-\tau_{\nu}}) + J_{\nu}(T_C)e^{-\tau_{\nu}} \quad (\text{VI.21})$$

Raies en émission et en absorption

Une raie est vue en émission lorsque $I_{obs} = T_{ON} - T_{OFF} > 0$, soit quand la source est plus chaude que son arrière-plan. A l'opposé une source plus froide que son fond d'arrière plan produit des raies en absorption $I_{obs} = T_{ON} - T_{OFF} < 0$, donc lorsque $J_{\nu}(T_{cmb}) + J_{\nu}(T_C) > J_{\nu}(T_{ex})$.

VI.2 Observations de NH₂

La molécule NH₂ a été largement observée dans le milieu interstellaire. Depuis la première observation de la transition rotationnelle fondamentale $1_{10} \rightarrow 1_{01}$ de para-NH₂ en absorption en direction de Sagittarius B2 (SgrB2) [van Dishoeck *et al.*, 1993], d'autres transitions d'ortho et de para-NH₂ ont été observées avec le satellite ISO (Infrared Space Observatory) dans la même source, quelques années plus tard.

Récemment, le Satellite Herschel [Herschel [2014]] et son spectromètre à très haute résolution spectrale HIFI [De Graauw *et al.*, 2010] (Heterodyne Instrument for the Far-Infrared, soit Instrument Hétérodyne pour l'Infrarouge Lointain) ont permis de résoudre spectralement la structure complexe hyperfine des transitions dans les deux symétries de spin ortho et para-NH₂ des différentes régions de formation d'étoiles massives : W31C (G10.6-0.4), W49N (G43.2-0.1), W51 (G49.5-0.4), et G34.3+0.1 .

La présence de cette structure hyperfine permet un diagnostic plus précis de la structure des objets observés qu'une simple observation de transitions entre niveaux rotationnels uniquement. En effet, Le rapport des intensités des transitions hyperfines, donnent l'opacité¹ :

$$\frac{\tau_{F_1 \rightarrow F_2}}{\tau_{F_3 \rightarrow F_4}} = \frac{I_{F_1 \rightarrow F_2}}{I_{F_3 \rightarrow F_4}} \quad (\text{VI.22})$$

avec $\tau_{F_i \rightarrow F_j}$ l'épaisseur optique des transitions hyperfines $F_i \rightarrow F_j$ et $I_{i \rightarrow j}$ leurs intensités relatives.

Les raies observées dans W31C sont les raies $N_{kaka} J 2_{11}3/2 \rightarrow 2_{02}3/2$, $2_{02}5/2 \rightarrow 1_{11}3/2$, $4_{22}9/2 \rightarrow 4_{13}9/2$ en émission à 648, 907 et 1012 GHz, respectivement, ainsi que les raies $1_{11}3/2 \rightarrow 0_{00}1/2$, $2_{12}5/2 \rightarrow 1_{01}3/2$ à 953 et 1444 GHz en absorption.

VI.3 Taux de collisions entre niveaux de structure fine et hyperfine

Comme mentionné, la prise en compte de la structure complexe hyperfine de NH₂ est un réel défi. Dans le but d'avoir un premier aperçu de l'impact des taux de collision sur les modèles astrophysique, nous avons estimé à partir des taux de collisions rotationnels les taux de collision hyperfins en utilisant l'approximation des poids statistiques. Cette méthode de calcul a pour principe une dépendance des taux de collisions entre niveaux de structure fine et hyperfine proportionnelle à la dégénérescence des niveaux hyperfins

1. www.iram.es/IRAMES/otherDocuments/postscripts/classHFS.ps

d'arrivée. Les taux de collision entre niveaux de structure fine sont calculés via l'équation suivante :

$$K_{N_{k_1 k_2 c} J \rightarrow N'_{k_1' k_2' c'} J'}^{RAN} = \frac{(2J' + 1)}{(2S + 1)(2N' + 1)} K_{N_{k_1 k_2 c} \rightarrow N'_{k_1' k_2' c'}}^{CC} \quad (\text{VI.23})$$

Pour les niveaux hyperfins, l'équation s'écrit :

$$K_{N_{k_1 k_2 c} J F_1 F' \rightarrow N'_{k_1' k_2' c'} J' F_1' F'}^{RAN} = \frac{(2F' + 1)}{(2I_H + 1)(2I_N + 1)(2S + 1)(2N' + 1)} K_{N_{k_1 k_2 c} \rightarrow N'_{k_1' k_2' c'}}^{CC} \quad (\text{VI.24})$$

où $K_{N_{k_1 k_2 c} \rightarrow N'_{k_1' k_2' c'}}^{CC}$ les taux de collision rotationnels. $I_H = H_1 + H_2$ et I_N le spin nucléaire de la molécule d'hydrogène et de l'atome d'azote, respectivement.

Les taux de collision élastique sont de un à deux ordres de grandeur supérieurs aux taux inélastiques. En conséquence, les taux quasi-élastiques doivent être mis à zéro dans cette approximation, afin d'éviter une surestimation des taux de collision pour ces transitions. Cette méthode implique que la somme des coefficients provenant d'un niveau hyperfin $N_{k_1 k_2 c} J F_1 F'$ et allant vers tous les niveaux $N'_{k_1' k_2' c'} J' F_1' F'$ est égale au coefficient de collision entre les deux niveaux rotationnels $N_{k_1 k_2 c} J$ et $N'_{k_1' k_2' c'} J'$.

VI.4 Étude de l'excitation

Nous avons simulé l'excitation de la molécule NH_2 en prenant en compte la structure hyperfine à travers le code de transfert radiatif Radex [Van der Tak *et al.*, 2007]. Ce modèle de transfert radiatif utilise l'approximation de la probabilité d'échappement. A partir de paramètres d'entrée correspondant aux conditions physiques du milieu (densité, densité de colonne moléculaire, température) Radex, donne en sortie l'intensité, l'épaisseur optique, la population des niveaux d'énergie ainsi que la température d'excitation des diverses transitions.

Les figures VI.2- VI.6 présentent les températures d'excitation T_{ex} et les températures de brillance T_B des raies ortho et para- NH_2 en fonction de la densité de H_2 (en ne considérant que les collisions avec para- H_2) pour des températures de 30, 100 et 200 K, des densités de colonne $N(\text{NH}_2)$ variant de 10^{12} à 10^{14} cm^{-2} et une la largeur de raie de 8 km.s^{-1} .

On trouve que la densité de colonne n'a pas d'impact sur la T_{ex} . En effet les 3 courbes se superposent et ne peuvent être distinguées sur les graphes VI.2- VI.6. Ceci peut être expliqué par le fait que les raies sont optiquement minces sous les conditions physiques

considérées ici. Aux très basses densités de H_2 , la molécule NH_2 est excitée de manière radiative et la température d'excitation a tendance à être égale à la température de fond diffus cosmologique (2.7K). Aux densités élevées (au-delà de la densité critique), le milieu est dominé par les collisions, et l'équilibre thermodynamique local (ETL) peut être atteint ($T_{ex} = T_{cin}$). Les populations des niveaux sont alors en rapport boltzmannien. On remarque pour les deux raies ortho- NH_2 à 649 et 907 GHz (figure VI.2-VI.3) et la raie para- NH_2 , qu'à basses températures (30K) la densité critique n_c vaut à peu près $10^8 - 10^9 \text{ cm}^{-3}$ et augmente légèrement à haute température. Tandis que pour les raies ortho- NH_2 à 953 et para- NH_2 à 1444 GHz (VI.4-VI.6), la densité critique est plus élevée d'un facteur 10 ($n_c \approx 10^9 - 10^{10} \text{ cm}^{-3}$), ce qui nous laisse prédire que ces raies sont en absorption dans le nuages moléculaire. Un effet d'excitation suprathermique à $T_{cin} = 100 \text{ K}$, est observé pour les raies ortho- NH_2 à 953 et 1012 GHz (VI.4-VI.5). Au-delà de cette température des effets maser sont observés : la T_{ex} augmente brusquement et anormalement puis diminue vers des températures négatives. Ces effets sont dus aux règles de sélection des transitions radiatives et collisionnelles qui vont surpeupler un niveau par rapport à un autre niveau inférieur et donc occasionner une inversion de population exprimée par une température d'excitation T_{ex} négative.

Globalement on peut conclure qu'on a une faible dépendance de la densité critique en fonction de la température, et qu'aux conditions physiques de l'enveloppe moléculaire où $10^4 \text{ cm}^{-3} < n(H_2) < 10^7 \text{ cm}^{-3}$ les niveaux de population ne sont pas thermalisés ce qui nécessite une analyse hors équilibre thermodynamique.

Concernant les températures de brillance, on remarque une augmentation puis une saturation à haute densité de H_2 . Ceci est attendu car les niveaux sont alors thermalisés, donc insensibles aux détails des équations d'équilibre statistique. Lorsque la densité décroît, les intensités des températures de brillance diffèrent pour la plupart des transitions et beaucoup plus pour la transition $N_{k_1 k_2 k_3 J} = 1_{113/2} - 0_{001/2}$. Les températures de brillance des raies ortho et para- NH_2 , sont proportionnelles à la densité de colonne ($N(NH_2)$).

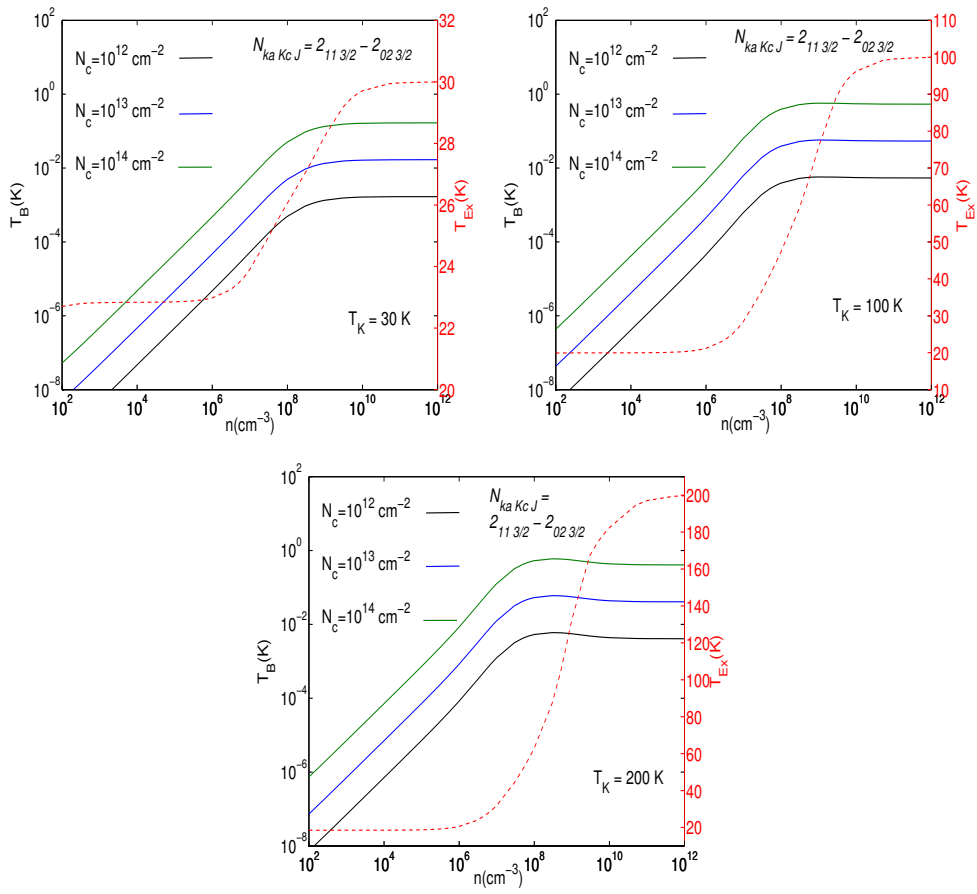


FIGURE VI.2: Température d'excitation (T_{ex} , courbe pointillée), température de brillance (T_B) pour la raie en émission à 649 GHz de ortho-NH₂ à 30, 100 et 200 K. La colonne densité de NH₂ varie de 10¹² à 10¹⁴ cm⁻² par facteur 10 (respectivement courbe noire, bleue et verte).

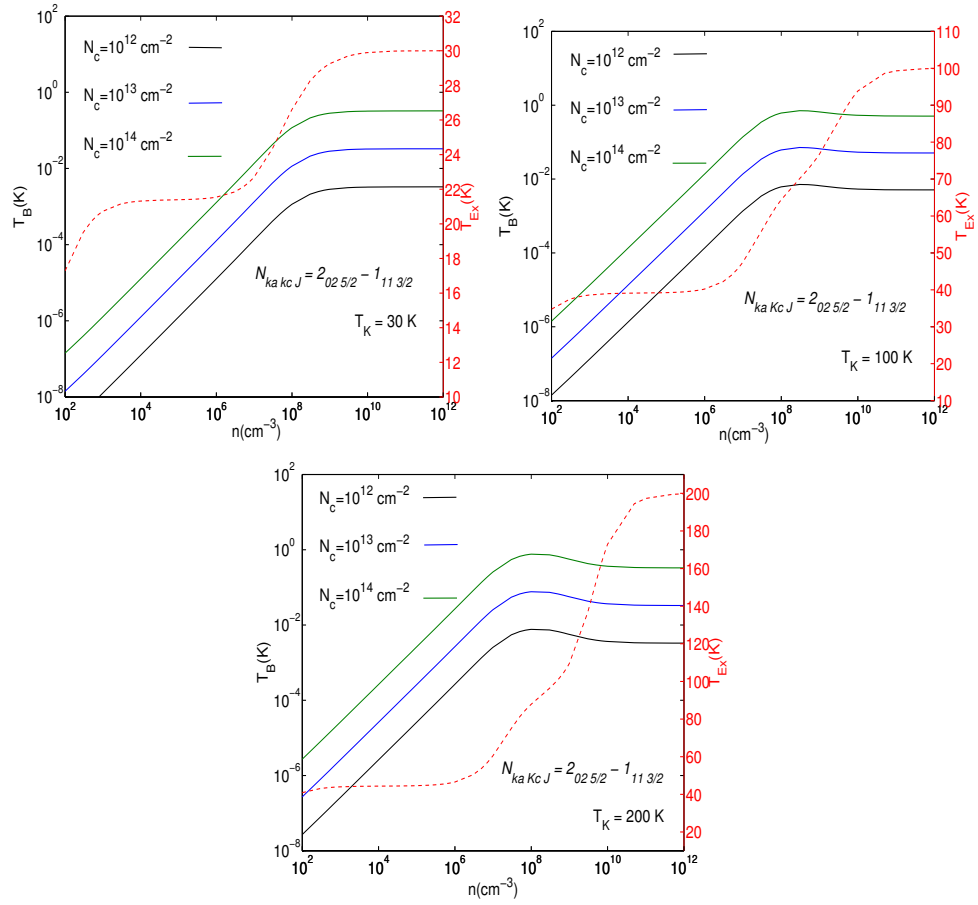


FIGURE VI.3: Température d'excitation (T_{ex} , courbe pointillée), température de brillance (T_B) pour la raie en émission à 907 GHz de ortho-NH₂ à 30, 100 et 200 K. La colonne densité de NH₂ varie de 10^{12} à 10^{14} cm⁻² par facteur 10 (respectivement courbe noire, bleue et verte).

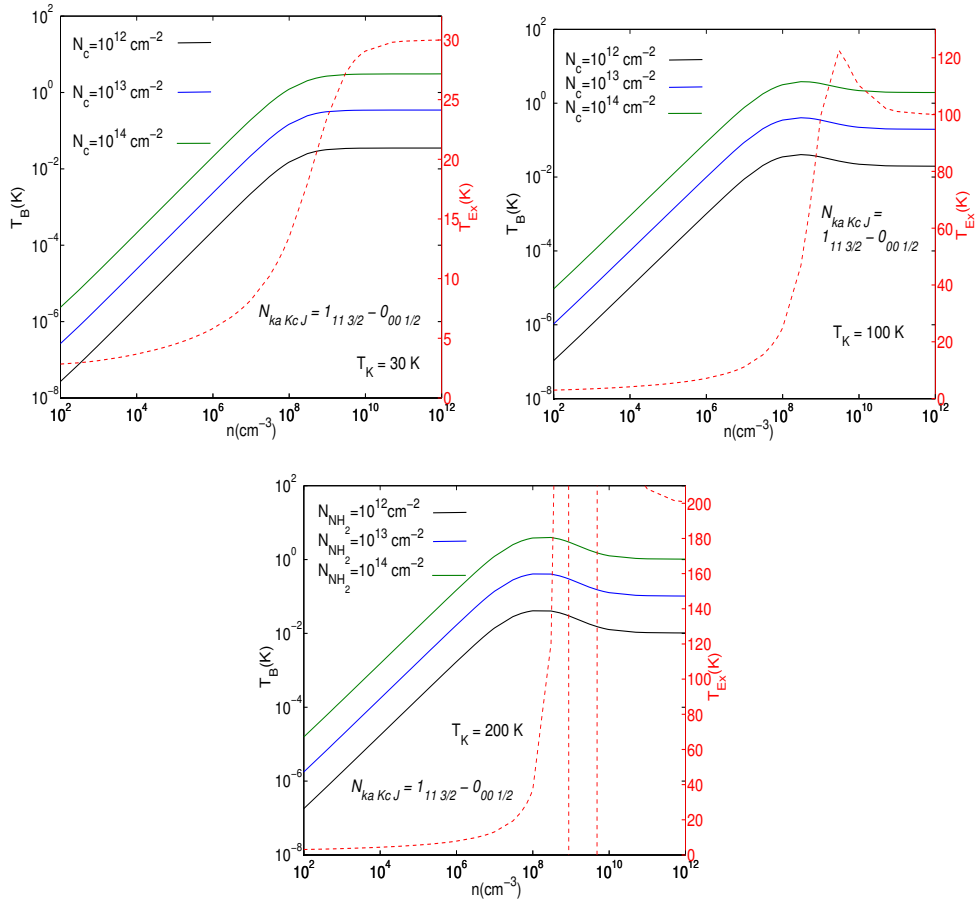


FIGURE VI.4: Température d'excitation (T_{ex} , courbe pointillée), température de brillance (T_B) pour la raie en absorption à 953 GHz de ortho-NH $_2$ à 30, 100 et 200 K. La colonne densité de NH $_2$ varie de 10^{12} à 10^{14} cm $^{-2}$ par facteur 10 (respectivement courbe noir, bleu et verte).

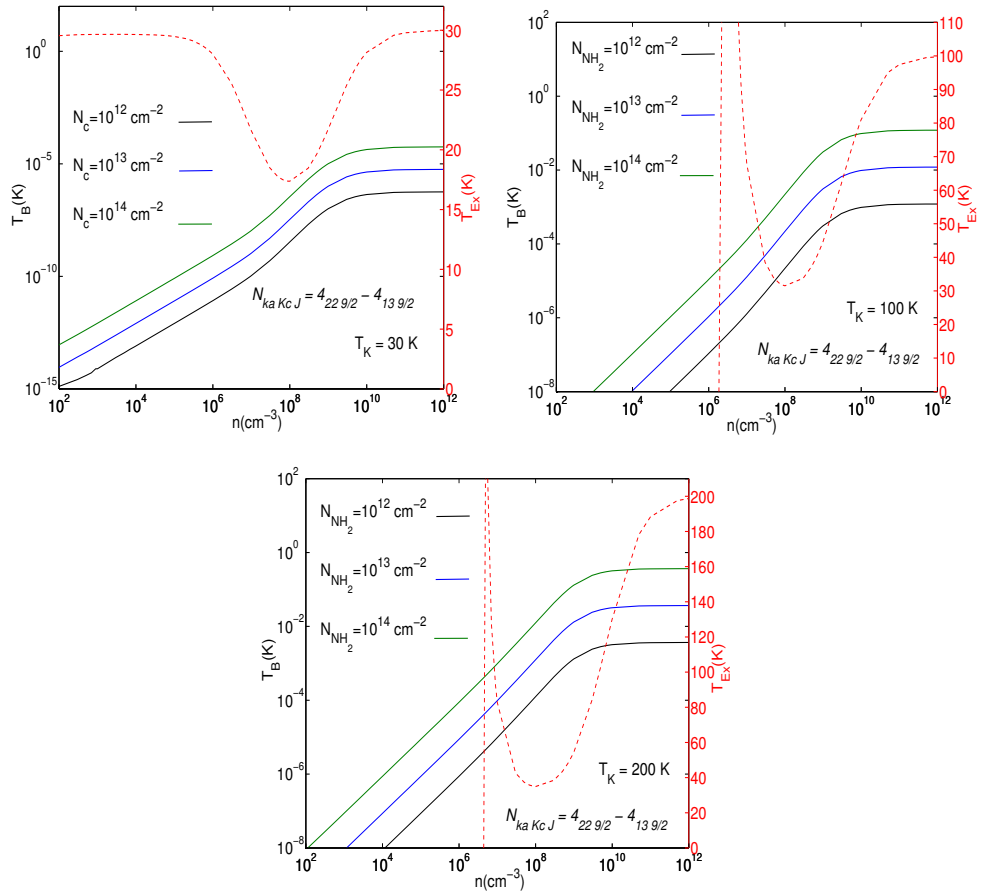


FIGURE VI.5: Température d'excitation (T_{ex} , courbe pointillée), température de brillance (T_B) pour la raie à 1012 GHz de ortho- NH_2 à 30, 100 et 200 K. La colonne densité de NH_2 varie de 10^{12} à 10^{14} cm^{-2} par facteur 10 (respectivement courbe noire, bleue et verte).

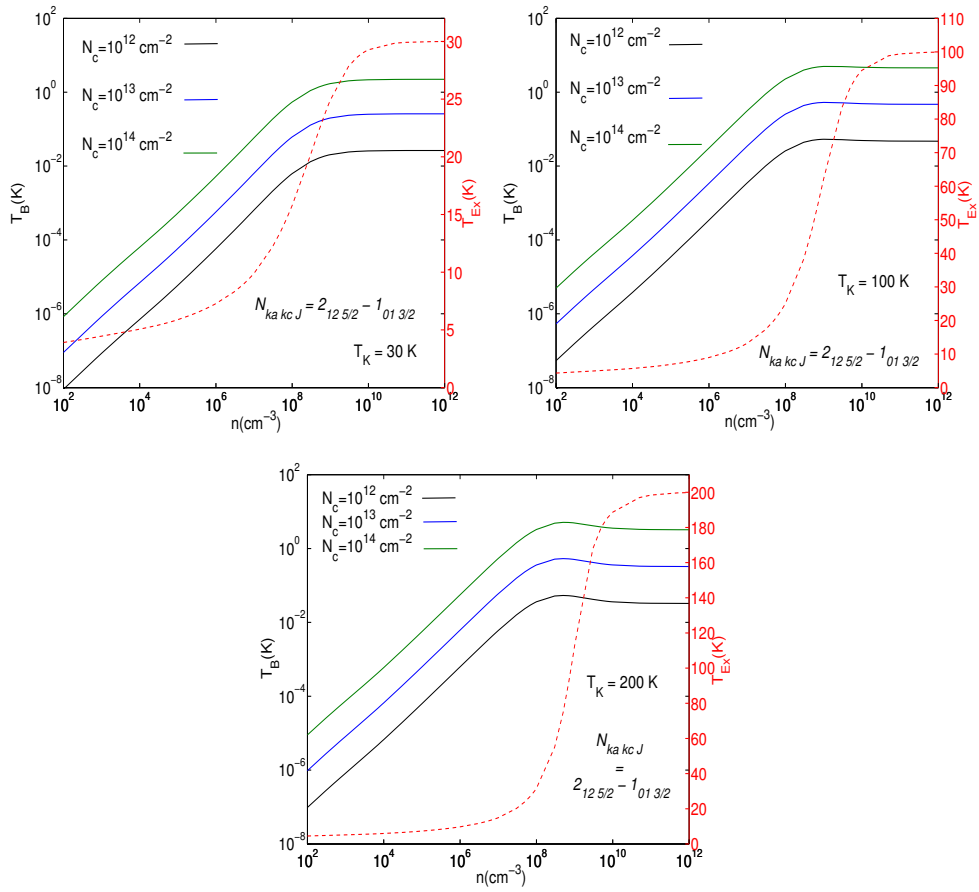


FIGURE VI.6: Température d'excitation (T_{ex} , courbe pointillée), température de brillance (T_B) pour la raie à 1444 GHz de para-NH₂ à 30, 100 et 200 K. La colonne densité de NH₂ varie de 10¹² à 10¹⁴ cm⁻² par facteur 10 (respectivement courbe noire, bleue et verte).

Influence du Rapport Ortho/Para (H_2)

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, l'excitation de NH_2 est sensible à l'état de spin de H_2 , et donc au rapport ortho/para de H_2 (noté, $\text{ROP}(\text{H}_2)$) des milieux. Afin de vérifier l'impact des deux formes ortho et para- H_2 sur la modélisation des raies observées, nous avons simulé les températures de brillance des transitions ortho et para- NH_2 obtenues à deux températures $T_{\text{cin}} = 100$ et 200 K et pour trois valeurs choisies d' $\text{ROP}(\text{H}_2)$: $\text{ROP}(\text{H}_2) = 0$ (seulement para- H_2), 1 (valeur correspondante à la distribution thermique des deux isomères de spin nucléaire à 100 K), et 3 la valeur qui correspondant à la limite de température élevée (voir figure VI.7).

La variation des températures de brillance en fonction des $\text{ROP}(\text{H}_2)$ est représentée dans les figures VI.1 pour les raies ortho- NH_2 et VI.8 pour les raies para- NH_2 .

Le $\text{ROP}(\text{H}_2)$ est un paramètre important dans la compréhension du milieu interstellaire. Un des premiers intérêts de connaître précisément ce rapport est d'avoir une estimation de l'âge du nuage moléculaire étudié. Il a été démontré que $\text{ROP}(\text{H}_2)$ décroît avec le temps, et atteint un régime stationnaire au bout de 3×10^7 ans pour une densité de milieux de 10^4 cm^{-3} [Flower *et al.*, 2006].

Connaître $\text{ROP}(\text{H}_2)$ permet également d'expliquer l'abondance de molécules deutérées dans les milieux moléculaires. En effet, la forme ortho- de H_2 a assez d'énergie interne pour permettre une réaction exothermique et ainsi détruire une molécule deutérée. Ainsi, plus il y a de la forme ortho de l'hydrogène moléculaire, moins il y aura de molécules deutérées dans le milieu [Flower *et al.*, 2006], [Le Bourlot, 1991].

Dans les milieux moléculaires où la température n'est pas suffisante pour observer les transitions rotationnelles de H_2 , il n'est pas possible de déterminer directement le $\text{ROP}(\text{H}_2)$. La détermination de ce rapport se fait de manière indirecte en utilisant des molécules dont l'intensité des transitions est sensible au rapport ortho/para de H_2 .

On remarque pour le milieu à 100 K (voir figure VI.8) que le $\text{ROP}(\text{H}_2)$ affecte les intensités des raies o- et p- NH_2 simulées. Les températures de brillance obtenues en tenant compte uniquement des collisions avec para- H_2 sont inférieures d'un facteur 3 environ à celles obtenues avec un $\text{ROP}(\text{H}_2)=3$. Les mêmes différences des températures de brillance en fonction de la température sont observées pour un milieu plus chaud à 200 K. Cette différence s'explique simplement par le fait que les taux de collision avec ortho- H_2 ont une plus grande amplitude. Ce qui confirme l'importance de calculer des taux de collision avec les deux formes para- H_2 et ortho- H_2 , ainsi qu'une estimation de $\text{ROP}(\text{H}_2)$, pour effectuer une modélisation précise des émissions de NH_2 .

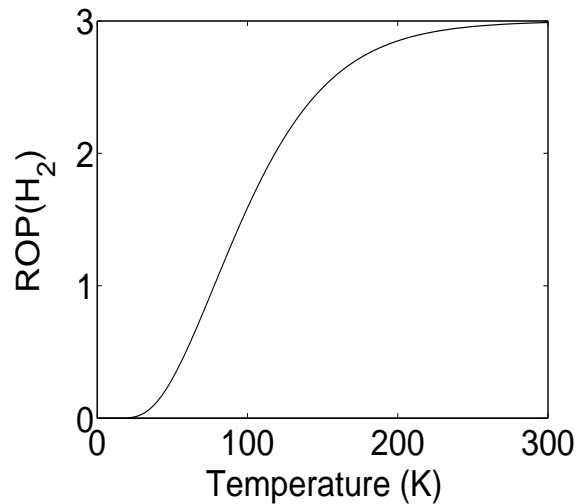


FIGURE VI.7: Valeur du rapport ortho/para de H₂ à l'équilibre thermodynamique local en fonction de la température.

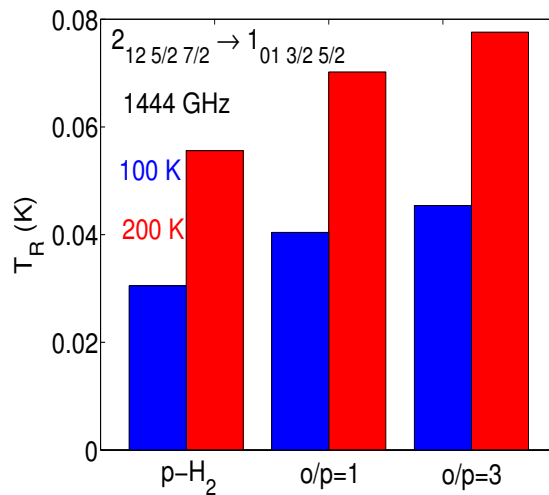


FIGURE VI.8: Température de brillance (en K) de transition p-NH₂ en fonction du rapport ortho/para H₂=0,1,3.

VI.5 Modélisation des observations

Afin de mesurer l'impact des taux de collisions calculés de la molécule NH₂ sur l'interprétation de données observationnelles, nous avons effectué une comparaison avec le travail de [Persson *et al.* \[2016\]](#).

Dans le but de déterminer le ROP(NH₂) [Persson *et al.* \[2016\]](#) a simulé les raies observées dans la source "W31C" en utilisant un code de transfert radiatif non-local basé sur la méthode itérative de lambda accéléré 'ALI' (*Accelerated Lambda Iteration*) [[Rybicki et Hummer, 1991](#)]. Vue l'absence de données, les taux collisionnels utilisés dans ce modèle

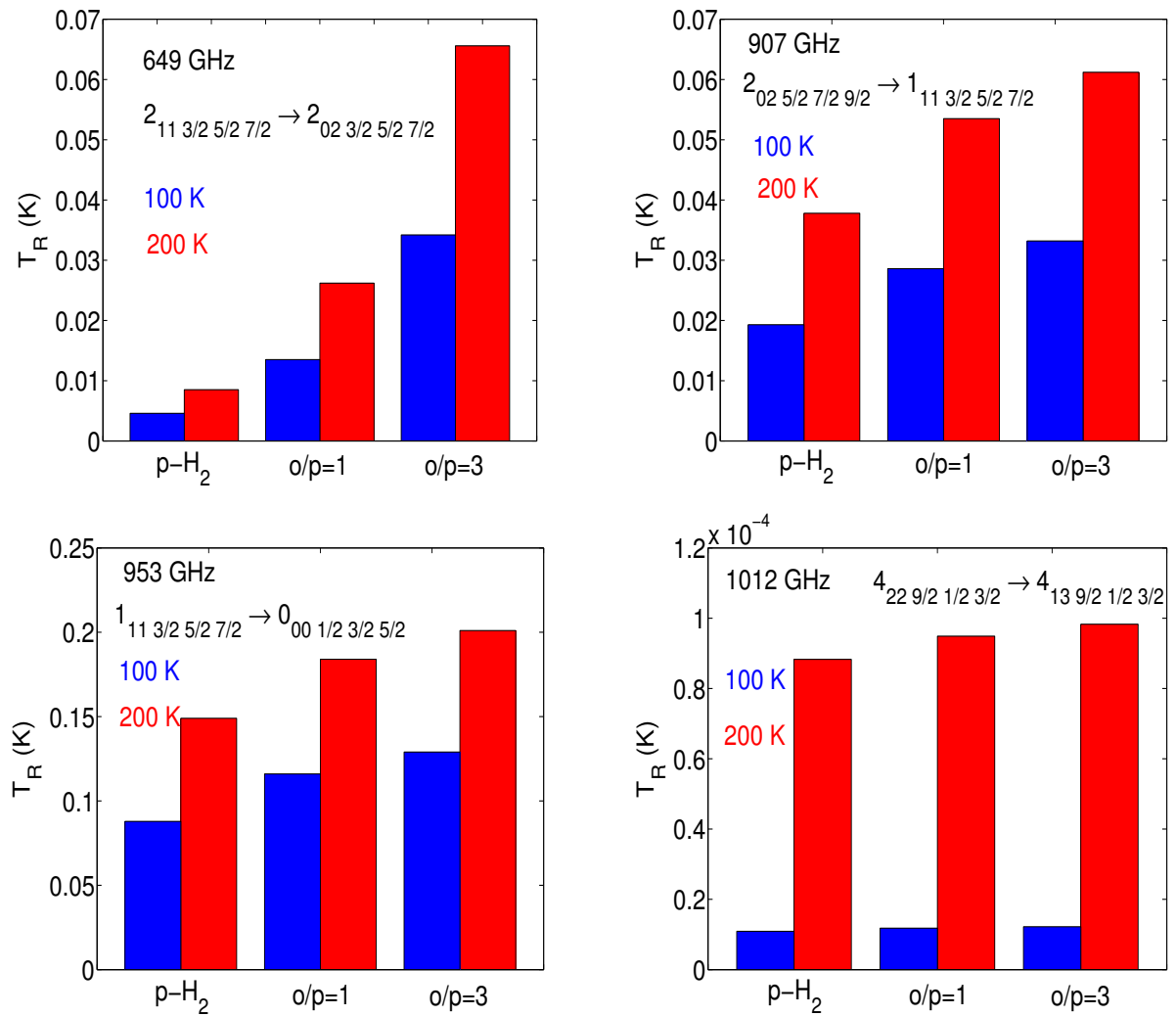


FIGURE VI.1: Température de brillance (en K) de transition o-NH₂ en fonction du rapport ortho/para H₂=0,1,3.

ont été déterminés à partir des transitions radiatives autorisées et d'un taux de relaxation supposé égal à $5 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$.

Une comparaison des taux de collision calculés dans ce travail et ceux de [Persson *et al.* \[2016\]](#) pour quelques transitions hyperfines d'ortho et para-NH₂ est présentée dans les tableaux [B.1](#) et [B.2](#), de l'annexe B.

On remarque que les taux de [\[Persson *et al.*, 2016\]](#) diffèrent des taux de collisions calculés dans ce travail d'un facteur pouvant aller jusqu'à 10. Il est à noter aussi que ceux de [\[Persson *et al.*, 2016\]](#) sont indépendants de la température. On s'attend donc à ce que cela entraîne une erreur sur la détermination des abondances et donc du ROP(NH₂).

Afin de vérifier cela, et trouver les paramètres qui reproduisent les observables pour déterminer les conditions physiques du nuage moléculaire W31C, nous avons effectué des simulations en utilisant le code non-local Radex, qui prend en compte l'ensemble des transitions radiatives et collisionnelles possibles entre les niveaux de structure hyperfine dans un bain de photon à 2.73 K, et une largeur de raie de 8 km.s^{-1} . La structure du nuage étudié "W31C" est représentée dans notre modèle par une sphère composée d'un cœur chaud ($T_K \simeq 80 \text{ K}$, $n(\text{H}_2) \simeq 10^7 \text{ cm}^{-3}$), entouré d'une enveloppe plus froide ($T_K \simeq 30\text{-}40 \text{ K}$, $n(\text{H}_2) \simeq 10^4 \text{ cm}^{-3}$)(voir figure VI.9).

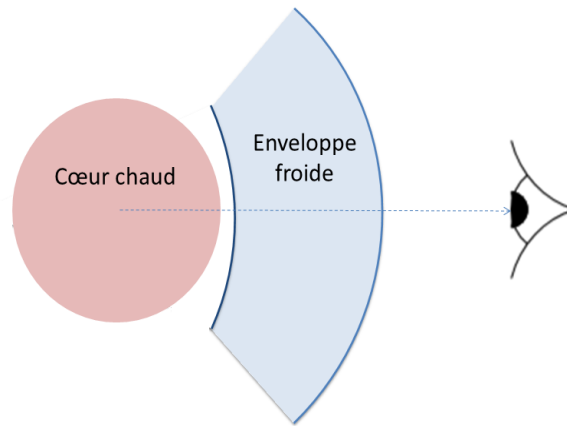


FIGURE VI.9: Modèle du nuages W31C

Pour reproduire les raies observées nous avons fait des grilles en variant la densité $10^4 \leq n(\text{H}_2)\text{cm}^{-3} \leq 10^7$ et la densité de colonne $10^{13} \leq N(\text{NH}_2)\text{cm}^{-2} \leq 10^{15}$. Les raies en émission sont supposées provenir du cœur chaud avec une température cinétique fixée à 80K. Les raies en absorption sont supposées provenir de l'enveloppe froide à une température cinétique de 35K.

Le $\text{ROP}(\text{H}_2)$ est pris égal au rapport à l'équilibre thermodynamique local soit : un $\text{ROP}(\text{H}_2) = 1$ dans le cœur chaud à $T=80\text{K}$ et $\text{ROP}(\text{H}_2) = 0.07$ dans l'enveloppe froide à $T=35\text{K}$.

Il nous suffit de comparer les valeurs modélisées aux observables tirées des spectres pour trouver le bon ensemble de paramètres physiques.

Les raies en absorption et en émission ont été reproduites à partir des températures d'excitation et des opacités que nous donne le code RADEX, suivant l'équation en mode ON-OFF :

$$T_{mb} = T_{ON} - T_{OFF} = [(J_\nu(T_{ex}) - J_\nu(T_{cmb}))](1 - e^{-\tau_\nu}) + J_\nu(T_c)e^{-\tau_\nu} \quad (\text{VI.25})$$

avec : $T_{cmb} = 2.7$ K. Les températures du continuum pour chaque raie T_c on été prises dans la Table [2] de [Persson *et al.* \[2016\]](#). T_{mb} est défini comme étant la température du lobe principal (main beam temperature). Nous avons également corrigé l'effet de la dilution dans le lobe, qui provient du fait que la source est plus petite que la résolution du télescope à basse fréquence (*ie* 649 GHz), et qui correspond au rapport des angles solides source Ω_S / Ω_{mb} télescope, la correction se fait donc suivant :

$$T_{mb} = T_{mb} \frac{\Omega_S}{\Omega_{mb}} \quad (\text{VI.26})$$

avec : $\Omega_S = 24''$ l'angle solide de la source et Ω_{mb} l'angle solide du télescope (donnés dans la Table [2] de [Persson *et al.* \[2016\]](#)).

Les observations avec lesquelles nous avons effectués les comparaison sont rapportées en termes de température d'antenne T_A^* (K), le passage de l'échelle T_{mb} à T_A^* se fait suivant la relation :

$$T_A^* = T_{mb} \frac{\eta_{mb}}{\eta_f} \quad (\text{VI.27})$$

où les facteurs $\eta_f = 0.96$ et η_{mb} dépend de la fréquence, donc de la raie considérée (donnés dans la Table [2] de [Persson *et al.* \[2016\]](#)).

La Figure [VI.10](#) compare les profils des raies théoriques obtenus à partir de la modélisation du nuage W31C aux raies observées. On constate que l'on réussit à modéliser W31C et à reproduire de façon satisfaisante les observations. Cependant, on trouve différents jeux de paramètres physiques qui reproduisent chaque raie séparément, pour les raies en émission uniquement. Il ne nous a pas été possible de reproduire les raies en émission avec la même abondance de NH_2 . Les différents paramètres physiques trouvés à partir de notre modèles sont :

- Dans le cœur chaud : $T=80\text{K}$, $N(\text{NH}_2) \approx 3.10^{14} - 5.10^{15} \text{cm}^{-2}$ et une densité $n(\text{H}_2) \approx 5.10^7 \text{cm}^{-3}$.
- Dans l'enveloppe froide : $T=35\text{K}$, $N(\text{NH}_2) \approx 3.10^{13} - 5.10^{13} \text{cm}^{-2}$ et une densité $n(\text{H}_2) \approx 2.410^4 \text{cm}^{-3}$.

La difficulté à trouver un seul jeu de paramètre qui reproduise parfaitement les observations, est dû à la simplicité de notre modèle qui considère que les deux couches (le cœur chaud et l'enveloppe froide) sont non corrélés, ce qui ne reflète pas la réalité car il est possible que les photons émis par le cœur, excitent radiativement les molécules présentes dans l'enveloppe. Également, les couches de notre modèle sont uniformes, le code RADEX ne considère pas le recouvrement de raies, les photons créés par une des transitions

hyperfines ne sont pas absorbés par la(les) transition(s) qui la chevauche(nt). Ces transitions sont considérées comme indépendantes et sont traitées comme deux transitions éloignées en fréquence, qui n'absorbent pas leur photons respectifs.

En effet, dans le cas où le recouvrement des transitions est pris en compte, les photons créés par une transition peuvent être absorbés par celles qui la chevauchent. Ainsi, ils participent à la population des niveaux hyperfins voisins et auront une influence sur l'état d'excitation de la molécule.

Globalement, nous avons constaté que nos paramètres physiques trouvés différents de ceux de [Persson *et al.*, 2016], notamment dans le cœur chaud ($T_{cin} = 80\text{K}$) où la densité de H_2 que nous avons trouvé $n(\text{H}_2) = 5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ est supérieure à la valeur déterminée par [Persson *et al.*, 2016] $n(\text{H}_2) = 1.1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$.

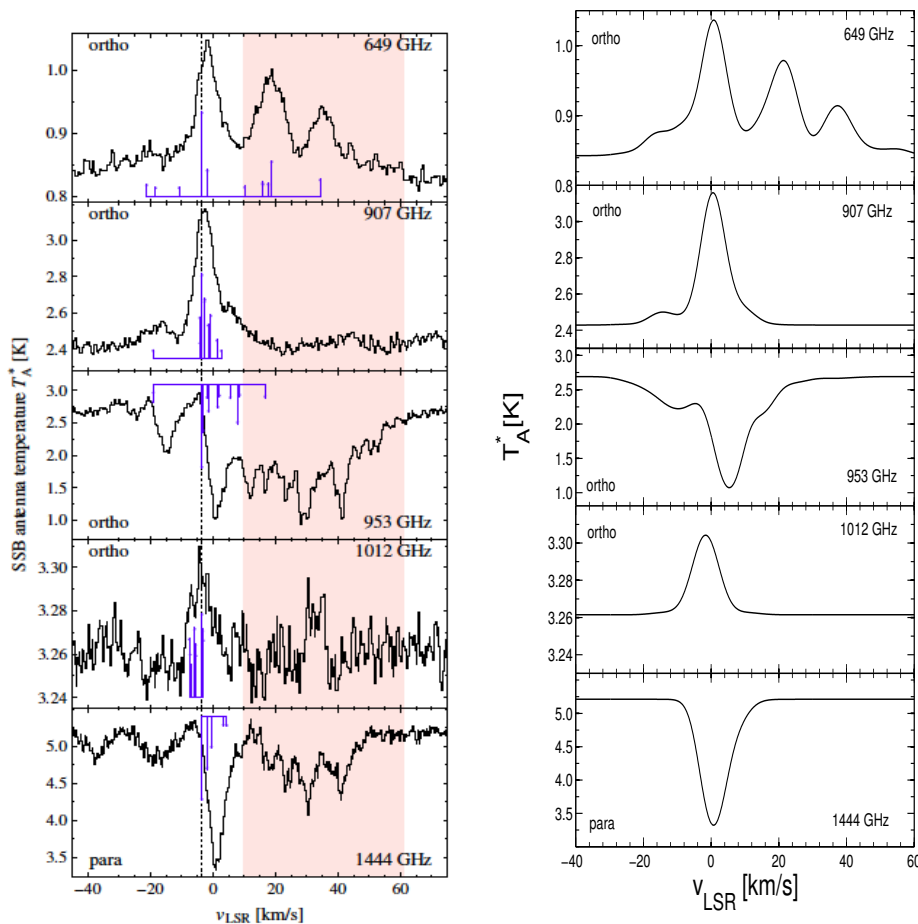


FIGURE VI.10: Profil de raie théorique (à droite) comparé aux raies observées (à gauche) de la molécule NH_2 en direction du nuage W31C

	W31C	
	[Persson <i>et al.</i> , 2016]	Ce travail
<i>Enveloppe moléculaire</i>		
$n(H_2)$ (cm ⁻³)	2.4e4	2.4e4
T_K (K)	35	35
$N(ortho - NH_2)$ (cm ⁻²)	7.34e13	5e13
$N(para - NH_2)$ (cm ⁻²)	2.82e13	3e13
$ROP(NH_2)$	2.59	1.66

TABLE VI.2: Comparaison des paramètres physiques et du ROP(NH₂) dans l'enveloppe froide obtenus par Persson et al.(2016) et ce travail.

Rapport ortho/para NH₂

Le ROP(NH₂) est estimé uniquement dans l'enveloppe froide à partir de la modélisation des deux raies ortho-NH₂ $N_{kakaJ} = 1_{11}3/2 - 0_{00}1/2$ (à 953 GHz) et para-NH₂ $N_{kakaJ} = 2_{12}5/2 - 1_{01}3/2$ (à 1444 GHz).

Nous avons comparé le ROP(NH₂) calculés à partir de notre modèle avec celui déterminé par [Persson *et al.*, 2016]. Les paramètres utilisés, ainsi que les résultats obtenus sont présentés dans le tableau VI.2. Comme on peut le voir nous avons trouvé un ROP(NH₂) = 1.66, inférieur à celui trouvé par [Persson *et al.*, 2016] ROP(NH₂) = 2.59. Ces valeurs sont incompatibles avec l'équilibre thermodynamique qui implique une valeur supérieure à trois pour de faibles températures (voir figure VI.11) représentant le ROP(NH₂) à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température, calculés à partir de l'équation suivante :

$$OPR(T_{cin}) = \frac{3 \sum_N^{ortho} g_N \exp(-E_N/k_B T_{cin})}{\sum_N^{para} g_N \exp(-E_N/k_B T_{cin})} \approx \exp \frac{30.4}{T_{cin}} \quad (VI.28)$$

avec : E_N l'énergie du niveau rotationnel N_{kaka} de la molécule NH₂.

Plusieurs facteurs peuvent expliquer ces différences, notamment l'utilisation de différents codes et de modèles mais aussi Persson *et al.* [2016] ont utilisé des taux de collisions estimés pouvant ainsi entraîner une incertitude sur la détermination des abondances.

Conclusion

Cette application sur W31C et des simulations de l'excitation de NH₂, rend compte de l'importance de calculer des taux de collisions sur la modélisation astrophysique. En effet, une imprécision sur les taux de collisions impacte les modèles astrophysiques et

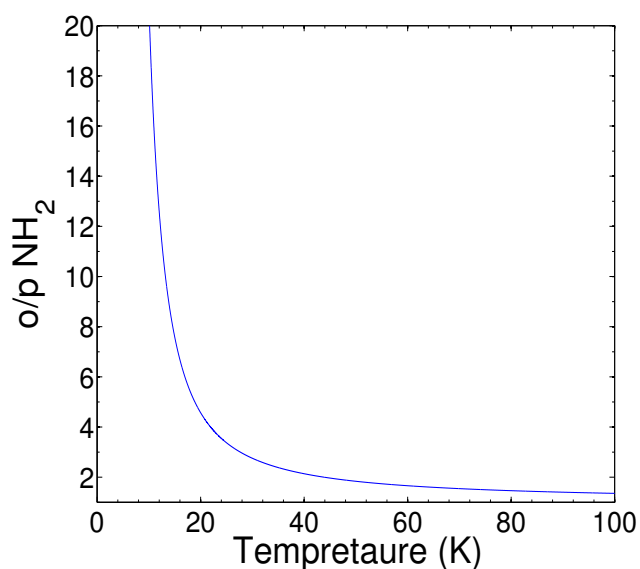


FIGURE VI.11: Évolution du $\text{ROP}(\text{NH}_2)$ à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température.

par conséquent les conditions physiques déduites pour un nuage moléculaire. Il est donc essentiel de disposer pour les molécules observées de taux de collisions précis afin de pouvoir modéliser les nuages moléculaires avec une qualité satisfaisante. Cela dit, lors de la modélisation du MIS et de nuages moléculaires, d'autres paramètres entrent en jeu (géométrie du nuage, température, densité, $\text{ROP}(\text{H}_2, \dots)$) qui peuvent aussi être une source d'imprécisions.

Chapitre VII

Conclusion et perspectives

Sommaire

VII.1 Conclusion	121
VII.2 Perspectives	123

VII.1 Conclusion

Au cours de ce travail de thèse, les processus de collisions des molécules NH et NH₂ et NH₃ ont été étudiés avec les partenaires respectifs Ne, H₂ et H.

- Concernant la molécule NH, des surfaces d'énergie potentielle à 2D et 3D ont été calculées. Il a ainsi pu être mis en évidence qu'utiliser une surface d'énergie potentielle moyennée sur le premier niveau vibrationnel était nécessaire à l'obtention d'une bonne précision pour cet hydrure. Les sections efficaces en collision avec le Ne ont ensuite été calculé pour des énergies allant jusqu'à 3000 cm⁻¹, et ont permis d'obtenir des taux de collisions rotationnels jusqu'à 300K. Les règles de prépondérances en faveur des transitions inélastiques conservant le nombre quantique F_i ($\Delta F_i = 0$), typiques des molécules ³Σ, ont été mises en évidence. Un bon accord théorie expérience a été trouvé lors de la comparaison de nos nouveaux taux de collisions théoriques avec ceux obtenus expérimentalement par [Rinnenthal et Gericke \[2000\]](#). Ceci a permis de valider l'approche théorique utilisée pour l'étude de ce système.
- Pour la molécule NH₃, les données disponibles avant ce travail concernaient les collisions avec He et para-H₂ ($j = 0$). Une réactualisation des taux disponibles a ainsi été effectuée en prenant en compte la structure rotationnelle de H₂ et les premiers taux de collisions avec l'hydrogène atomique ont été aussi calculés. Des taux de collisions ont été alors obtenus pour une gamme de température allant jusqu'à 200 K pour les 17 et

34 premiers niveaux ortho et para NH_3 , respectivement. Les règles de prépondérance des transitions rotationnelles avec $\Delta j = 0, \pm 1, \pm 2$, et $\Delta k = 0, \pm 3$ ont été observées pour les collisions avec H_2 et H. Nous avons ensuite comparé nos nouveaux taux de collisions à ceux précédemment publiés avec les différents partenaires de collision du milieu interstellaire et des écarts pouvant aller jusqu'à deux ordres de grandeur ont été observés, notamment pour les taux ortho- H_2 qui diffèrent nettement de ceux avec He et para- H_2 ($j = 0$). Cette comparaison nous a aussi permis de mettre en évidence l'effet de la masse réduite dans les calculs de dynamique. Le rapport des taux de collisions H_2/He varie en fonction du niveau de rotation et il n'est pas égal à 1.4 (le facteur correctif lié à la différence de masse réduite). Il paraît donc impossible d'obtenir des taux précis de collisions avec H_2 à partir de taux de collisions avec He. Le même type de conclusion a été faite pour les collisions avec H. Il semble donc nécessaire de disposer de taux de collisions avec para et ortho- H_2 mais aussi avec l'hydrogène atomique qui peut être le partenaire de collision majoritaire dans les milieux interstellaires diffus, où la phase gazeuse contient des espèces atomiques.

- Pour la molécule NH_2 , des calculs exacts ont été réalisés pour l'excitation rotationnelle en prenant en compte la symétrie para et ortho de H_2 . Nous avons déterminé les sections efficaces pour des énergies de collisions allant jusqu'à 1500 cm^{-1} , en incluant dans les calculs l'excitation/déexcitation entre les 15 premiers niveaux de rotation de ortho et para- NH_2 . L'analyse du comportement des sections efficaces pour les collisions avec les espèces ortho et para de H_2 a permis de mettre en avant l'influence jouée par les termes liés à l'interaction avec le quadrupole de H_2 : les collisions avec ortho- H_2 donnent lieu à des sections efficaces généralement plus grandes que celle dues aux collisions avec para- H_2 , et ce quelque soit l'état de spin de la cible, puisque les tendances sont les mêmes avec ortho ou para- NH_2 . Les mêmes tendances sont observées pour les taux de collisions de ce système calculés jusqu'à une température de 150 K. Aucune règle de prépondérance n'a pu être clairement dégagée si ce n'est que certaines transitions avec un $\Delta k_c = 0$ sont favorisées.

Enfin, nous avons évalué l'impact des nouveaux taux de collisions sur les modélisations des transitions hyperfines observées dans la région de formation d'étoile W31C. Pour cela, les taux de collisions entre transitions hyperfines de NH_2 , ont été obtenus par une méthode basée sur les poids statistiques à partir des taux rotationnels de NH_2 . En utilisant le code de transfert radiative RADEX, nous avons d'abord effectué une étude de l'excitation des différentes transitions hyperfines observées, ce qui nous a permis de confirmer que pour des conditions physiques typiques d'un nuage moléculaire d'une région de formation d'étoiles les raies observées de NH_2 requièrent une analyse hors équilibre thermodynamique. En simulant les températures de brillance obtenues

lors de calculs de transfert radiatif pour différent rapport o/p-H₂, on a pu voir aussi que la prise en compte de ortho-H₂ contribue significativement à une augmentation importante de la température de brillance, confirmant la nécessité de faire un calcul prenant en compte la structure de H₂.

L'influence des premiers taux NH₂-H₂ calculés sur les modèles de transfert radiatifs a été étudiée en réalisant une étude comparative avec les travaux de [Persson *et al.* \[2016\]](#), qui avait déterminé des taux de collisions empiriques. Nous avons trouvé que l'utilisation de nos taux de collisions par rapport aux taux supposés de [Persson *et al.* \[2016\]](#) peut changer de façon significative l'interprétation des observations. Ainsi, les conditions physiques des nuages moléculaires (densité, température, abondance des molécules) dépendent des données collisionnelles utilisées. Ceci s'explique parfaitement par les différences qui existent entre nos taux calculés et les précédentes données empiriques. Ainsi, les premiers taux de collisions de NH₂ que nous avons fournis, ont montré qu'il fallait peut être revoir à la baisse l'abondance de la molécule NH₂ dans les nuages moléculaires.

VII.2 Perspectives

Les études présentées ouvrent un certain nombre de perspectives qui pourront faire suite à ce travail :

- Tout d'abord, d'un point de vue physique moléculaire, lors de l'étude du système NH-Ne, la comparaison avec l'expérience nous a permis de confirmer la bonne précision du potentiel d'interaction ainsi que la justesse de la méthode pour l'étude des collisions des molécules de symétrie $^3\Sigma$. Cette approche pourra donc servir de base à l'étude d'autres systèmes en collision pour lesquels il n'y a pas encore de données disponibles telles que NH-H₂ actuellement en cours et basée sur les travaux préliminaires de NH-Ne.
- Pour les molécules NH₂ et NH₃, il est prévu de faire un calcul prenant en compte la structure fine/hyperfine en réalisant un recouplage des sections efficaces rotationnelles ou en utilisant la méthode S-IOF afin de fournir rapidement des données pour permettre une réévaluation de la modélisation des observations et d'arriver à contraindre les différents paramètres physiques des nuages moléculaires.
- On a au cours de ce travail défini une méthode pour l'étude des collisions entre des atomes et une molécule qui pourra servir de base à l'étude d'autres molécules importantes comme par exemple, CH₂ pour lequel seul des données avec He sont disponibles.

- D’un point de vue astrophysique, pour la molécule NH_3 , des données sont maintenant disponibles avec les principaux partenaires de collisions He, H et H_2 . La prochaine étape consistera donc à l’extension de ces taux de collisions à de plus hautes températures en incluant les niveaux vibrationnels. Ceci nécessitera d’abord d’obtenir une surface d’énergie potentielle multidimensionnelle, afin de couvrir les besoins astrophysiques en matière de données moléculaires pour les régions les plus chaudes.
- concernant la molécule NH_2 , après avoir montré l’importance des taux de collisions pour la détermination des conditions physique du nuage moléculaire, la seconde étape serait d’effectuer une modélisation bien plus complète prenant en compte la structure complexe de la source en utilisant le code de transfert radiative RATRAN [Hogerheijde et van der Tak, 2000], par exemple.

Dans la continuité du travail effectué sur le système $\text{NH}_2\text{-H}_2$, il serait intéressant de calculer des taux de collisions pour les isotopes NHD et ND_2 . En effet dans le cadre de l’approximation de Born-Oppenheimer, la substitution isotopique ne change en rien les interactions électrostatiques entre les charges du système, électrons et noyaux. Ces molécules deutérées ont été observées et se révèlent être un bon outil pour la mesure du rapport D/H des régions froides.

Enfin, les nouvelles données collisionnelles fournies permettent de tirer pleinement parti du nombre et de la qualité (haute résolution spatiale et spectrale) des données fournies par les observatoires Herschel et ALMA. De plus, de nouvelles plateformes d’observation du milieu interstellaire se développent, entièrement dédiées à l’étude dans le domaine teraHertz et l’infrarouge lointain, dans laquelle émettent les objets les plus froids du milieu interstellaire. Citons par exemple, l’instrument GREAT [Heyminck *et al.*, 2012] (German REceiver for Astronomy at THz frequencies) à bord de l’observatoire stratosphérique SOFIA [Young *et al.*, 2012] qui pourra sonder la gamme 1.25–2.5 THz ouvrant ainsi la voie à la détection de nouvelles molécules.

Annexes

Annexe A

Taux de collisions

ortho-NH₂-H₂

Les taux de collisions rotationnels calculés pour les 15 premiers niveaux de ortho-NH₂ en collision avec para- et ortho-H₂ sont donnés ci dessous pour des températures allant de 10 à 150K.

```

! MOLECULE
o-NH2
! MASS
16.
! NUMBER OF ENERGY LEVELS
15
! LEVEL + ENERGY(CM^-1) + WEIGHT + QUANTUM NOS. N_KaKc
  1.0      0.00000      1.0      0_00
  2.0     31.86590      3.0     1_11
  3.0     62.10044      5.0     2_02
  4.0     83.67364      5.0     2_11
  5.0    117.17091      5.0     2_20
  6.0    124.82839      7.0     3_13
  7.0    179.27135      7.0     3_22
  8.0    195.93530      9.0     4_04
  9.0    244.05957      9.0     4_13
 10.0    245.63838      7.0     3_31
 11.0    278.04208      9.0     4_22
 12.0    287.61908     11.0     5_15
 13.0    333.63815      9.0     4_31
 14.0    365.57266     11.0     5_24
 15.0    422.37936      9.0     4_40
! NUMBER OF COLLISION PARTNER
2
! COLLISION PARTNE
2 pH2
! NUMBER OF COLLISIONAL TRANSITIONS
105
! NUMBER OF COLLISION TEMPERATURES
5
!COLLISION TEMPERATURES
          10          30          50          100          150
!TRANS + UP + LOW + RATE COEFFS (cm^3 s^-1)
1  2  1  5.51E-11  5.30E-11  4.96E-11  4.52E-11  4.38E-11
2  3  1  5.93E-12  9.67E-12  1.02E-11  9.90E-12  9.73E-12
3  3  2  6.21E-11  4.83E-11  4.14E-11  3.42E-11  3.19E-11
4  4  1  1.35E-11  8.74E-12  5.95E-12  2.98E-12  1.86E-12
5  4  2  5.78E-11  5.31E-11  5.23E-11  5.52E-11  5.91E-11
6  4  3  7.34E-11  6.76E-11  6.18E-11  5.62E-11  5.57E-11
7  5  1  3.83E-11  4.31E-11  4.49E-11  4.74E-11  4.92E-11
8  5  2  3.63E-11  4.06E-11  4.15E-11  4.19E-11  4.22E-11
9  5  3  5.89E-11  6.27E-11  6.29E-11  6.27E-11  6.31E-11
10 5  4  4.50E-11  4.65E-11  4.52E-11  4.37E-11  4.40E-11
11 6  1  6.77E-12  6.70E-12  6.66E-12  6.84E-12  7.11E-12
12 6  2  3.65E-12  5.24E-12  5.92E-12  6.69E-12  7.24E-12
13 6  3  5.15E-11  5.72E-11  5.68E-11  5.41E-11  5.27E-11
14 6  4  3.01E-11  3.56E-11  3.59E-11  3.29E-11  3.01E-11
15 6  5  4.22E-12  6.41E-12  7.46E-12  8.67E-12  9.30E-12
16 7  1  1.98E-13  2.44E-13  2.62E-13  2.32E-13  2.05E-13
17 7  2  1.10E-11  1.13E-11  1.13E-11  1.12E-11  1.12E-11
18 7  3  7.96E-11  8.71E-11  8.93E-11  9.30E-11  9.63E-11
19 7  4  4.03E-11  4.28E-11  4.28E-11  4.22E-11  4.22E-11
20 7  5  7.71E-12  1.21E-11  1.40E-11  1.57E-11  1.64E-11
21 7  6  4.07E-11  3.97E-11  3.84E-11  3.63E-11  3.58E-11
22 8  1  6.80E-13  7.30E-13  7.69E-13  9.13E-13  1.12E-12
23 8  2  6.62E-12  6.92E-12  6.85E-12  6.79E-12  6.89E-12
24 8  3  4.73E-12  5.47E-12  5.72E-12  5.71E-12  5.81E-12
25 8  4  1.08E-11  1.28E-11  1.24E-11  1.12E-11  1.07E-11
26 8  5  4.14E-12  6.19E-12  6.11E-12  5.79E-12  5.88E-12
27 8  6  3.79E-11  4.63E-11  4.73E-11  4.71E-11  4.72E-11
28 8  7  3.07E-11  3.33E-11  3.25E-11  2.97E-11  2.77E-11
29 9  1  1.03E-12  5.58E-13  3.61E-13  1.80E-13  1.18E-13
30 9  2  1.68E-12  1.72E-12  1.79E-12  2.12E-12  2.57E-12
31 9  3  1.01E-11  6.86E-12  5.09E-12  3.16E-12  2.42E-12

```

32	9	4	1.82E-11	1.99E-11	2.04E-11	2.09E-11	2.13E-11
33	9	5	1.79E-11	1.62E-11	1.51E-11	1.41E-11	1.41E-11
34	9	6	5.47E-11	5.43E-11	5.38E-11	5.49E-11	5.72E-11
35	9	7	2.98E-11	2.82E-11	2.66E-11	2.49E-11	2.44E-11
36	9	8	4.37E-11	4.90E-11	4.67E-11	4.32E-11	4.25E-11
37	10	1	3.61E-12	3.99E-12	4.17E-12	4.55E-12	4.86E-12
38	10	2	2.05E-11	2.38E-11	2.57E-11	2.99E-11	3.35E-11
39	10	3	9.23E-12	9.52E-12	9.52E-12	9.65E-12	9.90E-12
40	10	4	3.53E-11	3.80E-11	3.98E-11	4.38E-11	4.75E-11
41	10	5	4.34E-11	4.72E-11	4.88E-11	5.19E-11	5.44E-11
42	10	6	8.99E-12	9.35E-12	9.45E-12	1.00E-11	1.08E-11
43	10	7	2.94E-11	3.31E-11	3.33E-11	3.32E-11	3.34E-11
44	10	8	7.86E-12	6.45E-12	5.91E-12	5.57E-12	5.66E-12
45	10	9	1.71E-11	1.67E-11	1.65E-11	1.73E-11	1.88E-11
46	11	1	2.55E-12	2.68E-12	2.81E-12	3.18E-12	3.53E-12
47	11	2	9.29E-13	1.31E-12	1.44E-12	1.62E-12	1.81E-12
48	11	3	2.02E-11	2.26E-11	2.36E-11	2.56E-11	2.74E-11
49	11	4	2.34E-12	3.47E-12	3.63E-12	3.53E-12	3.47E-12
50	11	5	9.50E-12	1.03E-11	1.08E-11	1.19E-11	1.31E-11
51	11	6	2.46E-11	2.66E-11	2.68E-11	2.72E-11	2.79E-11
52	11	7	1.93E-11	2.25E-11	2.35E-11	2.55E-11	2.76E-11
53	11	8	2.94E-11	3.19E-11	3.25E-11	3.36E-11	3.47E-11
54	11	9	5.72E-11	6.33E-11	6.24E-11	5.97E-11	5.88E-11
55	11	10	7.93E-12	9.96E-12	1.09E-11	1.26E-11	1.40E-11
56	12	1	1.08E-13	1.04E-13	1.05E-13	1.15E-13	1.29E-13
57	12	2	1.68E-12	1.63E-12	1.65E-12	1.82E-12	2.05E-12
58	12	3	6.44E-12	6.64E-12	6.82E-12	7.36E-12	7.89E-12
59	12	4	3.05E-12	2.99E-12	3.04E-12	3.26E-12	3.53E-12
60	12	5	1.50E-12	1.54E-12	1.58E-12	1.65E-12	1.71E-12
61	12	6	2.83E-12	3.02E-12	3.17E-12	3.36E-12	3.54E-12
62	12	7	7.58E-12	7.44E-12	7.33E-12	7.16E-12	7.12E-12
63	12	8	4.68E-11	4.98E-11	5.12E-11	5.34E-11	5.50E-11
64	12	9	2.67E-11	2.86E-11	2.85E-11	2.71E-11	2.56E-11
65	12	10	4.48E-13	6.35E-13	7.57E-13	9.34E-13	1.11E-12
66	12	11	2.12E-12	2.92E-12	3.17E-12	3.39E-12	3.46E-12
67	13	1	3.96E-15	2.55E-14	4.16E-14	4.26E-14	3.53E-14
68	13	2	5.43E-12	5.80E-12	6.17E-12	7.16E-12	8.09E-12
69	13	3	1.08E-11	1.15E-11	1.21E-11	1.34E-11	1.46E-11
70	13	4	1.76E-11	1.90E-11	2.02E-11	2.30E-11	2.57E-11
71	13	5	2.11E-12	2.54E-12	2.83E-12	3.20E-12	3.43E-12
72	13	6	1.90E-11	2.11E-11	2.24E-11	2.51E-11	2.76E-11
73	13	7	3.03E-11	3.38E-11	3.53E-11	3.80E-11	4.03E-11
74	13	8	1.02E-11	7.72E-12	6.72E-12	5.82E-12	5.60E-12
75	13	9	3.22E-11	3.37E-11	3.44E-11	3.63E-11	3.82E-11
76	13	10	4.64E-12	5.51E-12	6.41E-12	7.97E-12	9.27E-12
77	13	11	4.06E-11	4.36E-11	4.37E-11	4.29E-11	4.26E-11
78	13	12	5.51E-12	5.07E-12	4.65E-12	4.21E-12	4.22E-12
79	14	1	2.46E-14	3.40E-14	3.51E-14	2.66E-14	2.07E-14
80	14	2	4.28E-13	4.73E-13	5.20E-13	6.57E-13	8.11E-13
81	14	3	2.34E-12	2.25E-12	2.31E-12	2.59E-12	2.88E-12
82	14	4	5.24E-12	5.58E-12	5.91E-12	6.72E-12	7.44E-12
83	14	5	2.52E-12	2.64E-12	2.76E-12	3.07E-12	3.42E-12
84	14	6	4.72E-12	4.51E-12	4.34E-12	4.12E-12	4.07E-12
85	14	7	4.68E-12	4.92E-12	5.11E-12	5.55E-12	5.93E-12
86	14	8	4.90E-11	5.46E-11	5.72E-11	6.28E-11	6.78E-11
87	14	9	3.09E-11	3.39E-11	3.54E-11	3.75E-11	3.88E-11
88	14	10	5.08E-12	5.41E-12	5.41E-12	5.38E-12	5.44E-12
89	14	11	6.51E-12	8.24E-12	9.15E-12	1.02E-11	1.07E-11
90	14	12	5.01E-11	4.17E-11	3.85E-11	3.64E-11	3.68E-11
91	14	13	6.48E-12	7.65E-12	7.95E-12	8.37E-12	8.70E-12
92	15	1	2.01E-12	2.26E-12	2.47E-12	3.07E-12	3.65E-12
93	15	2	2.71E-12	3.04E-12	3.29E-12	3.93E-12	4.52E-12
94	15	3	4.64E-12	5.05E-12	5.48E-12	6.70E-12	7.93E-12
95	15	4	5.33E-12	5.86E-12	6.26E-12	7.22E-12	8.03E-12

96	15	5	1.36E-11	1.54E-11	1.67E-11	2.01E-11	2.32E-11
97	15	6	1.81E-12	1.66E-12	1.65E-12	1.81E-12	2.03E-12
98	15	7	1.06E-11	1.16E-11	1.23E-11	1.42E-11	1.60E-11
99	15	8	1.32E-12	1.11E-12	1.11E-12	1.33E-12	1.69E-12
100	15	9	6.83E-12	6.27E-12	6.16E-12	6.53E-12	7.12E-12
101	15	10	3.87E-11	4.27E-11	4.47E-11	4.91E-11	5.27E-11
102	15	11	1.14E-11	1.13E-11	1.18E-11	1.36E-11	1.55E-11
103	15	12	1.24E-12	1.08E-12	1.03E-12	1.08E-12	1.18E-12
104	15	13	2.97E-11	3.12E-11	3.18E-11	3.29E-11	3.37E-11
105	15	14	4.10E-12	3.34E-12	3.12E-12	3.26E-12	3.69E-12
! COLLISION PARTNE							
3 OH2							
! NUMBER OF COLLISIONAL TRANSITIONS							
105							
! NUMBER OF COLLISION TEMPERATURES							
5							
!COLLISION TEMPERATURES							
			10	30	50	100	
150							
!TRANS + UP + LOW + RATE COEFFS (cm ³ s ⁻¹)							
1	2	1	9.67E-11	1.00E-10	9.51E-11	8.53E-11	7.95E-11
2	3	1	1.88E-11	2.39E-11	2.44E-11	2.33E-11	2.24E-11
3	3	2	1.02E-10	9.43E-11	8.41E-11	6.86E-11	6.13E-11
4	4	1	1.40E-11	1.18E-11	9.28E-12	6.33E-12	5.36E-12
5	4	2	7.01E-11	7.64E-11	7.32E-11	6.74E-11	6.58E-11
6	4	3	1.40E-10	1.49E-10	1.40E-10	1.23E-10	1.15E-10
7	5	1	3.10E-11	3.58E-11	3.77E-11	4.04E-11	4.25E-11
8	5	2	5.34E-11	6.32E-11	6.61E-11	6.75E-11	6.73E-11
9	5	3	7.09E-11	7.63E-11	7.62E-11	7.44E-11	7.38E-11
10	5	4	9.59E-11	1.11E-10	1.11E-10	1.03E-10	9.66E-11
11	6	1	8.41E-12	8.42E-12	8.43E-12	8.52E-12	8.75E-12
12	6	2	1.56E-11	1.96E-11	2.09E-11	2.16E-11	2.18E-11
13	6	3	7.65E-11	9.13E-11	9.40E-11	9.13E-11	8.80E-11
14	6	4	6.71E-11	7.34E-11	7.17E-11	6.41E-11	5.83E-11
15	6	5	1.07E-11	1.52E-11	1.60E-11	1.56E-11	1.55E-11
16	7	1	5.83E-13	6.55E-13	6.55E-13	5.89E-13	5.61E-13
17	7	2	1.81E-11	1.90E-11	1.88E-11	1.82E-11	1.79E-11
18	7	3	7.69E-11	8.40E-11	8.58E-11	8.85E-11	9.12E-11
19	7	4	4.82E-11	5.77E-11	6.10E-11	6.34E-11	6.42E-11
20	7	5	3.74E-11	4.52E-11	4.69E-11	4.63E-11	4.50E-11
21	7	6	5.74E-11	6.28E-11	6.25E-11	5.96E-11	5.78E-11
22	8	1	1.78E-12	2.08E-12	2.17E-12	2.25E-12	2.36E-12
23	8	2	8.64E-12	9.13E-12	9.12E-12	9.10E-12	9.31E-12
24	8	3	1.24E-11	1.43E-11	1.53E-11	1.66E-11	1.76E-11
25	8	4	1.65E-11	1.84E-11	1.77E-11	1.61E-11	1.55E-11
26	8	5	1.20E-11	1.48E-11	1.44E-11	1.29E-11	1.22E-11
27	8	6	5.89E-11	7.34E-11	7.67E-11	7.73E-11	7.67E-11
28	8	7	5.23E-11	5.43E-11	5.16E-11	4.57E-11	4.23E-11
29	9	1	1.42E-12	1.01E-12	7.89E-13	5.54E-13	4.87E-13
30	9	2	3.89E-12	3.40E-12	3.22E-12	3.25E-12	3.59E-12
31	9	3	1.20E-11	1.04E-11	9.02E-12	7.50E-12	7.21E-12
32	9	4	1.96E-11	2.11E-11	2.19E-11	2.33E-11	2.46E-11
33	9	5	2.07E-11	2.02E-11	1.97E-11	1.90E-11	1.91E-11
34	9	6	5.30E-11	5.51E-11	5.39E-11	5.28E-11	5.40E-11
35	9	7	3.02E-11	3.56E-11	3.65E-11	3.68E-11	3.68E-11
36	9	8	8.16E-11	9.36E-11	8.99E-11	8.01E-11	7.48E-11
37	10	1	5.82E-12	6.54E-12	6.77E-12	7.13E-12	7.39E-12
38	10	2	1.86E-11	2.17E-11	2.35E-11	2.76E-11	3.14E-11
39	10	3	1.31E-11	1.42E-11	1.46E-11	1.50E-11	1.54E-11
40	10	4	3.74E-11	4.05E-11	4.19E-11	4.51E-11	4.84E-11
41	10	5	5.30E-11	5.88E-11	6.14E-11	6.59E-11	6.94E-11
42	10	6	1.45E-11	1.50E-11	1.51E-11	1.59E-11	1.70E-11
43	10	7	3.00E-11	3.87E-11	4.15E-11	4.37E-11	4.46E-11
44	10	8	1.26E-11	1.09E-11	9.76E-12	8.97E-12	9.22E-12

45	10	9	2.55E-11	2.74E-11	2.69E-11	2.66E-11	2.74E-11
46	11	1	2.53E-12	2.91E-12	3.16E-12	3.63E-12	4.00E-12
47	11	2	2.70E-12	3.17E-12	3.37E-12	3.80E-12	4.27E-12
48	11	3	1.85E-11	2.08E-11	2.18E-11	2.36E-11	2.53E-11
49	11	4	4.16E-12	5.50E-12	5.97E-12	6.49E-12	6.93E-12
50	11	5	8.12E-12	9.84E-12	1.08E-11	1.26E-11	1.42E-11
51	11	6	3.64E-11	3.98E-11	4.03E-11	4.03E-11	4.06E-11
52	11	7	2.43E-11	2.86E-11	3.00E-11	3.18E-11	3.35E-11
53	11	8	4.65E-11	4.92E-11	4.92E-11	4.84E-11	4.83E-11
54	11	9	1.07E-10	1.22E-10	1.22E-10	1.16E-10	1.10E-10
55	11	10	1.63E-11	1.98E-11	2.12E-11	2.30E-11	2.41E-11
56	12	1	5.05E-13	5.06E-13	5.15E-13	5.54E-13	6.06E-13
57	12	2	2.60E-12	2.80E-12	2.90E-12	3.09E-12	3.30E-12
58	12	3	7.93E-12	8.48E-12	8.85E-12	9.76E-12	1.07E-11
59	12	4	5.01E-12	5.36E-12	5.50E-12	5.73E-12	5.98E-12
60	12	5	2.86E-12	3.05E-12	3.19E-12	3.39E-12	3.58E-12
61	12	6	7.30E-12	8.76E-12	9.79E-12	1.17E-11	1.32E-11
62	12	7	9.10E-12	9.78E-12	9.94E-12	1.01E-11	1.04E-11
63	12	8	6.00E-11	6.96E-11	7.38E-11	7.85E-11	8.09E-11
64	12	9	4.58E-11	4.88E-11	4.85E-11	4.60E-11	4.36E-11
65	12	10	2.52E-12	2.62E-12	2.70E-12	2.77E-12	2.84E-12
66	12	11	5.48E-12	6.70E-12	7.00E-12	6.90E-12	6.79E-12
67	13	1	8.69E-14	1.14E-13	1.42E-13	1.85E-13	2.27E-13
68	13	2	5.52E-12	6.20E-12	6.67E-12	7.66E-12	8.54E-12
69	13	3	1.46E-11	1.65E-11	1.75E-11	1.94E-11	2.08E-11
70	13	4	1.52E-11	1.76E-11	1.90E-11	2.21E-11	2.50E-11
71	13	5	4.32E-12	4.77E-12	5.11E-12	5.81E-12	6.49E-12
72	13	6	2.01E-11	2.30E-11	2.45E-11	2.75E-11	3.01E-11
73	13	7	3.49E-11	4.04E-11	4.30E-11	4.71E-11	5.03E-11
74	13	8	8.77E-12	8.57E-12	8.05E-12	7.49E-12	7.46E-12
75	13	9	4.17E-11	4.60E-11	4.65E-11	4.73E-11	4.85E-11
76	13	10	1.71E-11	2.24E-11	2.46E-11	2.68E-11	2.78E-11
77	13	11	4.80E-11	6.17E-11	6.54E-11	6.67E-11	6.61E-11
78	13	12	1.14E-11	1.05E-11	9.66E-12	8.87E-12	8.92E-12
79	14	1	1.17E-13	1.31E-13	1.31E-13	1.13E-13	1.03E-13
80	14	2	1.06E-12	1.20E-12	1.29E-12	1.51E-12	1.75E-12
81	14	3	2.64E-12	2.88E-12	3.08E-12	3.59E-12	4.08E-12
82	14	4	6.56E-12	7.49E-12	8.05E-12	9.25E-12	1.03E-11
83	14	5	4.26E-12	4.70E-12	4.95E-12	5.38E-12	5.79E-12
84	14	6	8.14E-12	7.73E-12	7.51E-12	7.39E-12	7.58E-12
85	14	7	6.14E-12	7.06E-12	7.62E-12	8.85E-12	9.95E-12
86	14	8	5.03E-11	5.67E-11	5.90E-11	6.37E-11	6.83E-11
87	14	9	3.36E-11	3.86E-11	4.10E-11	4.49E-11	4.77E-11
88	14	10	6.57E-12	7.51E-12	7.72E-12	7.87E-12	8.07E-12
89	14	11	2.09E-11	2.53E-11	2.69E-11	2.84E-11	2.89E-11
90	14	12	6.12E-11	6.11E-11	5.91E-11	5.66E-11	5.58E-11
91	14	13	1.28E-11	1.43E-11	1.43E-11	1.40E-11	1.43E-11
92	15	1	1.79E-12	1.99E-12	2.16E-12	2.69E-12	3.28E-12
93	15	2	3.62E-12	3.96E-12	4.21E-12	4.91E-12	5.60E-12
94	15	3	4.49E-12	5.03E-12	5.50E-12	6.79E-12	8.18E-12
95	15	4	6.92E-12	7.57E-12	8.05E-12	9.18E-12	1.02E-11
96	15	5	1.39E-11	1.55E-11	1.67E-11	2.02E-11	2.37E-11
97	15	6	2.32E-12	2.09E-12	2.13E-12	2.52E-12	3.04E-12
98	15	7	1.27E-11	1.37E-11	1.45E-11	1.68E-11	1.92E-11
99	15	8	3.10E-12	2.75E-12	2.72E-12	3.06E-12	3.60E-12
100	15	9	8.95E-12	7.81E-12	7.68E-12	8.34E-12	9.33E-12
101	15	10	3.99E-11	4.39E-11	4.60E-11	5.11E-11	5.60E-11
102	15	11	1.92E-11	1.92E-11	1.95E-11	2.10E-11	2.28E-11
103	15	12	2.58E-12	2.19E-12	2.09E-12	2.18E-12	2.45E-12
104	15	13	2.97E-11	3.39E-11	3.61E-11	3.97E-11	4.19E-11
105	15	14	9.29E-12	7.74E-12	7.19E-12	7.04E-12	7.37E-12

para-NH₂-H₂

Les taux de collisions rotationnels calculés pour les 15 premiers niveaux de para-NH₂ en collision avec para- et ortho-H₂ sont donnés ci dessous pour des températures allant de 10 à 150K.

```

! MOLECULE
p-NH2
! MASS
16.
! NUMBER OF ENERGY LEVELS
15
! LEVEL + ENERGY(CM^-1) + WEIGHT + QUANTUM NOS. N_KaKc
  1      21.12471      3.0      1_01
  2      36.64506      3.0      1_10
  3      69.33617      5.0      2_12
  4     115.89721      5.0      2_21
  5     120.88081      7.0      3_03
  6     153.28189      7.0      3_12
  7     185.13882      7.0      3_21
  8     197.75011      9.0      4_14
  9     245.85980      7.0      3_30
 10     262.76196      9.0      4_23
 11     286.87433     11.0      5_05
 12     332.15607      9.0      4_32
 13     353.89441     11.0      5_14
 14     395.29175     11.0      5_23
 15     422.34766      9.0      4_41
! NUMBER OF COLLISION PARTNER
2
! COLLISION PARTNE
2 pH2
! NUMBER OF COLLISIONAL TRANSITIONS
105
! NUMBER OF COLLISION TEMPERATURES
5
!COLLISION TEMPERATURES
              10              30              50              100              150
!TRANS + UP + LOW + RATE COEFFS (cm^3 s^-1)
1  2  1  7.71E-11  6.87E-11  6.44E-11  5.96E-11  5.87E-11
2  3  1  6.42E-11  6.79E-11  6.43E-11  5.84E-11  5.63E-11
3  3  2  4.56E-11  5.40E-11  5.19E-11  4.38E-11  3.80E-11
4  4  1  8.44E-11  9.04E-11  9.15E-11  9.32E-11  9.54E-11
5  4  2  4.89E-11  4.99E-11  4.97E-11  4.97E-11  5.04E-11
6  4  3  4.32E-11  4.34E-11  4.04E-11  3.58E-11  3.38E-11
7  5  1  6.88E-12  8.72E-12  8.90E-12  8.56E-12  8.67E-12
8  5  2  2.20E-11  1.85E-11  1.67E-11  1.52E-11  1.49E-11
9  5  3  6.27E-11  5.43E-11  4.86E-11  4.16E-11  3.91E-11
10 5  4  3.14E-11  3.10E-11  2.91E-11  2.61E-11  2.46E-11
11 6  1  1.51E-11  9.32E-12  6.72E-12  4.12E-12  3.18E-12
12 6  2  1.78E-11  1.87E-11  1.90E-11  1.95E-11  2.02E-11
13 6  3  6.43E-11  6.10E-11  5.89E-11  5.86E-11  6.04E-11
14 6  4  2.82E-11  2.51E-11  2.34E-11  2.21E-11  2.22E-11
15 6  5  5.85E-11  6.01E-11  5.56E-11  5.01E-11  4.89E-11
16 7  1  3.23E-11  3.66E-11  3.82E-11  4.08E-11  4.28E-11
17 7  2  1.43E-12  2.45E-12  2.54E-12  2.17E-12  1.89E-12
18 7  3  3.54E-11  3.79E-11  3.83E-11  3.88E-11  3.97E-11
19 7  4  1.48E-11  1.73E-11  1.86E-11  2.13E-11  2.41E-11
20 7  5  4.75E-11  5.12E-11  5.17E-11  5.22E-11  5.29E-11
21 7  6  5.26E-11  5.47E-11  5.31E-11  5.05E-11  5.00E-11
22 8  1  6.63E-12  6.95E-12  7.10E-12  7.55E-12  7.99E-12
23 8  2  3.48E-12  3.46E-12  3.50E-12  3.73E-12  4.10E-12
24 8  3  2.60E-12  3.23E-12  3.62E-12  4.10E-12  4.47E-12
25 8  4  6.30E-12  6.44E-12  6.43E-12  6.45E-12  6.57E-12
26 8  5  4.88E-11  5.32E-11  5.40E-11  5.39E-11  5.40E-11
27 8  6  2.72E-11  3.03E-11  3.05E-11  2.87E-11  2.69E-11
28 8  7  2.99E-12  4.22E-12  4.62E-12  5.05E-12  5.27E-12
29 9  1  7.78E-12  8.95E-12  9.39E-12  1.01E-11  1.07E-11
30 9  2  2.62E-11  3.06E-11  3.31E-11  3.82E-11  4.26E-11
31 9  3  1.62E-11  1.85E-11  1.96E-11  2.18E-11  2.39E-11

```

32	9	4	3.81E-11	4.36E-11	4.57E-11	4.92E-11	5.19E-11
33	9	5	8.97E-12	7.69E-12	7.17E-12	6.89E-12	7.01E-12
34	9	6	2.63E-11	2.76E-11	2.87E-11	3.15E-11	3.42E-11
35	9	7	3.43E-11	3.72E-11	3.77E-11	3.79E-11	3.84E-11
36	9	8	4.67E-12	4.11E-12	3.87E-12	3.84E-12	4.12E-12
37	10	1	2.15E-12	2.16E-12	2.22E-12	2.41E-12	2.59E-12
38	10	2	4.75E-12	5.18E-12	5.51E-12	6.28E-12	6.95E-12
39	10	3	5.89E-12	6.04E-12	5.87E-12	5.51E-12	5.39E-12
40	10	4	5.06E-12	5.42E-12	5.65E-12	6.15E-12	6.64E-12
41	10	5	6.17E-11	6.94E-11	7.25E-11	7.84E-11	8.32E-11
42	10	6	3.49E-11	3.84E-11	3.93E-11	3.97E-11	4.00E-11
43	10	7	5.38E-12	7.79E-12	9.01E-12	1.02E-11	1.09E-11
44	10	8	4.74E-11	4.26E-11	4.01E-11	3.80E-11	3.80E-11
45	10	9	3.76E-12	5.28E-12	6.17E-12	7.65E-12	8.70E-12
46	11	1	1.33E-12	1.36E-12	1.40E-12	1.64E-12	1.95E-12
47	11	2	2.98E-13	3.23E-13	3.48E-13	4.01E-13	4.53E-13
48	11	3	6.55E-12	7.05E-12	7.27E-12	7.73E-12	8.16E-12
49	11	4	1.77E-12	1.99E-12	2.11E-12	2.32E-12	2.52E-12
50	11	5	3.60E-12	3.86E-12	3.98E-12	4.07E-12	4.17E-12
51	11	6	6.98E-12	7.92E-12	8.03E-12	7.81E-12	7.61E-12
52	11	7	1.69E-12	2.50E-12	2.84E-12	3.17E-12	3.47E-12
53	11	8	4.19E-11	4.68E-11	4.84E-11	5.06E-11	5.23E-11
54	11	9	8.57E-13	1.19E-12	1.39E-12	1.64E-12	1.83E-12
55	11	10	3.50E-11	3.66E-11	3.50E-11	3.15E-11	2.92E-11
56	12	1	3.64E-12	4.13E-12	4.42E-12	5.01E-12	5.51E-12
57	12	2	2.94E-13	3.99E-13	4.60E-13	5.47E-13	6.32E-13
58	12	3	1.98E-11	2.24E-11	2.41E-11	2.79E-11	3.14E-11
59	12	4	4.80E-12	5.51E-12	5.86E-12	6.47E-12	6.95E-12
60	12	5	1.06E-11	1.16E-11	1.20E-11	1.30E-11	1.39E-11
61	12	6	3.16E-11	3.64E-11	3.84E-11	4.21E-11	4.54E-11
62	12	7	3.17E-11	3.57E-11	3.68E-11	3.85E-11	3.99E-11
63	12	8	1.56E-11	1.53E-11	1.46E-11	1.43E-11	1.47E-11
64	12	9	3.29E-12	4.38E-12	5.36E-12	6.89E-12	8.01E-12
65	12	10	3.10E-11	3.27E-11	3.28E-11	3.28E-11	3.31E-11
66	12	11	7.75E-12	6.93E-12	6.12E-12	5.12E-12	4.78E-12
67	13	1	7.72E-13	5.80E-13	4.48E-13	3.15E-13	2.80E-13
68	13	2	5.38E-13	5.17E-13	5.41E-13	6.60E-13	8.38E-13
69	13	3	1.86E-12	2.02E-12	2.04E-12	2.19E-12	2.41E-12
70	13	4	3.21E-12	3.61E-12	3.72E-12	3.97E-12	4.25E-12
71	13	5	4.95E-12	4.23E-12	3.30E-12	2.18E-12	1.72E-12
72	13	6	1.17E-11	1.33E-11	1.39E-11	1.47E-11	1.53E-11
73	13	7	1.27E-11	1.51E-11	1.51E-11	1.48E-11	1.48E-11
74	13	8	4.59E-11	4.58E-11	4.62E-11	4.89E-11	5.24E-11
75	13	9	4.59E-12	5.59E-12	5.59E-12	5.87E-12	6.42E-12
76	13	10	2.27E-11	2.76E-11	2.79E-11	2.79E-11	2.81E-11
77	13	11	3.64E-11	4.10E-11	3.95E-11	3.75E-11	3.74E-11
78	13	12	1.46E-11	1.88E-11	1.88E-11	1.85E-11	1.87E-11
79	14	1	2.22E-12	2.37E-12	2.50E-12	2.87E-12	3.25E-12
80	14	2	7.68E-13	9.55E-13	9.47E-13	9.51E-13	1.01E-12
81	14	3	4.43E-13	5.64E-13	5.74E-13	6.10E-13	6.92E-13
82	14	4	1.48E-12	1.50E-12	1.58E-12	1.97E-12	2.53E-12
83	14	5	1.17E-11	1.26E-11	1.30E-11	1.42E-11	1.56E-11
84	14	6	2.82E-12	4.01E-12	4.13E-12	4.21E-12	4.37E-12
85	14	7	1.27E-11	1.42E-11	1.51E-11	1.68E-11	1.82E-11
86	14	8	1.70E-11	1.83E-11	1.84E-11	1.88E-11	1.96E-11
87	14	9	6.78E-12	7.68E-12	7.82E-12	8.21E-12	8.71E-12
88	14	10	2.15E-11	2.43E-11	2.48E-11	2.63E-11	2.81E-11
89	14	11	1.75E-11	1.87E-11	1.91E-11	2.00E-11	2.09E-11
90	14	12	1.19E-11	1.40E-11	1.48E-11	1.61E-11	1.71E-11
91	14	13	6.21E-11	6.79E-11	6.63E-11	6.24E-11	6.09E-11
92	15	1	4.41E-12	4.99E-12	5.54E-12	7.02E-12	8.41E-12
93	15	2	3.47E-12	3.87E-12	4.23E-12	5.10E-12	5.85E-12
94	15	3	2.26E-12	2.47E-12	2.66E-12	3.14E-12	3.58E-12
95	15	4	1.14E-11	1.31E-11	1.44E-11	1.78E-11	2.09E-11

96	15	5	2.62E-12	2.67E-12	2.86E-12	3.51E-12	4.27E-12
97	15	6	6.12E-12	6.43E-12	6.73E-12	7.55E-12	8.33E-12
98	15	7	1.42E-11	1.56E-11	1.67E-11	1.96E-11	2.21E-11
99	15	8	1.51E-12	1.21E-12	1.17E-12	1.29E-12	1.48E-12
100	15	9	3.81E-11	4.23E-11	4.46E-11	4.94E-11	5.32E-11
101	15	10	5.91E-12	5.91E-12	6.12E-12	7.02E-12	8.06E-12
102	15	11	5.59E-13	4.91E-13	4.96E-13	5.98E-13	7.66E-13
103	15	12	2.87E-11	2.99E-11	3.03E-11	3.14E-11	3.22E-11
104	15	13	4.66E-12	3.94E-12	3.84E-12	4.17E-12	4.68E-12
105	15	14	7.67E-12	6.42E-12	6.24E-12	7.14E-12	8.47E-12

! COLLISION PARTNE

3 OH2

! NUMBER OF COLLISIONAL TRANSITIONS

105

! NUMBER OF COLLISION TEMPERATURES

5

!COLLISION TEMPERATURES

10 30 50 100 150

!COLLISION TEMPERATURES

1	2	1	1.86E-10	1.89E-10	1.75E-10	1.48E-10	1.34E-10
2	3	1	9.23E-11	1.08E-10	1.07E-10	9.91E-11	9.33E-11
3	3	2	9.73E-11	1.10E-10	1.05E-10	8.98E-11	7.98E-11
4	4	1	7.46E-11	8.15E-11	8.32E-11	8.56E-11	8.83E-11
5	4	2	8.39E-11	9.10E-11	9.20E-11	9.04E-11	8.84E-11
6	4	3	5.22E-11	5.72E-11	5.63E-11	5.27E-11	5.07E-11
7	5	1	2.16E-11	2.28E-11	2.31E-11	2.30E-11	2.32E-11
8	5	2	2.87E-11	2.56E-11	2.32E-11	2.04E-11	1.95E-11
9	5	3	7.70E-11	8.30E-11	8.09E-11	7.42E-11	7.01E-11
10	5	4	5.45E-11	5.29E-11	4.87E-11	4.18E-11	3.84E-11
11	6	1	1.46E-11	1.30E-11	1.11E-11	8.83E-12	8.19E-12
12	6	2	1.73E-11	2.05E-11	2.16E-11	2.26E-11	2.35E-11
13	6	3	5.81E-11	6.12E-11	5.95E-11	5.73E-11	5.76E-11
14	6	4	4.24E-11	4.64E-11	4.53E-11	4.22E-11	4.05E-11
15	6	5	1.06E-10	1.17E-10	1.12E-10	9.94E-11	9.24E-11
16	7	1	2.89E-11	3.30E-11	3.45E-11	3.68E-11	3.87E-11
17	7	2	3.37E-12	4.63E-12	4.96E-12	5.08E-12	5.33E-12
18	7	3	5.21E-11	5.88E-11	6.03E-11	6.04E-11	6.02E-11
19	7	4	3.16E-11	3.94E-11	4.16E-11	4.24E-11	4.28E-11
20	7	5	6.37E-11	6.87E-11	6.85E-11	6.66E-11	6.59E-11
21	7	6	9.39E-11	1.10E-10	1.11E-10	1.06E-10	1.02E-10
22	8	1	8.93E-12	9.40E-12	9.65E-12	1.02E-11	1.08E-11
23	8	2	7.00E-12	7.56E-12	7.63E-12	7.55E-12	7.57E-12
24	8	3	9.13E-12	1.16E-11	1.30E-11	1.50E-11	1.63E-11
25	8	4	9.09E-12	9.83E-12	9.92E-12	9.88E-12	1.01E-11
26	8	5	6.65E-11	7.89E-11	8.29E-11	8.48E-11	8.46E-11
27	8	6	5.38E-11	5.79E-11	5.71E-11	5.26E-11	4.88E-11
28	8	7	8.08E-12	1.00E-11	1.03E-11	1.01E-11	9.98E-12
29	9	1	1.34E-11	1.50E-11	1.56E-11	1.63E-11	1.67E-11
30	9	2	2.54E-11	2.85E-11	3.05E-11	3.50E-11	3.93E-11
31	9	3	1.80E-11	2.03E-11	2.15E-11	2.41E-11	2.66E-11
32	9	4	4.57E-11	5.17E-11	5.47E-11	5.99E-11	6.37E-11
33	9	5	1.18E-11	1.04E-11	9.97E-12	9.93E-12	1.05E-11
34	9	6	3.85E-11	3.97E-11	3.99E-11	4.10E-11	4.26E-11
35	9	7	4.50E-11	5.49E-11	5.83E-11	6.01E-11	6.01E-11
36	9	8	1.14E-11	9.95E-12	9.38E-12	9.08E-12	9.29E-12
37	10	1	2.76E-12	3.01E-12	3.15E-12	3.41E-12	3.64E-12
38	10	2	7.17E-12	8.01E-12	8.45E-12	9.32E-12	1.01E-11
39	10	3	1.08E-11	1.09E-11	1.07E-11	1.03E-11	1.02E-11
40	10	4	8.10E-12	9.30E-12	9.96E-12	1.10E-11	1.19E-11
41	10	5	6.31E-11	7.06E-11	7.29E-11	7.71E-11	8.11E-11
42	10	6	3.79E-11	4.45E-11	4.74E-11	5.11E-11	5.32E-11
43	10	7	2.59E-11	3.16E-11	3.34E-11	3.44E-11	3.45E-11
44	10	8	6.57E-11	6.67E-11	6.49E-11	6.13E-11	5.96E-11
45	10	9	1.18E-11	1.37E-11	1.42E-11	1.46E-11	1.51E-11

46	11	1	2.40E-12	2.62E-12	2.74E-12	3.02E-12	3.34E-12
47	11	2	1.39E-12	1.46E-12	1.53E-12	1.65E-12	1.78E-12
48	11	3	8.30E-12	8.98E-12	9.29E-12	9.94E-12	1.07E-11
49	11	4	3.42E-12	3.81E-12	3.97E-12	4.09E-12	4.17E-12
50	11	5	8.48E-12	9.86E-12	1.08E-11	1.25E-11	1.38E-11
51	11	6	1.01E-11	1.16E-11	1.18E-11	1.17E-11	1.15E-11
52	11	7	6.31E-12	7.67E-12	8.08E-12	8.22E-12	8.34E-12
53	11	8	5.67E-11	6.64E-11	7.07E-11	7.54E-11	7.77E-11
54	11	9	2.51E-12	3.16E-12	3.34E-12	3.50E-12	3.72E-12
55	11	10	5.43E-11	5.60E-11	5.38E-11	4.84E-11	4.51E-11
56	12	1	5.01E-12	5.71E-12	6.17E-12	7.06E-12	7.77E-12
57	12	2	9.25E-13	1.08E-12	1.19E-12	1.38E-12	1.57E-12
58	12	3	2.00E-11	2.27E-11	2.44E-11	2.81E-11	3.15E-11
59	12	4	9.23E-12	9.94E-12	1.02E-11	1.09E-11	1.16E-11
60	12	5	1.50E-11	1.68E-11	1.76E-11	1.88E-11	1.97E-11
61	12	6	3.26E-11	3.70E-11	3.90E-11	4.29E-11	4.65E-11
62	12	7	3.11E-11	3.64E-11	3.90E-11	4.35E-11	4.69E-11
63	12	8	1.93E-11	1.85E-11	1.79E-11	1.80E-11	1.90E-11
64	12	9	1.91E-11	2.44E-11	2.64E-11	2.82E-11	2.89E-11
65	12	10	3.79E-11	4.49E-11	4.69E-11	4.80E-11	4.82E-11
66	12	11	1.21E-11	1.11E-11	9.65E-12	8.00E-12	7.65E-12
67	13	1	1.11E-12	1.09E-12	9.63E-13	8.20E-13	8.10E-13
68	13	2	1.02E-12	1.13E-12	1.17E-12	1.29E-12	1.49E-12
69	13	3	2.45E-12	2.64E-12	2.67E-12	2.84E-12	3.13E-12
70	13	4	4.77E-12	5.45E-12	5.67E-12	6.04E-12	6.42E-12
71	13	5	6.71E-12	7.18E-12	6.52E-12	5.73E-12	5.69E-12
72	13	6	1.34E-11	1.52E-11	1.61E-11	1.78E-11	1.93E-11
73	13	7	1.53E-11	1.74E-11	1.76E-11	1.81E-11	1.86E-11
74	13	8	4.59E-11	4.76E-11	4.75E-11	4.85E-11	5.10E-11
75	13	9	7.45E-12	9.17E-12	9.35E-12	9.66E-12	1.02E-11
76	13	10	2.39E-11	3.16E-11	3.34E-11	3.54E-11	3.67E-11
77	13	11	6.87E-11	7.35E-11	7.06E-11	6.44E-11	6.14E-11
78	13	12	2.94E-11	3.14E-11	3.01E-11	2.80E-11	2.75E-11
79	14	1	2.39E-12	2.66E-12	2.86E-12	3.35E-12	3.84E-12
80	14	2	1.27E-12	1.55E-12	1.59E-12	1.69E-12	1.85E-12
81	14	3	1.73E-12	1.95E-12	2.07E-12	2.40E-12	2.80E-12
82	14	4	2.21E-12	2.41E-12	2.48E-12	2.87E-12	3.44E-12
83	14	5	1.18E-11	1.31E-11	1.35E-11	1.45E-11	1.57E-11
84	14	6	4.44E-12	5.76E-12	6.17E-12	6.83E-12	7.48E-12
85	14	7	1.08E-11	1.25E-11	1.36E-11	1.59E-11	1.79E-11
86	14	8	2.59E-11	2.74E-11	2.73E-11	2.72E-11	2.76E-11
87	14	9	9.87E-12	1.08E-11	1.10E-11	1.17E-11	1.25E-11
88	14	10	2.51E-11	2.79E-11	2.82E-11	2.90E-11	3.06E-11
89	14	11	2.99E-11	3.12E-11	3.14E-11	3.16E-11	3.22E-11
90	14	12	1.49E-11	1.81E-11	1.94E-11	2.14E-11	2.28E-11
91	14	13	1.09E-10	1.23E-10	1.22E-10	1.14E-10	1.08E-10
92	15	1	4.26E-12	4.82E-12	5.27E-12	6.54E-12	7.91E-12
93	15	2	5.01E-12	5.41E-12	5.70E-12	6.53E-12	7.34E-12
94	15	3	2.71E-12	3.06E-12	3.35E-12	4.01E-12	4.63E-12
95	15	4	1.20E-11	1.36E-11	1.48E-11	1.81E-11	2.16E-11
96	15	5	3.64E-12	3.73E-12	3.94E-12	4.76E-12	5.73E-12
97	15	6	7.83E-12	8.20E-12	8.57E-12	9.64E-12	1.07E-11
98	15	7	1.84E-11	1.98E-11	2.08E-11	2.36E-11	2.63E-11
99	15	8	2.74E-12	2.26E-12	2.15E-12	2.37E-12	2.83E-12
100	15	9	4.04E-11	4.45E-11	4.67E-11	5.21E-11	5.70E-11
101	15	10	1.05E-11	1.05E-11	1.07E-11	1.17E-11	1.30E-11
102	15	11	1.84E-12	1.78E-12	1.78E-12	1.89E-12	2.10E-12
103	15	12	2.72E-11	3.22E-11	3.43E-11	3.72E-11	3.90E-11
104	15	13	9.66E-12	7.54E-12	6.79E-12	6.70E-12	7.31E-12
105	15	14	1.49E-11	1.31E-11	1.24E-11	1.27E-11	1.39E-11

ortho-NH₃-H

Les taux de collisions rotationnels calculés pour les 17 premiers niveaux de ortho-NH₃ en collision avec H sont donnés ci dessous pour des températures allant de 10 à 200K.

```

! MOLECULE
o-NH3
! MASS
17.
! NUMBER OF ENERGY LEVELS
17
! LEVEL + ENERGY(CM^-1) + WEIGHT + QUANTUM NOS. J_K,inv-sym
  1      0.79030      1.0      0_0+
  2     19.88040      3.0      1_0+
  3     60.43150      5.0      2_0+
  4     86.56020      7.0      3_3+
  5     87.35050      7.0      3_3-
  6    119.28240      7.0      3_0+
  7    166.08180      9.0      4_3-
  8    166.87210      9.0      4_3+
  9    199.59430      9.0      4_0+
 10    265.48380     11.0      5_3+
 11    266.27411     11.0      5_3-
 12    286.59961     13.0      6_6-
 13    287.38989     13.0      6_6+
 14    298.20599     11.0      5_0+
 15    384.76620     13.0      6_3-
 16    385.55649     13.0      6_3+
 17    418.27869     13.0      6_0+
! NUMBER OF COLLISION PARTNER
1
! COLLISION PARTNER
5 H
! NUMBER OF COLLISIONAL TRANSITIONS
136
! NUMBER OF COLLISION TEMPERATURES
5
! COLLISION TEMPERATURES
10.      50.      100.      150.
200.
! TRANS + UP + LOW + RATE COEFFS (cm^3 s^-1)
  1      2      1      2.98E-11      2.85E-11      3.20E-11      3.65E-11      4.07E-11
  2      3      1      8.43E-12      7.79E-12      8.21E-12      9.40E-12      1.07E-11
  3      3      2      5.30E-11      4.85E-11      4.98E-11      5.42E-11      5.93E-11
  4      4      1      1.09E-12      2.45E-13      1.28E-13      8.89E-14      7.02E-14
  5      4      2      3.30E-11      3.03E-11      3.24E-11      3.55E-11      3.86E-11
  6      4      3      4.68E-12      4.56E-12      4.35E-12      4.78E-12      5.58E-12
  7      5      1      1.65E-11      1.46E-11      1.53E-11      1.65E-11      1.78E-11
  8      5      2      2.75E-12      1.61E-12      1.59E-12      1.75E-12      2.02E-12
  9      5      3      1.97E-11      2.18E-11      2.58E-11      2.95E-11      3.29E-11
 10      5      4      4.31E-11      5.79E-11      6.97E-11      8.13E-11      9.21E-11
 11      6      1      1.70E-12      2.59E-12      3.25E-12      3.97E-12      4.78E-12
 12      6      2      1.32E-11      1.30E-11      1.41E-11      1.58E-11      1.75E-11
 13      6      3      4.75E-11      4.72E-11      5.06E-11      5.59E-11      6.16E-11
 14      6      4      1.25E-11      1.45E-11      1.63E-11      1.82E-11      2.01E-11
 15      6      5      2.23E-12      4.39E-12      4.85E-12      5.82E-12      7.13E-12
 16      7      1      2.95E-14      2.80E-14      1.96E-14      1.45E-14      1.14E-14
 17      7      2      1.72E-12      1.78E-12      2.23E-12      2.87E-12      3.59E-12
 18      7      3      2.82E-11      2.70E-11      2.80E-11      3.00E-11      3.22E-11
 19      7      4      2.92E-11      2.89E-11      3.07E-11      3.38E-11      3.73E-11
 20      7      5      1.60E-11      1.59E-11      1.80E-11      2.06E-11      2.31E-11
 21      7      6      3.39E-12      3.32E-12      2.69E-12      2.58E-12      2.76E-12
 22      8      1      1.15E-12      1.27E-12      1.63E-12      2.11E-12      2.65E-12
 23      8      2      1.01E-11      9.48E-12      9.80E-12      1.05E-11      1.12E-11
 24      8      3      1.70E-12      1.02E-12      9.75E-13      1.04E-12      1.19E-12
 25      8      4      1.64E-11      1.61E-11      1.82E-11      2.08E-11      2.34E-11
 26      8      5      2.93E-11      2.90E-11      3.07E-11      3.38E-11      3.73E-11
 27      8      6      2.46E-11      2.61E-11      2.95E-11      3.32E-11      3.66E-11
 28      8      7      1.88E-11      3.02E-11      3.82E-11      4.54E-11      5.20E-11

```

29	9	1	7.65E-13	7.62E-13	7.86E-13	8.19E-13	8.47E-13
30	9	2	2.63E-12	3.16E-12	4.32E-12	5.78E-12	7.38E-12
31	9	3	1.55E-11	1.53E-11	1.67E-11	1.86E-11	2.05E-11
32	9	4	2.28E-12	2.58E-12	3.27E-12	4.21E-12	5.29E-12
33	9	5	6.47E-12	6.19E-12	6.36E-12	6.80E-12	7.32E-12
34	9	6	4.51E-11	4.66E-11	5.12E-11	5.70E-11	6.29E-11
35	9	7	1.61E-11	1.85E-11	2.11E-11	2.37E-11	2.62E-11
36	9	8	1.59E-12	3.36E-12	4.02E-12	4.73E-12	5.68E-12
37	10	1	3.12E-14	2.17E-14	1.59E-14	1.43E-14	1.42E-14
38	10	2	3.69E-13	3.69E-13	4.09E-13	4.79E-13	5.60E-13
39	10	3	2.70E-12	2.86E-12	3.50E-12	4.44E-12	5.52E-12
40	10	4	7.61E-12	6.92E-12	7.13E-12	7.70E-12	8.33E-12
41	10	5	3.49E-12	3.72E-12	4.93E-12	6.56E-12	8.37E-12
42	10	6	2.46E-11	2.38E-11	2.43E-11	2.59E-11	2.76E-11
43	10	7	3.17E-11	3.11E-11	3.39E-11	3.78E-11	4.18E-11
44	10	8	1.72E-11	1.60E-11	1.77E-11	2.01E-11	2.25E-11
45	10	9	3.33E-12	2.69E-12	1.86E-12	1.54E-12	1.43E-12
46	11	1	3.16E-13	3.41E-13	4.00E-13	4.83E-13	5.75E-13
47	11	2	1.28E-12	1.48E-12	1.92E-12	2.50E-12	3.16E-12
48	11	3	5.80E-12	6.05E-12	6.45E-12	6.97E-12	7.49E-12
49	11	4	3.15E-12	3.50E-12	4.81E-12	6.48E-12	8.35E-12
50	11	5	7.36E-12	6.96E-12	7.21E-12	7.76E-12	8.35E-12
51	11	6	2.22E-12	1.65E-12	1.72E-12	1.95E-12	2.26E-12
52	11	7	1.50E-11	1.49E-11	1.70E-11	1.97E-11	2.23E-11
53	11	8	2.99E-11	3.09E-11	3.39E-11	3.78E-11	4.17E-11
54	11	9	2.88E-11	2.96E-11	3.21E-11	3.53E-11	3.85E-11
55	11	10	1.73E-11	2.34E-11	2.80E-11	3.26E-11	3.71E-11
56	12	1	3.72E-13	3.91E-13	4.54E-13	5.38E-13	6.30E-13
57	12	2	1.06E-13	4.31E-14	4.01E-14	4.52E-14	5.46E-14
58	12	3	1.21E-12	1.25E-12	1.43E-12	1.68E-12	1.95E-12
59	12	4	3.20E-12	1.66E-12	1.81E-12	2.22E-12	2.74E-12
60	12	5	2.59E-11	2.61E-11	2.77E-11	3.00E-11	3.23E-11
61	12	6	2.23E-13	1.52E-13	1.79E-13	2.29E-13	2.98E-13
62	12	7	1.84E-11	1.72E-11	1.75E-11	1.85E-11	1.97E-11
63	12	8	3.56E-12	2.41E-12	2.82E-12	3.46E-12	4.20E-12
64	12	9	6.64E-13	6.98E-13	8.12E-13	9.55E-13	1.11E-12
65	12	10	1.24E-12	1.38E-12	1.98E-12	2.60E-12	3.29E-12
66	12	11	4.15E-12	4.88E-12	5.91E-12	6.82E-12	7.62E-12
67	13	1	2.31E-14	7.29E-15	5.35E-15	4.85E-15	4.71E-15
68	13	2	1.06E-12	1.02E-12	1.17E-12	1.38E-12	1.61E-12
69	13	3	1.72E-13	1.01E-13	1.09E-13	1.34E-13	1.72E-13
70	13	4	2.82E-11	2.65E-11	2.78E-11	3.01E-11	3.23E-11
71	13	5	2.92E-12	1.66E-12	1.81E-12	2.22E-12	2.73E-12
72	13	6	1.20E-12	1.12E-12	1.26E-12	1.46E-12	1.70E-12
73	13	7	3.43E-12	2.40E-12	2.80E-12	3.44E-12	4.18E-12
74	13	8	1.99E-11	1.74E-11	1.76E-11	1.86E-11	1.98E-11
75	13	9	2.14E-13	1.70E-13	2.05E-13	2.63E-13	3.43E-13
76	13	10	4.49E-12	4.95E-12	5.96E-12	6.85E-12	7.64E-12
77	13	11	1.22E-12	1.34E-12	1.94E-12	2.57E-12	3.26E-12
78	13	12	4.94E-11	6.94E-11	8.38E-11	9.85E-11	1.13E-10
79	14	1	2.82E-13	3.22E-13	4.25E-13	5.78E-13	7.68E-13
80	14	2	5.21E-13	6.13E-13	7.21E-13	8.28E-13	9.28E-13
81	14	3	3.75E-12	4.22E-12	5.45E-12	7.06E-12	8.86E-12
82	14	4	1.13E-12	1.23E-12	1.39E-12	1.59E-12	1.82E-12
83	14	5	1.25E-12	1.43E-12	1.84E-12	2.40E-12	3.07E-12
84	14	6	1.66E-11	1.75E-11	1.91E-11	2.11E-11	2.30E-11
85	14	7	2.69E-12	3.00E-12	3.74E-12	4.70E-12	5.78E-12
86	14	8	1.02E-11	9.94E-12	1.02E-11	1.08E-11	1.14E-11
87	14	9	4.12E-11	4.48E-11	5.04E-11	5.68E-11	6.30E-11
88	14	10	1.79E-11	2.09E-11	2.41E-11	2.72E-11	3.00E-11
89	14	11	1.24E-12	2.40E-12	3.15E-12	3.75E-12	4.48E-12
90	14	12	9.05E-14	1.50E-13	2.01E-13	2.59E-13	3.41E-13
91	14	13	2.67E-13	4.02E-13	5.01E-13	5.91E-13	6.91E-13
92	15	1	3.09E-15	2.07E-15	2.34E-15	2.91E-15	3.51E-15

93	15	2	1.14E-13	1.29E-13	1.80E-13	2.58E-13	3.58E-13
94	15	3	4.35E-13	4.85E-13	5.87E-13	7.17E-13	8.60E-13
95	15	4	1.75E-12	1.84E-12	2.30E-12	2.95E-12	3.72E-12
96	15	5	5.29E-13	5.82E-13	7.04E-13	8.48E-13	9.96E-13
97	15	6	2.89E-12	3.12E-12	3.86E-12	4.88E-12	6.05E-12
98	15	7	9.48E-12	9.58E-12	1.03E-11	1.13E-11	1.23E-11
99	15	8	3.96E-12	4.28E-12	5.54E-12	7.22E-12	9.08E-12
100	15	9	2.03E-11	2.01E-11	2.09E-11	2.24E-11	2.40E-11
101	15	10	3.50E-11	3.42E-11	3.72E-11	4.13E-11	4.53E-11
102	15	11	1.67E-11	1.57E-11	1.70E-11	1.89E-11	2.09E-11
103	15	12	2.93E-12	3.08E-12	2.92E-12	3.01E-12	3.18E-12
104	15	13	1.45E-12	1.84E-12	1.93E-12	2.26E-12	2.73E-12
105	15	14	2.83E-12	1.74E-12	1.21E-12	1.01E-12	9.20E-13
106	16	1	1.36E-13	1.68E-13	2.46E-13	3.63E-13	5.12E-13
107	16	2	3.16E-13	3.52E-13	4.33E-13	5.35E-13	6.48E-13
108	16	3	1.07E-12	1.20E-12	1.56E-12	2.01E-12	2.52E-12
109	16	4	6.44E-13	6.73E-13	7.67E-13	8.70E-13	9.66E-13
110	16	5	1.54E-12	1.72E-12	2.23E-12	2.95E-12	3.80E-12
111	16	6	3.91E-12	4.10E-12	4.56E-12	5.08E-12	5.57E-12
112	16	7	3.58E-12	3.95E-12	5.22E-12	6.82E-12	8.56E-12
113	16	8	9.38E-12	9.49E-12	1.03E-11	1.13E-11	1.24E-11
114	16	9	3.28E-12	2.63E-12	2.83E-12	3.25E-12	3.76E-12
115	16	10	1.55E-11	1.52E-11	1.67E-11	1.87E-11	2.07E-11
116	16	11	3.46E-11	3.39E-11	3.72E-11	4.15E-11	4.56E-11
117	16	12	1.46E-12	1.89E-12	1.93E-12	2.25E-12	2.71E-12
118	16	13	3.08E-12	3.24E-12	2.99E-12	3.04E-12	3.20E-12
119	16	14	3.55E-11	3.33E-11	3.47E-11	3.73E-11	4.01E-11
120	16	15	1.34E-11	1.82E-11	2.11E-11	2.44E-11	2.79E-11
121	17	1	3.28E-14	4.26E-14	5.46E-14	6.82E-14	8.21E-14
122	17	2	4.18E-13	5.38E-13	7.20E-13	9.78E-13	1.30E-12
123	17	3	3.31E-13	4.36E-13	5.39E-13	6.51E-13	7.65E-13
124	17	4	4.31E-13	5.67E-13	7.84E-13	1.09E-12	1.47E-12
125	17	5	1.71E-13	2.19E-13	2.79E-13	3.55E-13	4.42E-13
126	17	6	4.30E-12	5.30E-12	6.63E-12	8.35E-12	1.03E-11
127	17	7	1.51E-12	1.86E-12	2.15E-12	2.48E-12	2.82E-12
128	17	8	1.50E-12	1.87E-12	2.39E-12	3.06E-12	3.80E-12
129	17	9	1.55E-11	1.84E-11	2.03E-11	2.24E-11	2.45E-11
130	17	10	2.87E-12	3.47E-12	4.26E-12	5.25E-12	6.34E-12
131	17	11	1.18E-11	1.27E-11	1.31E-11	1.38E-11	1.46E-11
132	17	12	2.32E-13	2.36E-13	2.59E-13	2.97E-13	3.42E-13
133	17	13	1.30E-13	1.29E-13	1.57E-13	2.06E-13	2.73E-13
134	17	14	3.63E-11	4.38E-11	5.00E-11	5.67E-11	6.32E-11
135	17	15	1.79E-11	2.28E-11	2.64E-11	2.98E-11	3.28E-11
136	17	16	9.64E-13	1.81E-12	2.66E-12	3.20E-12	3.76E-12

para-NH₃-H

Les taux de collisions rotationnels calculés pour les 34 premiers niveaux de para-NH₃ en collision avec H sont donnés ci dessous pour des températures allant de 10 à 200K.

```

! MOLECULE
p-NH3
! MASS
17.
! NUMBER OF ENERGY LEVELS
34
! LEVEL + ENERGY(CM^-1) + WEIGHT + QUANTUM NOS. J_K,inv-sym
  1      16.24459      3.0      1_1+
  2      17.03489      3.0      1_1-
  3      45.09798      5.0      2_2-
  4      45.88828      5.0      2_2+
  5      56.00538      5.0      2_1-
  6      56.79568      5.0      2_1+
  7     104.73916      7.0      3_2+
  8     105.52946      7.0      3_2-
  9     115.64655      7.0      3_1+
 10     116.43685      7.0      3_1-
 11     140.63115      9.0      4_4-
 12     141.42145      9.0      4_4+
 13     184.26073      9.0      4_2-
 14     185.05103      9.0      4_2+
 15     195.16812      9.0      4_1-
 16     195.95842      9.0      4_1+
 17     207.31091     11.0      5_5+
 18     208.10121     11.0      5_5-
 19     240.03310     11.0      5_4+
 20     240.82339     11.0      5_4-
 21     283.66269     11.0      5_2+
 22     284.45297     11.0      5_2-
 23     294.57007     11.0      5_1+
 24     295.36038     11.0      5_1-
 25     326.59326     13.0      6_5-
 26     327.38358     13.0      6_5+
 27     359.31546     13.0      6_4-
 28     360.10574     13.0      6_4+
 29     378.49686     15.0      7_7+
 30     379.28714     15.0      7_7-
 31     402.94504     13.0      6_2+
 32     403.73532     13.0      6_2-
 33     413.85242     13.0      6_1-
 34     414.64273     13.0      6_1+
! NUMBER OF COLLISION PARTNER
1
! COLLISION PARTNE
5 H
! NUMBER OF COLLISIONAL TRANSITIONS
561
! NUMBER OF COLLISION TEMPERATURES
5
!COLLISION TEMPERATURES
                10.          50.          100.          150.          200.
!TRANS + UP + LOW + RATE COEFFS (cm^3 s^-1)
1  2  1  3.23E-11  3.84E-11  4.45E-11  5.17E-11  5.85E-11
2  3  1  1.67E-11  1.63E-11  1.88E-11  2.14E-11  2.38E-11
3  3  2  4.26E-12  1.41E-12  7.77E-13  5.11E-13  3.72E-13
4  4  1  3.74E-12  1.34E-12  7.47E-13  4.92E-13  3.59E-13
5  4  2  1.62E-11  1.63E-11  1.88E-11  2.14E-11  2.38E-11
6  4  3  3.74E-11  5.02E-11  6.01E-11  7.02E-11  7.96E-11
7  5  1  8.43E-12  9.36E-12  1.13E-11  1.34E-11  1.55E-11
8  5  2  3.29E-11  3.05E-11  3.31E-11  3.69E-11  4.08E-11
9  5  3  9.45E-12  1.19E-11  1.45E-11  1.68E-11  1.89E-11
10 5  4  1.60E-12  2.73E-12  2.51E-12  2.66E-12  3.05E-12
11 6  1  3.28E-11  3.06E-11  3.32E-11  3.70E-11  4.09E-11
12 6  2  8.10E-12  9.25E-12  1.12E-11  1.33E-11  1.54E-11

```

13	6	3	1.52E-12	2.76E-12	2.53E-12	2.67E-12	3.07E-12
14	6	4	9.31E-12	1.19E-11	1.44E-11	1.68E-11	1.88E-11
15	6	5	2.05E-11	2.39E-11	2.42E-11	2.60E-11	2.86E-11
16	7	1	6.62E-12	5.71E-12	5.87E-12	6.29E-12	6.73E-12
17	7	2	1.54E-12	1.30E-12	1.64E-12	2.14E-12	2.71E-12
18	7	3	1.29E-11	1.28E-11	1.51E-11	1.78E-11	2.04E-11
19	7	4	3.52E-11	3.21E-11	3.33E-11	3.62E-11	3.96E-11
20	7	5	1.36E-11	1.29E-11	1.43E-11	1.60E-11	1.77E-11
21	7	6	2.81E-12	1.04E-12	7.19E-13	6.08E-13	5.78E-13
22	8	1	1.49E-12	1.30E-12	1.64E-12	2.14E-12	2.72E-12
23	8	2	6.58E-12	5.70E-12	5.86E-12	6.28E-12	6.73E-12
24	8	3	3.46E-11	3.20E-11	3.32E-11	3.61E-11	3.96E-11
25	8	4	1.25E-11	1.26E-11	1.50E-11	1.76E-11	2.02E-11
26	8	5	2.73E-12	1.03E-12	7.10E-13	6.01E-13	5.73E-13
27	8	6	1.34E-11	1.29E-11	1.43E-11	1.60E-11	1.77E-11
28	8	7	2.11E-11	2.86E-11	3.31E-11	3.80E-11	4.29E-11
29	9	1	8.79E-12	8.17E-12	8.76E-12	9.85E-12	1.10E-11
30	9	2	5.00E-12	5.41E-12	5.78E-12	6.51E-12	7.50E-12
31	9	3	6.53E-12	6.22E-12	6.61E-12	7.18E-12	7.76E-12
32	9	4	1.39E-12	1.42E-12	1.83E-12	2.38E-12	3.02E-12
33	9	5	1.00E-11	8.52E-12	8.83E-12	9.65E-12	1.05E-11
34	9	6	3.52E-11	3.54E-11	3.96E-11	4.46E-11	4.93E-11
35	9	7	8.70E-12	1.07E-11	1.32E-11	1.55E-11	1.76E-11
36	9	8	7.42E-13	1.50E-12	1.53E-12	1.53E-12	1.66E-12
37	10	1	4.81E-12	5.27E-12	5.70E-12	6.46E-12	7.47E-12
38	10	2	8.71E-12	8.14E-12	8.72E-12	9.80E-12	1.09E-11
39	10	3	1.35E-12	1.42E-12	1.84E-12	2.39E-12	3.03E-12
40	10	4	6.47E-12	6.19E-12	6.59E-12	7.16E-12	7.75E-12
41	10	5	3.53E-11	3.57E-11	3.98E-11	4.47E-11	4.94E-11
42	10	6	9.80E-12	8.46E-12	8.79E-12	9.60E-12	1.05E-11
43	10	7	7.27E-13	1.54E-12	1.56E-12	1.55E-12	1.68E-12
44	10	8	8.64E-12	1.07E-11	1.32E-11	1.55E-11	1.76E-11
45	10	9	1.16E-11	1.31E-11	1.32E-11	1.41E-11	1.56E-11
46	11	1	2.08E-11	1.82E-11	1.87E-11	1.99E-11	2.12E-11
47	11	2	1.96E-12	7.14E-13	6.37E-13	7.10E-13	8.32E-13
48	11	3	9.87E-13	9.30E-13	1.04E-12	1.21E-12	1.42E-12
49	11	4	8.36E-14	3.71E-14	2.57E-14	1.93E-14	1.56E-14
50	11	5	1.93E-11	1.70E-11	1.78E-11	1.92E-11	2.07E-11
51	11	6	2.64E-12	1.60E-12	1.75E-12	2.08E-12	2.50E-12
52	11	7	5.76E-13	6.74E-13	7.52E-13	8.78E-13	1.03E-12
53	11	8	1.10E-13	1.29E-13	1.16E-13	1.21E-13	1.43E-13
54	11	9	7.40E-12	8.20E-12	9.63E-12	1.10E-11	1.22E-11
55	11	10	1.47E-12	1.81E-12	2.24E-12	2.74E-12	3.35E-12
56	12	1	1.54E-12	6.34E-13	6.06E-13	6.93E-13	8.22E-13
57	12	2	2.05E-11	1.81E-11	1.86E-11	1.99E-11	2.12E-11
58	12	3	6.36E-14	3.49E-14	2.56E-14	1.96E-14	1.60E-14
59	12	4	9.73E-13	9.28E-13	1.04E-12	1.21E-12	1.42E-12
60	12	5	2.31E-12	1.56E-12	1.77E-12	2.10E-12	2.52E-12
61	12	6	1.90E-11	1.70E-11	1.78E-11	1.92E-11	2.07E-11
62	12	7	9.93E-14	1.31E-13	1.18E-13	1.23E-13	1.44E-13
63	12	8	5.66E-13	6.81E-13	7.57E-13	8.82E-13	1.03E-12
64	12	9	1.33E-12	1.75E-12	2.21E-12	2.72E-12	3.34E-12
65	12	10	7.28E-12	8.26E-12	9.71E-12	1.11E-11	1.23E-11
66	12	11	4.75E-11	6.33E-11	7.62E-11	8.91E-11	1.01E-10
67	13	1	1.12E-12	1.02E-12	1.06E-12	1.16E-12	1.28E-12
68	13	2	7.94E-13	7.61E-13	9.41E-13	1.20E-12	1.48E-12
69	13	3	8.95E-12	8.01E-12	8.27E-12	8.96E-12	9.69E-12
70	13	4	3.47E-12	3.93E-12	5.18E-12	6.68E-12	8.32E-12
71	13	5	7.26E-12	6.17E-12	6.20E-12	6.55E-12	6.94E-12
72	13	6	1.82E-12	1.49E-12	1.80E-12	2.28E-12	2.87E-12
73	13	7	1.28E-11	1.15E-11	1.31E-11	1.51E-11	1.71E-11
74	13	8	3.32E-11	3.24E-11	3.59E-11	4.01E-11	4.43E-11
75	13	9	1.39E-11	1.30E-11	1.40E-11	1.54E-11	1.67E-11
76	13	10	2.87E-12	1.03E-12	7.99E-13	7.70E-13	8.13E-13

77	13	11	7.18E-13	4.76E-13	4.96E-13	5.69E-13	6.62E-13
78	13	12	1.68E-13	1.27E-13	1.31E-13	1.57E-13	2.00E-13
79	14	1	7.86E-13	7.63E-13	9.46E-13	1.20E-12	1.49E-12
80	14	2	1.12E-12	1.01E-12	1.06E-12	1.16E-12	1.28E-12
81	14	3	3.30E-12	3.85E-12	5.13E-12	6.65E-12	8.30E-12
82	14	4	8.94E-12	7.98E-12	8.24E-12	8.92E-12	9.66E-12
83	14	5	1.74E-12	1.48E-12	1.80E-12	2.29E-12	2.88E-12
84	14	6	7.21E-12	6.14E-12	6.18E-12	6.53E-12	6.93E-12
85	14	7	3.29E-11	3.25E-11	3.60E-11	4.02E-11	4.44E-11
86	14	8	1.24E-11	1.14E-11	1.30E-11	1.50E-11	1.70E-11
87	14	9	2.78E-12	1.02E-12	8.01E-13	7.73E-13	8.16E-13
88	14	10	1.37E-11	1.30E-11	1.40E-11	1.53E-11	1.67E-11
89	14	11	1.64E-13	1.28E-13	1.32E-13	1.57E-13	2.00E-13
90	14	12	7.05E-13	4.76E-13	4.97E-13	5.70E-13	6.63E-13
91	14	13	1.71E-11	2.09E-11	2.30E-11	2.56E-11	2.87E-11
92	15	1	1.22E-12	1.29E-12	1.33E-12	1.37E-12	1.40E-12
93	15	2	1.43E-12	1.86E-12	2.58E-12	3.45E-12	4.40E-12
94	15	3	1.80E-12	1.74E-12	1.82E-12	1.98E-12	2.16E-12
95	15	4	9.61E-13	1.01E-12	1.27E-12	1.64E-12	2.05E-12
96	15	5	1.11E-11	1.15E-11	1.27E-11	1.43E-11	1.59E-11
97	15	6	1.66E-12	2.35E-12	3.06E-12	3.93E-12	4.93E-12
98	15	7	8.44E-12	8.02E-12	8.42E-12	9.04E-12	9.69E-12
99	15	8	1.32E-12	1.40E-12	1.78E-12	2.28E-12	2.85E-12
100	15	9	4.91E-12	5.44E-12	5.83E-12	6.37E-12	6.95E-12
101	15	10	3.72E-11	4.00E-11	4.47E-11	5.00E-11	5.51E-11
102	15	11	4.49E-12	5.21E-12	5.46E-12	5.90E-12	6.39E-12
103	15	12	1.30E-12	2.23E-12	2.37E-12	2.81E-12	3.41E-12
104	15	13	8.27E-12	1.05E-11	1.30E-11	1.53E-11	1.73E-11
105	15	14	3.26E-13	8.31E-13	1.00E-12	9.88E-13	1.01E-12
106	16	1	1.33E-12	1.86E-12	2.59E-12	3.45E-12	4.40E-12
107	16	2	1.13E-12	1.27E-12	1.32E-12	1.36E-12	1.39E-12
108	16	3	8.86E-13	1.01E-12	1.28E-12	1.64E-12	2.06E-12
109	16	4	1.68E-12	1.73E-12	1.81E-12	1.97E-12	2.15E-12
110	16	5	1.58E-12	2.27E-12	3.01E-12	3.90E-12	4.91E-12
111	16	6	1.02E-11	1.15E-11	1.27E-11	1.43E-11	1.59E-11
112	16	7	1.24E-12	1.40E-12	1.78E-12	2.28E-12	2.85E-12
113	16	8	7.88E-12	7.96E-12	8.39E-12	9.02E-12	9.67E-12
114	16	9	3.47E-11	3.98E-11	4.47E-11	5.00E-11	5.51E-11
115	16	10	4.82E-12	5.68E-12	5.94E-12	6.43E-12	6.98E-12
116	16	11	1.33E-12	2.29E-12	2.40E-12	2.83E-12	3.43E-12
117	16	12	4.32E-12	5.44E-12	5.59E-12	5.98E-12	6.45E-12
118	16	13	3.21E-13	8.25E-13	9.96E-13	9.82E-13	1.01E-12
119	16	14	7.85E-12	1.04E-11	1.30E-11	1.53E-11	1.73E-11
120	16	15	6.06E-12	7.68E-12	7.89E-12	8.55E-12	9.53E-12
121	17	1	5.87E-13	6.04E-13	6.82E-13	7.99E-13	9.29E-13
122	17	2	1.68E-14	9.13E-15	7.42E-15	6.56E-15	6.13E-15
123	17	3	2.58E-11	2.44E-11	2.51E-11	2.68E-11	2.86E-11
124	17	4	1.65E-12	1.12E-12	1.22E-12	1.48E-12	1.81E-12
125	17	5	7.26E-13	7.00E-13	7.85E-13	9.18E-13	1.07E-12
126	17	6	5.56E-14	4.48E-14	4.86E-14	5.82E-14	7.33E-14
127	17	7	2.11E-11	1.78E-11	1.81E-11	1.92E-11	2.05E-11
128	17	8	2.19E-12	1.90E-12	2.28E-12	2.82E-12	3.45E-12
129	17	9	5.63E-13	5.54E-13	6.27E-13	7.33E-13	8.56E-13
130	17	10	8.03E-14	7.80E-14	9.06E-14	1.12E-13	1.45E-13
131	17	11	2.61E-14	3.62E-14	5.01E-14	6.76E-14	8.80E-14
132	17	12	1.23E-15	1.89E-15	1.64E-15	1.34E-15	1.15E-15
133	17	13	5.60E-12	6.28E-12	7.43E-12	8.50E-12	9.47E-12
134	17	14	1.04E-12	1.42E-12	2.00E-12	2.61E-12	3.31E-12
135	17	15	2.23E-13	3.15E-13	3.74E-13	4.37E-13	5.12E-13
136	17	16	5.62E-14	8.69E-14	1.05E-13	1.29E-13	1.65E-13
137	18	1	2.41E-14	9.84E-15	7.70E-15	6.74E-15	6.26E-15
138	18	2	5.18E-13	5.96E-13	6.79E-13	7.97E-13	9.28E-13
139	18	3	1.83E-12	1.13E-12	1.23E-12	1.49E-12	1.81E-12
140	18	4	2.18E-11	2.39E-11	2.50E-11	2.67E-11	2.85E-11

141	18	5	6.17E-14	4.52E-14	4.89E-14	5.85E-14	7.36E-14
142	18	6	6.10E-13	6.87E-13	7.80E-13	9.15E-13	1.07E-12
143	18	7	2.17E-12	1.90E-12	2.29E-12	2.83E-12	3.47E-12
144	18	8	1.65E-11	1.73E-11	1.79E-11	1.91E-11	2.04E-11
145	18	9	7.88E-14	7.85E-14	9.15E-14	1.13E-13	1.46E-13
146	18	10	4.70E-13	5.42E-13	6.21E-13	7.30E-13	8.53E-13
147	18	11	1.59E-15	1.75E-15	1.58E-15	1.31E-15	1.13E-15
148	18	12	2.32E-14	3.58E-14	5.00E-14	6.75E-14	8.80E-14
149	18	13	1.10E-12	1.45E-12	2.03E-12	2.64E-12	3.33E-12
150	18	14	4.74E-12	6.16E-12	7.37E-12	8.46E-12	9.44E-12
151	18	15	4.99E-14	9.15E-14	1.10E-13	1.32E-13	1.68E-13
152	18	16	2.07E-13	3.03E-13	3.63E-13	4.29E-13	5.05E-13
153	18	17	4.84E-11	6.77E-11	8.12E-11	9.50E-11	1.08E-10
154	19	1	1.76E-13	1.67E-13	1.91E-13	2.24E-13	2.62E-13
155	19	2	1.10E-12	1.27E-12	1.67E-12	2.18E-12	2.73E-12
156	19	3	2.87E-13	2.91E-13	3.29E-13	3.84E-13	4.47E-13
157	19	4	6.92E-14	7.60E-14	9.53E-14	1.29E-13	1.75E-13
158	19	5	9.56E-12	9.44E-12	1.00E-11	1.08E-11	1.17E-11
159	19	6	6.63E-13	6.21E-13	7.29E-13	8.98E-13	1.10E-12
160	19	7	5.60E-13	5.97E-13	6.70E-13	7.82E-13	9.12E-13
161	19	8	3.06E-14	4.21E-14	3.80E-14	3.78E-14	4.13E-14
162	19	9	1.79E-11	1.71E-11	1.77E-11	1.89E-11	2.02E-11
163	19	10	1.07E-12	7.05E-13	6.79E-13	7.22E-13	8.22E-13
164	19	11	1.64E-11	1.69E-11	1.88E-11	2.11E-11	2.34E-11
165	19	12	2.19E-11	2.42E-11	2.71E-11	3.07E-11	3.46E-11
166	19	13	4.78E-13	6.52E-13	7.08E-13	8.10E-13	9.41E-13
167	19	14	3.78E-14	8.48E-14	6.92E-14	6.26E-14	6.43E-14
168	19	15	1.12E-11	1.20E-11	1.34E-11	1.50E-11	1.65E-11
169	19	16	1.10E-12	1.48E-12	1.64E-12	1.88E-12	2.21E-12
170	19	17	1.18E-14	2.35E-14	2.94E-14	3.84E-14	4.98E-14
171	19	18	2.16E-15	5.89E-15	5.56E-15	6.37E-15	8.32E-15
172	20	1	1.05E-12	1.28E-12	1.68E-12	2.18E-12	2.74E-12
173	20	2	1.56E-13	1.64E-13	1.89E-13	2.22E-13	2.60E-13
174	20	3	6.78E-14	7.62E-14	9.55E-14	1.29E-13	1.76E-13
175	20	4	2.87E-13	2.92E-13	3.29E-13	3.85E-13	4.47E-13
176	20	5	6.07E-13	6.14E-13	7.27E-13	8.97E-13	1.10E-12
177	20	6	9.07E-12	9.44E-12	1.00E-11	1.08E-11	1.17E-11
178	20	7	2.78E-14	4.18E-14	3.80E-14	3.79E-14	4.14E-14
179	20	8	5.72E-13	5.99E-13	6.71E-13	7.82E-13	9.12E-13
180	20	9	7.92E-13	6.73E-13	6.68E-13	7.17E-13	8.19E-13
181	20	10	1.82E-11	1.72E-11	1.77E-11	1.89E-11	2.02E-11
182	20	11	2.20E-11	2.42E-11	2.71E-11	3.07E-11	3.46E-11
183	20	12	1.71E-11	1.70E-11	1.88E-11	2.11E-11	2.34E-11
184	20	13	3.20E-14	8.91E-14	7.21E-14	6.46E-14	6.59E-14
185	20	14	4.91E-13	6.48E-13	7.04E-13	8.08E-13	9.40E-13
186	20	15	9.19E-13	1.43E-12	1.61E-12	1.86E-12	2.19E-12
187	20	16	1.15E-11	1.20E-11	1.35E-11	1.51E-11	1.65E-11
188	20	17	2.01E-15	5.58E-15	5.38E-15	6.27E-15	8.26E-15
189	20	18	1.17E-14	2.29E-14	2.90E-14	3.82E-14	4.97E-14
190	20	19	2.18E-11	3.34E-11	4.32E-11	5.20E-11	5.99E-11
191	21	1	1.82E-13	1.84E-13	2.21E-13	2.71E-13	3.27E-13
192	21	2	2.66E-13	2.80E-13	3.72E-13	5.04E-13	6.67E-13
193	21	3	8.52E-13	8.86E-13	9.89E-13	1.09E-12	1.18E-12
194	21	4	1.75E-12	1.89E-12	2.43E-12	3.17E-12	4.04E-12
195	21	5	1.01E-12	9.83E-13	1.07E-12	1.19E-12	1.32E-12
196	21	6	1.03E-12	9.48E-13	1.16E-12	1.45E-12	1.78E-12
197	21	7	1.12E-11	1.08E-11	1.16E-11	1.28E-11	1.40E-11
198	21	8	2.78E-12	3.21E-12	4.41E-12	5.86E-12	7.43E-12
199	21	9	7.27E-12	6.10E-12	6.13E-12	6.47E-12	6.86E-12
200	21	10	1.88E-12	1.64E-12	1.93E-12	2.39E-12	2.95E-12
201	21	11	3.06E-13	2.30E-13	2.42E-13	2.76E-13	3.18E-13
202	21	12	1.35E-13	8.90E-14	1.00E-13	1.30E-13	1.73E-13
203	21	13	1.12E-11	1.05E-11	1.16E-11	1.29E-11	1.43E-11
204	21	14	3.73E-11	3.64E-11	4.01E-11	4.47E-11	4.91E-11

205	21	15	1.58E-11	1.41E-11	1.46E-11	1.57E-11	1.68E-11
206	21	16	3.02E-12	1.13E-12	9.20E-13	9.40E-13	1.03E-12
207	21	17	3.79E-12	3.86E-12	3.85E-12	4.07E-12	4.36E-12
208	21	18	1.41E-12	1.85E-12	2.04E-12	2.45E-12	3.00E-12
209	21	19	1.01E-12	5.33E-13	5.33E-13	6.11E-13	7.12E-13
210	21	20	1.29E-13	8.25E-14	9.09E-14	1.08E-13	1.37E-13
211	22	1	2.48E-13	2.78E-13	3.72E-13	5.05E-13	6.69E-13
212	22	2	1.71E-13	1.82E-13	2.20E-13	2.70E-13	3.26E-13
213	22	3	1.67E-12	1.88E-12	2.43E-12	3.18E-12	4.04E-12
214	22	4	7.92E-13	8.75E-13	9.81E-13	1.08E-12	1.17E-12
215	22	5	9.37E-13	9.37E-13	1.16E-12	1.46E-12	1.79E-12
216	22	6	9.45E-13	9.72E-13	1.06E-12	1.19E-12	1.32E-12
217	22	7	2.72E-12	3.21E-12	4.41E-12	5.86E-12	7.44E-12
218	22	8	1.03E-11	1.07E-11	1.15E-11	1.27E-11	1.39E-11
219	22	9	1.77E-12	1.64E-12	1.94E-12	2.41E-12	2.96E-12
220	22	10	6.58E-12	5.99E-12	6.09E-12	6.44E-12	6.84E-12
221	22	11	1.19E-13	8.67E-14	1.01E-13	1.31E-13	1.74E-13
222	22	12	2.73E-13	2.24E-13	2.40E-13	2.75E-13	3.17E-13
223	22	13	3.49E-11	3.63E-11	4.02E-11	4.48E-11	4.92E-11
224	22	14	1.06E-11	1.04E-11	1.14E-11	1.29E-11	1.42E-11
225	22	15	2.55E-12	1.02E-12	8.74E-13	9.12E-13	1.01E-12
226	22	16	1.47E-11	1.40E-11	1.46E-11	1.57E-11	1.69E-11
227	22	17	1.37E-12	1.82E-12	2.03E-12	2.45E-12	3.00E-12
228	22	18	3.49E-12	3.79E-12	3.82E-12	4.05E-12	4.34E-12
229	22	19	1.12E-13	8.08E-14	9.34E-14	1.12E-13	1.40E-13
230	22	20	8.27E-13	5.03E-13	5.34E-13	6.18E-13	7.20E-13
231	22	21	1.26E-11	1.51E-11	1.63E-11	1.82E-11	2.05E-11
232	23	1	3.27E-13	3.59E-13	4.15E-13	4.74E-13	5.28E-13
233	23	2	4.17E-13	4.63E-13	6.13E-13	8.40E-13	1.12E-12
234	23	3	2.75E-13	2.97E-13	3.50E-13	4.21E-13	5.00E-13
235	23	4	4.17E-13	4.64E-13	6.10E-13	8.15E-13	1.06E-12
236	23	5	5.05E-13	5.57E-13	6.40E-13	7.18E-13	7.88E-13
237	23	6	2.94E-12	3.16E-12	4.03E-12	5.16E-12	6.42E-12
238	23	7	2.33E-12	2.30E-12	2.43E-12	2.63E-12	2.84E-12
239	23	8	1.23E-12	1.26E-12	1.55E-12	1.93E-12	2.37E-12
240	23	9	1.51E-11	1.52E-11	1.65E-11	1.82E-11	1.99E-11
241	23	10	1.17E-12	1.42E-12	1.97E-12	2.65E-12	3.42E-12
242	23	11	1.61E-12	1.62E-12	1.68E-12	1.80E-12	1.96E-12
243	23	12	9.69E-13	1.10E-12	1.37E-12	1.74E-12	2.18E-12
244	23	13	1.06E-11	9.75E-12	9.90E-12	1.05E-11	1.11E-11
245	23	14	1.41E-12	1.45E-12	1.80E-12	2.24E-12	2.75E-12
246	23	15	3.64E-12	3.73E-12	4.08E-12	4.49E-12	4.90E-12
247	23	16	4.08E-11	4.23E-11	4.73E-11	5.30E-11	5.84E-11
248	23	17	2.14E-13	2.20E-13	2.41E-13	2.78E-13	3.21E-13
249	23	18	8.71E-14	9.26E-14	1.06E-13	1.34E-13	1.75E-13
250	23	19	7.41E-12	7.92E-12	8.55E-12	9.28E-12	1.00E-11
251	23	20	1.17E-12	1.89E-12	2.27E-12	2.70E-12	3.23E-12
252	23	21	8.97E-12	1.09E-11	1.33E-11	1.55E-11	1.75E-11
253	23	22	2.04E-13	5.41E-13	8.17E-13	8.30E-13	8.25E-13
254	24	1	4.04E-13	4.63E-13	6.16E-13	8.43E-13	1.13E-12
255	24	2	3.06E-13	3.54E-13	4.11E-13	4.70E-13	5.24E-13
256	24	3	4.00E-13	4.63E-13	6.11E-13	8.17E-13	1.07E-12
257	24	4	2.66E-13	2.95E-13	3.50E-13	4.21E-13	4.99E-13
258	24	5	2.85E-12	3.16E-12	4.03E-12	5.17E-12	6.42E-12
259	24	6	4.81E-13	5.51E-13	6.35E-13	7.14E-13	7.84E-13
260	24	7	1.17E-12	1.25E-12	1.55E-12	1.94E-12	2.37E-12
261	24	8	2.23E-12	2.29E-12	2.42E-12	2.62E-12	2.84E-12
262	24	9	1.16E-12	1.43E-12	1.98E-12	2.65E-12	3.42E-12
263	24	10	1.44E-11	1.51E-11	1.64E-11	1.82E-11	1.99E-11
264	24	11	9.40E-13	1.10E-12	1.37E-12	1.74E-12	2.19E-12
265	24	12	1.53E-12	1.61E-12	1.67E-12	1.80E-12	1.96E-12
266	24	13	1.36E-12	1.44E-12	1.77E-12	2.22E-12	2.74E-12
267	24	14	1.01E-11	9.69E-12	9.89E-12	1.05E-11	1.11E-11
268	24	15	3.90E-11	4.21E-11	4.71E-11	5.28E-11	5.83E-11

269	24	16	3.47E-12	3.69E-12	4.07E-12	4.48E-12	4.89E-12
270	24	17	8.31E-14	9.03E-14	1.04E-13	1.32E-13	1.74E-13
271	24	18	2.05E-13	2.18E-13	2.40E-13	2.77E-13	3.21E-13
272	24	19	1.14E-12	1.89E-12	2.26E-12	2.70E-12	3.23E-12
273	24	20	7.04E-12	7.86E-12	8.53E-12	9.29E-12	1.00E-11
274	24	21	2.15E-13	4.59E-13	6.59E-13	6.79E-13	6.95E-13
275	24	22	8.62E-12	1.09E-11	1.33E-11	1.55E-11	1.75E-11
276	24	23	4.16E-12	4.91E-12	5.10E-12	5.61E-12	6.34E-12
277	25	1	8.29E-14	8.27E-14	9.55E-14	1.13E-13	1.33E-13
278	25	2	3.81E-14	4.31E-14	6.13E-14	8.90E-14	1.25E-13
279	25	3	3.42E-13	3.25E-13	3.75E-13	4.46E-13	5.25E-13
280	25	4	1.36E-12	1.51E-12	1.99E-12	2.60E-12	3.27E-12
281	25	5	3.19E-13	3.12E-13	3.58E-13	4.23E-13	4.95E-13
282	25	6	3.77E-14	3.60E-14	4.56E-14	6.07E-14	8.08E-14
283	25	7	1.24E-11	1.21E-11	1.30E-11	1.43E-11	1.55E-11
284	25	8	6.46E-13	4.81E-13	5.25E-13	6.24E-13	7.62E-13
285	25	9	5.54E-13	5.32E-13	6.05E-13	7.10E-13	8.30E-13
286	25	10	3.25E-14	2.71E-14	2.79E-14	2.94E-14	3.31E-14
287	25	11	2.17E-14	2.21E-14	2.69E-14	3.38E-14	4.21E-14
288	25	12	3.55E-15	3.83E-15	4.95E-15	6.84E-15	9.70E-15
289	25	13	2.14E-11	1.88E-11	1.91E-11	2.02E-11	2.14E-11
290	25	14	1.42E-12	1.03E-12	1.10E-12	1.25E-12	1.46E-12
291	25	15	5.90E-13	5.76E-13	6.51E-13	7.57E-13	8.80E-13
292	25	16	4.20E-14	4.53E-14	4.97E-14	5.47E-14	6.42E-14
293	25	17	1.91E-11	1.76E-11	1.89E-11	2.08E-11	2.28E-11
294	25	18	2.03E-11	2.09E-11	2.41E-11	2.79E-11	3.20E-11
295	25	19	1.63E-14	2.16E-14	2.92E-14	3.87E-14	4.99E-14
296	25	20	8.18E-16	2.13E-15	2.14E-15	1.89E-15	1.73E-15
297	25	21	1.06E-11	1.06E-11	1.18E-11	1.31E-11	1.43E-11
298	25	22	1.20E-12	1.41E-12	1.84E-12	2.26E-12	2.72E-12
299	25	23	3.23E-13	4.13E-13	4.81E-13	5.55E-13	6.43E-13
300	25	24	4.01E-14	7.75E-14	9.21E-14	1.05E-13	1.27E-13
301	26	1	3.56E-14	4.27E-14	6.11E-14	8.89E-14	1.25E-13
302	26	2	7.70E-14	8.20E-14	9.54E-14	1.13E-13	1.33E-13
303	26	3	1.27E-12	1.51E-12	1.99E-12	2.60E-12	3.27E-12
304	26	4	3.14E-13	3.21E-13	3.75E-13	4.46E-13	5.26E-13
305	26	5	3.50E-14	3.56E-14	4.53E-14	6.05E-14	8.07E-14
306	26	6	2.96E-13	3.09E-13	3.57E-13	4.23E-13	4.95E-13
307	26	7	5.86E-13	4.68E-13	5.20E-13	6.22E-13	7.60E-13
308	26	8	1.14E-11	1.20E-11	1.30E-11	1.43E-11	1.55E-11
309	26	9	2.95E-14	2.69E-14	2.78E-14	2.94E-14	3.30E-14
310	26	10	5.11E-13	5.26E-13	6.03E-13	7.09E-13	8.29E-13
311	26	11	3.33E-15	3.85E-15	4.99E-15	6.87E-15	9.74E-15
312	26	12	2.01E-14	2.20E-14	2.69E-14	3.38E-14	4.21E-14
313	26	13	1.29E-12	1.00E-12	1.08E-12	1.23E-12	1.45E-12
314	26	14	1.95E-11	1.85E-11	1.90E-11	2.01E-11	2.14E-11
315	26	15	3.73E-14	4.44E-14	4.87E-14	5.38E-14	6.35E-14
316	26	16	5.40E-13	5.70E-13	6.49E-13	7.57E-13	8.81E-13
317	26	17	1.85E-11	2.06E-11	2.39E-11	2.78E-11	3.19E-11
318	26	18	1.75E-11	1.74E-11	1.89E-11	2.08E-11	2.28E-11
319	26	19	7.66E-16	2.17E-15	2.18E-15	1.90E-15	1.74E-15
320	26	20	1.50E-14	2.20E-14	2.97E-14	3.91E-14	5.02E-14
321	26	21	1.09E-12	1.39E-12	1.81E-12	2.23E-12	2.69E-12
322	26	22	9.66E-12	1.04E-11	1.17E-11	1.30E-11	1.43E-11
323	26	23	3.60E-14	8.07E-14	9.54E-14	1.08E-13	1.29E-13
324	26	24	2.94E-13	4.12E-13	4.81E-13	5.55E-13	6.43E-13
325	26	25	2.48E-11	3.66E-11	4.79E-11	5.80E-11	6.70E-11
326	27	1	3.18E-13	3.29E-13	3.82E-13	4.56E-13	5.38E-13
327	27	2	9.70E-14	1.04E-13	1.38E-13	1.94E-13	2.68E-13
328	27	3	7.53E-14	7.83E-14	8.97E-14	1.06E-13	1.24E-13
329	27	4	3.44E-14	3.89E-14	5.25E-14	7.42E-14	1.03E-13
330	27	5	8.17E-14	5.57E-14	5.60E-14	6.26E-14	7.22E-14
331	27	6	1.07E-12	1.26E-12	1.67E-12	2.20E-12	2.79E-12
332	27	7	2.39E-13	2.49E-13	2.85E-13	3.34E-13	3.89E-13

333	27	8	6.88E-14	7.41E-14	9.11E-14	1.21E-13	1.63E-13
334	27	9	4.83E-12	5.21E-12	5.78E-12	6.40E-12	7.00E-12
335	27	10	1.22E-12	1.23E-12	1.45E-12	1.77E-12	2.12E-12
336	27	11	5.86E-12	5.17E-12	5.35E-12	5.77E-12	6.21E-12
337	27	12	3.66E-12	3.65E-12	4.71E-12	6.20E-12	7.91E-12
338	27	13	4.77E-13	5.13E-13	5.71E-13	6.62E-13	7.67E-13
339	27	14	4.87E-14	5.74E-14	5.45E-14	5.83E-14	6.75E-14
340	27	15	1.52E-11	1.51E-11	1.57E-11	1.67E-11	1.79E-11
341	27	16	1.01E-12	6.89E-13	6.13E-13	5.96E-13	6.14E-13
342	27	17	1.23E-14	1.52E-14	1.81E-14	2.25E-14	2.78E-14
343	27	18	3.47E-15	4.68E-15	5.36E-15	7.06E-15	9.83E-15
344	27	19	1.88E-11	1.79E-11	1.98E-11	2.23E-11	2.47E-11
345	27	20	2.81E-11	2.89E-11	3.19E-11	3.57E-11	3.95E-11
346	27	21	4.68E-13	6.29E-13	6.73E-13	7.64E-13	8.80E-13
347	27	22	3.12E-14	8.51E-14	6.37E-14	5.02E-14	4.33E-14
348	27	23	1.48E-11	1.49E-11	1.60E-11	1.74E-11	1.88E-11
349	27	24	1.07E-12	1.22E-12	1.21E-12	1.29E-12	1.44E-12
350	27	25	9.15E-15	2.18E-14	2.44E-14	3.03E-14	3.86E-14
351	27	26	1.38E-15	4.97E-15	3.98E-15	3.78E-15	4.24E-15
352	28	1	1.04E-13	1.06E-13	1.40E-13	1.96E-13	2.69E-13
353	28	2	3.16E-13	3.28E-13	3.82E-13	4.55E-13	5.36E-13
354	28	3	3.44E-14	3.97E-14	5.32E-14	7.48E-14	1.03E-13
355	28	4	7.53E-14	7.87E-14	9.01E-14	1.06E-13	1.24E-13
356	28	5	1.11E-12	1.27E-12	1.68E-12	2.21E-12	2.80E-12
357	28	6	7.95E-14	5.64E-14	5.73E-14	6.37E-14	7.31E-14
358	28	7	6.76E-14	7.79E-14	9.39E-14	1.24E-13	1.65E-13
359	28	8	2.38E-13	2.52E-13	2.87E-13	3.36E-13	3.90E-13
360	28	9	1.20E-12	1.26E-12	1.48E-12	1.78E-12	2.14E-12
361	28	10	4.93E-12	5.23E-12	5.79E-12	6.41E-12	7.01E-12
362	28	11	3.86E-12	3.66E-12	4.72E-12	6.22E-12	7.93E-12
363	28	12	5.87E-12	5.12E-12	5.32E-12	5.74E-12	6.18E-12
364	28	13	4.57E-14	6.90E-14	6.26E-14	6.38E-14	7.14E-14
365	28	14	4.74E-13	5.36E-13	5.89E-13	6.74E-13	7.76E-13
366	28	15	9.50E-13	6.80E-13	6.08E-13	5.92E-13	6.11E-13
367	28	16	1.51E-11	1.52E-11	1.58E-11	1.68E-11	1.79E-11
368	28	17	3.39E-15	5.11E-15	5.66E-15	7.28E-15	1.00E-14
369	28	18	1.21E-14	1.60E-14	1.88E-14	2.29E-14	2.82E-14
370	28	19	2.84E-11	2.89E-11	3.19E-11	3.57E-11	3.95E-11
371	28	20	1.81E-11	1.77E-11	1.97E-11	2.22E-11	2.46E-11
372	28	21	2.91E-14	8.75E-14	6.34E-14	4.92E-14	4.22E-14
373	28	22	4.71E-13	7.57E-13	7.67E-13	8.29E-13	9.29E-13
374	28	23	9.91E-13	1.58E-12	1.44E-12	1.43E-12	1.53E-12
375	28	24	1.48E-11	1.49E-11	1.61E-11	1.75E-11	1.89E-11
376	28	25	1.49E-15	5.68E-15	4.44E-15	4.08E-15	4.45E-15
377	28	26	9.20E-15	2.52E-14	2.68E-14	3.20E-14	3.98E-14
378	28	27	1.70E-11	2.44E-11	3.12E-11	3.77E-11	4.37E-11
379	29	1	4.68E-13	4.55E-13	5.28E-13	6.28E-13	7.39E-13
380	29	2	3.71E-14	1.67E-14	1.57E-14	1.81E-14	2.23E-14
381	29	3	3.84E-14	3.62E-14	4.25E-14	5.20E-14	6.37E-14
382	29	4	2.69E-15	8.69E-16	6.18E-16	5.61E-16	5.58E-16
383	29	5	6.11E-13	5.93E-13	6.81E-13	8.03E-13	9.38E-13
384	29	6	7.65E-14	4.39E-14	4.59E-14	5.67E-14	7.33E-14
385	29	7	3.46E-14	3.33E-14	3.96E-14	4.89E-14	6.00E-14
386	29	8	4.71E-15	2.63E-15	2.68E-15	3.29E-15	4.34E-15
387	29	9	6.01E-13	5.75E-13	6.49E-13	7.57E-13	8.77E-13
388	29	10	9.85E-14	6.73E-14	7.76E-14	1.01E-13	1.34E-13
389	29	11	2.60E-11	2.49E-11	2.68E-11	2.93E-11	3.18E-11
390	29	12	2.88E-12	1.80E-12	2.06E-12	2.61E-12	3.28E-12
391	29	13	2.32E-14	2.35E-14	2.86E-14	3.59E-14	4.46E-14
392	29	14	4.75E-15	3.55E-15	3.99E-15	5.23E-15	7.21E-15
393	29	15	4.57E-13	4.32E-13	4.82E-13	5.59E-13	6.45E-13
394	29	16	1.08E-13	8.23E-14	9.71E-14	1.27E-13	1.69E-13
395	29	17	7.92E-16	1.01E-15	1.54E-15	2.31E-15	3.31E-15
396	29	18	6.91E-17	4.78E-17	3.71E-17	3.44E-17	3.52E-17

397	29	19	1.86E-11	1.63E-11	1.63E-11	1.70E-11	1.79E-11
398	29	20	3.57E-12	2.62E-12	3.00E-12	3.68E-12	4.49E-12
399	29	21	1.12E-14	1.30E-14	1.60E-14	2.07E-14	2.63E-14
400	29	22	3.98E-15	4.37E-15	4.39E-15	5.53E-15	7.59E-15
401	29	23	2.35E-13	2.28E-13	2.63E-13	3.12E-13	3.66E-13
402	29	24	8.37E-14	7.24E-14	8.79E-14	1.16E-13	1.55E-13
403	29	25	3.71E-16	4.13E-16	6.05E-16	9.72E-16	1.48E-15
404	29	26	1.19E-16	1.17E-16	9.97E-17	1.24E-16	1.86E-16
405	29	27	3.54E-12	3.89E-12	4.67E-12	5.46E-12	6.17E-12
406	29	28	1.17E-12	1.19E-12	1.66E-12	2.28E-12	2.97E-12
407	30	1	4.33E-14	1.70E-14	1.58E-14	1.81E-14	2.23E-14
408	30	2	4.24E-13	4.50E-13	5.26E-13	6.27E-13	7.39E-13
409	30	3	3.49E-15	9.40E-16	6.49E-16	5.81E-16	5.73E-16
410	30	4	3.47E-14	3.58E-14	4.23E-14	5.20E-14	6.37E-14
411	30	5	8.41E-14	4.40E-14	4.58E-14	5.67E-14	7.33E-14
412	30	6	5.59E-13	5.86E-13	6.79E-13	8.02E-13	9.38E-13
413	30	7	5.17E-15	2.69E-15	2.70E-15	3.31E-15	4.35E-15
414	30	8	3.15E-14	3.30E-14	3.95E-14	4.89E-14	6.00E-14
415	30	9	1.07E-13	6.80E-14	7.79E-14	1.01E-13	1.34E-13
416	30	10	5.56E-13	5.70E-13	6.48E-13	7.57E-13	8.77E-13
417	30	11	3.26E-12	1.81E-12	2.06E-12	2.61E-12	3.28E-12
418	30	12	2.39E-11	2.46E-11	2.67E-11	2.93E-11	3.18E-11
419	30	13	4.80E-15	3.55E-15	3.99E-15	5.24E-15	7.22E-15
420	30	14	2.14E-14	2.35E-14	2.87E-14	3.61E-14	4.48E-14
421	30	15	1.09E-13	8.12E-14	9.67E-14	1.27E-13	1.70E-13
422	30	16	4.29E-13	4.30E-13	4.83E-13	5.60E-13	6.46E-13
423	30	17	8.08E-17	4.98E-17	3.80E-17	3.50E-17	3.57E-17
424	30	18	7.01E-16	1.01E-15	1.55E-15	2.32E-15	3.31E-15
425	30	19	3.84E-12	2.63E-12	3.01E-12	3.69E-12	4.50E-12
426	30	20	1.74E-11	1.61E-11	1.62E-11	1.70E-11	1.79E-11
427	30	21	3.68E-15	3.57E-15	3.91E-15	5.21E-15	7.36E-15
428	30	22	1.11E-14	1.48E-14	1.72E-14	2.15E-14	2.69E-14
429	30	23	8.20E-14	7.58E-14	8.84E-14	1.16E-13	1.55E-13
430	30	24	2.22E-13	2.28E-13	2.68E-13	3.17E-13	3.71E-13
431	30	25	1.23E-16	1.07E-16	9.31E-17	1.20E-16	1.83E-16
432	30	26	3.65E-16	4.54E-16	6.33E-16	9.92E-16	1.50E-15
433	30	27	1.12E-12	1.19E-12	1.67E-12	2.29E-12	2.98E-12
434	30	28	3.36E-12	3.86E-12	4.67E-12	5.46E-12	6.18E-12
435	30	29	5.87E-11	7.49E-11	8.93E-11	1.05E-10	1.21E-10
436	31	1	3.05E-14	3.68E-14	4.69E-14	6.05E-14	7.67E-14
437	31	2	8.98E-14	1.09E-13	1.59E-13	2.34E-13	3.28E-13
438	31	3	1.75E-13	2.14E-13	2.58E-13	3.09E-13	3.61E-13
439	31	4	4.24E-13	5.37E-13	7.22E-13	9.84E-13	1.31E-12
440	31	5	1.71E-13	2.01E-13	2.49E-13	3.09E-13	3.74E-13
441	31	6	2.38E-13	2.94E-13	3.94E-13	5.31E-13	6.93E-13
442	31	7	4.00E-13	5.19E-13	6.32E-13	7.42E-13	8.44E-13
443	31	8	2.45E-12	2.90E-12	3.58E-12	4.47E-12	5.45E-12
444	31	9	6.98E-13	8.45E-13	9.79E-13	1.13E-12	1.28E-12
445	31	10	1.03E-12	1.02E-12	1.26E-12	1.58E-12	1.94E-12
446	31	11	8.00E-14	8.01E-14	8.91E-14	1.04E-13	1.21E-13
447	31	12	5.77E-14	4.95E-14	6.16E-14	8.41E-14	1.15E-13
448	31	13	1.15E-11	1.32E-11	1.44E-11	1.59E-11	1.73E-11
449	31	14	2.31E-12	2.95E-12	3.98E-12	5.28E-12	6.73E-12
450	31	15	5.69E-12	5.45E-12	5.67E-12	6.07E-12	6.47E-12
451	31	16	1.76E-12	1.82E-12	2.12E-12	2.57E-12	3.10E-12
452	31	17	7.09E-13	8.79E-13	9.29E-13	1.02E-12	1.13E-12
453	31	18	6.51E-13	8.93E-13	1.10E-12	1.39E-12	1.74E-12
454	31	19	3.20E-13	2.84E-13	3.07E-13	3.53E-13	4.06E-13
455	31	20	1.15E-13	8.79E-14	1.01E-13	1.29E-13	1.68E-13
456	31	21	8.21E-12	8.89E-12	9.73E-12	1.08E-11	1.18E-11
457	31	22	3.29E-11	3.81E-11	4.25E-11	4.74E-11	5.22E-11
458	31	23	1.41E-11	1.49E-11	1.52E-11	1.61E-11	1.71E-11
459	31	24	2.07E-12	9.85E-13	9.40E-13	1.04E-12	1.19E-12
460	31	25	5.51E-12	6.71E-12	6.96E-12	7.35E-12	7.81E-12

461	31	26	1.20E-12	2.09E-12	2.41E-12	2.85E-12	3.40E-12
462	31	27	7.95E-13	4.78E-13	5.05E-13	5.93E-13	7.00E-13
463	31	28	8.80E-14	5.03E-14	5.83E-14	7.24E-14	9.24E-14
464	31	29	7.70E-15	6.11E-15	8.37E-15	1.16E-14	1.53E-14
465	31	30	3.15E-15	2.09E-15	2.85E-15	4.26E-15	6.44E-15
466	32	1	1.07E-13	1.12E-13	1.61E-13	2.35E-13	3.29E-13
467	32	2	3.36E-14	3.67E-14	4.66E-14	6.02E-14	7.61E-14
468	32	3	4.13E-13	5.30E-13	7.19E-13	9.84E-13	1.31E-12
469	32	4	1.72E-13	2.10E-13	2.55E-13	3.07E-13	3.58E-13
470	32	5	2.81E-13	3.01E-13	3.99E-13	5.35E-13	6.97E-13
471	32	6	1.94E-13	2.01E-13	2.48E-13	3.07E-13	3.72E-13
472	32	7	2.35E-12	2.86E-12	3.57E-12	4.47E-12	5.45E-12
473	32	8	3.96E-13	5.07E-13	6.22E-13	7.32E-13	8.34E-13
474	32	9	1.33E-12	1.06E-12	1.28E-12	1.60E-12	1.95E-12
475	32	10	7.45E-13	8.43E-13	9.75E-13	1.13E-12	1.28E-12
476	32	11	1.01E-13	5.65E-14	6.47E-14	8.62E-14	1.16E-13
477	32	12	1.06E-13	8.36E-14	9.03E-14	1.04E-13	1.21E-13
478	32	13	2.45E-12	2.98E-12	4.01E-12	5.31E-12	6.75E-12
479	32	14	1.09E-11	1.29E-11	1.42E-11	1.57E-11	1.71E-11
480	32	15	1.69E-12	1.80E-12	2.13E-12	2.59E-12	3.12E-12
481	32	16	6.98E-12	5.61E-12	5.71E-12	6.09E-12	6.48E-12
482	32	17	6.41E-13	8.71E-13	1.09E-12	1.38E-12	1.74E-12
483	32	18	6.81E-13	8.81E-13	9.40E-13	1.03E-12	1.13E-12
484	32	19	2.64E-13	1.12E-13	1.11E-13	1.36E-13	1.73E-13
485	32	20	6.68E-13	3.40E-13	3.29E-13	3.65E-13	4.14E-13
486	32	21	3.19E-11	3.78E-11	4.26E-11	4.76E-11	5.24E-11
487	32	22	8.71E-12	8.85E-12	9.67E-12	1.07E-11	1.17E-11
488	32	23	7.16E-12	1.86E-12	1.29E-12	1.25E-12	1.32E-12
489	32	24	1.39E-11	1.47E-11	1.51E-11	1.60E-11	1.70E-11
490	32	25	1.21E-12	2.22E-12	2.55E-12	2.96E-12	3.49E-12
491	32	26	5.39E-12	6.60E-12	6.91E-12	7.33E-12	7.80E-12
492	32	27	2.29E-13	7.76E-14	7.31E-14	8.27E-14	1.00E-13
493	32	28	2.98E-12	8.54E-13	6.53E-13	6.77E-13	7.55E-13
494	32	29	1.14E-14	3.66E-15	3.59E-15	4.75E-15	6.81E-15
495	32	30	2.78E-14	9.82E-15	1.01E-14	1.26E-14	1.61E-14
496	32	31	8.67E-12	1.10E-11	1.19E-11	1.34E-11	1.54E-11
497	33	1	5.51E-14	6.96E-14	8.78E-14	1.09E-13	1.30E-13
498	33	2	2.43E-13	3.08E-13	4.11E-13	5.57E-13	7.33E-13
499	33	3	4.56E-14	6.03E-14	7.87E-14	1.02E-13	1.29E-13
500	33	4	1.30E-13	1.72E-13	2.45E-13	3.51E-13	4.84E-13
501	33	5	2.13E-13	2.84E-13	3.53E-13	4.26E-13	4.99E-13
502	33	6	2.58E-13	3.40E-13	4.70E-13	6.52E-13	8.76E-13
503	33	7	2.90E-13	3.73E-13	4.57E-13	5.56E-13	6.59E-13
504	33	8	4.14E-13	5.36E-13	7.14E-13	9.41E-13	1.20E-12
505	33	9	2.10E-13	2.75E-13	3.40E-13	4.05E-13	4.68E-13
506	33	10	3.57E-12	4.35E-12	5.42E-12	6.78E-12	8.25E-12
507	33	11	1.90E-13	2.44E-13	2.98E-13	3.61E-13	4.32E-13
508	33	12	3.62E-13	4.72E-13	6.30E-13	8.42E-13	1.10E-12
509	33	13	1.96E-12	2.36E-12	2.62E-12	2.89E-12	3.15E-12
510	33	14	1.23E-12	1.46E-12	1.77E-12	2.19E-12	2.65E-12
511	33	15	1.39E-11	1.66E-11	1.84E-11	2.03E-11	2.21E-11
512	33	16	7.76E-13	1.05E-12	1.46E-12	1.98E-12	2.57E-12
513	33	17	7.87E-14	9.14E-14	1.03E-13	1.19E-13	1.38E-13
514	33	18	4.35E-14	5.29E-14	6.72E-14	9.06E-14	1.23E-13
515	33	19	2.54E-12	2.85E-12	3.02E-12	3.25E-12	3.49E-12
516	33	20	1.11E-12	1.38E-12	1.73E-12	2.16E-12	2.64E-12
517	33	21	9.96E-12	1.07E-11	1.09E-11	1.15E-11	1.21E-11
518	33	22	1.19E-12	1.44E-12	1.78E-12	2.20E-12	2.68E-12
519	33	23	2.30E-12	2.67E-12	2.99E-12	3.33E-12	3.64E-12
520	33	24	3.45E-11	4.15E-11	4.72E-11	5.35E-11	5.95E-11
521	33	25	2.22E-13	2.78E-13	3.22E-13	3.78E-13	4.41E-13
522	33	26	5.60E-14	8.42E-14	1.02E-13	1.29E-13	1.67E-13
523	33	27	7.98E-12	9.51E-12	1.05E-11	1.16E-11	1.25E-11
524	33	28	9.34E-13	1.46E-12	1.91E-12	2.38E-12	2.90E-12

525	33	29	8.48E-14	1.20E-13	1.48E-13	1.79E-13	2.13E-13
526	33	30	3.25E-14	5.31E-14	7.27E-14	9.98E-14	1.38E-13
527	33	31	7.93E-12	1.10E-11	1.36E-11	1.58E-11	1.78E-11
528	33	32	9.61E-14	2.51E-13	4.46E-13	5.02E-13	5.34E-13
529	34	1	2.49E-13	3.09E-13	4.13E-13	5.58E-13	7.35E-13
530	34	2	5.62E-14	6.93E-14	8.77E-14	1.08E-13	1.30E-13
531	34	3	1.32E-13	1.73E-13	2.46E-13	3.53E-13	4.86E-13
532	34	4	4.60E-14	5.98E-14	7.80E-14	1.01E-13	1.28E-13
533	34	5	2.63E-13	3.41E-13	4.71E-13	6.53E-13	8.77E-13
534	34	6	2.12E-13	2.80E-13	3.49E-13	4.22E-13	4.94E-13
535	34	7	4.21E-13	5.37E-13	7.18E-13	9.46E-13	1.20E-12
536	34	8	2.94E-13	3.71E-13	4.55E-13	5.53E-13	6.55E-13
537	34	9	3.65E-12	4.36E-12	5.44E-12	6.80E-12	8.28E-12
538	34	10	2.13E-13	2.73E-13	3.38E-13	4.02E-13	4.65E-13
539	34	11	3.69E-13	4.81E-13	6.42E-13	8.53E-13	1.11E-12
540	34	12	1.89E-13	2.43E-13	2.98E-13	3.61E-13	4.31E-13
541	34	13	1.25E-12	1.45E-12	1.78E-12	2.20E-12	2.66E-12
542	34	14	1.97E-12	2.35E-12	2.61E-12	2.88E-12	3.14E-12
543	34	15	7.93E-13	1.06E-12	1.47E-12	1.99E-12	2.58E-12
544	34	16	1.40E-11	1.64E-11	1.83E-11	2.02E-11	2.20E-11
545	34	17	4.39E-14	5.23E-14	6.69E-14	9.06E-14	1.23E-13
546	34	18	7.94E-14	9.12E-14	1.02E-13	1.19E-13	1.38E-13
547	34	19	1.13E-12	1.41E-12	1.76E-12	2.19E-12	2.67E-12
548	34	20	2.53E-12	2.87E-12	3.06E-12	3.28E-12	3.52E-12
549	34	21	1.21E-12	1.44E-12	1.79E-12	2.21E-12	2.68E-12
550	34	22	1.00E-11	1.06E-11	1.09E-11	1.15E-11	1.21E-11
551	34	23	3.49E-11	4.14E-11	4.74E-11	5.37E-11	5.97E-11
552	34	24	2.35E-12	2.71E-12	3.04E-12	3.36E-12	3.66E-12
553	34	25	5.66E-14	8.77E-14	1.04E-13	1.30E-13	1.68E-13
554	34	26	2.22E-13	2.73E-13	3.17E-13	3.73E-13	4.36E-13
555	34	27	9.60E-13	1.65E-12	2.13E-12	2.56E-12	3.05E-12
556	34	28	8.04E-12	9.62E-12	1.07E-11	1.17E-11	1.26E-11
557	34	29	3.32E-14	6.02E-14	8.08E-14	1.07E-13	1.43E-13
558	34	30	8.52E-14	1.33E-13	1.64E-13	1.92E-13	2.23E-13
559	34	31	9.57E-14	2.28E-13	3.81E-13	4.33E-13	4.72E-13
560	34	32	7.93E-12	1.10E-11	1.35E-11	1.58E-11	1.78E-11
561	34	33	2.59E-12	3.26E-12	3.44E-12	3.87E-12	4.47E-12

Annexe B

Comparaison entre les taux de collisions de [Persson *et al.* \[2016\]](#) et ceux calculés dans ce travail

Les taux de collisions utilisés dans le modèle de [Persson *et al.* \[2016\]](#) ont été déterminés à partir des transitions radiatives autorisées et d'un taux de relaxation supposé égal à $5 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, selon la relation suivante :

$$k_{ij} = k_c \times w_{ij} \quad (\text{B.1})$$

tel que : k_{ij} les taux de collisions hyperfins de la transition $i \rightarrow j$. $k_c = 5 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ taux de collision supposé, et $w_{ij} = \frac{A_{ij}}{\sum_{j'} A_{ij'}}$ correspond au rapport statistique à partir de la somme pondérée des coefficients d'Einstein $A_{ij'}$ de tous les sous-niveaux de la transition considérée.

Une comparaison des taux de collisions calculés dans ce travail et ceux de [Persson *et al.* \[2016\]](#) pour quelques transitions hyperfines d'ortho et para-NH₂ est présentée dans les tableaux [B.1](#) et [B.2](#), suivants :

$N_{kakc} JF_1 F' \longrightarrow N'_{ka'kc'} J' F'_1 F'$	Taux Persson et al.	Taux à 10K	Taux à 150K
$1_{11} 3/2 1/2 3/2 \longrightarrow 0_{00} 1/2 1/2 1/2$	3.3975E-11	6.1250E-12	4.8710E-12
$1_{11} 3/2 1/2 3/2 \longrightarrow 0_{00} 1/2 1/2 1/2$	1.4940E-11	1.2250E-11	9.7410E-12
$1_{11} 3/2 1/2 3/2 \longrightarrow 0_{00} 1/2 3/2 3/2$	1.0035E-12	1.8380E-11	1.4610E-11
$1_{11} 3/2 1/2 3/2 \longrightarrow 0_{00} 1/2 3/2 1/2$	5.9850E-14	1.2250E-11	9.7410E-12
$1_{11} 3/2 1/2 3/2 \longrightarrow 0_{00} 1/2 3/2 1/2$	2.1870E-14	6.0870E-12	4.8710E-12
$2_{02} 5/2 3/2 5/2 \longrightarrow 1_{11} 3/2 1/2 3/2$	4.3052E-11	0.4597E-11	0.2361E-11
$2_{02} 5/2 3/2 5/2 \longrightarrow 1_{11} 3/2 3/2 3/2$	6.7241E-12	0.6896E-11	0.3542E-11
$2_{02} 5/2 3/2 5/2 \longrightarrow 1_{11} 3/2 5/2 7/2$	1.8974E-13	0.9195E-11	0.4723E-11
$2_{02} 5/2 3/2 5/2 \longrightarrow 1_{11} 3/2 3/2 1/2$	3.4508E-14	0.4597E-11	0.2361E-11
$3_{13} 7/2 5/2 7/2 \longrightarrow 2_{02} 5/2 3/2 5/2$	4.6127E-11	0.3435E-11	0.3514E-11
$3_{13} 7/2 5/2 7/2 \longrightarrow 2_{02} 5/2 5/2 3/2$	3.8072E-12	0.4580E-11	0.4686E-11
$3_{13} 7/2 5/2 7/2 \longrightarrow 2_{02} 5/2 7/2 9/2$	6.1733E-14	0.5725E-11	0.5857E-11
$3_{13} 7/2 5/2 7/2 \longrightarrow 2_{20} 5/2 3/2 5/2$	4.2351E-15	0.2812E-12	0.6201E-12
$3_{13} 7/2 5/2 7/2 \longrightarrow 2_{20} 5/2 5/2 7/2$	3.4925E-16	0.3750E-12	0.8268E-12
$3_{13} 7/2 5/2 7/2 \longrightarrow 2_{20} 5/2 5/2 5/2$	1.4536E-17	0.2812E-12	0.6201E-12
$4_{04} 9/2 7/2 9/2 \longrightarrow 3_{13} 7/2 5/2 7/2$	4.7594E-11	0.2403E-11	0.2995E-11
$4_{04} 9/2 7/2 9/2 \longrightarrow 3_{13} 7/2 7/2 9/2$	2.3672E-12	0.3004E-11	0.3744E-11
$4_{04} 9/2 7/2 9/2 \longrightarrow 3_{13} 7/2 9/2 1/2$	2.4340E-14	0.3605E-11	0.4493E-11
$4_{04} 9/2 7/2 9/2 \longrightarrow 3_{13} 7/2 7/2 7/2$	1.4779E-14	0.2403E-11	0.2995E-11

TABLE B.1: Comparaison des taux de collisions des transitions hypéfines de ortho-NH₂ avec para-H₂ calculés dans ce travail et ceux obtenus par [Persson et al. \[2016\]](#)

$N_{kakc} JF_1 \longrightarrow N'_{ka'kc'} J'F'_1$	Taux Persson et al.	Taux à 10K	Taux à 150K
$1_{10} 1/2 1/2 \longrightarrow 1_{01} 3/2 1/2$	2.3391E-11	0.8569E-11	0.6523E-11
$1_{10} 3/2 1/2 \longrightarrow 1_{01} 3/2 3/2$	1.8534E-11	0.1714E-10	0.1305E-10
$2_{10} 3/2 1/2 \longrightarrow 1_{01} 1/2 3/2$	8.5582E-13	0.1714E-10	0.1305E-10
$1_{10} 3/2 3/2 \longrightarrow 1_{01} 3/2 1/2$	9.1649E-12	0.8569E-11	0.6523E-11
$1_{10} 3/2 3/2 \longrightarrow 1_{01} 3/2 3/2$	2.2715E-11	0.1714E-10	0.1305E-10
$1_{10} 3/2 3/2 \longrightarrow 1_{01} 3/2 5/2$	1.8764E-14	0.8569E-11	0.6523E-11
$1_{10} 3/2 5/2 \longrightarrow 1_{01} 3/2 3/2$	6.4635E-12	0.1714E-10	0.1305E-10
$1_{10} 3/2 5/2 \longrightarrow 1_{01} 3/2 5/2$	3.4945E-11	0.8569E-11	0.6523E-11
$1_{10} 3/2 5/2 \longrightarrow 1_{01} 1/2 3/2$	8.5917E-12	0.1714E-10	0.1305E-10
$1_{10} 1/2 1/2 \longrightarrow 1_{01} 3/2 1/2$	7.2750E-12	0.8569E-11	0.6523E-11
$1_{10} 1/2 1/2 \longrightarrow 1_{01} 3/2 3/2$	8.9250E-12	0.1714E-10	0.1305E-10
$1_{10} 1/2 1/2 \longrightarrow 1_{01} 1/2 3/2$	5.9880E-14	0.1714E-10	0.1305E-10
$1_{10} 1/2 3/2 \longrightarrow 1_{01} 3/2 1/2$	4.8563E-13	0.8569E-11	0.6523E-11
$1_{10} 1/2 3/2 \longrightarrow 1_{01} 3/2 3/2$	3.8550E-12	0.1714E-10	0.1305E-10
$1_{10} 1/2 3/2 \longrightarrow 1_{01} 3/2 5/2$	1.2641E-11	0.8569E-11	0.6523E-11
$2_{12} 5/2 3/2 \longrightarrow 1_{01} 3/2 1/2$	3.7514E-11	0.7127E-11	0.6252E-11
$2_{12} 5/2 3/2 \longrightarrow 1_{01} 3/2 3/2$	1.1987E-11	0.1425E-10	0.1250E-10
$2_{12} 5/2 3/2 \longrightarrow 1_{01} 3/2 5/2$	4.9875E-13	0.7127E-11	0.6252E-11

TABLE B.2: Comparaison des taux de collisions des transitions hyperfines de para-NH₂ avec para-H₂ calculés dans ce travail et ceux obtenus par [Persson *et al.* \[2016\]](#)

Annexe C

Paramètres de calcul MOLSCAT et HIBRIDON

MOLSCAT

Les calculs de dynamique pour les deux systèmes NH-Ne et NH₂-H₂ ont été réalisés en utilisant le code MOLSCAT. Les paramètres du calcul Close-Coupling pour toutes les gammes d'énergie que nous avons étudiées sont présentés dans les tableaux suivants :

Paramètre de convergence de NH en collision avec Ne

Energie totale (cm ⁻¹)	J _{max}	R _{max}	STEPS	L _{max}
32→ 100	8	50	20	10
100→300	8	50	10	10
300→500	11	40	10	12
500→1000	12	40	8	12
1000→1500	12	40	8	12
1500→3000	14	40	8	12

TABLE C.1: Paramètres MOLSCAT du calcul Close-Coupling du système en collision NH-Ne.

Paramètre de convergence ortho-NH₂ en collision avec ortho et para-H₂

Pour la molécules NH₂ les tests de convergence ont été effectués pour les différentes symétries de spin ortho, para en collision avec para- et ortho-H₂.

Les Tables C.2 et C.3 rassemblent les paramètres des calculs Close-Coupling avec le code MOLSCAT pour toutes les gammes d'énergies étudiées.

Energie totale (cm^{-1})	J_{max}	R_{max}	Steps	E_{max}
32→50	7	50	10	650
50→100	7	50	10	650
100→200	8	50	10	650
200→300	8	50	10	900
300→500	9	50	10	1200
500→700	9	50	10	1400
700→1000	10	50	10	1600
1000→1500	10	50	10	2200

TABLE C.2: Paramètres MOLSCAT du calcul Close-Coupling du système en collision ortho-NH₂-H₂

Paramètre de convergence ortho-NH₂ en collision avec ortho et para-H₂

Energie totale (cm^{-1})	J_{max}	R_{max}	Steps	E_{max}
32→50	7	50	10	620
50→100	7	50	10	650
100→200	7	50	10	650
200→300	8	50	10	780
300→500	9	50	10	800
500→700	9	50	10	1400
700→1000	9	50	10	1600
1000→1500	9	50	10	2200

TABLE C.3: Paramètres MOLSCAT du calculs du système en collision para-NH₂-H₂

HIBRIDON

Les calculs de dynamique collisionnelle pour le système NH₃-H ont été réalisés en utilisant le code HIBRIDON. Comme dans MOLSCAT, différents paramètres sont à optimiser :

- RENDAI : la borne maximale d'intégration du propagateur Airy du code HIBRIDON.
- SPAC : le pas d'intégration de la fonction d'onde.
- J_{MAX} : la valeur maximale de la base rotationnelle prise en compte.
- J_{tot2} : le moment angulaire total.

Energie totale (cm^{-1})	J_{max}	RENDAI	J_{tot2}	E_{max}	SPAC
20→50	7	200	50	300	0.1
50→80	8	200	80	300	0.1
80→100	9	200	100	600	0.1
100→500	9	200	200	800	0.1
500→1000	9	100	300	900	0.1
1000→1500	9	100	300	900	0.1
1500→2000	9	100	300	900	0.1

TABLE C.4: Paramètre HIBRIDON du calcul Close-Coupling pour le système en collision ortho-NH₃-H

Paramètre de convergence ortho-NH₃ en collision avec H

Paramètre de convergence para-NH₃-H

Energie (cm^{-1})	J_{max}	RENDAI	J_{tot2}	E_{max}	SPAC
20→50	7	200	50	300	0.1
50→80	8	200	80	300	0.1
80→100	8	200	200	700	0.1
100→500	8	200	200	800	0.1
500→1000	8	100	300	800	0.1
1000→1500	8	100	300	800	0.1
1500→2000	9	100	300	900	0.1

TABLE C.5: Paramètre HIBRIDON du calcul Close-Coupling pour le système en collision para-NH₃-H

Bibliographie

- [Abramowitz et Stegun 1964] ABRAMOWITZ, Milton; STEGUN, Irene A. : *Handbook of mathematical functions : with formulas, graphs, and mathematical tables*. Bd. 55. Courier Corporation, 1964
- [Agundez *et al.* 2010] AGUNDEZ, Marcelino; CERNICHARO, J; GUÉLIN, M; KAHANE, C; ROUEFF, E; KŁOS, J; AOIZ, FJ; LIQUE, F; MARCELINO, N; GOICOECHEA, JR *et al.* : Astronomical identification of CN⁻, the smallest observed molecular anion. In : *Astronomy & Astrophysics* 517 (2010), S. L2
- [Alexander 1982a] ALEXANDER, Millard H. : Rotationally inelastic collisions between a diatomic molecule ²Π and a structureless target. In : *Journal of Chemical Physics* 76 (1982), Juni, S. 5974–5988
- [Alexander 1982b] ALEXANDER, Millard H. : Rotationally inelastic collisions between a diatomic molecule and a structureless target. In : *Journal of Chemical Physics* 76 (1982), April, S. 3637–3645
- [ALMA 2014]
- [Arthurs et Dalgarno 1960] ARTHURS, A. M.; DALGARNO, A. : In : *Proceedings of the Royal Society A* 256 (1960), 540 S
- [Augustin et Miller 1974] AUGUSTIN, Stuart D.; MILLER, William H. : Semiclassical treatment of atom-asymmetric rotor collisions; rotational excitation of formaldehyde at low energies. In : *The Journal of Chemical Physics* 61 (1974), Nr. 8, S. 3155–3163
- [Bacmann *et al.* 2010] BACMANN, A; CAUX, E; HILY-BLANT, P; PARISE, B; PAGANI, L; BOTTINELLI, S; MARET, S; VASTEL, C; CECCARELLI, C; CERNICHARO, J *et al.* : First detection of ND in the solar-mass protostar IRAS16293-2422. In : *Astronomy & Astrophysics* 521 (2010), S. L42
- [Benz *et al.* 2010] BENZ, Arnold O.; BRUDERER, Simon; VAN DISHOECK, Ewine F.; STAEUBER, Pascal; WAMPFLER, SF; MELCHIOR, M; DEDES, C; WYROWSKI, F; DOTY, SD; TAK, F van der *et al.* : Hydrides in young stellar objects : Radiation

- tracers in a protostar-disk-outflow system. In : *Astronomy & Astrophysics* 521 (2010), S. L35
- [Bollmark *et al.* 1970] BOLLMARK, Per ; KOPP, Ingvar ; RYDH, Bo : Rotational analysis of the ND A 3IIi-X 3Σ-(0, 0) band. In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 34 (1970), Nr. 3, S. 487–499
- [Born et Oppenheimer 1927] BORN, M. ; OPPENHEIMER, R. : Quantum theory of molecules. In : *Annalen Der Physik* 84 (1927), S. 0457–0484
- [Boulanger *et al.* 2000] BOULANGER, F ; COX, P ; JONES, AP : Dust in the interstellar medium. In : *Astronomie spatiale infrarouge, aujourd'hui et demain Infrared space astronomy, today and tomorrow*. Springer, 2000, S. 251–335
- [Capriotti 1965] CAPRIOTTI, Eugene R. : Mean Escape Probabilities of Line Photons. In : *The Astrophysical Journal* 142 (1965), S. 1101
- [Carty *et al.* 2004] CARTY, David ; GODDARD, Andrew ; SIMS, Ian R. ; SMITH, Ian W. : Rotational energy transfer in collisions between CO and He at temperatures from 294 to 15 K. In : *The Journal of chemical physics* 121 (2004), Nr. 10, S. 4671–4683
- [Castor 1970] CASTOR, John I. : Spectral line formation in Wolf–Rayet envelopes. In : *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 149 (1970), Nr. 2, S. 111–127
- [Chefdeville *et al.* 2015] CHEFDEVILLE, S ; STOECKLIN, T ; NAULIN, C ; JANKOWSKI, P ; SZALEWICZ, K ; FAURE, A ; COSTES, M ; BERGEAT, A : Experimental and theoretical analysis of low-energy CO H2 inelastic collisions. In : *The Astrophysical Journal Letters* 799 (2015), Nr. 1, S. L9
- [Chefdeville *et al.* 2013] CHEFDEVILLE, Simon ; KALUGINA, Yulia ; MEERAKKER, Sebastiaan Y. van de ; NAULIN, Christian ; LIQUE, François ; COSTES, Michel : Observation of partial wave resonances in low-energy O2–H2 inelastic collisions. In : *Science* 341 (2013), Nr. 6150, S. 1094–1096
- [Chefdeville *et al.* 2012] CHEFDEVILLE, Simon ; STOECKLIN, Thierry ; BERGEAT, Astrid ; HICKSON, Kevin M. ; NAULIN, Christian ; COSTES, Michel : Appearance of low energy resonances in CO–para-H 2 inelastic collisions. In : *Physical Review Letters* 109 (2012), Nr. 2, S. 023201
- [Cheung *et al.* 1968] CHEUNG, AC ; RANK, David M. ; TOWNES, CH ; THORNTON, Douglas D. ; WELCH, WJ : Detection of NH3 Molecules in the Interstellar Medium by Their Microwave Emission. In : *Physical Review Letters* 21 (1968), Nr. 25, S. 1701

- [Corey et McCourt 1983] COREY, GC ; MCCOURT, Frank R. : Inelastic differential and integral cross sections for $2S+1$. SIGMA. linear molecule-1S atom scattering : the use of Hund's case b representation. In : *The Journal of Physical Chemistry* 87 (1983), Nr. 15, S. 2723–2730
- [Coudert *et al.* 1986] COUDERT, L ; VALENTIN, A ; HENRY, L : Inversion doubling in the ν_2 vibration-rotation band of NH₂D and ND₂H. In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 120 (1986), Nr. 1, S. 185–204
- [Dagdigian 1989] DAGDIGIAN, Paul J. : Scaling relations in the rotational excitation of NH ($X^3\Sigma$) $N=0$ by argon. In : *The Journal of Chemical Physics* 90 (1989), Nr. 11, S. 6110–6115
- [De Graauw *et al.* 2010] DE GRAAUW, Th ; HELMICH, FP ; PHILLIPS, TG ; STUTZKI, J ; CAUX, E ; WHYBORN, ND ; DIELEMAN, P ; ROELFSEMA, PR ; AARTS, H ; ASSENDORP, R *et al.* : The Herschel-heterodyne instrument for the far-infrared (HIFI). In : *Astronomy & Astrophysics* 518 (2010), S. L6
- [De Luca *et al.* 2012] DE LUCA, M ; GUPTA, H ; NEUFELD, D ; GERIN, M ; TEYSSIER, D ; DROUIN, BJ ; PEARSON, JC ; LIS, DC ; MONJE, R ; PHILLIPS, TG *et al.* : Herschel/HIFI discovery of HCl⁺ in the interstellar medium. In : *The Astrophysical Journal Letters* 751 (2012), Nr. 2, S. L37
- [van Dishoeck *et al.* 1993] DISHOECK, Ewine F. van ; JANSEN, David J. ; SCHILKE, Peter ; PHILLIPS, TG : Detection of the interstellar NH₂ radical. In : *The Astrophysical Journal* 416 (1993), S. L83
- [Douglas et Herzberg 1941] DOUGLAS, AE ; HERZBERG, G : Note on CH in Interstellar Space and in the Laboratory. In : *The Astrophysical Journal* 94 (1941), S. 381
- [Draine 2010] DRAINE, Bruce T. : *Physics of the interstellar and intergalactic medium*. Princeton University Press, 2010
- [Dumouchel *et al.* 2012] DUMOUCHEL, Fabien ; KŁOS, Jacek ; TOBÓŁA, Robert ; BACMANN, Aurore ; MARET, Sébastien ; HILY-BLANT, Pierre ; FAURE, Alexandre ; LIQUE, François : Fine and hyperfine excitation of NH and ND by He : On the importance of calculating rate coefficients of isotopologues. In : *The Journal of chemical physics* 137 (2012), Nr. 11, S. 114306
- [Eddington 1926] EDDINGTON, AS : Bakerian lecture. Diffuse matter in interstellar space. In : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 111 (1926), Nr. 759, S. 424–456

- [Faure et Lique 2012] FAURE, A ; LIQUE, F : The impact of collisional rate coefficients on molecular hyperfine selective excitation. In : *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 425 (2012), Nr. 1, S. 740–748
- [Faure et al. 2016] FAURE, Alexandre ; LIQUE, François ; WIESENFELD, Laurent : Collisional excitation of HC3N by para-and ortho-H2. In : *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 460 (2016), Nr. 2, S. 2103–2109
- [Flower et al. 2006] FLOWER, DR ; DES FORETS, G P. ; WALMSLEY, CM : The importance of the ortho : para H2 ratio for the deuteration of molecules during pre-protostellar collapse. In : *Astronomy & Astrophysics* 449 (2006), Nr. 2, S. 621–629
- [Fock 1930] FOCK, V : Approximation method for the solution of the quantum mechanical multibody problems. In : *Zeitschrift fur Physik* 61 (1930), S. 126–148
- [Garrison et al. 1976] GARRISON, Barbara J. ; LESTER JR, William A. ; MILLER, William H. : Coupled-channel study of rotational excitation of a rigid asymmetric top by atom impact :(H2CO, He) at interstellar temperatures. In : *The Journal of Chemical Physics* 65 (1976), Nr. 6, S. 2193–2200
- [Goldflam et al. 1977] GOLDFLAM, R. ; GREEN, S. ; KOURI, D. J. : Infinite order sudden approximation for rotational energy transfer in gaseous mixtures. In : *Journal of Chemical Physics* 67 (1977), November, S. 4149–4161
- [Gordy et Cook 1984] GORDY, Walter ; COOK, Robert L. : *Microwave molecular spectra*. Wiley,, 1984
- [Green 1980] GREEN, S : Collisional excitation of interstellar molecules-Water. In : *The Astrophysical Journal Supplement Series* 42 (1980), S. 103–141
- [Green 1975] GREEN, Sheldon : Rotational excitation in H2-H2 collisions : Close-coupling calculations. In : *The Journal of Chemical Physics* 62 (1975), Nr. 6, S. 2271–2277
- [Green 1976] GREEN, Sheldon : Rotational excitation of symmetric top molecules by collisions with atoms : Close coupling, coupled states, and effective potential calculations for NH3-He. In : *Journal of Chemical Physics* 64 (1976), April, S. 3463–3473
- [Green 1979] GREEN, Sheldon : Rotational excitation of symmetric top molecules by collisions with atoms Infinite order sudden approximation. In : *Journal of Chemical Physics* 70 (1979), Januar, S. 816–829

- [Green 1981] GREEN, Sheldon : Collisional excitation of interstellar molecules : Ammonia. (1981)
- [Hartree 1928] HARTREE, D. R. : The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field Part I theory and methods. In : *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 24 (1928), Juli, S. 89–110. – ISSN 0008-1981
- [Herbst et Klemperer 1973] HERBST, Eric ; KLEMPERER, William : The formation and depletion of molecules in dense interstellar clouds. In : *The Astrophysical Journal* 185 (1973), S. 505–534
- [Herschel 2014]
- [Heyminck *et al.* 2012] HEYMINCK, Stefan ; GRAF, UU ; GÜSTEN, R ; STUTZKI, Jürgen ; HÜBERS, HW ; HARTOGH, P : GREAT : the SOFIA high-frequency heterodyne instrument. In : *Astronomy & Astrophysics* 542 (2012), S. L1
- [Hibridon 2014] 2014. – HIBRIDON is a package of programs for the time-independent quantum treatment of inelastic collisions and photodissociation written by M. H. Alexander, D. E. Manolopoulos, H.-J. Werner, and B. Follmeg, with contributions by P. F. Vohralik, D. Lemoine, G. Corey, R. Gordon, B. Johnson, T. Orlikowski, A. Berning, A. Degli-Esposti, C. Rist, P. J. Dagdigan, B. Pouilly, G. van der Sanden, M. Yang, F. de Weerd, S. Gregurick, F. Lique, and J. Klos. More information and/or a copy of the code can be obtained from the website <http://www2.chem.umd.edu/groups/alexander/hibridon/hib43/>.
- [Hily-Blant *et al.* 2010] HILY-BLANT, Pierre ; MARET, Sébastien ; BACMANN, Aurore ; BOTTINELLI, Sandrine ; PARISE, Bérengère ; CAUX, Emmanuel ; FAURE, Alexandre ; BERGIN, EA ; BLAKE, GA ; CASTETS, Alain *et al.* : Nitrogen hydrides in the cold envelope of IRAS 16293-2422. In : *Astronomy & Astrophysics* 521 (2010), S. L52
- [Hogerheijde et van der Tak 2000] HOGERHEIJDE, Michiel R. ; TAK, Floris F. van der : An accelerated Monte Carlo method to solve two-dimensional radiative transfer and molecular excitation. In : *arXiv preprint astro-ph/0008169* (2000)
- [Hutson et Green 1994] HUTSON, J. M. ; GREEN, S. : 1994. – molscat computer code, version 14, distributed by Collaborative Computational Project No. 6 of the Engineering and Physical Sciences Research Council (UK)
- [Jansen *et al.* 1993] JANSEN, Georg ; HESS, Bernal A. ; WORMER, Paul E. : Theoretical investigation of the rovibrational fine-structure spectrum of Ar-NH in its electronic ground state. In : *Chemical physics letters* 214 (1993), Nr. 1, S. 103–108

- [Johnson et Secret 1968] JOHNSON, B R.; SECREST, Don : Quantum-Mechanical Calculations of the Inelastic Cross Sections for Rotational Excitation of Para and Ortho H₂ upon Collision with He. In : *The Journal of Chemical Physics* 48 (1968), Nr. 10, S. 4682–4693
- [Kalugina *et al.* 2012] KALUGINA, Yulia; ALPIZAR, Otoniel D.; STOECKLIN, Thierry; LIQUE, Francois : A new ab initio potential energy surface for the collisional excitation of O₂ by H₂. In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2012), Nr. 47, S. 16458–16466
- [Kalugina *et al.* 2014] KALUGINA, Yulia; LIQUE, François; MARINAKIS, Sarantos : New ab initio potential energy surfaces for the ro-vibrational excitation of OH (X 2 Π) by He. In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014), Nr. 26, S. 13500–13507
- [Kłos *et al.* 2009] KŁOS, J; LIQUE, F; ALEXANDER, MH : Temperature dependence of rotational excitation rate coefficients of SH (X²Π) in collision with He. In : *Chemical Physics Letters* 476 (2009), Nr. 4, S. 135–137
- [Langer et Graedel 1989] LANGER, William D.; GRAEDEL, TE : Ion-molecule chemistry of dense interstellar clouds-Nitrogen, oxygen, and carbon-bearing molecule abundances and isotopic ratios. In : *The Astrophysical Journal Supplement Series* 69 (1989), S. 241–269
- [Le Bourlot 1991] LE BOURLLOT, J : Ammonia formation and the ortho-to-para ratio of H₂ in dark clouds. In : *Astronomy and Astrophysics* 242 (1991), S. 235–240
- [Le Gal *et al.* 2014] LE GAL, R; HILY-BLANT, Pierre; FAURE, Alexandre; FORÊTS, G P. des; RIST, Claire; MARET, Sébastien : Interstellar chemistry of nitrogen hydrides in dark clouds. In : *Astronomy & Astrophysics* 562 (2014), S. A83
- [Lequeux 2004] LEQUEUX, James : *The interstellar medium*. Springer Science & Business Media, 2004
- [Lique et Kłos 2011] LIQUE, F; KŁOS, J : Hyperfine excitation of CN by He. In : *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society : Letters* 413 (2011), Nr. 1, S. L20–L23
- [Lique *et al.* 2005] LIQUE, F; SPIELFIEDEL, A; DUBERNET, M-L; FEAUTRIER, N : Rotational excitation of sulfur monoxide by collisions with helium at low temperature. In : *The Journal of chemical physics* 123 (2005), Nr. 13, S. 134316
- [Lis *et al.* 2010] LIS, DC; PEARSON, JC; NEUFELD, DA; SCHILKE, P; MULLER, HSP; GUPTA, H; BELL, TA; COMITO, C; PHILLIPS, TG; BERGIN, EA *et al.* :

- Herschel/HIFI discovery of interstellar chloronium (H_2Cl^+). In : *Astronomy & Astrophysics* 521 (2010), S. L9
- [Machin et Roueff 2005] MACHIN, Léandre ; ROUEFF, Evelyne : Rotational excitation and de-excitation of interstellar ammonia in collisions with helium. In : *Journal of Physics B - Atomic, Molecular and Optical Physics* 38 (2005), Mai, S. 1519
- [Manolopoulos 1986] MANOLOPOULOS, D. E. : In : *Journal of Chemical Physics* 85 (1986), 6425 S
- [Maret et al. 2009] MARET, S. ; FAURE, A. ; SCIFONI, E. ; WIESENFELD, L. : On the robustness of the ammonia thermometer. In : *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 399 (2009), Oktober, S. 425–431
- [McGuire et Kouri 1974a] MCGUIRE, Paul ; KOURI, Donald J. : Quantum mechanical close coupling approach to molecular collisions. jz-conserving coupled states approximation. In : *The Journal of Chemical Physics* 60 (1974), Nr. 6, S. 2488–2499
- [McGuire et Kouri 1974b] MCGUIRE, Paul ; KOURI, Donald J. : Quantum mechanical close coupling approach to molecular collisions. jz-conserving coupled states approximation. In : *The Journal of Chemical Physics* 60 (1974), Nr. 6, S. 463
- [McKellar 1940] MCKELLAR, Andrew : Evidence for the molecular origin of some hitherto unidentified interstellar lines. In : *Publications of the Astronomical Society of the Pacific* 52 (1940), Nr. 307, S. 187–192
- [Meyer et Roth 1991] MEYER, David M. ; ROTH, Katherine C. : Discovery of interstellar NH. In : *The Astrophysical Journal* 376 (1991), S. L49–L52
- [Neufeld et al. 2010] NEUFELD, DA ; GOICOECHEA, JR ; SONNENTRUCKER, P ; BLACK, John H. ; PEARSON, Justin ; YU, S ; PHILLIPS, TG ; LIS, DC ; DE LUCA, M ; HERBST, E et al. : Herschel/HIFI observations of interstellar OH^+ and H_2O^+ towards W49N : a probe of diffuse clouds with a small molecular fraction. In : *Astronomy & Astrophysics* 521 (2010), S. L10
- [NOEMA Project 2014]
- [Orlikowski 1985] ORLIKOWSKI, Tadeusz : Theoretical studies of rotationally inelastic collisions of molecules in 3σ electronic states : O_2 ($X\ 3\sigma\ g^-$) + He. In : *Molecular Physics* 56 (1985), Nr. 1, S. 35–46
- [Pack 1974] PACK, Russell T. : Space fixed vs body fixed axes in atom diatomic molecule scattering. Sudden approximations. In : *Journal of Chemical Physics* 60 (1974), Januar, S. 633–639

- [Percival et Seaton 1957] PERCIVAL, IC ; SEATON, MJ : The partial wave theory of electron-hydrogen atom collisions. In : *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* Bd. 53 Cambridge Univ Press (Veranst.), 1957, S. 654–662
- [Persson *et al.* 2012] PERSSON, Carina M. ; DE LUCA, M ; MOOKERJEA, B ; OLOFSSON, AOH ; BLACK, John H. ; GERIN, M ; HERBST, E ; BELL, TA ; COUTENS, A ; GODARD, B *et al.* : Nitrogen hydrides in interstellar gas-II. Analysis of Herschel/HIFI observations towards W49N and G10. 6-0.4 (W31C). In : *Astronomy & Astrophysics* 543 (2012), S. A145
- [Persson *et al.* 2016] PERSSON, CM ; OLOFSSON, AOH ; LE GAL, R ; WIRSTRÖM, ES ; HASSEL, GE ; HERBST, E ; OLBERG, M ; FAURE, A ; HILY-BLANT, P ; BLACK, JH *et al.* : Ortho-to-para ratio of NH₂-Herschel-HIFI observations of ortho-and para-NH₂ rotational transitions towards W31C, W49N, W51, and G34. 3+ 0.1. In : *Astronomy & Astrophysics* 586 (2016), S. A128
- [Phillips *et al.* 1995] PHILLIPS, Timothy R. ; MALUENDES, Sergio ; GREEN, Sheldon : Collision dynamics for an asymmetric top rotor and a linear rotor : Coupled channel formalism and application to H₂O–H₂. In : *The Journal of chemical physics* 102 (1995), Nr. 15, S. 6024–6031
- [Rabli et Flower 2010a] RABLI, Djamal ; FLOWER, DR : The rotational excitation of methanol by molecular hydrogen. In : *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 406 (2010), Nr. 1, S. 95–101
- [Rabli et Flower 2010b] RABLI, Djamal ; FLOWER, DR : The rotational structure of methanol and its excitation by helium. In : *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 403 (2010), Nr. 4, S. 2033–2040
- [Raghavachari *et al.* 1989] RAGHAVACHARI, K. ; TRUCKS, Gw ; POPLE, Ja ; HEADGORDON, M. : A 5th-Order Perturbation Comparison of Electron Correlation Theories. In : *Chemical Physics Letters* 157 (1989), Mai, Nr. 6, S. 479–483
- [Rinnenthal et Gericke 2000] RINNENTHAL, Jan L. ; GERICKE, Karl-Heinz : State-to-state studies of ground state NH (X³Σ, v= 0, J, N)+ Ne. In : *The Journal of Chemical Physics* 113 (2000), Nr. 15, S. 6210–6226
- [Rinnenthal et Gericke 2002] RINNENTHAL, Jan L. ; GERICKE, Karl-Heinz : State-to-state energy transfer of NH (X ³ Σ, v= 0, J, N) in collisions with He and N₂. In : *The Journal of chemical physics* 116 (2002), Nr. 22, S. 9776–9791
- [Roueff et Lique 2013] ROUEFF, Evelyne ; LIQUE, François : Molecular Excitation in the Interstellar Medium : Recent Advances in Collisional, Radiative, and Chemical

- Processes. In : *Chemical Reviews* 113 (2013), Dezember, Nr. 12, S. 8906–8938. – ISSN 0009-2665
- [Rybicki et Hummer 1991] RYBICKI, George B. ; HUMMER, David G. : An accelerated lambda iteration method for multilevel radiative transfer. I-Non-overlapping lines with background continuum. In : *Astronomy and Astrophysics* 245 (1991), S. 171–181
- [Schmidt et Gordon 1998] SCHMIDT, Michael W. ; GORDON, Mark S. : The construction and interpretation of MCSCF wavefunctions. In : *Annual review of physical chemistry* 49 (1998), Nr. 1, S. 233–266
- [Schöier et al. 2005] SCHÖIER, Fredrik L. ; TAK, Floris F. van der ; DISHOECK, Ewine F. van ; BLACK, John H. : An atomic and molecular database for analysis of submillimetre line observations. In : *Astronomy & Astrophysics* 432 (2005), Nr. 1, S. 369–379
- [Schrödinger 1926] SCHRÖDINGER, E. : Quantisation as an eigen value problem. In : *Annalen Der Physik* 79 (1926), März, Nr. 4, S. 361–U8
- [Secret 1975] SECREST, D. : Theory of Angular-Momentum Decoupling Approximations for Rotational Transitions in Scattering. In : *Journal of Chemical Physics* 62 (1975), S. 710–719
- [Shavitt 1977] SHAVITT, Isaiah ; HENRY F. S. III (Hrsg.) : *The Method of Configuration Interaction. Methods of Electronic Structure Theory*. Springer US, Januar 1977. – 189–275 S
- [Slater 1929] SLATER, J. C. : The Theory of Complex Spectra. In : *Physical Review* 34 (1929), November, S. 1293–1322
- [Sobolev 1960] SOBOLEV, V. V. : Moving envelopes of stars. In : *Cambridge : Harvard University Press, 1960* 1 (1960)
- [Spielfiedel et al. 2012] SPIELFIEDEL, A ; FEAUTRIER, N ; NAJAR, F ; BEN ABDALLAH, D ; DAYOU, F ; SENENT, ML ; LIQUE, F : Fine and hyperfine excitation of C2H by collisions with He at low temperature. In : *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 421 (2012), Nr. 3, S. 1891–1896
- [Stoecklin et al. 2015] STOECKLIN, Thierry ; DENIS-ALPIZAR, Otoniel ; HALVICK, Philippe : Rovibrational energy transfer in the He–C3 collision : rigid bender treatment of the bending–rotation interaction and rate coefficients. In : *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 449 (2015), Nr. 4, S. 3420–3425

- [Swings et Rosenfeld 1937] SWINGS, Polydore ; ROSENFELD, Léon : Considerations regarding interstellar molecules. In : *The Astrophysical Journal* 86 (1937), S. 483–486
- [Van der Tak *et al.* 2007] TAK, FFS Van der ; BLACK, John H. ; SCHÖIER, FL ; JANSEN, DJ ; DISHOECK, Ewine F. van : A computer program for fast non-LTE analysis of interstellar line spectra-With diagnostic plots to interpret observed line intensity ratios. In : *Astronomy & Astrophysics* 468 (2007), Nr. 2, S. 627–635
- [Tobola *et al.* 2011] TOBOLA, Robert ; DUMOUCHEL, Fabien ; KŁOS, Jacek ; LIQUE, François : Calculations of fine-structure resolved collisional rate coefficients for the NH (X 3 Σ^-)-He system. In : *The Journal of chemical physics* 134 (2011), Nr. 2, S. 024305
- [Van Dishoeck et Black 1988] VAN DISHOECK, Ewine F. ; BLACK, John H. : The photodissociation and chemistry of interstellar CO. In : *The Astrophysical Journal* 334 (1988), S. 771–802
- [Wahl et Das 1977] WAHL, Arnold C. ; DAS, G. ; HENRY F. SCHAEFER III (Hrsg.) : *The Multiconfiguration Self-Consistent Field Method. Methods of Electronic Structure Theory*. Springer US, Januar 1977. – 51–78 S
- [Walker *et al.* 2016] WALKER, Kyle M. ; LIQUE, François ; DUMOUCHEL, Fabien ; DAWES, Richard : Inelastic rate coefficients for collisions of C6H- with H2 and He. In : *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 466 (2016), Nr. 1, S. 831–837
- [Weinreb *et al.* 1963] WEINREB, S ; BARRETT, AH ; MEEKS, ML ; HENRY, JC : Radio observations of OH in the interstellar medium. In : *Nature* 200 (1963), Nr. 4909, S. 829–831
- [Werner *et al.* 1989] WERNER, H.-J. ; FOLLMERG, B. ; ALEXANDER, M. H. ; LEMOINE, D. : In : *Journal of Chemical Physics* 91 (1989), 5425 S
- [Werner et Knowles 1988] WERNER, Hj ; KNOWLES, Pj : An Efficient Internally Contracted Multiconfiguration Reference Configuration-Interaction Method. In : *Journal of Chemical Physics* 89 (1988), November, S. 5803–5814
- [Yang *et al.* 2011] YANG, C-H ; SARMA, G ; PARKER, DH ; TER MEULEN, JJ ; WIESENFELD, L : State-to-state differential and relative integral cross sections for rotationally inelastic scattering of H2O by hydrogen. In : *The Journal of chemical physics* 134 (2011), Nr. 20, S. 204308
- [Young *et al.* 2012] YOUNG, ET ; BECKLIN, EE ; MARCUM, PM ; ROELLIG, TL ; DE BUIZER, JM ; HERTER, Terry L. ; GÜSTEN, R ; DUNHAM, EW ; TEMI, P ;

- ANDERSSON, B-G *et al.* : Early science with SOFIA, the stratospheric observatory for infrared astronomy. In : *The Astrophysical Journal Letters* 749 (2012), Nr. 2, S. L17
- [Čížek 1966] ČÍŽEK, J. : On Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems . Calculation of Wavefunction Components in Ursell-Type Expansion Using Quantum-Field Theoretical Methods. In : *Journal of Chemical Physics* 45 (1966), S. 4256