Etude théorique de l'excitation collisionnelle de l'ammoniac et de ses isotopomères deutérés dans le milieu interstellaire

Léandre Machin

Université de Paris 6-Pierre et Marie Curie
ECOLE DOCTORALE ASTRONOMIE & ASTROPHYSIQUE D'ILE-DE-FRANCE

Thèse

présentée pour obtenir le titre de :

Docteur de l'Université de Paris VI

discipline : Astrophysique et instrumentations associées

par

Léandre MACHIN

Étude théorique de l'excitation collisionnelle de l'ammoniac et de ses isotopomères deutérés dans le milieu interstellaire

Soutenue le 30 novembre 2006 à l'Observatoire de Meudon
devant le jury composé de :

Pr. Patrick BOISSÉ, Professeur	Président du jury
Pr. David FLOWER, Professeur	Rapporteur
Pr. Pascal HONVAULT, Professeur	Rapporteur
Pr. Pierre VALIRON, Directeur de recherche	Examinateur
Pr. Cecilia CECCARELLI, Astronome	Examinateur
Pr. Evelyne ROUEFF, Astronome	Directrice de Thèse

Table des matières

Table des figures

Liste des tableaux

Remerciements

Voici qu'arrive le moment du difficile exercice des remerciements. Difficile car la crainte d'oublier quelqu'un est toujours présente. Je commencerai, tout naturellement, par remercier Evelyne Roueff, ma directrice de thèse, qui a eu la patience de m'encadrer durant ces trois années et qui est parvenue à me faire terminer ce projet de thèse malgré les nombreux moments de découragement.

Je tiens aussi à remercier les membres du jury qui ont acceptés d'évaluer le travail accompli : les professeurs David Flower et Pascal Honvault, rapporteurs du manuscrit, ainsi que les professeurs Pierre Valiron et Cecilia Ceccarelli, les examinateurs. Enfin je suis reconnaissant envers le professeur Patrick Boissé, président du jury, de m'avoir accepté au sein de la promotion 2002-2003 du D.E.A "Astrophysique et instrumentations associées" et ouvert ainsi la voie vers l'astrophysique professionnelle.

Il est vrai que cette thèse est l'aboutissement d'un long parcours, débuté il y a bien longtemps. Elle est la suite logique d'une passion pour l'astronomie, née lors du passage de la sonde Voyager 2 auprès de la planète Neptune en 1989. Les premières images de cette planète ont été un déclic pour le petit garçon de neuf ans que j'étais à l'époque. Dès lors, mon chemin était tracé au moins jusqu'à la fin de ma thèse.

Entre cette date et la fin de ma thèse, de nombreuses personnes ont jalonné mon parcours, ont été une source d'encouragement ou ont renforcé mon goût pour les sciences physiques et l'astrophysique : André Ricoul, principal du collège "Le Grand Champ" de Grez-en-Bouère, Géraldine Rivière, professeur de mathématiques du même établissement, M$^{\text{r}}$ et M$^{\text{me}}$ Crebassa, professeurs de sciences physiques du Lycée Victor Hugo de Château-Gontier. Je remercie aussi tous les membres de l'association M53 Mayenne Astronomie qui ont contribué à maintenir vivante ma passion pour les sciences du ciel et de l'Univers.

Plus tard, lors de mon passage dans l'enseignement supérieur, j'ai pu bénéficier de cours spécialisés et de stage en laboratoire et je tiens notamment à remercier Yveline Lebreton, astronome, qui enseigne l'astrophysique à l'Université de Rennes I, Robert Mochkovitch de l'Institut d'Astrophysique de Paris (I.A.P) avec qui j'ai pu réaliser un stage de deux mois lors de la préparation de ma licence de physique et Sébastien Le Picard, avec qui j'ai réalisé un travail d'étude et de recherche au

Laboratoire d'Astrochimie de Rennes I. Enfin, je remercie Nicole Allard de l'I.A.P et France Allard du Centre de Recherche Astronomique de Lyon pour leur excellent encadrement lors du stage de D.E.A. Toutes ces personnes ont contribué à maintenir vivante ma passion pour l'astronomie.

Lors de la préparation de ma thèse un certain nombre de chercheurs m'ont conseillé ou aidé à travers d'utiles discussions. A ces personnes, j'adresse toute ma reconnaissance pour leur aide. Il s'agit de Marie-Lise Dubernet, Jean Cosléou, Franck Thibault, Jacques Le Bourlot, Franck Le Petit, Pierre Valiron.

Il est important pour un doctorant de pouvoir bénéficier de moments de détente et de bonne humeur qui nous permettent d'oublier un instant les problèmes de la thèse. J'espère n'oublier aucun des étudiants de Meudon ayant participé à ces instants : Fabien, François, Zakaria, Moncef, Mourad, Julien, Stéphane, Gonzague, Luc, Pierre, Nicolas, Laurent, Sébastien ... avec un remerciement tout particulier à Fabien et François dont les sujets de thèse impliquaient l'utilisation d'outils similaires et avec qui les discussions ont souvent été fondamentales dans l'avancement de mon travail.

Mes études supérieures ont duré huit années et durant cette période de nombreux moments de découragement se produisent. La présence d'amis est alors souvent une source de soutien formidable. Merci à Nicolas, "Bec", Francky, Ivan, Pierre, Ludovic, Jérémie, Thomas, Adrien, Hélène, Jessica et bien d'autres encore que je ne cite pas mais que je n'oublie pas.

Et puis la famille est certainement un soutien indispensable. Je remercie du fond du coeur mes parents Claude et Jeannine dont le soutien a été indéfectible et qui m'ont toujours encouragés à aller plus loin sans exercer une quelconque pression. Leur fierté a toujours été une source d'encouragement. Je n'oublie pas, bien sûr, mes frères et soeurs : Myriam, Nathalie et Damien. J'ai une pensée toute particulière pour mon père, Claude, qui est malheureusement décédé en 2002 et qui n'aura pu voir l'aboutissement de toutes ces années d'étude. C'est pourquoi je lui dédie ce travail et ce manuscrit.

Enfin, il est une personne que je ne peux oublier. Il s'agit de l'ange qui m'a poussé, voir porté à bout de bras durant ces deux dernières années pendant les moments de découragement : Bérénice. Je me pose encore la question de savoir si j'aurais pu aller jusqu'au bout si elle n'avait pas été présente. A elle aussi, je dédie ce travail et ce manuscrit ainsi que les nombreuses années communes qui nous attendent.

A mon père, Claude MACHIN (1935-2002)
A Bérénice, mon ange

Résumé

L'observation et l'étude des nuages moléculaires du milieu interstellaire nécessitent la connaissance de données physiques fondamentales qui permettront d'avoir accès aux caractéristiques physiques de ce milieu, notamment les températures et les densités. Ces régions ne sont généralement pas à l'équilibre thermodynamique et la détermination des populations des niveaux rotationnels, qui sont liées aux caractéristiques physiques du milieu, nécessite la connaissance des taux de tous les processus de peuplement radiatifs et collisionnels. De nombreux travaux ont été réalisés sur les coefficients d'Einstein et les taux de collisions d'un certain nombre de molécules. Pour les processus collisionnels, les perturbateurs principaux du milieu interstellaire sont H_2, H et He.
De nouveaux instruments, permettant d'obtenir des résolutions spatiales et spectrales excellentes, verront bientôt le jour. Il s'agit de l'observatoire spatiale HERSCHEL et du futur interféromètre millimètrique ALMA. L'interprétation des futures observations réalisées grâce à ces instruments nécessite de connaître avec suffisamment de précision les taux de collision des molécules, voire de déterminer pour la première fois ces taux.
L'ammoniac NH_3 étant un des principaux outils d'étude du milieu interstellaire moléculaire, nous nous sommes intéressés à la détermination des taux de collisions avec He et H_2 de cette molécule. Nous avons bénéficié de l'existence de surfaces de potentiel intermoléculaire récentes et plus précises qu'auparavant pour les systèmes NH_3-He et NH_3-H_2. A l'aide du code de collision moléculaire MOLSCAT, nous avons pu déterminer les sections efficaces intégrales de collision de ces systèmes. De ces sections efficaces, il est possible d'en déduire les taux de collision des systèmes étudiés.
Les isotopomères deutérés de l'ammoniac NH_2D, ND_2H et ND_3 ont, tous les trois, été détectés dans le milieu moléculaire. Cette découverte a eu lieu récemment pour les deux derniers (2000 et 2003). Jusqu'à aujourd'hui, aucune valeur de taux de collision avec He de ces espèces deutérées n'avait été calculée. Les espèces deutérées ayant un grand intérêt dans l'étude de la chimie interstellaire et de son évolution, nous avons déterminé les premiers taux de collision de ces espèces avec l'hélium et avons ainsi publié les premiers résultats sur ce sujet.

Abstract

Observation and study of molecular clouds of the interstellar medium require knowledge of fundamental physical data that are given access to physical characteristics of this medium, notably temperatures and densities. These regions are not generally at the thermodynamic equilibrium and calculation of rotational levels populations, which are linked to physical characteristics of the interstellar matter, requires to take into account all the radiative and collisional processes that are populating these levels. Many works have been done on Einstein's coefficients and collisional rate coefficients of a number of molecules. For the collisional processes, major perturbers in the interstellar medium are H_2, H and He.

New instruments, that will furnish excellent spatial and spectral resolution, will be at work in a near future. They are spatial observatory HERSCHEL and the milimetric interferometer ALMA. Interpretation of the future observations of these instruments will need to know with sufficient accuracy collision rate coefficients of molecules. Even more, rate coefficients of some molecules have to be determined for the first time.

Ammonia NH_3, one of the major tools in the study of the molecular interstellar medium, has interested us and we have calculated rate coefficients for this molecule in collision with He and H_2. We have benefited of the existence of new accurate intermolecular potential surfaces for NH_3-He and NH_3-H_2. With the help of the molecular collision code MOLSCAT we determined collisional integral cross sections of these systems. These cross sections are used to calculate the collisional rate coefficients.

Deuterated isotopomers of ammonia NH_2D, ND_2H, and ND_3 have been detected in the molecular interstellar medium. These discoveries happened recently for the doubly and triply deuterated isotopomers (2000 and 2003). Until today, there were no values of rate coefficients with helium for these species that were theoretically or experimentally determined. Because of the importance of deuterated molecules in the study of interstellar chemistry and its evolution, we have calculated the very first rate coefficients for deuterated isotopomers of ammonia in collision with helium and published the first results.

Première partie

Généralités

Chapitre 1

L'Univers moléculaire

"I write about molecules with great diffidence, having not yet rid myself of the tradition that "atoms are physics, but molecules are chemistry"; but the new conclusion [that hydrogen is abundant] seems to make it likely that the above-mentioned elements [H, O and N] will frequently form molecules" Sir A. Eddington, 1937

1.1 Le milieu interstellaire

Par définition le milieu interstellaire est le milieu matériel extrêmement dilué (le vide interstellaire est bien plus parfait que le meilleur vide réalisé en laboratoire), composé de gaz et de poussières, qui occupe l'espace présent entre les étoiles qui constituent la Galaxie. L'infirmation de sa vacuité n'est intervenue qu'au début du vingtième siècle. Auparavant, Wilhelm Olbers (1758-1840), qui tentait de comprendre le paradoxe de la nuit noire dans un Univers infini, et Friedrich Georg Wilhelm von Struve (1793-1864) ont opté pour un milieu interstellaire non vide afin d'expliquer en partie le paradoxe de la nuit noire par l'extinction due à ce milieu. Plus tard, vers la fin du dix-neuvième siècle, Edward Emerson Barnard (1857-1923), en réalisant des images de la Galaxie, remarqua des zones sombres sur les plaques photographiques. Mais l'influence du point de vue de William Herschel (1738-1822), qui avait déjà observé ces zones et qui pensait qu'elles n'étaient simplement que des zones sans étoiles, ne permettra pas à l'hypothèse d'un milieu matériel de se populariser. La communauté astronomique finira quand même par adopter l'idée de nuages sombres composés de poussières qui obscurcissent les étoiles en arrière-plan. Pour ce qui est de la composante diffuse, sa reconnaissance viendra avec Robert Trumpler (1886-1956) qui en 1930 a émis l'hypothèse que la diminution de l'éclat des étoiles n'était pas due à la dilution de la lumière le long de la distance parcourue mais à l'absorption du rayonnement par la matière très peu dense située entre nous et l'astre (Trumpler 1930). Pour le vérifier il compara les distances photométriques d'amas d'étoiles à leurs distances déduites de leurs diamètres.
Le milieu interstellaire représente 15% de la matière galactique et est composé pour l'essentiel d'hydrogène H et d'hélium He (respectivement 70% et 38% en masse, le reste étant constitué par les métaux[1] avec parmi les plus abondants : le carbone C,

[1]En astrophysique, tous les éléments plus lourds que l'hydrogène et l'hélium sont désignés sous le terme de "métaux".

l'azote N, l'oxygène O, le magnésium Mg, le silicium Si, le soufre S et le fer Fe). Cette matière joue un rôle très important dans la naissance des étoiles. En effet c'est au coeur des nuages moléculaires froids que celles-ci se forment et naissent. Le milieu interstellaire est en interaction faible avec l'extérieur. Les principales sources d'énergie qui influent sur le milieu interstellaire sont les rayonnements électromagnétiques extragalactiques et galactiques (c'est-à dire essentiellement le rayonnement issu des étoiles, autrement dit le visible et l'ultraviolet), ainsi que les rayons cosmiques (particules de haute énergie) qui traversent l'espace interstellaire. A cela s'ajoute l'énergie mécanique due à la rotation de la Galaxie et le champ magnétique galactique.
On distingue généralement trois phases différentes du milieu interstellaire qui sont définies en fonction de la température et l'ionisation, ce qui revient à les classer selon la "forme" que prend l'hydrogène (McKee & Ostriker 1977; Lequeux et al. 2002). On distingue :

- Le gaz neutre atomique : Il est la composante la plus importante en masse. L'hydrogène s'y trouve sous la forme H I. La raie à 21 cm de celui-ci est l'outil principal pour étudier ce milieu. Sa densité peut aller d'environ 25 cm^{-3} (milieu froid) à 0,25 cm^{-3} (milieu chaud) et les températures de 100 à 8000 K. Le gaz neutre atomique est donc partagé en deux sous-composantes : un milieu tiède et peu dense et un milieu froid et plus dense.

- Le gaz ionisé : Ces régions sont composées du gaz ionisé par le rayonnement ultraviolet des étoiles, les collisions avec d'autres atomes dans les chocs, l'ionisation par les rayons X et les rayons cosmiques. Ces régions sont généralement en expansion car leur propre gravité ou les étoiles qu'elles contiennent ne leur permettent pas de maintenir leur cohésion. Les milieux ionisés sont variés : régions H II, milieu diffus, milieu chaud. Les densités s'étalent de 10^{-3} à 10^4 cm^{-3} et les températures d'environ 8000 à 5.10^5 K.

- Le gaz moléculaire : Si une région est suffisament dense, ses bords absorbent le rayonnement ultraviolet des étoiles, ce qui permet la formation de molécules en son sein et notamment de la molécule H_2, la plus abondante. Les densités de ces milieux sont en général supérieures à 1000 cm^{-3} et les températures inférieures à 100 K. Trois types de nuages moléculaires sont distingués. Tout d'abord les nuages diffus et translucides dans lesquels le rayonnement incident n'est pas complètement absorbé, ce qui ne permet la formation que de molécules simples, par exemple H_2 ou CO. Les nuages sombres, ensuite, sont des milieux denses et très froids. Leurs coeurs, protégés du rayonnement, permettent la formation de molécules complexes. Ils ne peuvent être étudiés grâce à la molécule H_2 car celle-ci n'émet plus dans ces conditions de température et de densité. Il faut utiliser des molécules tel que CO qui est un excellent traceur de la composante moléculaire. Ces nuages sont généralement de petite taille (quelques parsecs). Il existe, enfin, des complexes moléculaires géants dont la taille peut atteindre quelques centaines de parsecs et qui peuvent être extrêmement denses. C'est la contraction et la fragmentation de ces complexes qui est à l'origine de la formation des étoiles.

Il faut ajouter à cette composante gazeuse la composante solide du milieu interstellaire composée de grains de poussières dont la taille n'excède pas le micromètre. Leur nature n'est pas connue de façon précise mais il est admis qu'ils sont formées de graphite ou de silicate avec un manteau de glaces de composés volatiles tels que l'eau, le méthane ou l'ammoniac. Ils absorbent le rayonnement des étoiles (effet de rougissement) et réemettent une partie de l'énergie sous forme infrarouge ce qui permet de les détecter. Les astrochimistes considèrent qu'ils participent activement à la chimie du milieu interstellaire en fixant les atomes sur leur surface et en "catalysant" (même si le terme est impropre) les réactions de formation de molécule. C'est notamment le cas pour la molécule la plus abondante H_2 (Hollenbach & Salpeter 1971). À mi-chemin entre les molécules et les poussières, on a montré la présence des Hydrocarbones Aromatiques Polycycliques (souvent désignés sous l'acronyme anglo-saxon PAH) qui sont des macro-molécules organiques, résultats d'une chimie très complexe qui a probablement lieu dans les atmosphères étendues d'étoiles en fin de vie.
Durant la préparation de cette thèse, même si nous ne l'avons pas étudié de façon précise, nous nous sommes intéressés au milieu moléculaire, plus principalement les nuages denses et froids qui permettent la formation de molécule telle que l'ammoniac NH_3 et ses isotopomères deutérés qui sont l'objet de ce travail. Regardons d'un peu plus près maintenant la "faune" moléculaire constitutive de ces environnements.

1.2 Les molécules dans le milieu interstellaire

1.2.1 Historique de leur détection

Sir Arthur Eddington (1882-1944) fut le premier à émettre l'hypothèse en 1926 que le milieu interstellaire n'était pas peuplé que d'espèces atomiques mais que des molécules pouvaient aussi se former. Dès les années 1940, les premières molécules interstellaires furent détectées. Des raies non identifiées qui apparaissaient en absorption dans les spectres d'étoiles furent observées (Dunham 1937; Dunham & Adams 1941). C'est en tentant d'expliquer quelle était l'origine de ces raies que la présence des molécules diatomiques CH et CN fut mise en évidence (McKellar 1941; Adams 1941). Simultanément, Douglas et Herzberg confirmèrent la présence de CH^+ dans le milieu insterstellaire (Douglas & Herzberg 1941). Pendant plusieurs décennies, ces molécules resteront les seules détectées et il y a deux raisons qui peuvent l'expliquer. Tout d'abord, les observations se réalisaient avec des moyens optiques, or les molécules aux températures interstellaires n'émettent essentiellement que dans le domaine des ondes radio et submillimétriques. De plus certaines molécules n'émettent quasiment pas lorsqu'elles sont placées dans les conditions physiques du milieu interstellaire. C'est le cas de la plus abondante de toutes, H_2, qui émet peu à cause de l'absence de moment dipolaire (ses transitions quadrupolaires sont de très faible intensité mais néanmoins observées). Bien que sa présence était fortement soupçonnée, elle ne sera détectée qu'en 1970 grâce à des observations en ultraviolet des bandes d'absorption Lyman et Werner à partir d'une fusée (Carruthers 1970). Mais un moyen sûr d'observer une molécule, c'est encore de détecter ses transitions rotationnelles (domaines radio et submillimétrique) voire vibrationnelles (domaines submillimétrique et infrarouge). Ainsi le développement croissant de la radioastronomie a permis la détection à partir des années 1960 de nombreuses molécules. On peut citer OH en 1963 (Weinreb et al. 1963), NH_3 en 1968 (Cheung et al. 1968), H_2O en 1969 (Cheung et al. 1969) et un des meilleurs traceurs du gaz moléculaire : CO en 1970 (Wilson et al. 1970). Aujourd'hui on compte plus de 130 molécules dont la présence est attestée dans les milieux interstellaire et circumstellaire parmi lesquelles de grosses molécules organiques (Ehrenfreund & Charnley 2000). Parmi ces molécules on dénombre aussi des "molécules exotiques" (Green 1981a) qui sont tellement réactives dans les conditions terrestres qu'il est difficile de les étudier en laboratoire : c'est le cas, par exemple, de HNC, l'isomère métastable de HCN. Le milieu interstellaire joue donc le rôle d'un laboratoire permettant aux spectroscopistes et chimistes d'étudier des molécules inexistantes sur Terre. Le tableau 1.1 donne la liste des molécules détectées et indiquent en plus la liste des isotopomères deutérées (c'est-à-dire les molécules contenant de l'hydrogène qui a été remplacé par son principal isotope : le deutérium ${}^2_1H$ symbolisé par D dans la suite du manuscrit) dont la présence est confirmée. La plupart de ces molécules ont été observées dans les comètes et un certain nombre dans le milieu extragalactique. On peut citer parmi les dernières venues CF^+ (Neufeld et al. 2006) et CH_2CNH (Lovas et al. 2006). Aujourd'hui les molécules sont détectées dans des milieux aussi divers que les atmosphères de planètes, les comètes, les atmosphères d'étoiles froides, les milieux circumstellaire, interstellaire et extragalactique. Les molécules peuvent donc se former dans des milieux très disparates du point de vue des conditions physiques qui y règnent. Le cas du milieu interstellaire nous intéresse plus particulièrement.

1.2.2 Formation des molécules

On peut distinguer deux types différents de chimie qui permettent de former les molécules présentes dans le milieu interstellaire (Watson 1976) :

- la chimie en phase gazeuse : elle est possible grâce aux collisions binaires de particules. Une collision entre trois particules avec la troisième qui emporterait l'excès d'énergie dégagé est hautement improbable aux densités typiques du milieu interstellaire.
- la chimie de surface : les atomes sont adsorbés par la glace de la surface des grains de poussières et réagissent ensemble pour former une molécule. La poussière joue le rôle du troisième corps qui absorbe l'énergie dégagée par la réaction.

Quel que soit le processus de formation des molécules, leur densité dans le milieu est déterminée par l'équilibre chimique entre les processus de création F et les processus de destruction D d'une molécule i (Roueff 2005) :

$$\frac{dn_i}{dt} = F - Dn_i \tag{1.1}$$

Comme nous l'avons signalé précédemment, il est aujourd'hui largement admis que la molécule H_2 se forme par recombinaison diffusive à la surface des grains de poussières interstellaires (Hollenbach & Salpeter 1971) (il existe, néanmoins, une possibilité de chimiesorption). Les atomes d'hydrogène sont capturés par les grains et peuvent migrer à la surface de ces derniers pour réagir ensemble et former H_2. Les molécules sont ensuite relâchées dans la phase gazeuse par des processus thermiques et non thermiques (évaporation, photo-éjection, éjection par réaction chimique, éjection par collision...). La formation de H_2 permet d'initier une chimie en phase gazeuse (notamment avec la formation de l'ion H_3^+ détecté dans le milieu interstellaire en 1996 ; Geballe & Oka 1996) qui conduit à la formation de molécules simples telles que l'eau, le méthane ou encore l'ammoniac (Herbst & Klemperer 1973). Les températures interstellaires étant très basses, seules des réactions exothermiques sans énergie d'activation peuvent se produire. Ces réactions peuvent avoir lieu entre des ions (issus de l'ionisation par les rayons cosmiques dans les milieux denses et froids ou par les ultraviolets dans les milieux plus dilués et plus chaud) et des atomes ou molécules : on parle de réactions ion-neutre. Les réactions ion-neutre sont généralement suivies de recombinaison dissociative qui, en fonction des différents rapports de branchement[2], peuvent donner plusieurs molécules différentes à partir d'une même molécule mère dans des proportions déterminées par ces rapports de branchement. Récemment, l'importance des réactions neutre-neutre et radical-neutre a été mise en évidence. Sur cette chimie en phase gazeuse, il est important de consulter le travail "fondateur" de Herbst & Klemperer (1973) ainsi qu'une littérature plus récente et actualisée : Herbst (1995), Herbst (2000) et Herbst (2005).

1.3 A la recherche des molécules deutérées

1.3.1 Le deutérium : pourquoi est-il si important ?

Le deutérium, isotope de l'hydrogène, est un élément particulièrement important d'un point de vue cosmologique. Cette isotope a été produit lors de la nucléosynthèse primordiale durant les tous premiers temps de l'Univers. Il n'a plus été produit depuis ou alors dans des quantités extrêmement faibles. De plus il est détruit par les réactions thermonucléaires qui ont lieu dans les coeurs stellaires afin de former ^{4}He. Aussi son abondance diminue-t-elle constamment depuis le Big Bang. On peut ainsi mesurer un rapport D/H qui diminue au cours du temps : il est plus élevé dans un quasar à grand décalage vers le rouge[3] que dans le Système Solaire. L'intérêt de ce rapport est que sa valeur est directement lié à la densité baryonique[4] de l'Univers. C'est pourquoi il apporte des contraintes sur les modèles de nucléosynthèse primordiale et du Big Bang puisque la densité baryonique est un des paramètres de ces modèles.

Un autre intérêt réside dans le fait que le deutérium est détruit dans les coeurs stellaires et que, par conséquent, le rapport D/H est un excellent témoin de l'évolution chimique de la Galaxie due aux générations successives d'étoiles. Une valeur

[2]Lors d'une réaction chimique, il peut exister plusieurs chemins de réaction aboutissant sur des produits différents. Les proportions relatives des différents chemins possibles sont les rapports de branchement

[3]Le décalage vers le rouge ou *redshift* est un décalage des raies observées vers les grandes longueurs d'onde dû à la vitesse d'éloignement de l'objet étudié. Or, d'après la loi de Hubble, plus un objet céleste est éloigné de nous, plus il s'éloigne rapidement.

[4]Les baryons sont toutes les particules lourdes qui composent la matière, notamment les protons et les neutrons

standard de ce rapport admise aujourd'hui est :

$$\frac{D}{H} = 1,5.10^{-5} \tag{1.2}$$

Le rapport D/H peut être mesuré directement à travers les raies d'absorption ultra-violette de H et D ce qui a été réalisé notamment avec le satellite Far Ultraviolet Spectroscopic Explorer FUSE (Hébrard 2000).

1.3.2 Fractionnement isotopique et molécules deutérées

Les molécules deutérées (voir le tableau 1.1), observées depuis les années 1970 sont plus facilement observables que le deutérium atomique. Elles sont donc un très bon outil pour la mesure du rapport D/H des régions froides qui sont essentiellement moléculaire. Il est en tout cas nécessaire d'en tenir compte dans la quantité totale de deutérium présente dans ce milieu. Les observations ont montré que les molécules polyatomiques sont considérablement enrichies en deutérium. On mesure ainsi des rapports d'abondance par rapport aux formes hydrogénées de l'ordre de 10^{-4}, ce qui correspond pour les espèces triplement deutérées à un enrichissement 10^{11} fois plus grand que le rapport statistique de 10^{-15} attendu, et qui peut être expliqué par une petite différence d'énergie de point zéro de la réactivité des espèces à 10 K(Millar 2005). Les modèles de chimie du deutérium sont utilisés dans le but d'étudier les processus chimiques et physiques dans les nuages interstellaires (Roberts et al. 2002; Roueff 2005).
L'observation de molécules doublement voir triplement deutérées oblige les astrochimistes à proposer des processus de fractionnement isotopique extrêmement efficaces. Tout comme H_3^+ est l'initiateur d'une chimie conduisant à l'apparition de molécules polyatomiques, ses équivalents deutérés tel H_2D^+, détecté en 1999 (Stark et al. 1999), HD_2^+ (Vastel et al. 2004) et D_3^+ sont les précurseurs d'une chimie en phase gazeuse conduisant à l'apparition des isotopomères deutérés des molécules polyatomiques (Roberts & Millar 2000; Roberts et al. 2003). Mais il semble qu'une chimie en phase gazeuse n'est pas suffisante pour expliquer des fractionnements isotopiques aussi importants dans certains cas, pas plus que ne l'est la chimie à la surface des grains. Une chimie mixte est proposée incluant une chimie en phase gazeuse associée à une diminution de la densité d'espèces lourdes (c'est-à-dire contenant des atomes plus lourds que l'hélium) du gaz par accrétion sur les grains de poussières. Ces espèces peuvent alors réagir avec le deutérium accrété à la surface des grains afin de former des molécules deutérées (Roberts et al. 2004). Il a été constaté que les fractionnements les plus élevés sont observés dans les régions où CO est le plus déplété et piégé à la surface des grains, confortant ainsi cette hypothèse.

1.4 Les collisions moléculaires

Nous nous intéressons ici aux collisions entre des molécules et des atomes ou d'autres molécules. Les projectiles principaux sont les plus adondants : l'hydrogène atomique H (à l'exception des nuages denses), l'hydrogène moléculaire H_2 et l'hélium He. Pourquoi ces collisions nécessitent-elles qu'on s'y intéresse de façon aussi

précise ? Les observations ont pour but de pouvoir déterminer les températures et densités qui règnent dans le milieu interstellaire à partir de l'intensité des raies détectées. Dans le cas des milieux de basse densité, on se trouve très loin de l'équilibre thermodynamique ce qui nécessite de connaître les processus de peuplement et de dépeuplement radiatifs et collisionnels afin de déterminer les conditions physiques du milieu.
Considérons le cas d'un système pouvant être considéré comme un système à deux états. L'équation de bilan détaillée s'écrit :

$$n_l(\sum_X n_X C_{lu}^X + I_\nu B_{lu}) = n_u(\sum_X n_X C_{ul}^X + I_\nu B_{ul} + A_{ul}) \tag{1.3}$$

Ici n_l et n_u sont les populations des états fondamental et excité de la transition. C_{lu}^X et C_{ul}^X sont les taux d'excitation et de désexcitation collisionnelles que nous nous proposons de déterminer théoriquement et où X peut être H, H_2 et He et n_X sont les densités correspondantes. B_{lu} et B_{ul} sont les coefficients d'Einstein d'absorption et d'émission stimulées et A_{ul} la probabilité d'émission spontanée. Enfin I_ν est l'intensité locale du rayonnement à la fréquence de la transition. A partir de ce bilan détaillé, il est possible de déterminer les densités et températures du milieu interstellaire. Or il existe peu de déterminations expérimentales de sections efficaces ou de taux de collisions. Lorsqu'elles existent, elles sont réalisés pour une énergie donnée mais il n'existe pas de tables complètes de sections efficaces ou de taux de collision expérimentaux. D'un point de vue théorique, les résultats sont en quantité plus importante, mais c'est parfois la précision des calculs qui peut poser un problème. L'erreur sur les résultats peut trouver plusieurs origines : une surface de potentiel intermoléculaire imprécise, des approximations utilisées pour réduire les temps de calculs (approximation *coupled states*, traitement semi-classique), un pas en énergie assez grand pour le calcul des sections efficaces ne permettant pas de déterminer les taux de collision avec précision, non-obtention de la convergence des résultats numériques à cause du temps de calcul... Les capacités de calcul des machines actuelles permettent, aujourd'hui, de ne pas avoir à se limiter au traitement des systèmes simples tel CO-He et en plus de réaliser le traitement quantique de façon exacte (en prenant tout de même en considération les erreurs du calcul numérique). De plus la détermination par la communauté des physiciens moléculaires de meilleures surfaces de potentiel intermoléculaire ravive l'intérêt pour l'étude de la dynamique collisionnelle des molécules.

1.5 Objectif de cette thèse

Le travail réalisé et présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans le cadre d'une collaboration des radioastronomes, astrochimistes, chimistes et spectroscopistes européens et américains à travers le réseau "The Molecular Universe" dont le but est de préparer la future mission spatiale de l'Agence Spatiale Europénne : HERSCHEL (Roueff : Preparatory work). Ce télescope spatial (dans l'infrarouge et le submillimétrique) couvrira la gamme de longueurs d'onde de 57 à 670 μm utile à l'exploration et à l'étude du milieu interstellaire. Il permettra des observations de bonne sensibilité et de bonne résolution aussi bien spatiale que spectrale et cela nécessite, par

conséquent, la réalisation d'un travail préparatoire à l'analyse des futures données : modèles de la chimie du milieu interstellaire, cinétique de réactions des molécules, coefficients d'Einstein, taux de collisions avec l'hydrogène moléculaire et l'hélium... Ce sont ces derniers qui nous ont interessés ici et plus particulièrement ceux de la molécule d'ammoniac et de ses isotopomères deutérés. Ces taux sont nécessaires pour déterminer les densités et températures du milieu interstellaire puisque celui-ci n'est pas à l'équilibre thermodynamique. Les derniers travaux dans lesquels des taux de collisions ont été présentés pour une gamme de température assez grande et un nombre de transitions important sont ceux de Green (1981b), Danby et al. (1986) et Danby et al. (1987). Ce travail concernait les collisions de l'ammoniac avec l'hélium. L'existence d'une nouvelle surface de potentiel permettant de renouveller ces calculs théoriques nous ont incité à reprendre ces calculs afin de déterminer avec plus de précision ces taux. De plus, la découverte de la présence de NH_2D, ND_2H et ND_3 dans le milieu interstellaire et l'importance que prennent les molécules deutérées nous ont amené à engager les calculs théoriques pour ces espèces puisqu'il n'existe rien dans la littérature sur ce sujet.
Après être revenu dans un premier chapitre sur les caractéristiques physiques et l'intérêt astrophysique de la molécule d'ammoniac, nous présenterons le formalisme que nous avons utilisé afin de déterminer les sections efficaces et les taux de collisions de NH_3-He. Nous présenterons ensuite quelques résultats préliminaires pour les collisions NH_3-H_2(j=0). Nous nous intéresserons au chapitre 5 aux collisions de ND_3 avec l 'hélium dont les propriétés de symétrie sont similaires à NH_3-He mais avec une statistique quantique différente pour les noyaux. Enfin l'excitation collisionnelle des deux toupies asymétriques NH_2D et ND_2H sera étudiée au chapitre 6.

Composés hydrogénés					
$\underline{H_2}$	H_3^+				
Chaînes et cycles carbonés					
$\underline{CH}$	$\underline{CH^+}$	$\underline{C_2}$	CH_2	CCH	$\underline{C_3}$
CH_3	C_2H_2	*l*-C_3H	*c*-C_3H	CH_4	C_4 ?
c-C_3H_2	*l*-C_3H_2	C_4H	*C_5*	*C_2H_4*	C_5H
l-H_2C_4	*HC_4H*	CH_3CCH	C_6H	C_6H_2	*HC_6H*
C_7H	CH_3C_4H	C_6H	*C_6H_6*		
Composés contenant de l'hydrogène, de l'oxygène et du carbone					
$\underline{OH}$	$\underline{CO}$	CO^+	H_2O	HCO	
HCO^+	HOC^+	C_2O	CO_2	H_3O^+	
$HOCO^+$	H_2CO	C_3O	HCOOH	CH_2CO	
H_2COH^+	CH_3OH	CH_2CHO	HC_2CHO	C_5O	
CH_3CHO	*c*-C_2H_4O	CH_3OCHO	CH_2OHCHO	CH_3COOH	
CH_2CHOH	$(CH_3)_2O$	CH_2CHCHO	CH_3CH_2CHO	CH_3CH_2OH	
$(CH_3)_2CO$	$HOCH_2CH_2OH$	$C_2H_5OCH_3$			
Composés contenant de l'hydrogène, de l'azote et du carbone					
NH	CN	NH_2	HCN	HNC	N_2H^+
NH_3	$HCNH^+$	H_2CN	HCCN	C_3N	CH_2CN
CH_2NH	HC_3N	HC_2NC	NH_2CN	C_3NH	CH_3CN
CH_3NC	HC_3NH^+	C_5N	CH_3NH_2	C_2H_3CN	HC_5N
CH_3C_3N	C_2H_5CN	HC_7N	CH_3C_5N ?	HC_9N	$HC_{11}N$
CH_2HCN					
Composés contenant de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote et du carbone					
NO	HNO	N_2O	HNCO	NH_2CHO	NH_2CH_2COOH ?
Composés soufrés, silicés et autres espèces					
SH	CS	SO	SO^+	NS	SiH
SiC	SiN	SiO	SiS	HCl	*NaCl*
AlCl	*KCl*	HF	*AlF*	*CP*	PN
H_2N	C_2S	SO_2	OCS	HCS^+	*c*-*SiC_2*
SiCN	*NaCN*	*MgCN*	*MgNC*	H_2CS	HNCS
C_3S	*c*-*SiC_3*	*SiH_4*	*SiC_4*	CH_3SH	C_5S
FeO	*AlNC*	CF^+			
Espèces deutérées					
$\underline{HD}$	H_2D^+	D_2H^+	HDO	CCD	DCN
DNC	DCO^+	N_2D^+	HDS	D_2S	**NH_2D**
ND_2H	**ND_3**	HDCO	D_2CO	HDCS	CH_2DOH
CD_2HOH	CD_3OH	CH_3OD	DC_3N	DC_5N	C_4D
CH_2DCCH	CH_2DCN	*c*-C_3HD	D_2CS	CH_3CCD	

TAB. 1.1: *Molécules détectées dans le milieu interstellaire et les enveloppes circumstellaires. Les espèces uniquement détectées dans les enveloppes circumstellaires sont en italique. Les molécules soulignées sont détectées en optique ou en ultraviolet grâce à leurs transitions électroniques. Toutes les autres molécules sont détectées en infrarouge ou en radio grâce à leurs transitions vibrationnelles et rotationnelles. Source : Site du Programme National de Physique et de Chimie du Milieu Interstellaire P.C.M.I.*

Chapitre 2

La molécule d'ammoniac et ses isotopomères deutérés

> *"Because of the intensity and richness of its spectrum, ammonia has played a major role in the development of microwave spectroscopy." Charles H. Townes et Arthur L. Schawlow, Microwave Spectroscopy, 1975*
>
> *"NH_3 has proved to be an invaluable spectroscopic tool in the study of the interstellar medium." Paul T. P. Ho et Charles H. Townes, Ann. Rev. Astron. Astrophys., 21 :239-270, 1983*

Comme le laissent entendre les deux extraits qui inaugurent ce deuxième chapitre l'ammoniac revêt un double intérêt physique et astrophysique. Si Charles H. Townes et Arthur L. Schawlow lui consacrent un chapitre entier de leur ouvrage *Microwave spectroscopy*, c'est parce que NH_3 possède un grand nombre de raies facilement observables qui ont pu permettre aux spectroscopistes de développer les méthodes théoriques et expérimentales de leur discipline. Il a de plus la particularité de posséder un mouvement interne que toutes les molécules non planes ne possèdent pas nécessairement : celui de l'inversion, le passage de l'atome d'azote à travers le plan des atomes d'hydrogène. Tout cela concourt à faire du spectre rotationnel de l'ammoniac, un spectre particulièrement riche en raies.
La richesse de ce spectre et le mouvement d'inversion ont aussi contribué à en faire un outil indispensable pour les astrophysiciens dans l'étude du milieu interstellaire. Le mouvement d'inversion permet en effet à un nombre de raies important d'être observé simultanément avec un même instrument grâce au fait que les fréquences des raies d'inversion sont très proches. Cela permet de déterminer directement les populations de différents niveaux rotationnels qui conduisent aux caractéristiques physiques du milieu interstellaire. Sa relative abondance dans le milieu moléculaire permet de plus que son rayonnement soit facilement détectable. Les raies de NH_3 sont observables dans deux domaines de longueurs d'onde : le domaine centimétrique qui est celui des transitions d'inversion et le domaine submillimétrique qui est le domaine des transitions de rotation pure observées par le satellite ODIN ou par le futur observatoire spatial HERSCHEL. Aujourd'hui NH_3 est certainement le second outil d'étude de la matière interstellaire après le monoxyde de carbone CO.
Nous allons nous appliquer dans ce chapitre à montrer la place particulière qu'occupe l'ammoniac dans l'étude du milieu interstellaire en nous intéressant successivement

à la physique de cette molécule puis à son intérêt astrophysique.

2.1 Où il est sujet de la physique de ces espèces moléculaires

Ce premier paragraphe est consacré aux caractéristiques physiques de la molécule d'ammoniac et de ses isotopomères deutérés : géométrie de la molécule, symétries, niveaux d'énergie rotationnelle ... En un mot nous découvrons ici la fiche d'identité de l'ammoniac.

2.1.1 Géométrie de l'ammoniac et de ses isotopomères deutérés

Comme nous allons l'observer NH_3 et ses isotopomères se divisent en deux sous-groupes : les symétriques (NH_3 et ND_3) et les asymétriques (NH_2D et ND_2H).

Les toupies symétriques : NH_3 et ND_3

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 en commun chacun leur électron célibataire. La méthode VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) qui consiste à minimiser la répulsion entre les doublets d'électrons (qu'ils soient dans les liaisons ou dans les doublets non liants) permet d'attribuer à la molécule d'ammoniac (de type AX_3E) la géométrie d'un tétraèdre dont l'azote occupera l'apex (voir la figure 2.1). Les trois atomes d'hydrogène sont situés dans un même plan. Cette disposition géométrique nous permet de déterminer les éléments de symétrie

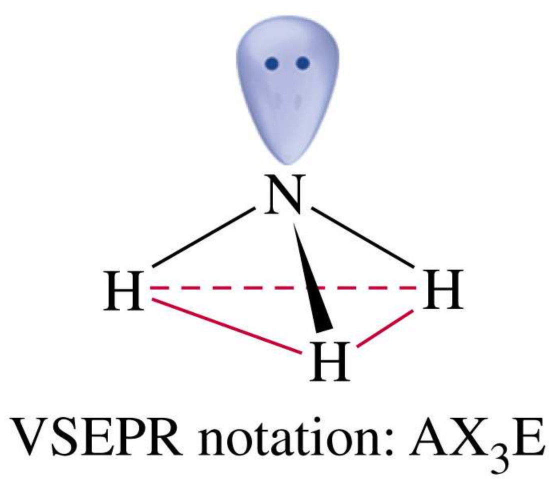

FIG. 2.1: *Représentation de la molécule d'ammoniac par la méthode VSEPR. Cette molécule a une forme pyramidale avec l'atome d'azote situé à l'apex.*

de la molécule. L'ammoniac est inchangé par une rotation de 120° autour de l'axe

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

TAB. 2.1: *Table de caractères du groupe de symétrie C_{3v} (d'après Cotton, 1990).*

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\ \sigma_v$
A_1'	1	1	1	1	1	1
A_2'	1	1	-1	1	1	-1
E'	2	-1	0	2	-1	0
A_1"	1	1	1	-1	-1	-1
A_2"	1	1	-1	-1	-1	1
E"	2	-1	0	-2	1	0

TAB. 2.2: *Table de caractères du groupe de symétrie D_{3h} (d'après Cotton, 1990).*

passant par l'atome d'azote et traversant le plan des atomes d'hydrogène perpendiculairement. Il y a deux axes C_3, le premier correspondant à une rotation dans le sens direct et l'autre dans le sens indirect. De plus, chaque liaison N-H est contenue dans un plan et les trois plans en question ont pour intersection commune l'axe C_3. Ces plans sont tous les trois des plans de symétrie verticaux σ_v de NH_3. Ces propriétés de symétrie auxquelles on ajoute l'invariance par l'opération identité E permettent d'attribuer à l'ammoniac le groupe C_{3v}. La table de caractères du groupe C_{3v} est donné par le tableau 2.1. Cependant si on prend en compte le mouvement d'inversion de l'ammoniac, ce dernier est alors considéré comme étant du groupe D_{3h} (Yurchenko et al. 2005). Ainsi on peut lui comparer la phosphine PH_3 qui reste du groupe C_{3v} car la barrière de potentiel est bien trop importante pour que l'atome de phosphore la franchisse et créé ainsi un mouvement d'inversion. Le tableau 2.2 donne la table de caractères du groupe D_{3h}. On peut constater que la molécule d'ammoniac possède trois types de symétrie différents : A_1, A_2 et E. Ces symétries sont des représentations irréductibles du groupe C_{3v} qui sont associées à chaque état moléculaire. Dans le cas de NH_3, les trois atomes d'hydrogène étant des fermions de spin $\frac{1}{2}$, on partage les états rotationnels de la molécule en deux sous-ensembles d'états : les états *ortho* et les états *para* qui correspondent chacun à un type de symétrie comme nous le verrons plus loin. ND_3 possède les mêmes particularités géomètriques et les mêmes symétries que NH_3, à ceci près que les atomes d'hydrogène sont remplacés par des atomes de deutérium de spin 1. Nous verrons plus loin que ces types d'états sont liés aux états *ortho* et *para* de l'ammoniac (avec en plus les états dits *méta* pour ND_3).

Pour les besoins de notre étude de la dynamique collisionnelle de l'ammoniac, il nous a fallu fixer une géométrie de la molécule pour plusieurs raisons : exprimer la surface de potentiel intermoléculaire dans le repère adéquat, déterminer le repère lié à la molécule qui permet d'obtenir les bons niveaux rotationnels. Nous verrons plus loin que

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

TAB. 2.3: *Table de caractères du groupe de symétrie C_{2v} (d'après Cotton, 1990).*

ce repère est lié aux axes des principaux moments d'inertie de la molécule et qu'il est centré sur le centre de gravité. Les surfaces de potentiel intermoléculaire utilisées ne sont pas toujours exprimées dans le même référentiel que celui employé par le code de collision moléculaire MOLSCAT. Les auteurs de la surface de potentiel intermoléculaire définissent la géométrie de NH_3 comme suit (Hodges & Wheatley 2001) : la longueur r_e d'une liaison N-H (ou N-D puisqu'on considère que la variation de r_e est négligeable lors de la substitution isotopique) est fixée à la valeur à l'équilibre $r_e = 1,9132a_0$ avec a_0 le rayon de Bohr. Quant à l'angle du parapluie, qui est l'angle entre l'axe C_{3v} et une liaison N-H, il est fixé à $\alpha_e = 112,14^{\circ}$. Ces valeurs correspondent à la géométrie à l'équilibre déterminée expérimentalement par Benedict et al. (1957) et rapportée par Hodges & Wheatley (2001). Nous considérons l'ammoniac comme une toupie rigide. Les distances N-H que nous choisissons correspondent donc à la situation d'équilibre. Nous avons fait l'approximation que la longueur des liaisons et les angles internes à la molécule ne variaient pas lors du passage de NH_3 à ND_3.

Les toupies asymétriques : NH_2D et ND_2H

Lors de la substitution des atomes d'hydrogène par un ou deux atomes de deutérium, il se produit une brisure dans la symétrie de la molécule, soit à cause de l'atome de deutérium pour NH_2D, soit à cause de l'atome d'hydrogène pour ND_2H. Ainsi il ne reste qu'un seul plan de symétrie σ_v qui passe par l'axe C_{3v} et par la liaison N-D pour NH_2D et N-H pour ND_2H.
Les isotopomères monodeutérés et doublement deutérés sont considérés comme étant du groupe de symétrie C_{2v}. La table de caractère du groupe C_{2v} est donnée par le tableau 2.3. Là encore les différents types de symétrie lors de la substitution des noyaux correspondent aux deux types d'états rotationnels de NH_2D et ND_2H : *ortho* et *para*. Nous avons aussi considéré encore une fois que les longueurs de liaison et les angles internes n'étaient pas changés par la substitution du deutérium à l'hydrogène.

2.1.2 Énergies rotationnelles et fonctions d'onde

NH_3

Les caractéristiques particulières de la molécule NH_3 en tant qu'exemple typique de toupie symétrique, ont largement contribué à l'intérêt porté à cette molécule par les spectroscopistes. Sa structure implique un grand nombre de raies détectables,

notamment le spectre d'inversion qui est facilement observable et qui permet l'analyse simultanée de plusieurs niveaux d'excitation de la molécule. En effet, quel que soit le niveau rotationnel, l'écart entre deux niveaux d'inversion reste sensiblement le même (de l'ordre de quelques dixième de cm^{-1}). La molécule NH_3 (nous nous intéressons à l'isotope 14 de l'azote) a été très tôt étudiée (Wright & Randall 1933). Depuis la première détermination de constante rotationnelle pour l'état fondamental (Helminger & Gordy 1969), de nombreux travaux théoriques et expérimentaux ont été réalisés sur différents aspects du spectre rotationnel de l'ammoniac : la structure hyperfine (Kukolich 1967; Kukolich 1968; Kukolich & Wofsy 1970), le problème de l'inversion dans les études théoriques (Špirko et al. 1973 ;Papoušek et al. 1973 ;Špirko et al. 1976 ;Yurchenko et al. 2005). Cependant la simple étude du spectre de rotation-inversion de NH_3 a initié une importante littérature scientifique sur le sujet. Les premières études précises et compilant un grand nombre de transitions datent des années 1960 (Dowling 1968). Aujourd'hui une liste des transitions rotationnelles de NH_3 est disponible sur le site du Jet Propulsion Laboratory (JPL Molecular Spectroscopy) consacré à la spectroscopie moléculaire. Cette liste est vraiment très complète et a été conçue à partir des travaux de Helminger et al. (1971), Poynter & Kakar (1974), Sinha & Smith (1980), Cohen et al. (1983), Poynter & Margolis (1983 et 1984). Il faut également citer l'étude théorique de Coudert & Roueff (2006) qui ont introduit le couplage hyperfin dans la liste des transitions. Si nous mentionnons ce catalogue, c'est parce que nous avons voulu nous assurer que le code de collision moléculaire MOLSCAT, que nous avons utilisé pour nos calculs, reproduisait correctement les niveaux d'énergie rotationnelle de la molécule d'ammoniac.
Intéressons nous donc aux niveaux d'énergie de la molécule NH_3. Cette dernière est définie comme une toupie symétrique, c'est-à-dire que deux de ses principaux moments d'inertie sont égaux. Si on part de l'hamiltonien rotationnel général pour une molécule quelconque en la considérant comme un rotateur rigide on a :

$$H_{rot} = \hbar^2 \left(\frac{1}{2I_1} J_x'^2 + \frac{1}{2I_2} J_y'^2 + \frac{1}{2I_3} J_z'^2 \right) \tag{2.1}$$

I_1, I_2, et I_3 sont les moments d'inertie par rapport aux principaux axes d'inertie x', y' et z' de la molécule d'ammoniac. Comme nous l'avons déjà précisé, NH_3 est une toupie symétrique ce qui, par définition, veut dire que $I_1 = I_2$. Cela implique alors que l'axe z' soit un axe de symétrie de la molécule. Ainsi l'Hamiltonien rotationnel d'une toupie symétrique H_{TS}, où $I_2 = I_3$, peut se réduire à :

$$H_{TS} = \frac{\hbar^2}{2I_1} J^2 + \hbar^2 \left(\frac{1}{2I_3} - \frac{1}{2I_1} \right) J_z'^2 \tag{2.2}$$

avec $J^2 = J_{x'}^2 + J_{y'}^2 + J_{z'}^2$, le moment angulaire total de la molécule. Les opérateurs J^2, $J_{z'}^2$ auxquels on peut ajouter l'opérateur J_z qui est l'opérateur moment cinétique le long de l'axe z d'un repère fixe dans l'espace agissent sur trois nombres quantiques qui servent à désigner les états rotationnels de la molécule :

- 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

j, k et m sont en fait les valeurs propres des fonctions d'ondes de rotation de la molécule $\mid jkm\rangle$ soumises à ces opérateurs :

$$J^2 \mid jkm\rangle = j(j+1)\hbar^2 \mid jkm\rangle \tag{2.3}$$

$$J_{z'}^2 \mid jkm\rangle = k^2\hbar^2 \mid jkm\rangle \tag{2.4}$$

$$J_z \mid jkm\rangle = m\hbar \mid jkm\rangle \tag{2.5}$$

L'Hamiltonien de la toupie symétrique (2.2) dépend de J^2 et de $J_{z'}^2$, ce qui implique que les valeurs propres de H_{TS} ne dépendront que des nombres quantiques j et $\mid k \mid$. Ces valeurs propres sont les valeurs des niveaux d'énergie rotationnelle de la molécule :

$$H_{TS} \mid jkm\rangle = E_{jk} \mid jkm\rangle \tag{2.6}$$

L'application simultanée aux fonctions d'onde $\mid jkm\rangle$ des opérateurs J^2 et $J_{z'}^2$ implique une valeur des niveaux d'énergie de la forme suivante :

$$E_{jk} = \frac{\hbar^2}{2I_1} j(j+1) + \hbar^2 \left(\frac{1}{2I_3} - \frac{1}{2I_1} \right) k^2 \tag{2.7}$$

Puisque la dépendance en k des niveaux d'énergie est quadratique, on en déduit rapidement une dégénérescence de ces niveaux pour un même j et avec des valeurs de k opposées. Cette dégénérescence ne s'illustre que dans l'approximation du rotateur rigide. Les corrections dues à la distortion centrifuge la font disparaître. On peut poser :

$$A = \frac{\hbar^2}{2I_1} \qquad B = \frac{\hbar^2}{2I_2} \qquad C = \frac{\hbar^2}{2I_3} \tag{2.8}$$

A, B, et C sont les constantes rotationnelles de la molécule et on a $A > B > C$. Il nous a fallu fixer ces valeurs. Nous verrons plus tard que dans notre étude des collisions NH_3-He, nous avons utilisé les constantes rotationnelles que Sheldon Green a utilisées pour publier ses tables de taux de collisions de NH_3-He (Green 1981b). Par contre pour notre étude préliminaire de NH_3-H_2, nous avons utilisé les constantes rotationnelles provenant du site internet de Jacques Crovisier compilant des données spectroscopiques pour les molécules d'intérêt astrophysique. Les deux ensembles de constantes rotationnelles sont explicités dans le tableau 2.4. Les différences entre les constantes rotationnelles n'impliquent pas de différences trop importantes entre les niveaux calculés théoriquement par le code de collision moléculaire MOLSCAT et les niveaux présentés dans la base du JPL Molecular Spectroscopy. Cependant, il existe des écarts dus au fait que nous n'appliquons pas à l'Hamiltonien les corrections centrifuges (voir annexe A). La figure 2.2 illustre la répartition des niveaux rotationnels de NH_3 jusqu'à $j = 4$.

Nous avons vu que les niveaux d'énergie de rotation d'une toupie symétrique et donc de NH_3 sont caractérisés par le moment cinétique de rotation j et la valeur absolue de sa projection sur l'axe de symétrie de la molécule k. L'énergie est une fonction de k^2 et est donc indépendante du signe de k. Ainsi on peut choisir comme

	A	B	C
Green 1981b	9,9402	9,9402	6.3044
Base de Jacques Crovisier	9,944116	9,944116	6,228522

TAB. 2.4: *Constantes rotationnelles de NH_3 (cm^{-1}). Les constantes de Green 1981b ont servi à notre étude des collisions NH_3-He et celle de la base de Jacques Crovisier à notre étude préliminaire de NH_3-$H_2(j_2 = 0)$.*

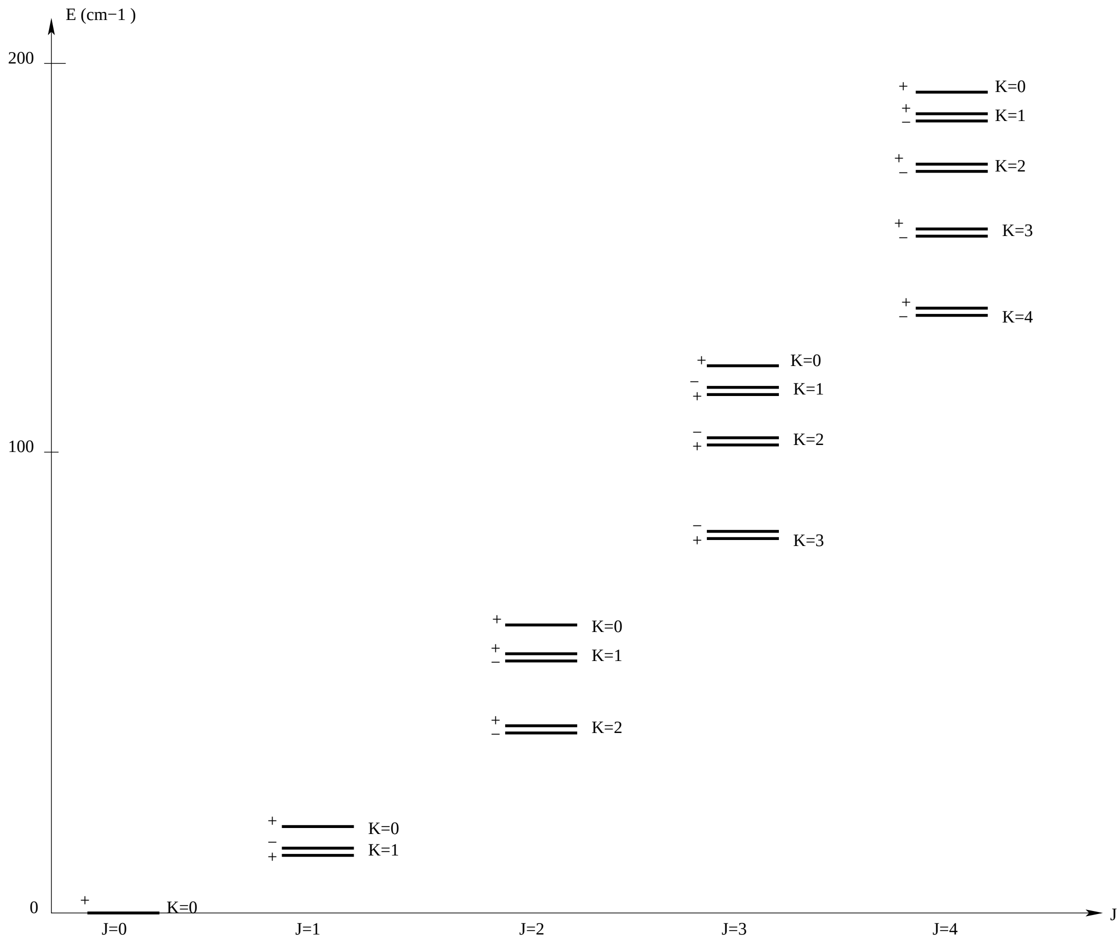

FIG. 2.2: *Positions relatives des niveaux d'énergie rotationnelle de NH_3. j et k sont indiqués sur la figure. Les signes + et − correspondent à la parité ε.*

base rotationnelle les fonctions d'onde avec $+k$ ou $-k$ ou toute combinaison linéaire des deux. On peut écrire les fonctions d'ondes rotationnelles sous la forme :

$$\begin{aligned} \mid jkm\rangle &= \Theta_{jkm}(\theta)e^{im\phi}e^{ik\chi} \\ &= \sqrt{\frac{2j+1}{8\pi^2}}\mathcal{D}^j_{km}(\theta,\phi,\chi) \end{aligned} \tag{2.9}$$

avec j un entier positif, $-j \leq k \leq j$ et $-j \leq m \leq j$. $\mathcal{D}^j_{km}(\theta,\phi,\chi)$ est la matrice de rotation telle qu'elle est définie par Edmonds 1957. Cette convention est utilisée dans le programme MOLSCAT et nous l'avons adoptée. Elles sont fonctions des angles d'Euler qui représentent le passage d'un repére d'axes fixes vers le repère des axes moléculaires. Les états rotationnels que l'on utilise conventionnellement sont les états résultant d'une combinaison linéaire de la forme :

$$| \, jkm\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+\delta_{k0})}}\,(| \, jkm\rangle + \varepsilon \mid j-km\rangle) \tag{2.10}$$

On redéfinit k comme étant supérieur ou égal à 0 et on a $\varepsilon = \pm 1$ sauf dans le cas $k = 0$ où $\varepsilon = +1$. Comme nous l'avons vu, NH_3 est une molécule C_{3v} et ses états rotationnels vont, par conséquent, posséder trois types de symétries différentes : A_1, A_2 et E. Les états $k = 0$ sont A_1 ou A_2 suivant la parité de j et les états $k = 3n \neq 0$ (avec n entier positif) sont de type $A_1 \oplus A_2$ et seuls les combinaisons symétriques et antisymétrique de type (2.10) permettent de séparer les états A_1 des états A_2. Enfin les états rotationnels tels que $k = 3n \pm 1$ sont de type E. Dans la littérature, les niveaux rotationnels sont souvent noté jk suivi de la lettre l (pour *lower*) pour le niveau bas d'un doublet et u (pour *upper*) pour le niveau haut. La correspondance avec ε est faite par :

$$\varepsilon = \pm(-1)^j \tag{2.11}$$

Ainsi la fonction d'onde total de NH_3 est toujours antisymétrique. Le signe du haut correspond au niveau haut et le signe du bas au niveau bas.
Les états rotationnels de NH_3 sont habituellement séparés en deux sous-groupes qui sont liés aux spins nucléaires des trois protons de spin $\frac{1}{2}$: les états *ortho* et les états *para*. Les états *ortho* sont caractérisés par un spin nucléaire total $I = \frac{3}{2}$ et sont symétriques dans l'échange des protons. Il est alors possible de construire quatre fonctions de spin $| \, \mathrm{Im_I}\rangle$ correspondant aux quatre projections possibles (avec la convention $\alpha = | \, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle$ et $\beta = | \, \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$) :

$$| \, \frac{3}{2} \;\; \frac{3}{2}\rangle = \alpha\alpha\alpha \tag{2.12}$$

$$| \, \frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle = \beta\beta\beta \tag{2.13}$$

$$| \, \frac{3}{2} \;\; \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(\beta\alpha\alpha + \alpha\beta\alpha + \alpha\alpha\beta) \tag{2.14}$$

$$| \, \frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(\alpha\beta\beta + \beta\alpha\beta + \beta\beta\alpha) \tag{2.15}$$

Afin de conserver une fonction d'onde totale antisymétrique (les noyaux d'hydrogène sont des fermions), les états *ortho* sont liés aux fonctions de spin de symétrie A_1. Les fonctions de spin des états *para* sont plus complexes à construire. Elles correspondent à un spin total $I = \frac{1}{2}$ et peuvent être formées de deux manières différentes. On construit d'abord en couplant les deux premiers spins des fonctions de spin total 0 ou 1. Ensuite on couple ces deux spins avec le spin $\frac{1}{2}$ du troisième et dernier proton (Bahloul 1997). On obtient donc deux bases, l'une en couplant le spin 1 et le spin $\frac{1}{2}$ que l'on note p_α :

$$| \, p_\alpha \;\; \frac{1}{2}\rangle = -\frac{1}{\sqrt{6}}(2\beta\alpha\alpha - \alpha\beta\alpha - \alpha\alpha\beta) \tag{2.16}$$

$$| p_\alpha - \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\alpha\beta\beta - \beta\alpha\beta - \beta\beta\alpha) \tag{2.17}$$

la seconde en couplant le spin 0 avec le spin $\frac{1}{2}$ et que l'on note p_β

$$| p_\beta \ \ \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha) \tag{2.18}$$

$$| p_\beta - \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\beta\alpha\beta - \beta\beta\alpha) \tag{2.19}$$

Ces deux bases ne sont pas antisymétriques dans l'échange des noyaux. On peut introduire une autre combinaison linéaire des fonctions précédentes pour exprimer les fonctions $I = \frac{1}{2}$ (Bahloul 1997), que l'on note p_k et qui préserve la propriété d'antisymétrie dans l'échange des noyaux :

$$\begin{aligned} | p_k\frac{1}{2}\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}\left(| p_\alpha \ \ \frac{1}{2}\rangle + iq \mid p_\beta \ \ \frac{1}{2}\rangle\right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\beta\alpha\alpha + e^{\frac{2i\pi k}{3}}\alpha\beta\alpha + e^{\frac{4i\pi k}{3}}\alpha\alpha\beta) \end{aligned} \tag{2.20}$$

$$\begin{aligned} | p_k - \frac{1}{2}\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}\left(| p_\alpha - \frac{1}{2}\rangle + iq \mid p_\beta - \frac{1}{2}\rangle\right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\alpha\beta\beta + e^{\frac{2i\pi k}{3}}\beta\alpha\beta + e^{\frac{4i\pi k}{3}}\beta\beta\alpha) \end{aligned} \tag{2.21}$$

avec :

$$q = \frac{-2i(\frac{1}{2} + e^{\frac{2i\pi k}{3}})}{\sqrt{3}} \tag{2.22}$$

Ces fonctions de spin sont de symétrie E. On remarquera qu'il n'existe pas de fonctions de symétrie A_2. Cela tient au fait que les protons sont des fermions et que la statistique de Fermi-Dirac attribue un poids statistique nul au fonction de type A_2 : $4A_1 \oplus 2E$.

Les fonctions *para*, avec l'apparition du nombre quantique k dans leur expression, permettent d'anticiper le couplage entre la rotation et les spins nucléaires (Bahloul 1997). Le nombre quantique k est déterminé par $k = 3n + q$ avec n un entier positif. Or on a $q = \pm 1$. Par conséquent les états *para* sont les états pour lesquels la projection k vaut $3n \pm 1$. Il s'en suit que les états *ortho* sont les états pour lesquels $k = 3n$.

Le couplage spin-rotation doit être pris en compte si l'on veut obtenir des fonctions propres adéquates des opérateurs permutation P_{23}, P_{12} et P_{13} (Green 1980; Rist 1991). Ces opérateurs agissent de la manière suivante sur les fonctions d'onde rotationnelles :

$$P_{23} \mid jkm\rangle = (-1)^j \mid j - km\rangle \tag{2.23}$$

$$P_{12} \mid jkm\rangle = (-1)^j e^{-\frac{2i\pi k}{3}} \mid j - km\rangle \tag{2.24}$$

$$P_{13} \mid jkm\rangle = (-1)^j e^{-\frac{4i\pi k}{3}} \mid j - km\rangle \tag{2.25}$$

Les opérateurs P_{12} et P_{13} peuvent être considérés comme une application de P_{23} suivie respectivement d'une et deux rotations de $\frac{2\pi}{3}$ par rapport à l'axe C_3 de la molécule. Si nous combinons les fonctions d'onde de rotation (2.10) et les fonctions de spin nucléaire, on obtient les fonctions de rotation-spin suivantes pour les états *ortho* :

$$\mid jkm\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[(\mid jkm\rangle + \varepsilon \mid j-km\rangle)\alpha\alpha\alpha] \tag{2.26}$$

$$\mid jkm\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[(\mid jkm\rangle + \varepsilon \mid j-km\rangle)\beta\beta\beta] \tag{2.27}$$

$$\mid jkm\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(\mid jkm\rangle + \varepsilon \mid j-km\rangle)(\beta\alpha\alpha + \alpha\beta\alpha + \alpha\alpha\beta) \tag{2.28}$$

$$\mid jkm\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(\mid jkm\rangle + \varepsilon \mid j-km\rangle)(\alpha\beta\beta + \beta\alpha\beta + \beta\beta\alpha) \tag{2.29}$$

En appliquant la même combinaison aux états *para* on obtient les fonctions de rotation-spin suivantes :

$$\begin{aligned} \mid jkm\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}[&\mid jkm\rangle(\beta\alpha\alpha + e^{\frac{2i\pi k}{3}}\alpha\beta\alpha + e^{\frac{4i\pi k}{3}}\alpha\alpha\beta) \\ &+ \varepsilon \mid j-km\rangle(\beta\alpha\alpha + e^{-\frac{2i\pi k}{3}}\alpha\beta\alpha + e^{-\frac{4i\pi k}{3}}\alpha\alpha\beta)] \end{aligned} \tag{2.30}$$

$$\begin{aligned} \mid jkm\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}[&\mid jkm\rangle(\alpha\beta\beta + e^{\frac{2i\pi k}{3}}\beta\alpha\beta + e^{\frac{4i\pi k}{3}}\beta\beta\alpha) \\ &+ \varepsilon \mid j-km\rangle(\alpha\beta\beta + e^{-\frac{2i\pi k}{3}}\beta\alpha\beta + e^{-\frac{4i\pi k}{3}}\beta\beta\alpha)] \end{aligned} \tag{2.31}$$

Nous avons bien retrouvé les expressions données par Green 1980 et Rist 1991. Ces fonctions de rotation-spin sont donc indépendantes des spins. En effet :

$$P_{23} \mid jkm\varepsilon\rangle = P_{12} \mid jkm\varepsilon\rangle = P_{13} \mid jkm\varepsilon\rangle = \varepsilon(-1)^j \mid jkm\varepsilon\rangle \tag{2.32}$$

Nous verrons aussi plus loin que ces fonctions de spin n'interviennent pas non plus dans les éléments de matrice de l'Hamiltonien ou de la surface de potentiel intermoléculaire.

Cette question des fonctions de spin est d'autant plus importante qu'aucune étude de la dynamique collisionnelle de ND_3 n'a été réalisée jusqu'à présent et qu'il nous a fallu construire des fonctions de rotation-spin présentant les mêmes caractéristiques pour l'ammoniac triplement deutéré.

ND_3

Tout comme le spectre de NH_3, celui de ND_3 (toujours avec l'isotope 14 de l'azote) a été étudié et déterminé de façon précise. Bien que déjà exploré auparavant, le spectre de ND_3 est bien connu à partir des années 1950 (Erlandsson & Gordy 1957; Herrmann 1958). Les niveaux d'énergie rotationnelle de l'ammoniac triplement deutéré présenté par le *Cologne Database for Molecular Spectroscopy* (CDMS) sont déterminés à partir d'un certain nombre de travaux majeurs sur le sujet : Helminger &

Gordy (1969), Helminger et al. (1971), Fusina et al. (1985), Murzin (1985), Fusina et al. (1994) et Di Lonardo & Trombetti (1981). Des travaux ont aussi été menés sur $^{15}ND_3$ (Fusina et al. 1991) ainsi que sur la structure hyperfine des deux isotopomères (van Veldhoven et al. 2002; van Veldhoven et al. 2004; Coudert & Roueff 2006).
ND_3 est une toupie symétrique comme NH_3. L'Hamiltonien est aussi celui d'une toupie symétrique et les énergies des niveaux sont déterminés par la formule (2.7). Seules les constantes rotationnelles vont changer (puisque la masse réduite de la molécule change elle aussi). Ainsi les études spectroscopiques conduisent aux valeurs $A = B = 5,1427$ cm^{-1} et $C = 3,1246$ cm^{-1}. La structure énergétique de ND_3 est beaucoup plus écrasée que celle de NH_3, c'est-à-dire qu'un même intervalle d'énergie contient plus de niveaux que dans le cas de NH_3 à cause de la masse réduite plus grande du système. On peut le constater sur la figure 2.3.
Les fonctions d'ondes rotationnelles sont définies de la même manière que dans

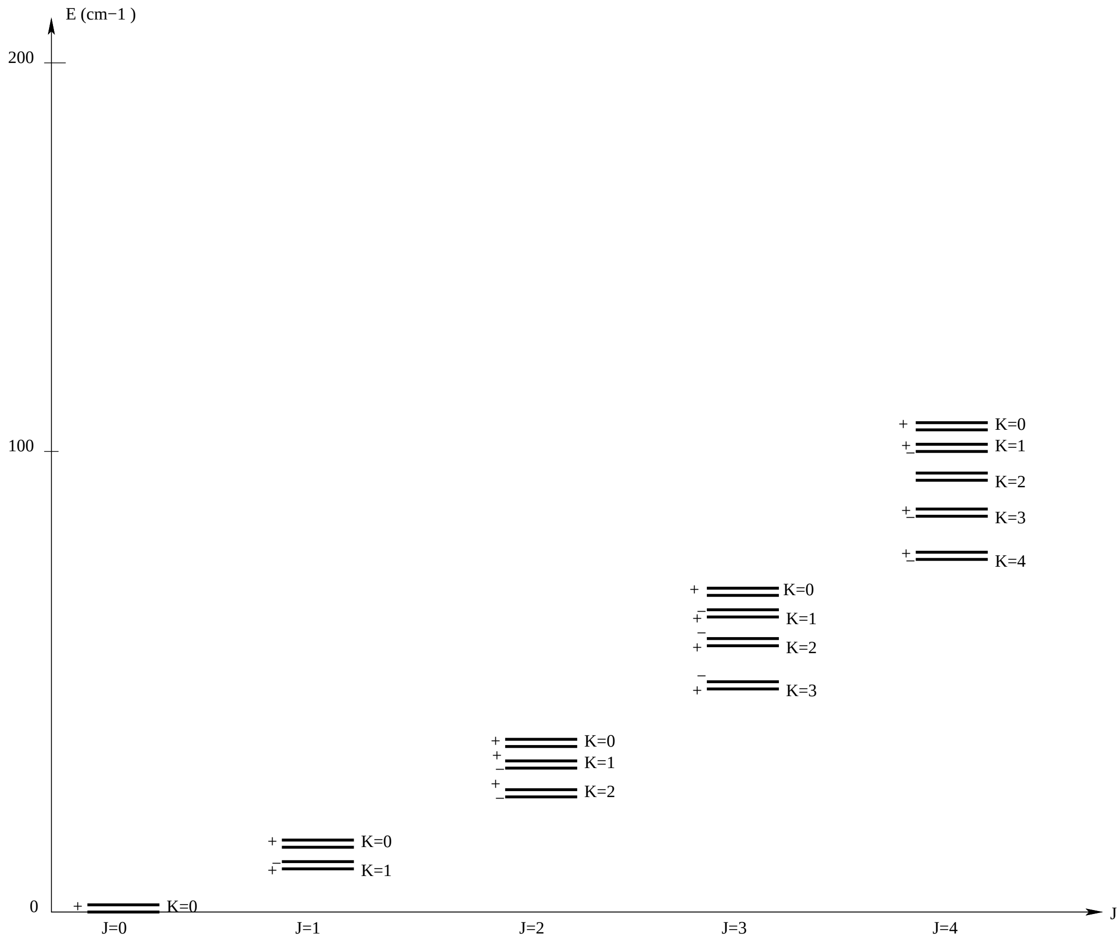

FIG. 2.3: *Positions relatives des niveaux d'énergie rotationnelle de ND_3. j et k sont indiqués sur la figure. Les signes $+$ et $-$ correspondent à la parité ε. Les niveaux des doublets $k = 0$ ont tous les deux $\varepsilon = +$. Les états dits méta sont tels que $k = 3n + 1$ et les états ortho et para tels que $k = 3n$.*

le cas de NH_3. On conserve les mêmes combinaisons linéaires du type (2.10). La différence majeure réside dans le fait que les fonctions de spin nucléaire des trois noyaux de deutérium vont être différentes et il va nous falloir déterminer des fonctions de rotation-spin qui conservent les mêmes propriétés que dans la cas de NH_3. Les noyaux de deutérium sont des bosons de spin 1. Nous allons donc pouvoir former des fonctions de spin total entier I avec $0 \leq I \leq 3$. Notre point de départ a été l'ensemble des fonctions de spin $\mid \mathrm{Im_I}\rangle$ telles que $\mathrm{I} = \mathrm{m_I}$ (Garvey et al. 1976). Toutes les autres fonctions de spin peuvent être déduites de ces fonctions en appliquant l'opérateur échelle I_- qui agit de la manière suivante (Cederberg 1972) :

$$I_- \mid \mathrm{I\ m_I}\rangle = \sqrt{(\mathrm{I}+\mathrm{m_I})(\mathrm{I}-\mathrm{m_I}-1)} \mid \mathrm{I\ m_I}-1\rangle \tag{2.33}$$

Avant de déterminer les fonctions de spin nous allons définir des conventions de notation pour les spins individuels des noyaux de deutérium :

$$\lambda = \mid 1 \ \ 1\rangle \qquad \mu = \mid 1 \ \ 0\rangle \qquad \nu = \mid 1 -1\rangle \tag{2.34}$$

Commençons par les fonctions de spin total $I = 3$:

$$\mid 3\ 3\rangle = \mid 1\ 1\rangle \mid 1\ 1\rangle \mid 1\ 1\rangle = \lambda\lambda\lambda \tag{2.35}$$

$$\mid 3\ 2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(\mu\lambda\lambda + \lambda\mu\lambda + \lambda\lambda\mu) \tag{2.36}$$

$$\mid 3\ 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{15}}(\nu\lambda\lambda + \lambda\nu\lambda + \lambda\lambda\nu + 2\mu\mu\lambda + 2\mu\lambda\mu + 2\lambda\mu\mu) \tag{2.37}$$

$$\mid 3\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{10}}(\nu\mu\lambda + \nu\lambda\mu + \mu\nu\lambda + \lambda\nu\mu + \mu\lambda\nu + \lambda\mu\nu + 2\mu\mu\mu) \tag{2.38}$$

$$\mid 3\ \ -1\rangle = \frac{1}{\sqrt{15}}(\nu\nu\lambda + \nu\lambda\nu + \lambda\nu\nu + 2\nu\mu\mu + 2\mu\nu\mu + 2\mu\mu\nu) \tag{2.39}$$

$$\mid 3\ \ -2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(\nu\nu\mu + \nu\mu\nu + \mu\nu\nu) \tag{2.40}$$

$$\mid 3\ \ -3\rangle = \nu\nu\nu \tag{2.41}$$

Ces sept fonctions de spin sont de symétrie A_1, complètement symétrique dans l'échange des noyaux. Pour $I = 2$ on obtient :

$$\mid 2\ 2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(\mu\lambda\lambda + e^{\frac{4i\pi k}{3}}\lambda\mu\lambda + e^{\frac{2i\pi k}{3}}\lambda\lambda\mu) \tag{2.42}$$

$$\mid 2\ 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}\left[\nu\lambda\lambda + e^{\frac{4i\pi k}{3}}\lambda\nu\lambda + e^{\frac{2i\pi k}{3}}\lambda\lambda\nu - (\lambda\mu\mu + e^{\frac{4i\pi k}{3}}\mu\lambda\mu + e^{\frac{2i\pi k}{3}}\mu\mu\lambda)\right] \tag{2.43}$$

$$\mid 2\ 0\rangle = \frac{1}{i\sqrt{6}}[-\mu\lambda\nu + e^{\frac{4i\pi k}{3}}\nu\lambda\mu + e^{\frac{2i\pi k}{3}}\lambda\mu\nu - (-\mu\nu\lambda + e^{\frac{4i\pi k}{3}}\lambda\nu\mu + e^{\frac{2i\pi k}{3}}\nu\lambda\mu)] \tag{2.44}$$

$$\mid 2\ \ -1\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}[\lambda\nu\nu + e^{\frac{4i\pi k}{3}}\nu\lambda\nu + e^{\frac{2i\pi k}{3}}\nu\nu\lambda - (\nu\mu\mu + e^{\frac{4i\pi k}{3}}\mu\nu\mu + e^{\frac{2i\pi k}{3}}\mu\mu\nu)] \tag{2.45}$$

$$\mid 2\ \ -2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(\mu\nu\nu + e^{\frac{4i\pi k}{3}}\nu\mu\nu + e^{\frac{2i\pi k}{3}}\nu\nu\mu) \tag{2.46}$$

Les cinq fonctions $I = 2$ sont de symétrie E. Les fonctions de spin avec $I = 1$ peuvent être :

$$| 1\ 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(\nu\lambda\lambda + e^{\frac{4i\pi k}{3}}\lambda\nu\lambda + e^{\frac{2i\pi k}{3}}\lambda\lambda\nu + \lambda\mu\mu + e^{\frac{4i\pi k}{3}}\mu\lambda\mu + e^{\frac{2i\pi k}{3}}\mu\mu\lambda) \quad (2.47)$$

$$| 1\ 0\rangle = -\frac{1}{\sqrt{6}}(\mu\nu\lambda + \mu\lambda\nu + e^{\frac{4i\pi k}{3}}2\nu\mu\lambda + e^{\frac{4i\pi k}{3}}\lambda\mu\nu + e^{\frac{2i\pi k}{3}}\nu\lambda\mu + e^{\frac{2i\pi k}{3}}\lambda\nu\mu) \quad (2.48)$$

$$| 1\ -1\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(\lambda\nu\nu + e^{\frac{4i\pi k}{3}}\nu\lambda\nu + e^{\frac{2i\pi k}{3}}\nu\nu\lambda + \nu\mu\mu + e^{\frac{4i\pi k}{3}}\mu\nu\mu + e^{\frac{2i\pi k}{3}}\mu\mu\nu) \quad (2.49)$$

On peut donc construire trois fonctions de spin $I = 1$ de symétrie E. Mais il est aussi possible de construire trois fonctions de spin $I = 1$ qui auront une symétrie A_1 :

$$| 1\ 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{15}}[2(\nu\lambda\lambda + \lambda\nu\lambda + \lambda\lambda\nu) - (\lambda\mu\mu + \mu\lambda\mu + \mu\mu\lambda)] \quad (2.50)$$

$$| 1\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{15}}(\nu\mu\lambda + \nu\lambda\mu + \mu\nu\lambda + \lambda\nu\mu + \mu\lambda\nu + \lambda\mu\nu - 3\mu\mu\mu) \quad (2.51)$$

$$| 1\ -1\rangle = \frac{1}{\sqrt{15}}[2(\lambda\nu\nu + \nu\lambda\nu + \nu\nu\lambda) - (\nu\mu\mu + \mu\nu\mu + \mu\mu\nu)] \quad (2.52)$$

Enfin, il existe une fonction unique $I = 0$ qui possède une symétrie de type A_2 :

$$| 0\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(\lambda\mu\nu + \nu\lambda\mu + \mu\nu\lambda - \lambda\nu\mu - \mu\lambda\nu - \nu\mu\lambda) \quad (2.53)$$

On peut observer tout de suite que les fonctions de spin de symétrie A_2, qui n'existaient pas dans le cas de NH_3, existent pour ND_3. Cela s'explique par la nature des noyaux de deutérium qui sont des bosons et qui obéissent donc à la statistique de Bose-Einstein. Le poids statistique des états de spin de type A_2 n'est pas nul. Ainsi on a pour l'ensemble des symétries : $10A_1 \oplus 1A_2 \oplus 8E$. Les fonctions de rotation-spin de ND_3, qui peuvent être formées de façon très simple en multipliant chaque membre des combinaisons linéaires (2.10) par la fonction de spin (en faisant attention au signe de k), obéissent elles aussi à la propriété (2.32). Il découle de cela que les états de spin de type A_1 et A_2 sont associés aux états rotationnels tels que $k = 3n$ et les états de type E sont associés aux états rotationnels $k = 3n \pm 1$. Les états rotationnels sont classés de la manière suivante (Furuya & Saito 2005) :

- les états $k = 3n \pm 1$ sont dits *meta*
- les états $k = 3n$ sont dits *ortho+para*
- dans l'état symétrique du fondamental du mode d'inversion les états $k = 0$, j pair sont *ortho* et les états $k = 0$, j impair sont *para*. La situation s'inverse dans l'état antisymétrique de l'inversion

L'existence des états A_2 implique l'existence de deux sous-états pour les niveaux $j, k = 0$, ce qui n'était pas le cas pour NH_3. Nous verrons au chapitre 5 comment ces trois types d'états peuvent se séparer pour les calculs.

	NH_2D	ND_2H
A	9,6759	7,444
B	6,4103	5,3412
C	4,6968	3,7533
D_{jj}	$5{,}2772.10^{-4}$	$3{,}346.10^{-4}$
D_{jk}	$-7{,}9872.10^{-4}$	$-4{,}931.10^{-4}$
D_{kk}	$3{,}6537.10^{-4}$	$2{,}164.10^{-4}$

Tab. 2.5: *Constantes rotationnelles (CDMS) et de distortion centrifuge de NH_2D et de ND_2H (Cohen & Pickett 1982; Coudert et al. 1986). L'unité est le cm^{-1}.*

NH_2D

Les études spectroscopiques de l'espèce NH_2D ont souvent été réalisées de paire avec celles concernant l'espèce doublement deutérée ND_2H. Les spectroscopistes se sont intéressés dès les années 1950 aux molécules d'ammoniac partiellement deutérées (Weiss & Strandberg 1951; Lichtenstein et al. 1964). Les constantes spectroscopiques et les niveaux d'énergie fournis par le CDMS sont issus des travaux de De Lucia & Helminger (1975), Cohen & Pickett (1982) et Fusina et al. (1988). Les travaux de Coudert et al. (1986) nous ont aussi été utiles. Quelques études ont été réalisées sur le mouvement d'inversion afin de déterminer de quelle manière le prendre en compte (Danielis et al. 1975).
Les niveaux d'énergie d'une toupie asymétrique se calculent à partir de l'Hamiltonien du rotateur rigide (2.1). Il est possible d'ajouter à cet Hamiltonien les corrections dues à la distortion centrifuge traitée comme une perturbation. Nous allons nous limiter ici à une correction à l'ordre 4 et l'Hamiltonien devient (Cohen & Pickett 1982; Coudert et al. 1986) :

$$H_{rot} = AJ_{x'}^2 + BJ_{y'}^2 + CJ_{z'}^2 - D_{jj}J^4 - D_{jk}J^2J_{z'}^2 - D_{kk}J_{z'}^4 \tag{2.54}$$

où $J^2 = J_{x'}^2 + J_{y'}^2 + J_{z'}^2$ est le moment angulaire total de la molécule. A, B et C sont les constantes rotationnelles et D_{jj}, D_{jk} et D_{kk} les corrections centrifuges. Les niveaux d'énergie correspondent aux valeurs propres de cet Hamiltonien. Pour NH_2D, nous avons utilisé les constantes rotationnelles ainsi que les constantes de distortion centrifuge du tableau 2.5. Pour résoudre l'Hamiltonien (2.54), il est possible de développer les fonctions d'onde de la toupie asymétrique dans la base des fonctions d'onde des toupies symétriques $\mid jkm\rangle$ (Garrison et al. 1976). On peut alors écrire :

$$\mid jm\tau\rangle = \sum_{k=-j}^{j} a_{k\tau}^{j} \mid jkm\rangle \tag{2.55}$$

avec $\mid jkm\rangle$ définit par l'équation (2.9). Les $a_{k\tau}^j$ sont les coefficients du développement qui doivent être déterminés. Les valeurs propres des opérateurs J^2, $J_{z'}^2$ et J_z sont alors $j(j+1)\hbar^2$, $k^2\hbar$ et $m\hbar$. Le nombre 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, respectivement, d'une toupie "prolate" et d'une toupie "oblate". On a la correspondance :

$$\tau = K_a - K_c \tag{2.56}$$

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. Il en résulte un "mélange" des $2j+1$ valeurs de k correspondantes à un couple (j, m) pour former $2j+1$ niveaux de la toupie asymétrique. En introduisant (2.55) dans (2.54) on obtient l'équation :

$$\sum_k a^j_{k\tau}(\langle jk'm \mid H_{rot} \mid jkm\rangle) - E_{j\tau}\delta_{k'k}) = 0 \tag{2.57}$$

pour 2j+1 valeurs de τ. Ces équations peuvent être simplifiées en utilisant les propriétés de symétrie de l'Hamiltonien. Celui-ci est invariant sous les opérations identité, $x \rightarrow -x$, $y \rightarrow -y$ et $z \rightarrow -z$. Ces transformations forment une représentation du groupe de Klein qui a quatre représentations irréductibles unidimensionnelles (Garrison et al. 1976). En transformant la base des fonctions de la toupie symétrique en un ensemble de fonctions de symétrie adaptée (qui se transforment selon les représentations irrédutibles du groupe de Klein) la matrice de l'Hamiltonien devient diagonale par bloc. Le système d'équations peut alors être décomposé en quatre sous-systèmes. Les quatre classes de fonctions χ sont :

$$\chi^{impair}_{ks} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\mid jkm\rangle + (-1)^s \mid j-km\rangle] \tag{2.58}$$

$$\chi^{pair}_{ks} = \frac{1}{\sqrt{2(1+\delta_{0k})}}[\mid jkm\rangle + (-1)^s \mid j-km\rangle] \tag{2.59}$$

Dans le premier cas, k est impair et $s = 0$ ou 1, dans le second cas, k est pair et $s = 0$ ou 1. Chacun des quatre types de fonctions est associé à une représentation irréductible. Les fonctions d'onde de la toupie asymétrique peuvent donc être réduite à une seule classe de fonctions de symétrie adaptée :

$$\mid j\tau m\rangle = \sum_{k=0(1)}^{pair(impair)} b^j_{k\tau}\chi_{ks} \tag{2.60}$$

L'indice τ est donc dorénavant une indication de la parité de k et de la valeur de s. Les équations à résoudre deviennent :

$$\sum_{k=0(1)}^{pair(impair)} b^j_{k\tau}(\langle \chi_{k's} \mid H_{rot} \mid \chi_{ks}\rangle - E_{j\tau}\delta_{k'k}) = 0 \tag{2.61}$$

La résolution de cette équation permet d'obtenir les niveaux d'énergie rotationnelle $E_{j\tau}$. Un diagramme des niveaux d'énergie rotationnelle de NH_2D est présenté dans la figure 2.4.

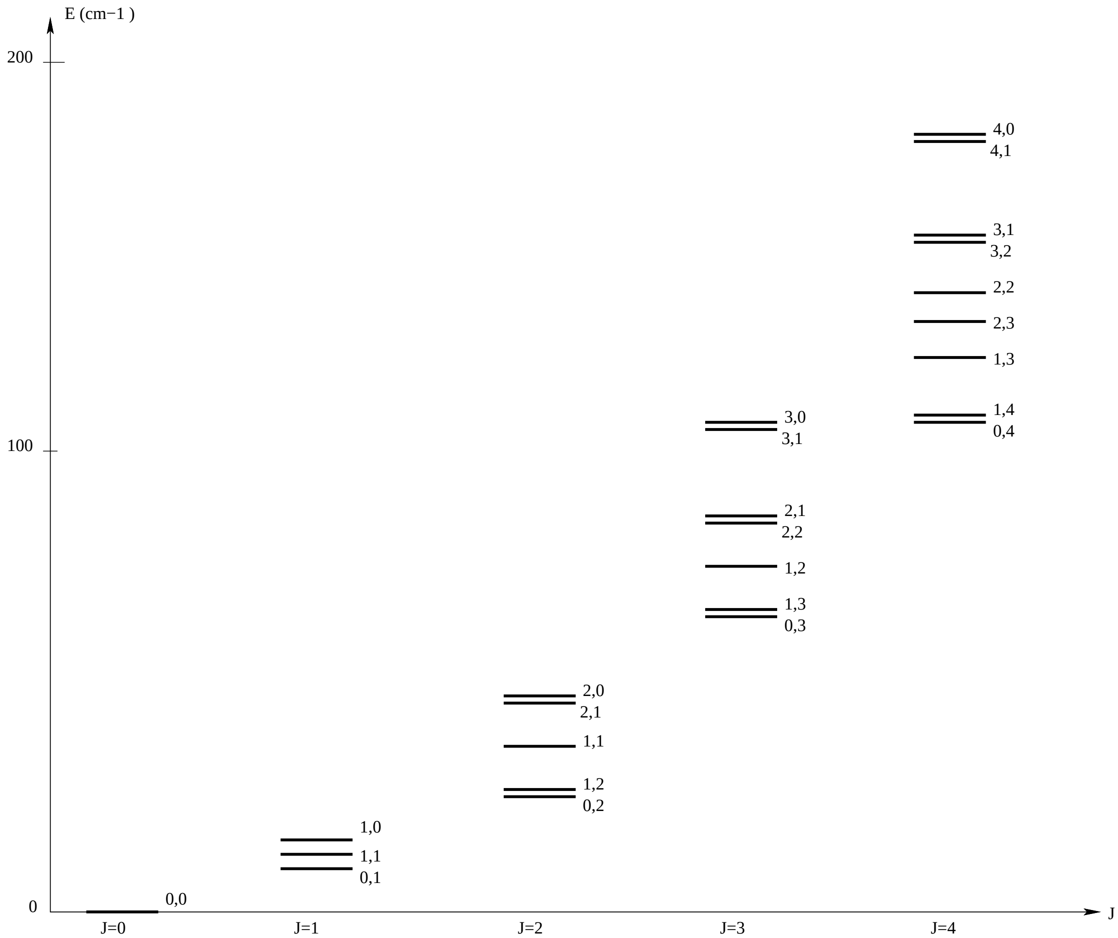

FIG. 2.4: *Positions relatives des niveaux d'énergie rotationnelle de NH_2D. j est indiqué sur la figure. Les nombres sur le côté de chaque niveau sont les indices K_a et K_c.*

ND_2H

D'un point de vue spectroscopique, ND_2H a souvent été étudié de pair avec NH_2D. Aussi la littérature scientifique sur le sujet est sensiblement la même. Les constantes spectroscopiques changent, bien évidemment, et nous indiquons les valeurs que nous avons utilisées dans le tableau 2.5. La figure 2.5 illustre les positions relatives des niveaux rotationnels. Les fonctions d'onde se définissent de la même manière que pour NH_2D.

Il est, par contre, nécessaire d'ajouter que dans les deux cas, nous n'avons pas introduit la possibilité de séparer les états *ortho* et *para* de ces deux molécules dans le code de collision moléculaire MOLSCAT. En effet, elles possèdent toutes les deux des états de ce type qui sont définis par la présence de deux atomes semblables : deux hydrogène pour NH_2D et deux deutérium pour ND_2H.

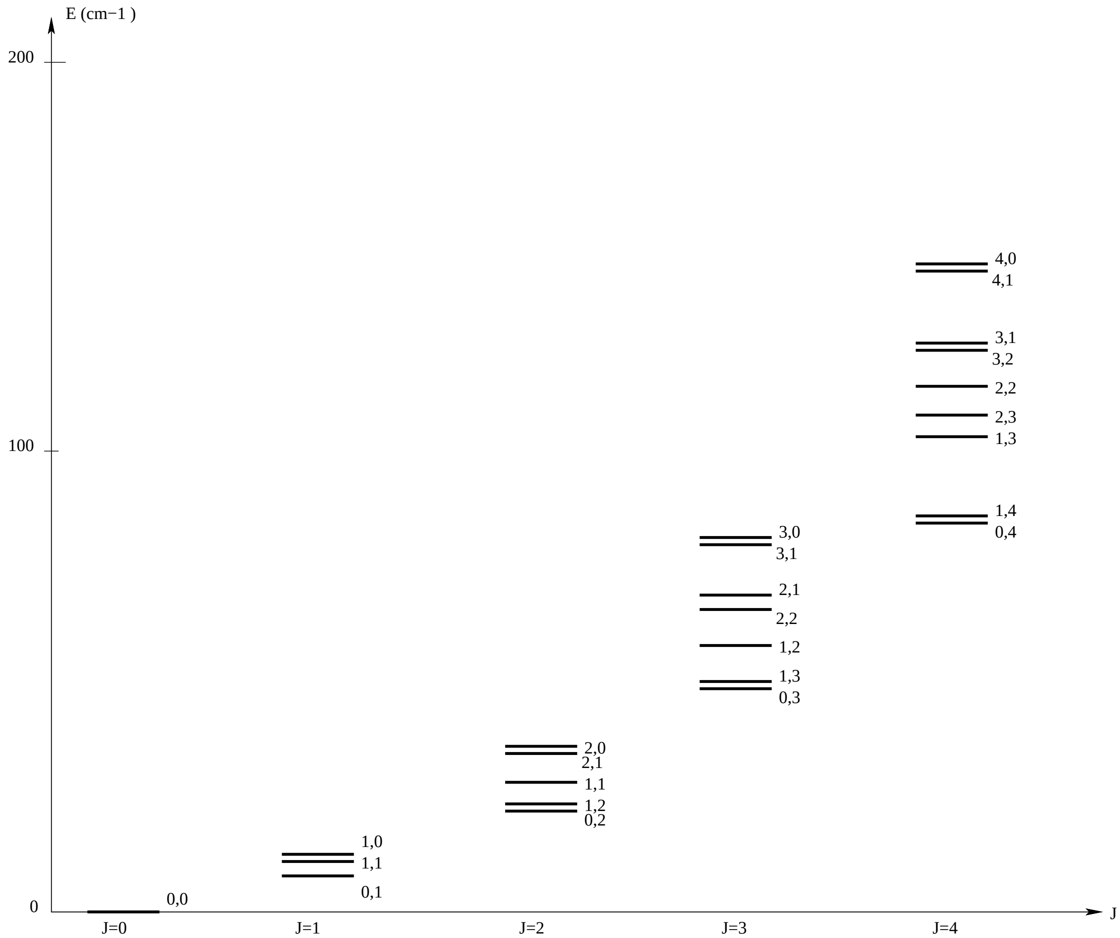

FIG. 2.5: *Positions relatives des niveaux d'énergie rotationnelle de ND_2H. j est indiqué sur la figure. Les nombres sur le côté de chaque niveau sont les indices K_a et K_c.*

2.2 Où il est sujet de l'astrophysique de ces espèces moléculaires

Le développement de la radioastronomie a permis l'observation et la détection de molécules dans les milieux astrophysiques. L'observation de raies millimétriques issues des transitions rotationnelles des molécules donne accès aux caractéristiques physiques du gaz interstellaire : température, densité, dynamique du gaz... Depuis sa première détection en 1968, NH_3, grâce à ses propriétés spectroscopiques particulières est très vite devenu un des principaux outils d'étude du milieu interstellaire. Ne se contentant pas d'être un cas d'étude pour les spectroscopistes, il s'est imposé comme outil d'étude du milieu interstellaire tout comme le monoxyde de carbone CO (Ho & Townes 1983).

2.2.1 Détection de l'ammoniac

En 1968, A. C. Cheung et ses collaborateurs réalisent la toute première détection de l'ammoniac NH_3 dans le milieu interstellaire dans la direction du centre galactique, c'est-à-dire la région de Sagitarrius A (Cheung et al. 1968). NH_3 était

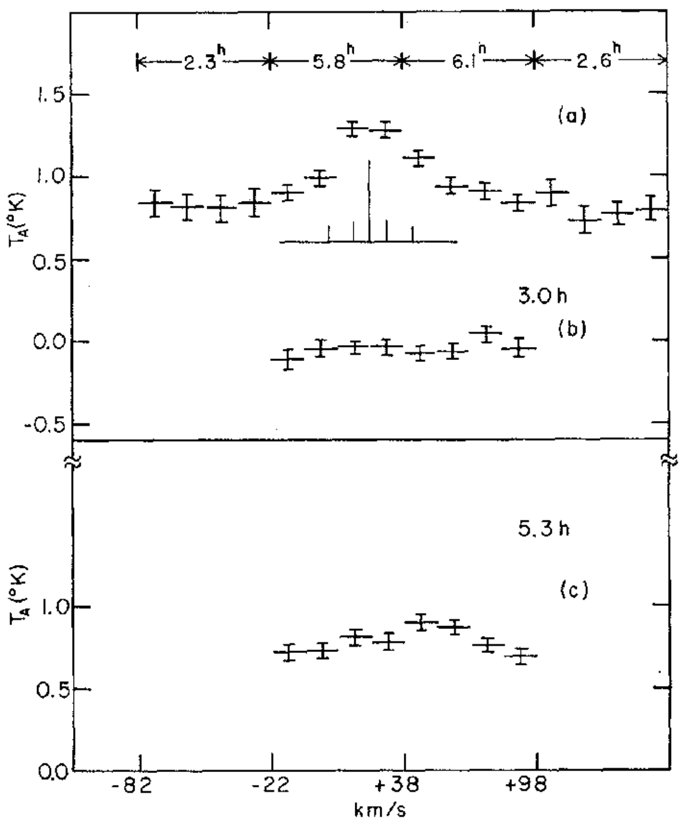

FIG. 2.6: *Spectres des raies d'inversion* 1_1 *et* 2_2 *détectées par A. C. Cheung et ses collaborateurs en 1968 (d'après Cheung et al. 1968).*

la première molécule polyatomique découverte dans le milieu interstellaire. Étant donné que les raies rotationnelles pures ne sont pas observables depuis le sol à cause de l'absorption atmosphérique dans leur domaine de fréquence, les premières raies détectées furent les raies d'inversion. Celles-ci ne sont, en effet, pas masquées par l'atmosphère et sont détectables par un radiotélescope centimétrique terrestre. Dans le cas de Cheung et al. 1968, il s'agissait des raies d'inversion 1_1 et 2_2 dont les fréquences respectives sont 23694.5 MHz et 23722.6 MHz (voir figure 2.6). La transition rotationnelle pure $1_0^+ \rightarrow 0_0^+$ a été détectée pour la première fois en 1983 grâce au Kuiper Airborne Observatory de la NASA (Keene et al. 1983). Vingt ans plus tard, elle a été de nouveau observée par le satellite ODIN (Liseau et al. 2003; Larsson et al. 2003). Dix ans se sont écoulés entre la détection de l'ammoniac NH_3 et la première détection de l'ammoniac mono-deutéré NH_2D. En 1978, Barry E. Turner et ses collaborateurs détectent à l'aide d'une antenne de 11 m de diamètre du National Radio Astronomy Observatory la raie de la transition entre les niveaux rotationnels 1_{11} et 1_{01} à la fréquence de 85926.2 MHz (voir figure 2.7) en provenance du nuage moléculaire Sagittarius B2 (Turner et al. 1978). Ils mettent déjà en évidence à l'époque un fort fractionnement isotopique en faveur de NH_2D. Ils rapportent un rapport $\frac{NH_2D}{NH_3}$ de l'ordre de 0.017, bien plus élevé que le rapport $\frac{D}{H}$ moyen du milieu interstellaire. Parallèlement, E. N. Rodriguez Kuiper et son équipe, en utilisant le même instrument, détectent la même raie dans la direction de la nébuleuse de Kleinmann-Low dans Orion (Rodriguez Kuiper et al. 1978). Eux aussi constatent que le rapport $\frac{NH_2D}{NH_3}$ est élevé, de l'ordre de 0.05. Dès cet époque, il a fallu envisager des processus de deutération permettant de produire un tel enrichissement isotopique.

Il faudra attendre une vingtaine d'années avant que la détection de l'ammoniac

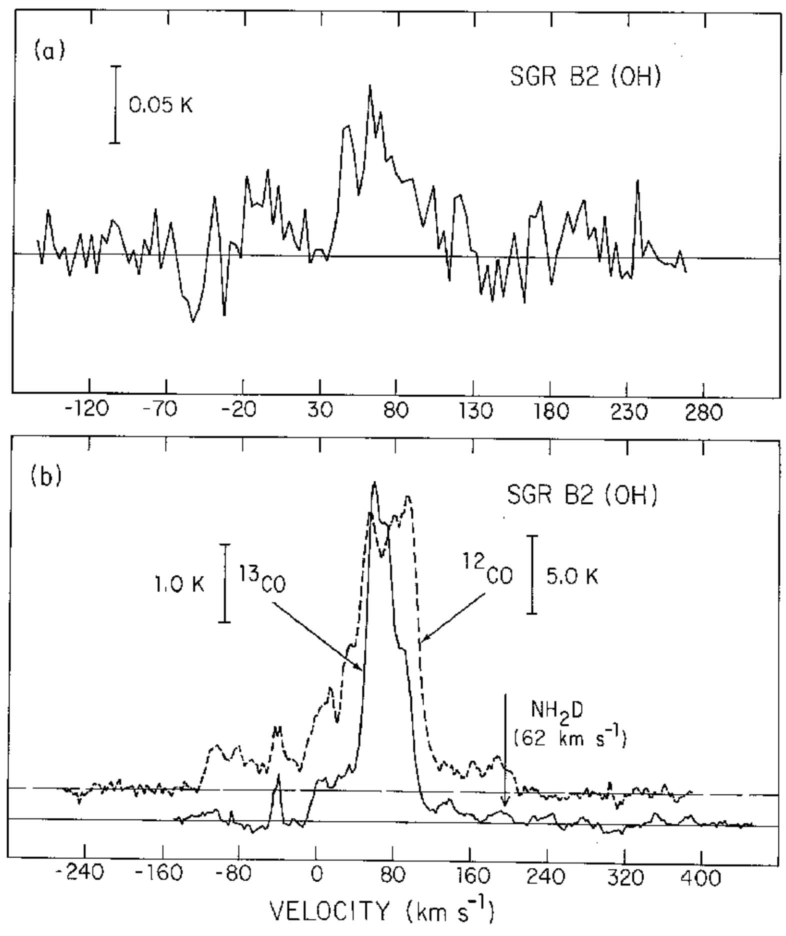

FIG. 2.7: *Spectre des raies ortho (a) et para (b) de la transition* $1_{11} \rightarrow 1_{01}$ *de* NH_2D *(d'après Turner et al. 1978).*

doublement deutéré soit annoncée par Evelyne Roueff et ses collaborateurs en 2000 (Roueff et al. 2000). La détection s'est faite dans la direction du coeur dense du nuage sombre L134N avec l'aide de l'antenne de 30 m de l'Institut de Radio Astronomie Millimétrique (IRAM) de Pico Veleta en Espagne. Les raies observées sont les raies *ortho* et *para* de la transition 1_{10} vers 1_{01} de fréquences respectives 110812.59 MHz et 110896.55 MHz (voir figure 2.8). Les auteurs ont mesuré un rapport $\frac{ND_2H}{NH_2D}$ de l'ordre de 0.05. Bien que la proportion de ND_2H soit moindre que celle de NH_2D, elle implique cependant un enrichissement isotopique important puisque cette proportion reste supérieure au rapport $\frac{D}{H}$ local. En plus de pouvoir enrichir les espèces moléculaires en deutérium, les processus de fractionnement doivent être capables de produire des molécules plusieurs fois deutérées.

Cette nécessité sera confirmée deux ans plus tard avec la détection de l'ammo-

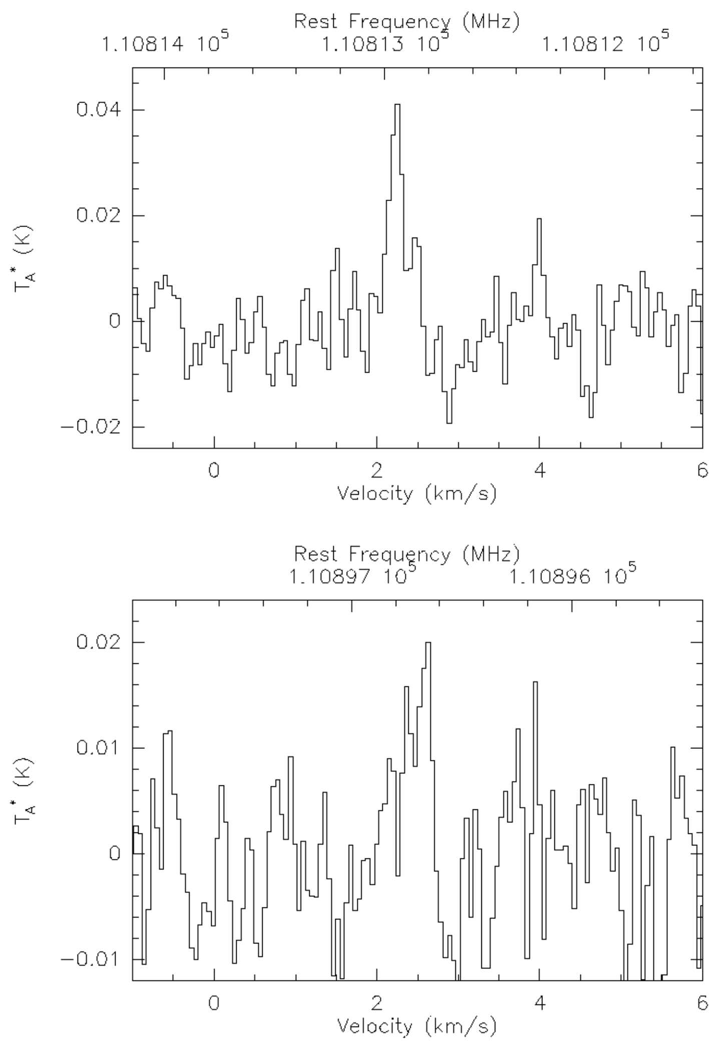

FIG. 2.8: *Spectre des raies ortho (en haut) et para (en bas) de la transition* $1_{10} \rightarrow 1_{01}$ *de* ND_2H *(d'après Roueff et al. 2000).*

niac triplement deutéré (Lis et al. 2002; van der Tak et al. 2002). Darek Lis et ses collègues annoncent la détection de ND_3 dans le nuage Barnard 1 à l'observatoire submillimétrique du California Institute of Technology (Lis et al. 2002). La raie observée était la raie rotationnelle de l'état fondamental $1_{0a} \rightarrow 0_{0s}$ de fréquence 309.91

GHz (voir la figure 2.9). L'équipe annonce alors un rapport $\frac{ND_3}{NH_3}$ d'environ 8×10^{-4}, ce qui reste supérieur au rapport $\frac{D}{H}$ de 10 ordres de grandeur au moins. Floris van der Tak et ses collaborateurs détectent la même raie avec le même instrument dans la région NGC 1333 (van der Tak et al. 2002). Ils déduisent de leurs observations un fractionnement isotopique similaire à celui de l'équipe de Darek Lis.

Les observations des isotopomères deutérés de NH_3 ainsi que ceux d'autres mo-

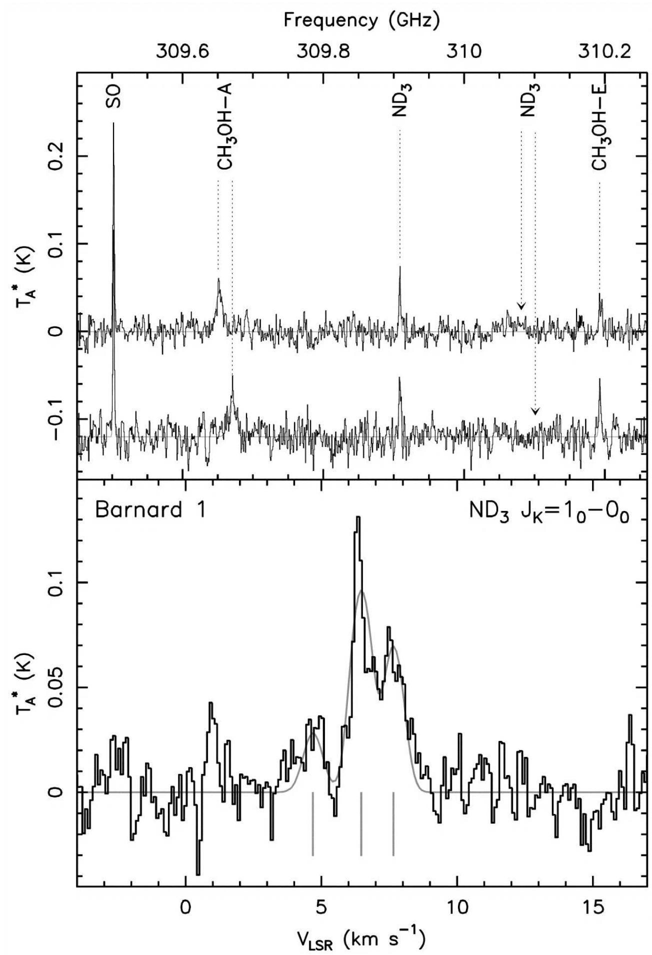

FIG. 2.9: *Spectre de la raie $1_{0a} \rightarrow 0_{0s}$ de ND_3 détectée par Darek Lis et ses collaborateurs en 2002 (d'après Lis et al. 2002).*

lécules interstellaires (dont l'enrichissement en deutérium est aussi important que pour l'ammoniac) implique donc l'existence d'une chimie du deutérium interstellaire véritablement capable de produire un fractionnement isotopique aussi important.

2.2.2 Les milieux astrophysiques hôtes de l'ammoniac

Comme nous l'avons déjà signalé plusieurs fois, le phénomène de l'inversion, propre à l'ammoniac, fait de cette molécule un formidable outil d'étude du milieu interstellaire. Un grand nombre de transitions d'inversion sont observables dans des conditions d'excitation très variées. Sa présence dans un grand nombre de régions

ou objets célestes suffisamment denses dans lesquels la matière est sous forme moléculaire ajoute à son utilité. Ainsi il est possible d'étudier les "régions moléculaires" grâce à l'ammoniac en choisissant la ou les transitions adéquates. Mais quelles sont donc les régions où l'on peut détecter l'ammoniac ? Cette molécule a été détectée dans les nuages sombres et froids. En 1978 Paul Ho et ses collègues ont réalisé un relevé sur 29 de ces régions et ont détecté NH_3 dans 12 nuages sombres (Ho et al. 1978). L'ammoniac se rencontre aussi dans les régions de formation d'étoiles qu'elles soient de faible ou de forte luminosité (cette présence étant lié au stade de la "génèse" stellaire dans lequel se trouvent les proto-étoiles). Encore une fois Paul Ho et Alan Barrett confirment en 1980 sa présence dans plusieurs objets de Herbig-Haro, chocs entre le flux de matière provenant d'un objet central (étoile en formation) et le milieu local (Ho & Barrett 1980) et Kenneth Lang et Robert Willson l'observent dans NGC 2264 un amas contenant des étoiles de type T Tauri, stade plus évolué (Lang & Willson 1980). Paul Ho et ses collaborateurs l'observeront aussi dans des nuages moléculaires situés à proximité de régions HII ionisées par le rayonnement ultraviolet d'étoiles venant de naître (Ho et al. 1981). NH_3 a aussi été détecté dans les enveloppes circumstellaires (McLaren & Betz 1980).
Sa présence est aussi confirmée dans des milieux autres que le milieu interstellaire comme les atmosphères planétaires. Il est ainsi un des constituants des planètes géantes gazeuses du Système Solaire : Jupiter, Saturne, et en plus grande abondance sur Uranus et Neptune (Burgdorf et al. 2004). Il est aussi détecté dans des corps tels que les comètes (Hatchell 2005).
Enfin, NH_3 a été détecté hors de notre Galaxie. Robert Martin et Paul Ho en feront la septième molécule détectée à l'extérieur de la nôtre (Martin & Ho 1979). Ils l'utiliseront comme un outil pour mesurer la température des complexes de gaz géants extragalactiques (Martin et al. 1982).

2.2.3 Formation de la molécule d'ammoniac

Dès 1973, une hypothèse est proposée pour la formation de l'ammoniac dans le milieu interstellaire (Herbst & Klemperer 1973). Cette chimie est basée sur la présence de l'ion N^+ qui peut alors réagir avec la molécule dominante du milieu interstellaire H_2 :

$$N^+ + H_2 \rightarrow NH^+ + H \tag{2.62}$$

$$NH^+ + H_2 \rightarrow NH_2^+ + H \tag{2.63}$$

$$NH_2^+ + H_2 \rightarrow NH_3^+ + H \tag{2.64}$$

$$NH_3^+ + H_2 \rightarrow NH_4^+ + H \tag{2.65}$$

La dernière réaction est ensuite suivie par la recombinaison dissociative avec un électron de l'ion ammonium NH_4^+, ce qui conduit à la synthèse de l'ammoniac NH_3 :

$$NH_4^+ + e^- \rightarrow NH_3 + H \tag{2.66}$$

Alexander Dalgarno proposera une alternative à partir de l'azote atomique N et de l'ion H_3^+ (Dalgarno 1974) :

$$N + H_3^+ \rightarrow NH_2^+ + H \tag{2.67}$$

Une fois l'ion NH_2^+ formé la suite de réactions proposée par Herbst & Klemperer 1973 reprend son cours. Mais ces deux réactions initiant la synthèse de l'ammoniac à partir de N^+ ou N sont remises en cause dans les années 1980 et on doute de leur capacité à reproduire les abondances de NH_3 observées dans le milieu interstellaire (Herbst et al. 1987). Ainsi la réaction de N avec H_3^+ possède une énergie d'activation non négligeable qui implique un taux de réaction très petit aux températures interstellaires. Quant à la réaction entre N^+ et H_2, elle est légèrement endothermique et le point critique est l'énergie rotationnelle que possède la molécule de dihydrogène lors de la réaction. Si H_2 se trouve dans ses états rotationnels et vibrationnels les plus bas, cette réaction possède une barrière de 170 K. Or, les mesures de cinétique chimique à basse température en laboratoire ne récréent pas la répartition sur les niveaux rotationnels de H_2 dans le milieu interstellaire. Si l'énergie rotationnelle de H_2 est critique, la formation de N^+ à partir de la réaction entre He et N_2 peut éventuellement lui fournir de l'énergie de translation qui compenserait l'endothermie de la réaction de N^+ et H_2. Des études expérimentales sur ce type de réaction ont permis d'émettre des doutes sur cette possibilité et ont montré que la chimie initiée par cette voie pouvait ne pas former l'ammoniac interstellaire (Marquette et al. 1988). Néanmoins en prenant en compte la formation de N^+ à partir de la réaction :

$$He^+ + N_2 \rightarrow N^+ + N + 0.294\text{eV}, \tag{2.68}$$

et tenant compte de la distribution des états de spin-orbite de N^+ ainsi que de l'énergie translationnelle injectée, il est possible d'augmenter la production d'ammoniac dans les modèles théoriques en compensant la légère endothermicité de la réaction $N^+ + H_2 \rightarrow NH^+ + H$ (Galloway & Herbst 1989).
Après les doutes sur la possibilité que la réaction $N^+ + H_2 \rightarrow NH^+ + H$ puisse avoir lieu et reproduire les abondances observées de l'ammoniac, Jacques Le Bourlot démontrera que si le rapport *ortho/para* de l'hydrogène moléculaire dépasse une valeur de l'ordre de 10^{-4}, alors les abondances de NH_3 sont reproduites (Le Bourlot 1991). La formation de NH_3 passe donc bien par le cycle de réactions initiées par $N^+ + H_2 \rightarrow NH^+ + H$ qui est résumé sur la figure 2.10.

Qu'en est-il des isotopomères deutérés NH_2D, ND_2H et ND_3 ? La formation d'espèces multi-deutérées avec des fractionnements isotopiques importants n'est pas encore parfaitement comprise et il est fait appel aussi bien à la chimie de surface qu'à la chimie en phase gazeuse. Une chose est sûre, c'est que les observations ont montré que les fractionnements isotopiques élevés des espèces multi-deutérées sont détectés dans des régions du milieu interstellaire appauvries en monoxyde de carbone CO (Millar 2005). Ce dernier est accrété par les grains et gèle à leur surface. La disparition de CO et d'autres molécules abondantes favorise l'enrichissement des molécules en deutérium en diminuant les taux de destruction des ions moléculaires deutérés. De plus, le deutérium D est plus lourd que l'hydrogène H, c'est pourquoi les molécules qui en contiennent ont une énergie de point zéro plus basse. D'un point de vue énergétique, il est alors plus probable que les molécules se forment à partir de D que de H. La réaction initiatrice de formation en phase gazeuse des molécules deutérées est la formation de l'ion H_2D^+ à partir de H_3^+ et HD (celui-ci est formé à la surface des grains) :

$$H_3^+ + HD \rightarrow H_2D^+ + \Delta E \tag{2.69}$$

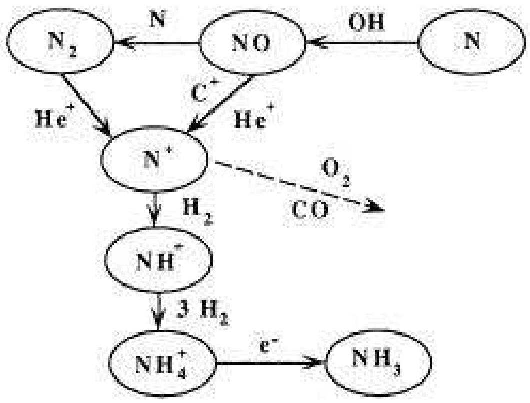

Fig. 2.10: *Schéma illustrant la synthèse chimique de l'ammoniac dans le milieu interstellaire (d'après Le Bourlot 1991).*

Cette réaction est exothermique et H_2D^+ est préférentiellement produit plutôt que détruit, la réaction inverse étant inhibée. H_3^+ et H_2D^+ peuvent réagir avec les autres atomes et molécules, notamment celles contenant de l'azote N afin de produire NH_2D, ND_2H et ND_3. De plus, la présence des molécules multi-deutérées semble indiquer que le processus de deutération de H_3^+ peut se poursuivre pour former D_2H^+ et D_3^+ (mais seulement dans les nuages où la densité de CO a diminué). La détection de ces ions moléculaires dans le milieu interstellaire confirme cette hypothèse. Des fractionnements élevés des espèces multi-deutérées se produisent dans les nuages où D_3^+ est le plus abondant des isotopomères de H_3^+ (Millar 2005). Les ions D_2H^+ et D_3^+ favorisent l'échange de deutéron et peuvent expliquer la présence de ND_2H et ND_3 avec d'aussi grands fractionnements.
Les observations ont montré que les réactions en phase gazeuse n'étaient pas suffisantes pour produire l'enrichissement isotopique observé : elles n'expliquent pas, notamment la présence de molécules deutérées dans les coeurs moléculaires chauds (150-250 K), des régions denses de taille réduite dans les régions de formation d'étoiles (Millar 2005). Il est accepté que la composition du gaz des coeurs moléculaires chauds reflète la composition des glaces de surface des grains interstellaires après leur évaporation due à la présence d'étoiles nouvellement formées. Cette composition reflète à son tour la composition du gaz interstellaire au moment de l'accrétion des molécules par les grains lors du gel (30-50 K) ou bien est le résultat d'une chimie de surface ayant eu lieu durant la période de stockage (quelques 10^5 ans) de ces molécules par les grains. Quoiqu'il en soit, bien que les molécules deutérées puissent se former par chimie de surface et produire des fractionnements suffisamment élevés, il faut que le rapport D/H à la surface des grains soit élevé à l'origine. Ce rapport doit refléter celui du gaz quand D et H ont été accrétés, ce qui signifie qu'il faut un grand rapport D/H dans la phase gazeuse. De plus, la réaction (2.69) ne peut pas être la réaction initiatrice du fractionnement dans les milieux trop chauds. Ainsi la température du milieu considéré fixe-t-elle le processus de formation des isotopomères de l'ammoniac, mais pour l'instant la question n'est pas résolue. Concernant l'étude de la formation de NH_2D, ND_2H et ND_3, on peut

consulter Roueff et al. (2006) dans lequel les auteurs ont essayé de reproduire les fractionnements isotopiques observés à partir d'une chimie en phase gazeuse en état stationnaire.

2.2.4 Intérêts observationnels

Les molécules observées dans le milieu interstellaire, outre le fait de nous permettre d'en connaître un peu plus sur la chimie de ces régions, possèdent parfois une ou plusieurs caractéristiques qui leur permettent d'acquérir un intérêt observationnel. Ainsi le monoxyde de carbone CO est un excellent traceur du gaz moléculaire froid, ce que ne peut être H_2 puisqu'il n'émet pas, faute de moment dipolaire. Nous allons ici décrire quelles sont les caractéristiques de NH_3 et de ses isotopomères deutérés qui font que ces molécules revêtent un grand intérêt observationnel.

NH_3 : outil d'analyse du milieu interstellaire

Comme nous l'avons déjà mentionné, NH_3 est un des principaux outils pour l'étude du milieu interstellaire froid. Ce sont ses niveaux d'inversion qui la rendent particulièrement adéquate aux observations. Pour un même niveau rotationnel, il existe deux sous-niveaux dus aux deux positions équivalentes de l'atome d'azote de part et d'autre du plan des atomes d'hydrogène. L'écart entre les deux niveaux de chaque doublet varie très peu quel que soit le niveau rotationnel. Les transitions d'inversion ont donc une fréquence quasi-inchangée en fonction de l'excitation rotationnelle de la molécule. C'est pourquoi différents niveaux d'excitation de la molécule d'ammoniac peuvent être étudiés simultanément durant une même observation avec un même instrument et une même résolution spatiale et spectrale. De plus, l'opacité du milieu peut être déterminée grâce à l'observation des raies hyperfines de l'ammoniac puisque le rapport des température de brillance de ces raies dépend directement de l'absorption du milieu. Enfin, les raies d'inversion de l'ammoniac présentent l'avantage d'être observables dans une gamme de fréquence qui n'est pas absorbée par l'atmosphère terrestre, ce qui ne nécessite pas d'observatoires spatiaux pour les détecter, même si aujourd'hui le satellite ODIN permet l'observation des transitions rotationnelles, notamment de la transition $1_0^+ \rightarrow 0_0^+$ (Larsson et al. 2003; Liseau et al. 2003).
Les raies d'inversion de NH_3 sont des doublets, par conséquent leur analyse peut être simplifiée par la modélisation d'un système à deux niveaux. Comme nous l'avons déjà expliqué précédemment, les densités et températures du milieu interstellaire sont telles que les molécules ne sont pas dans les conditions de l'équilibre thermodynamique local. La connaissance des populations des deux niveaux concernés nécessite donc la prise en compte des processus d'excitation et de désexcitation radiatifs et collisionnels. Dans le cas où l'on considère une espèce à deux niveaux u et l tels que $E_u > E_l$ et si l'on néglige l'absorption radiative et l'émission stimulée, la population de l'état u varie suivant :

$$\frac{dn_u}{dt} = -A_{ul}n_u - C_{ul}^X n_X n_u + C_{lu}^X n_X n_l \tag{2.70}$$

Dans cette équation les processus collisionnels sont pris en compte tout comme l'émission stimulée. Comme dans l'équation (1.3), n_u et n_l sont respectivement les densités de l'espèce considérée dans l'état u et l'état l. n_X est la densité d'une autre espèce pouvant entrer en collision avec la première, essentiellement H, H_2 et He. Enfin C_{ul}^X et C_{lu}^X sont respectivement les taux de collision de désexcitation et d'excitation. Lorsque le nuage est à l'équilibre, les processus de désexcitation compensent les processus d'excitation :

$$A_{ul}n_u + C_{ul}^X n_X n_u = C_{lu}^X n_X n_l \tag{2.71}$$

De cette expression il est possible de déduire le rapport des populations des deux niveaux :

$$\frac{n_u}{n_l} = \frac{C_{lu}^X n_X}{A_{ul} + C_{ul}^X n_X} \tag{2.72}$$

L'équation du bilan détaillé permet aussi de relier l'excitation et la désexcitation collisionnelles :

$$C_{lu}^X = \frac{g_u}{g_l} C_{ul}^X e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \tag{2.73}$$

avec $\Delta E = E_u - E_l > 0$ et g_u et g_l les poids statistiques des niveaux considérés. On obtient alors l'expression :

$$\frac{n_u}{n_l} = \frac{g_u}{g_l} \frac{e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}{1 + \frac{A_{ul}}{C_{ul}^X n_X}} \tag{2.74}$$

A partir de là, trois possibilités différentes peuvent se dégager. La première, c'est lorsque n_X est grand. Les populations des niveaux sont alors dominées par les processus collisionnels. On retrouve, par conséquent, l'équilibre thermodynamique et la distribution de Boltzmann :

$$\frac{n_u}{n_l} = \frac{g_u}{g_l} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \tag{2.75}$$

Dans le second cas, n_X est petit. Le rapport des populations peut alors se réécrire :

$$\frac{n_u}{n_l} = \frac{C_{ul}^X n_X}{A_{ul}} \times \frac{g_u}{g_l} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = \frac{C_{ul}^X n_X}{A_{ul}} \left(\frac{n_u}{n_l}\right)_{ETL} \tag{2.76}$$

Enfin le dernier cas est le cas limite pour lequel $A_{ul} = C_{ul}^X n_X$. La densité qui correspond à ce cas est alors appelée densité critique et marque la transition entre le non équilibre thermodynamique et l'équilibre thermodynamique :

$$n_{crit}^X = \frac{A_{ul}}{C_{ul}^X} \tag{2.77}$$

Au delà de cette densité, les collisions sont dominantes et l'on retrouve alors l'équilibre thermodynamique local et la loi de Boltzmann. Le rapport des populations des deux niveaux considérés peut être obtenu à partir de la mesure de l'intensité de la

raie observée. Il faut ensuite déterminer si le milieu étudié est à l'équilibre thermodynamique ou non. Si c'est le cas, seul la température cinétique du milieu pourra étre déterminée. Si ce n'est pas le cas, alors on pourra aussi détermniner la densité n_X où X peut notamment être H_2 ou He. NH_3 est un excellent thermomètre du milieu interstellaire car l'observation des transitions d'inversion permet la détermination d'une température de rotation qui caractérise la distribution des populations de niveaux de rotation et cela est d'autant plus facile que, comme nous l'avons dit, les transitions d'inversion permettent d'explorer plusieurs niveaux d'excitation dans une même gamme de fréquence. De plus, les températures des milieux étudiés sont froides et les niveaux de l'ammoniac tels que $j > k$ sont négligeables (énergie trop élevée) et lorqu'ils sont peuplés ils se désexcitent très rapidement vers les niveaux $j = k$. Du coup, ce sont essentiellement les processus collisionnels qui permettent de peupler ces derniers. Par conséquent les populations relatives des niveaux $j = k$ sont reliées directement à la température cinétique du milieu par les équations d'équilibre statistique.
Il est aussi possible de déterminer l'opacité des raies d'inversion de NH_3 grâce à la structure hyperfine de ces raies qui a été observée (Ho et al. 1977; Rydbeck et al. 1977). Lors d'une observation millimétrique, la température d'antenne $T_a(\nu)$ représente l'intensité d'une raie à la fréquence ν. Elle correspond à la température du corps noir qui émettrait la même intensité à la même fréquence. On applique à cette température des corrections. Il faut notamment lui soustraire l'intensité du fond du ciel (rayonnement de fond cosmologique, émission des poussières interstellaires) ainsi que l'absorption de l'atmosphère terrestre afin d'obtenir l'intensité réelle de la source (Rist 1991) :

$$\Delta T_a^\star(\nu) = \phi[J_\nu(T_{ex}) - J_\nu(T_b)](1 - e^{-\tau(\nu)}) \tag{2.78}$$

T_b est la température d'émission du fond du ciel, ϕ la fonction de dilution de la source dans le lobe de l'antenne et $\tau(\nu)$ est l'opacité de la raie à la fréquence ν exprimée par :

$$\tau(\nu) = \frac{c^2 h A N_u f(\nu)}{8\pi k \nu J_\nu(T_{ex})} \tag{2.79}$$

A est le coefficient d'Einstein d'émission spontanée, N_u la densité de colonne du niveau supérieur et $f(\nu)$ le profil de la raie d'émission qui peut être lorentzien ou gaussien. Il existe deux méthodes différentes pour mesurer l'opacité : soit on compare une même transition pour une molécule et un de ses isotopomères, soit on observe la structure hyperfine d'une raie de la molécule en question. Dans ce deuxième cas, le rapport des températures d'antenne de la raie centrale (c) à l'une des raies satellites (s) de la structure hyperfine s'exprime en fonction des opacités respectives des deux raies (Rist 1991) :

$$\frac{\Delta T_{ac}^\star}{\Delta T_{as}^\star} = \frac{1 - \exp \tau_c(\nu)}{1 - \exp \tau_s(\nu)} \tag{2.80}$$

Cette relation est valable seulement si l'on considère que les températures d'excitation des deux raies sont les mêmes.

Enfin, l'ammoniac permet de déterminer l'âge des nuages moléculaires grâce à l'inversion de population des niveaux de certains doublets (par exemple le doublet de l'*ortho*-NH_3 3_3). En effet, la transition vers un des niveaux du doublet généralement interdite peut être autorisée par collision avec H_2 et cela en fonction de l'excitation de l'hydrogène moléculaire (Rist 1991). Ainsi l'*ortho*-H_2 est plus efficace pour produire cette inversion de population. Or le rapport *ortho/para* pour l'hydrogène moléculaire lors de sa formation est 3 :1 et le retour à l'équilibre à basse température se fait par l'intermédiaire de la réaction :

$$H_2(\mathrm{ortho}) + H^+ \leftrightarrow H_2(\mathrm{para}) + H^+ + 170.5\mathrm{K} \tag{2.81}$$

Le rapport *ortho/para* de H_2 peut être mesuré grâce à l'inversion de population du doublet de NH_3 et l'évolution de ce rapport fournit un ordre de grandeur de l'âge du nuage observé.
Ce sont toutes ces particularités qui font de NH_3 un outil précieux de l'étude du milieu moléculaire et qui nous incitent à connaître de façon plus précise les processus d'excitation collisionnels de cette molécule.

Les isotopomères deutérés

Nous avons déjà expliqué que les espèces deutérées avaient un double intérêt astrochimique et éventuellement cosmologique. Ainsi, il est plus facile d'observer des molécules deutérées que de détecter le deutérium atomique lui-même. Par conséquent, dans l'étude des milieux moléculaires froids, il est possible d'évaluer la proportion globale de deutérium présente (Roueff & Gerin 2003).
D'un point de vue astrochimique, les molécules deutérées sont reconnues comme étant des traceurs des processus physiques et chimiques qui se produisent dans le milieu interstellaire. Elles apportent aussi des informations sur l'évolution chimique du gaz froid ainsi que des régions de formation d'étoiles. Dans le cas de l'ammoniac, la détection de NH_2D mais aussi de ND_2H et ND_3 nécessitent de discuter des processus permettant un degré de deutération aussi important avec des abondances significatives.
Les isotopomères deutérés de NH_3 présente aussi un intérêt pratique. Seuls les transitions d'inversion de NH_3 sont détectables depuis le sol puisque ses transitions rotationnelles ne sont pas contenues dans une fenêtre atmosphérique. Aussi leur détection nécessitent des instruments spatiaux plus complexes et plus onéreux à mettre en place. Or les isotopomères de NH_3 ont des masses réduites plus grandes. Par conséquent les niveaux d'énergie sont plus resserrés et les fréquences des transitions rotationnelles sont décalées dans un domaine qui n'est pas perturbé par l'atmosphère terrestre. Il est donc plus facile d'observer les transitions rotationnelles de NH_2D, ND_2H et ND_3 depuis le sol.
Ainsi les isotopomères deutérés ont un intérêt observationnel, astrochimique et cosmologique. Ils méritent donc aussi un traitement de leur processus d'excitation collisionnel dans le milieu interstellaire.

Deuxième partie

Les toupies symétriques

Chapitre 3

Les collisions de NH_3 avec l'hélium

"Besides the double resonance data, collisionnal excitation of ammonia is also of current astrophysical interest for interpreting the observed nonthermal excitation of interstellar NH_3." Sheldon Green, Journal of Chemical Physics, **64**, *3463, 1976*

3.1 Historique de l'étude de l'excitation collisionnelle des niveaux de rotation et d'inversion de NH_3

Depuis le développement par Arnold M. Arthurs et Alexander Dalgarno d'un formalisme complet pour l'étude des collisions d'un rotateur rigide linéaire et diatomique avec un atome sans structure (Arthurs & Dalgarno 1960), de nombreuses études théoriques de systèmes moléculaires en interaction ont été réalisées et ce, pour des systèmes de plus en plus complexes (toupie symétrique ou asymétrique en collision avec des molécules diatomiques par exemple). Parallèlement, le développement de dispositifs expérimentaux de plus en plus performants à partir des années 1960, a permis l'obtention de données expérimentales de plus en plus fines permettant de tester avec précision les théories en vigueur. L'ammoniac en collision avec l'hélium ou avec l'hydrogène moléculaire a été largement étudié au cours des quarante dernières années. C'est pourquoi nous faisons ici un survol historique des nombreuses études expérimentales et théoriques qui nous ont permis d'évaluer la qualité de nos résultats.

3.1.1 Études théoriques

Le premier a s'être penché sur le problème des collisions entre une toupie symétrique et un atome sans structure est Sheldon Green dans la deuxième moitié des années 1970. Il a développé, à partir du formalisme d'Arthurs & Dalgarno 1960, un formalisme pour ce type de collision et le développement des calculateurs numériques lui a permis de l'appliquer à l'ammoniac en collision avec l'hélium (Green 1976; Green 1979). Ce formalisme, totalement quantique, est toujours celui en vigueur aujourd'hui et c'est celui que nous avons utilisé. S. Green considère NH_3 comme un rotateur rigide malgré le mouvement d'inversion et utilise comme surface de potentiel intermoléculaire, l'approximation du gaz d'électron de Gordon et Kim. Green a étudié le traitement exact du problème (*close coupling*) ainsi que diverses approximations permettant de gagner en temps de calcul (*coupled states*, approximation soudaine infinie IOS). Suite à ce travail, Stephen Davis et James Boggs produisent une étude semi-classique des collisions NH_3-He en utilisant toujours comme potentiel intermoléculaire le gaz d'électrons (Davis & Boggs 1978). Sachant que la précision de la surface de potentiel intermoléculaire est un paramètre critique pour la qualité des résultats, les auteurs essaieront de développer des surfaces plus complètes et moins approximatives. Par exemple, Davis et al. (1979) développe une surface en champ auto-consistant ou utilise le gaz d'électrons en y ajoutant des corrections. Sheldon Green utilisera la surface de potentiel en champ auto-consistant développée par Davis et al. 1979 avec son formalisme quantique (Green 1980). Il publiera d'ailleurs des tables de taux de collisions en utilisant ce potentiel qu'il a amélioré lui-même (Green 1981b). Ce travail, et les taux de collision publiés, sont encore une référence aujourd'hui.

Une autre source d'erreur, que les auteurs essaieront de corriger, est la prise en compte dans le potentiel du mouvement d'inversion de la molécule (Davis & Boggs 1981). Certains s'intéresseront aussi à l'analyse des règles de propensions, c'est-à-dire déterminer quelles sont les transitions favorisées durant les collisions (Millard 1982; Davis 1985).

Gert Billing, Lise Poulsen et Geerd Diercksen s'intéressont à nouveau à la détermination de sections efficaces de collision par un traitement semi-classique tout en améliorant la surface de potentiel utilisée (Billing et al. 1985) et ils s'intéresseront aussi à l'étude des collisions NH_3-H_2 (Billing & Diercksen 1985).

Bien que plus espacées dans le temps, des travaux sur NH_3-He ont continué d'être publiés régulièrement toujours en essayant d'améliorer la précision des calculs de sections efficaces : Meyer et al. (1986), Rist (1991), van der Sanden et al. (1995 et 1996), Chen & Zhang (1997). Enfin, la détection de raies hyperfines de l'ammoniac dans le milieu interstellaire a été une raison de s'intéresser au problème des taux de collisions pour ces transitions (Chen et al. 1998).

Aujourd'hui, les besoins en données moléculaires fondamentales pour l'interprétation des données d'HERSCHEL et d'ALMA ainsi que la décroissance importante des temps de calculs numériques nous ont incité à reprendre cette étude en prenant soin et de la qualité de la surface de potentiel intermoléculaire et de la précision des calculs : convergence, possibilité de faire tous les calculs en traitement exact *close coupling* (Machin & Roueff 2005).

En ce qui concerne l'étude théorique de NH_3-H_2, après l'ébauche de Billing & Diercksen (1985), les premiers travaux plus approfondis sont ceux de Danby et al. (1986) et Danby et al. (1987). Ceux-ci ont appliqué un traitement quantique à l'étude de NH_3-H_2. Cependant, ce système étant plus complexe et nécessitant des calculs beaucoup plus lourds et beaucoup plus longs, la littérature sur le sujet est moins abondante. Citons tout de même Offer & Flower (1989), Ebel et al. (1990), la thèse de doctorat de Claire Rist de 1991, Rist et al. (1993) et Green (1995). Depuis, il n'y a pas eu de productions sur le sujet. La nécessité de connaître les taux de collisions de NH_3 avec H_2, perturbateur majoritaire du milieu interstellaire nous a poussé à réaliser une étude préliminaire à l'aide d'une nouvelle surface de potentiel intermoléculaire. En ce qui concerne les isotopomères deutérés de l'ammoniac, il n'existe aucune étude théorique.

3.1.2 Études expérimentales

Les études expérimentales, bien qu'elles ne permettent pas l'obtention de tables complètes de sections efficaces ou de taux de collisions mais plutôt des mesures à des énergies ou des températures ponctuelles (à cause de l'ampleur que des mesures complètes auraient), permettent tout de même des mesures d'une bonne précision et de tester les résultats théoriques. Elles ont été plus précoces que les développements théoriques sur NH_3-He et NH_3-H_2. Ils existent trois types de dispositifs expérimentaux permettant la réalisation de telles mesures (Oka 1973) mais qui ont toutes pour principe de base de créer des populations de certains niveaux, appelés niveaux initiaux, qui ne correspondent pas à une distribution de Boltzmann, c'est-à dire que l'on se place hors équilibre thermodynamique, et ce dans un gaz à basse pression. Il est ensuite possible de mesurer les conséquences des processus de collision dans le gaz en surveillant les populations des autres niveaux. Ces trois dispositifs expérimentaux sont (Oka 1973) :

- les expériences en jets moléculaires : un jet de molécules dans un unique état rotationnel est projeté dans une chambre de collisions. Ce jet est analysé après collision pour déterminer les populations des autres niveaux rotationnels. Elles ont l'avantage de permettre de mesurer des probabilités de transition pour un état unique. Les expériences sur NH_3 les plus récentes sont de ce type.
- les expériences de fluorescence optique : un état électronique excité choisi de la molécule est peuplé par pompage à l'aide d'un rayonnement monochromatique. Les transitions rotationnelles dues aux collisions sont ensuite détectées grâce au spectre de fluorescence.
- les expériences de double résonance micro-onde : un rayonnement micro-onde peuple avec une distribution non-boltzmannienne, un doublet de niveaux rotationnels (que l'on appelle niveaux "pompe"). Les collisions "transfèrent" ensuite cette anomalie de population vers les autres niveaux (qui sont alors les niveaux "signal"). Cette variation de population est ensuite détectée grâce à l'absorption d'un autre rayonnement micro-onde. Takeshi Oka a utilisé essentiellement ce genre de dispositifs.

Takeshi Oka est d'ailleurs le premier à publier des taux de double résonance pour NH_3-He dès la fin des années 1960 (Oka 1967; Oka 1968a; Oka 1968b). Plus tard, il étudiera les collisions de NH_3-H_2 (Daly & Oka 1970; Fabris & Oka 1972). Les résultats qu'ils donnent ne sont ni des sections efficaces ni des taux de collisions mais des taux de double résonance $\frac{\Delta I}{I}$ qui sont les taux d'absorption du rayonnement micro-onde incident dus aux transitions entre les niveaux rotationnels. Mais ces taux sont reliés aux taux de collision par une relation relativement simple permettant de réaliser des comparaisons.
Dans les années 1990, diverses expériences de type "jets moléculaires" ont permis l'obtention de sections efficaces en distinguant les transitions pour NH_3-He et NH_3-H_2. Elles autorisent une comparaison rapide de nos sections efficaces théoriques à leurs résultats (Seelemann et al. 1988; Schleipen & ter Meulen 1991; Meyer 1995).

Tout comme il n'existe pas de travaux théoriques sur les isotopomères deutérés de NH_3, il n'existe pas non plus de travaux expérimentaux sur le sujet. Cependant, Hans ter Meulen de l'Université de Nimègue projette de réaliser des mesures de taux de collision pour les isotopomères deutérés de l'ammoniac en collision avec H_2 et He.

3.2 Dynamique collisionnelle

Le formalisme que nous avons utilisé pour déterminer les sections efficaces de collision est une adaptation du formalisme mis au point par Arthurs & Dalgarno 1960. Ce formalisme n'est valable que lorsque l'on se place dans la cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Nous avons vu que NH_3 possède aussi bien des transitions de rotation pure que des transitions d'inversion. L'inversion sépare chaque niveau rotationnel en deux sous-niveaux correspondants aux deux positions extrêmes de l'atome d'azote par rapport au plan des atomes d'hydrogène. Aux densités typiques du milieu interstellaire, l'échelle de temps relative au mouvement d'inversion est bien supérieure à l'échelle de temps des processus de collision entre la molécule d'ammoniac et l'atome d'hélium. Par conséquent il est possible de considérer la molécule d'ammoniac comme un rotateur rigide durant le traitement de la collision.

3.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer, ou dite "adiabatique", est une des principales approximations utilisées couramment en physique moléculaire. Pour une molécule, l'Hamiltonien total peut s'écrire (Bransden & Joachain 2003) :

$$H = T_N + T_e + V \tag{3.1}$$

où T_N est l'opérateur énergie cinétique des noyaux des atomes de la molécule, T_e l'opérateur énergie cinétique de l'ensemble des électrons de la molécule et V est l'énergie potentielle totale du système correspondant à la somme des interactions électron-électron V_{ee}, noyau-électron V_{Ne} et noyau-noyau V_{NN}. L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à séparer le mouvement des noyaux du mouvement des électrons. Cette approximation s'appuie sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus massifs que les électrons et que ces derniers se meuvent ainsi beaucoup plus rapidement que les noyaux. Par conséquent, les électrons vont s'adapter instantanément aux nouvelles positions nucléaires. On considère alors les noyaux comme fixes et on sépare l'Hamiltonien électronique H_e de l'Hamiltonien nucléaire H_N. L'Hamiltonien électronique est la somme de l'énergie cinétique électronique et de l'énergie potentielle dans laquelle V_{NN} devient une constante puisque les noyaux sont figés :

$$H_e = T_e + V \tag{3.2}$$

L'Hamiltonien nucléaire correspond donc à l'énergie cinétique des noyaux : $H_N = T_N$
L'équation de Schrödinger pour l'Hamiltonien électronique s'écrit :

$$H_e \Phi_q(\vec{R_\alpha}; \vec{r_i}) = E_q(\vec{R_\alpha}) \Phi_q(\vec{R_\alpha}; \vec{r_i}) \tag{3.3}$$

Les valeurs propres $E_q(\vec{R_\alpha})$ et les fonctions d'ondes $\Phi_q(\vec{R_\alpha};\vec{r_i})$ dépendent paramétriquement des coordonnées nucléaires $\vec{R_\alpha}$. $\vec{r_i}$ sont les coordonnées électroniques. L'énergie totale du système est ensuite déterminée en résolvant l'équation de Schrödinger pour les noyaux et en considérant que les $E_q(\vec{R_\alpha})$ sont fixées :

$$(T_N + H_e)\Psi_{\alpha i}(\vec{R_\alpha}) = E\Psi_{\alpha i}(\vec{R_\alpha}) \tag{3.4}$$

Soit :

$$(T_N + E_q(\vec{R_\alpha}))\Psi_{\alpha i}(\vec{R_\alpha}) = E\Psi_{\alpha i}(\vec{R_\alpha}) \tag{3.5}$$

où $\Psi_{\alpha i}(\vec{R_\alpha})$ est la fonction d'onde décrivant la molécule dans un état rotationnel et vibrationnel donné pour un état électronique fixé. Si on identifie l'énergie totale E à la somme d'une énergie cinétique et d'une énergie potentielle, on constate que le rôle de cette dernière est joué par $E_q(\vec{R_\alpha})$). Ainsi $E_q(\vec{R_\alpha})$) est considéré comme un potentiel dans lequel sont placés les noyaux de la molécule.

3.2.2 Formalisme de collision

Le formalisme que nous présentons ici est largement issu du formalisme développé par Sheldon Green pour NH_3-He et les toupies symétriques en collision avec un atome sans structure de façon plus générale (Green 1976; Green 1980). Un premier pas dans la compréhension de ce formalisme est de préciser quels sont les deux référentiels dans lesquels nous allons écrire les équations de la dynamique collisionnelle. Tout d'abord, on choisit un référentiel dont l'origine est le centre de gravité de la molécule NH_3 et dont les axes sont fixes dans l'espace. Appelons celui-ci le repère fixe dans l'espace et notons le (x, y, z). Le deuxième référentiel utile est celui dont l'origine est le centre de gravité de la molécule d'ammoniac et dont les axes sont les axes des principaux moments d'inertie de la molécule. On le nommera par la suite référentiel de la molécule (x', y', z'). Les deux référentiels sont illustrés sur la figure 3.1. Le passage du référentiel fixe dans l'espace au référentiel de la molécule se fait par l'intermédiaire d'une suite de rotations définies par les angles d'Euler $\hat{\Omega} = \alpha\beta\gamma$.
Il est nécessaire de commencer par déterminer l'Hamiltonien total H du système que l'on veut étudier. Celui-ci est l'addition de trois termes dans le repère fixe :

$$H = H_{rot}(\hat{\Omega}) + T(\vec{R}) + V(\hat{\Omega}, \vec{R}) \tag{3.6}$$

$H_{rot}(\hat{\Omega})$ est l'Hamiltonien rotationnelle de la molécule d'ammoniac (que nous avons présenté au chapitre précédent) qui permet de déterminer les fonctions d'ondes du rotateur rigide et les niveaux d'énergie rotationnelle correspondants. L'Hamiltonien de l'atome d'hélium ne contribue pas à l'Hamiltonien total du système, car celui-ci ayant sa couche de valence complète, est considéré comme un atome sans structure. $T(\vec{R})$ est l'opérateur d'énergie cinétique de la collision et dépend des coordonnées de la collision $\vec{R} = (R, \theta, \phi)$ dans le repère fixe dans l'espace, c'est-à-dire de la position de l'hélium par rapport au centre de masse de l'ammoniac :

$$T(\vec{R}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_R^2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{d^2}{dR^2} - \ell^2\right) \tag{3.7}$$

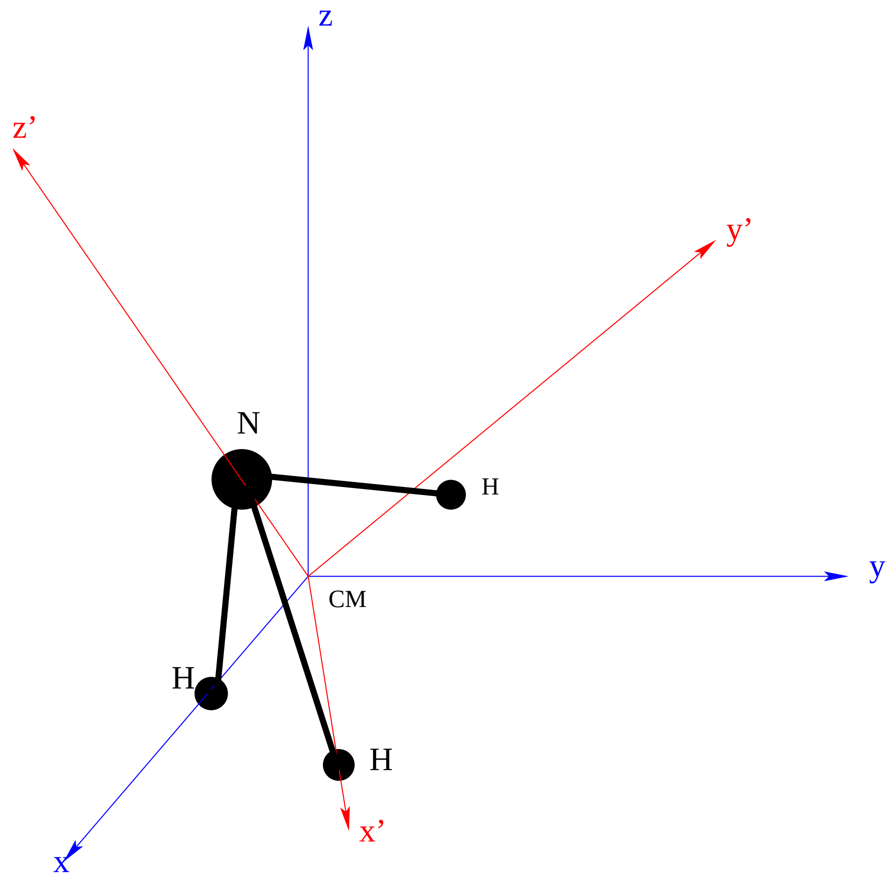

FIG. 3.1: *Illustration des référentiels fixe dans l'espace (x, y, z) et lié à la molécule NH_3 (x', y', z'). Le passage de l'un à l'autre se fait grâce aux angles d'Euler.*

μ est la masse réduite du système NH_3-He. L'équation (3.7) montre que l'énergie cinétique peut être décomposée entre sa partie radiale $\frac{d^2}{dR^2}$ et sa partie angulaire ℓ^2. Cela est possible si on développe le mouvement relatif de l'atome d'hélium sur la base des harmoniques sphériques $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$. Enfin $V(\hat{\Omega}, \vec{R})$ est la surface de potentiel intermoléculaire qui décrit les interactions électrostatiques entre les charges (électrons et protons) de la cible et du projectile.
Comme dans tout problème quantique, la résolution passe par la détermination des fonctions d'onde totales du système qui vont vérifier l'équation de Schrödinger appliquée à l'Hamiltonien total :

$$H\Psi = E_{\rm tot}\Psi \tag{3.8}$$

$E_{\rm tot}$ est l'énergie totale du système. Nous avons déjà mentionné le fait que le problème peut être séparé entre ses parties angulaires et radiales. Ainsi les fonctions d'ondes peuvent se développer sur :

– les fonctions propres $\mid jkm\rangle$ du rotateur rigide NH_3
– les harmoniques sphériques (ou ondes partielles) sur $\hat{R} = (\theta, \phi)$ décrivant le mouvement relatif de l'hélium par rapport au centre de gravité de NH_3
– les fonctions radiales u(R) décrivant la diffusion de l'hélium par l'ammoniac en fonction de la distance

L'équation de Schrödinger permet d'obtenir des équations différentielles du second ordre couplées sur les fonctions radiales $u(R)$. Nous verrons par la suite de quelle manière nous pouvons obtenir ces équations différentielles à travers deux méthodes de résolution : la méthode *close coupling* qui est le "traitement exact" dans une représentation du moment angulaire total et l'approximation *coupled states* dans laquelle, comme nous le verrons, des termes de couplage sont moyennés.

3.2.3 Surface de potentiel intermoléculaire

La surface de potentiel intermoléculaire, qui décrit les interactions électrostatiques entre tous les électrons du système, est fonction de l'orientation de l'atome d'hélium par rapport à l'ammoniac. Elle peut être exprimée aussi bien dans le repère fixe dans l'espace que dans le repère lié à la molécule. Ainsi $V(\hat{\Omega},\vec{R}) = V(\vec{R}') = V(R',\theta',\phi')$. On peut, là encore, séparer les variations radiale et angulaire de la surface de potentiel :

$$V(R',\theta',\phi') = \sum_{\lambda\mu} v_{\lambda\mu}(R')Y_{\lambda\mu}(\theta',\phi') \tag{3.9}$$

Il est possible de réexprimer ce développement sur les harmoniques sphériques dans le repère fixe dans l'espace (on a $R = R'$) et relier ainsi les deux repères :

$$\begin{aligned} V(\hat{\Omega},\vec{R}) &= \mathcal{D}^{-1}(\hat{\Omega})V(\vec{R}') \\ &= \sum_{\lambda\mu} v_{\lambda\mu}(R') \sum_{\nu} [\mathcal{D}^{-1}(\hat{\Omega})]^{\lambda}_{\nu\mu} Y_{\lambda\nu}(\hat{R}) \\ &= \sum_{\lambda\mu\nu} v_{\lambda\mu}(R)\mathcal{D}^{\lambda}_{\mu\nu}(\hat{\Omega})^* \end{aligned} \tag{3.10}$$

$\mathcal{D}^{\lambda}_{\mu\nu}(\hat{\Omega})$ sont les éléments de matrice de l'opérateur rotation définis par Edmonds 1957. Le potentiel d'interaction étant réel et en utilisant la convention de phase $Y_{\lambda-\mu}(\hat{R}) = (-1)^{\mu}Y_{\lambda\mu}(\hat{R})^*$ qui impose $v_{\lambda\mu} = v^*_{\lambda\mu}$, on obtient :

$$v_{\lambda-\mu}(R) = (-1)^{\mu}v_{\lambda\mu}(R)^* \tag{3.11}$$

Il est donc possible de ne calculer que les $v_{\lambda\mu}(R)$, les $v_{\lambda-\mu}(R)$ étant déduits des premiers. Dans les premiers calculs de dynamique collisionnelle sur NH_3-He, la surface de potentiel intermoléculaire était présentée sous la forme d'un tableau de $v_{\lambda\mu}(R)$. Pour chaque $v_{\lambda\mu}(R)$, il était fourni un certain nombre de valeurs pour des distances intermoléculaires données. Cela permettait ainsi de réduire la taille du tableau à fournir.

Dans le cas des toupies symétriques, le plan $x'z'$ est un plan de symétrie de réflexion de la molécule ($V(R',\theta',\phi') = V(R',\theta',-\phi')$)et, par conséquent, les axes des principaux moments d'inertie sont tels que les coefficients radiaux $v_{\lambda\mu}(R)$ sont tous réels. On peut réécrire le développement du potentiel sous la forme :

$$\begin{aligned} V(R',\theta',\phi') &= \sum_{\lambda\geq\mu\geq 0} v_{\lambda\mu}(R')[Y_{\lambda\mu}(\hat{R}') + (-1)^{\mu}Y_{\lambda-\mu}(\hat{R}')](1+\delta_{\mu 0})^{-1} \\ &= \sum_{\lambda\geq\mu\geq 0} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} v_{\lambda\mu}(R')(2-\delta_{\mu 0})P_{\lambda\mu}(\cos\theta')\cos(\mu\phi') \end{aligned} \tag{3.12}$$

$P_{\lambda\mu}$ est un polynôme de Legendre associé non normalisé. Dans le code MOLSCAT, le potentiel doit être développé dans le référentiel de la molécule qui correspond aux axes des principaux moments d'inertie de cette molécule utilisés pour la définition des fonctions d'ondes rotationnelles de la toupie. Cette considération importante sera très utile pour déterminer plus loin dans ce travail la transformation géométrique qui doit être réalisée dans le cas de NH_2D, ND_2H et ND_3 afin de pouvoir exploiter la même surface de potentiel pour ces isotopomères.

3.2.4 La méthode *close coupling*

La méthode *close coupling* a été élaborée pour traiter la collision d'une molécule diatomique avec un atome par Arthurs & Dalgarno (1960). Elle a été étendue par Sheldon Green aux collisions entre des toupies symétriques et des atomes sans structure (Green 1976). La méthode *close coupling* est la résolution théorique exacte des problèmes de dynamique moléculaire.

Nature du problème : les équations différentielles couplées du second ordre

On construit des fonctions propres du moment cinétique total J par le couplage des fonctions rotationnelles de la toupie symétrique et des ondes partielles $\mid \ell m_\ell\rangle = Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi)$ qui correspondent, dans notre cas, au mouvement orbital de l'atome d'hélium par rapport à la molécule d'ammoniac. Les fonctions du moment angulaire total s'écrivent alors :

$$\mid JMjk\ell\rangle = \sum_{mm_\ell} \langle jm\ell m_\ell \mid JM\rangle \mid jkm\rangle \mid \ell m_\ell\rangle \tag{3.13}$$

J est le moment angulaire total tel que $\vec{J} = \vec{j} + \vec{l}$ et M est sa projection sur l'axe z du repère fixe. Les $\langle jm\ell m_\ell \mid JM\rangle$ sont les coefficients de Clebsch-Gordan.
On définit des fonctions d'onde totale à partir de J et M qui correspondent au canal d'entrée $jk\ell$ et qui satisfont l'équation de Schrödinger (3.8) qui peut se réécrire :

$$\left[H_{TS} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}_R^2 + V - E_{\mathrm{cin}} - E_{jk}\right] \Psi_{jk\ell}^{JM} = 0 \tag{3.14}$$

L'énergie totale E est remplacée ici par la somme de ses deux composantes, l'énergie cinétique relative et l'énergie du niveau initial de la transition prise en compte, c'est-à-dire du canal d'entrée : $E_{\mathrm{cin}} + E_{jk}$. Les fonctions d'onde totale $\Psi_{jk\ell}^{JM}$ sont séparées en une partie radiale et en une partie angulaire représentée par les fonctions du moment angulaire total J. On a ainsi :

$$\Psi_{jk\ell}^{JM} = \sum_{j'k'\ell'} \frac{1}{R} u_{j'k'\ell'}^{JMjk\ell}(R) \mid JMjk\ell\rangle \tag{3.15}$$

On retrouve bien ainsi la décomposition sur les fonctions radiales, les harmoniques sphériques et les fonctions d'onde rotationnelles. Le facteur $\frac{1}{R}$ est présent afin d'assurer la convergence des fonctions d'onde totale. On introduit ces fonctions dans l'équation (3.14), ce qui nous permet d'aboutir à l'ensemble des équations différentielles couplées du second ordre suivantes :

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{R^2} + \kappa^2_{j'k'jk}\right] u^{JMjk\ell}_{j'k'\ell'}(R) = \frac{2\mu}{\hbar^2} \times \sum_{j"k"\ell"} \langle JMj"k"\ell" \mid V \mid JMj'k'\ell'\rangle u^{JMjk\ell}_{j"k"\ell"}(R) \tag{3.16}$$

Les $\kappa^2_{j'k'jk}$ sont les nombres d'onde et sont définis par :

$$\kappa^2_{j'k'jk} = \frac{2\mu}{\hbar^2}(E_{\text{cin}} + E_{jk} - E_{j'k'}) \tag{3.17}$$

Le but de la méthode de résolution utilisée est de déterminer les fonctions radiales $u^{JMjk\ell}_{j'k'\ell'}(R)$. 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.

Éléments de matrice de la surface de potentiel intermoléculaire

Nous avons vu que dans les équations différentielles couplées du second ordre apparaissaient les éléments de matrice de la forme $\langle JMjk\ell \mid V \mid JMj'k'\ell'\rangle$. Ces éléments de matrice peuvent s'exprimer autrement de façon à pouvoir réaliser les calculs de façon numérique.
La surface de potentiel intermoléculaire est développée sur les harmoniques sphériques suivant l'équation (3.9) et les éléments de matrice deviennent :

$$\langle JMjk\ell \mid \sum_{\lambda\mu} v_{\lambda\mu}(R) Y_{\lambda\mu}(\theta',\phi') \mid JMj'k'\ell'\rangle = \sum_{\lambda\mu} v_{\lambda\mu}(R)\langle JMjk\ell \mid Y_{\lambda\mu}(\theta',\phi') \mid JMj'k'\ell'\rangle \tag{3.18}$$

En développant totalement les fonctions du moment angulaire total, on obtient :

$$\langle JMjk\ell \mid Y_{\lambda\mu}(\theta',\phi') \mid JMj'k'\ell'\rangle = \sum_{mm'm_\ell m'_{\ell'}} \langle jm\ell m_\ell \mid JM\rangle\langle j'm'\ell' m'_{\ell'} \mid JM\rangle \times \langle jkm \mid \langle \ell m_\ell \mid Y_{\lambda\mu}(\theta',\phi') \mid j'k'm'\rangle \mid \ell' m'_{\ell'}\rangle \tag{3.19}$$

Les coefficients de Clebsch-Gordan $\langle jm\ell m_\ell \mid JM\rangle$ peuvent s'écrire, par définition, en fonction d'un coefficient 3-j grâce à la relation (Edmonds 1957) :

$$\langle jmlm_l \mid JM\rangle = (-1)^{j-l+M}\sqrt{2J+1}\begin{pmatrix} j & l & J \\ m & m_l & -M \end{pmatrix} \tag{3.20}$$

De plus les harmoniques sphériques $Y_{\lambda\mu}(\theta',\phi')$ sont exprimées dans le repère de la molécule. Il faut donc faire un changement de repère, comme dans l'équation

(3.10), de façon à se placer dans le repère fixe de l'espace. En appliquant tous ces changements, on obtient l'élément de matrice du potentiel (Green 1976) :

$$\langle JMjkl \mid \sum_{\lambda\mu} v_{\lambda\mu}(R) Y_{\lambda\mu}(\theta', \phi') \mid JMj'k'l' \rangle = \sum_{\lambda\mu} v_{\lambda\mu}(R)(-1)^{j+j'+k-J}$$
$$\times \sqrt{\frac{(2j+1)(2j'+1)(2l+1)(2l'+1)(2\lambda+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l & l' & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & j' & \lambda \\ k & -k' & \mu \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} j' & l' & J \\ l & j & \lambda \end{Bmatrix} \tag{3.21}$$

où l'élément entre accolades est un coefficient 6-j.
L'obtention des éléments de matrice est détaillé dans le cas du système NH_3-H_2 dans l'annexe C, mais on peut par le même principe, en simplifiant les équations, obtenir les éléments de matrice du potentiel intermoléculaire dans le cas de collision avec un atome sans structure.
La forme de ces éléments nous montre qu'il n'y a aucun couplage entre différents JM, comme cela est prévisible, et qu'en plus le nombre quantique M n'intervient absolument pas (il peut disparaître des notations). Le deuxième coefficient 3-j montre que des valeurs de k différentes ne sont couplées entre elles que si $\mu = k' - k$. Afin d'assurer aux éléments de matrice l'hermiticité, il est important qu'ils possèdent la propriété suivante :

$$\langle Jjk\ell \mid Y_{\lambda\mu} \mid Jj'k'\ell' \rangle = \langle Jjk\ell \mid (-1)^{\mu} Y_{\lambda-\mu} \mid Jj'k'\ell' \rangle \tag{3.22}$$

Nous verrons, de plus, dans la sous-section suivante qu'il est utile de savoir que les éléments de matrice observent cette propriété :

$$\langle Jj-k\ell \mid Y_{\lambda\mu} \mid Jj'-k'\ell' \rangle = (-1)^{j+j'+\lambda} \langle Jjk\ell \mid Y_{\lambda-\mu} \mid Jj'k'\ell' \rangle \tag{3.23}$$

Éléments de matrice du potentiel et fonctions des toupies symétriques

Les éléments de matrice précédents sont exprimés dans le cas des fonctions rotationnelles $\mid jkm\rangle$. Or nous avons vu au chapitre précédent que les fonctions d'ondes de la toupie symétrique étaient généralement exprimées sous la forme d'une combinaison linéaire :

$$\mid jkm\varepsilon \rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+\delta_{k0})}} (\mid jkm\rangle + \varepsilon \mid j-km\rangle) \tag{3.24}$$

De plus nous avons aussi attiré l'attention sur la nécessité de considérer des fonctions de rotation-spin qui possèdent des propriétés de symétrie adéquates. Leur transformation par permutation de deux atomes sont, notamment, indépendantes des spins nucléaires. Les éléments de matrice du potentiel seront eux aussi indépendants des fonctions de spin nucléaire. Commençons par le cas des états *ortho* de NH_3. Les fonctions de rotation-spin de ces états sont de la forme (2.28) et (2.29), et il est simple de démontrer que les éléments de matrice s'écrivent en fonction des $\mid jkm\rangle$:

$$\begin{aligned} \langle jkm\varepsilon \mid V \mid j'k'm'\varepsilon' \rangle = \frac{1}{2}[& \langle jkm \mid V \mid j'k'm' \rangle + \varepsilon \langle j-km \mid V \mid j'k'm' \rangle \\ & + \varepsilon' \langle jkm \mid V \mid j'-k'm' \rangle + \varepsilon\varepsilon' \langle j-km \mid V \mid j'-k'm' \rangle] \end{aligned} \tag{3.25}$$

Dans les cas des fonctions de rotation-spin *para* (2.30) et (2.31), bien que le calcul soit un peu plus complexe, on peut montrer que (Green 1980) :

$$\begin{aligned}\langle jkm\varepsilon \mid V \mid j'k'm'\varepsilon'\rangle = \frac{1}{6}[&\langle jkm \mid V \mid j'k'm'\rangle(1+\exp\frac{2i\pi(k'-k)}{3}+\exp\frac{4i\pi(k'-k)}{3})\\ &+\varepsilon\langle j-km \mid V \mid j'k'm'\rangle(1+\exp\frac{2i\pi(k'+k)}{3}+\exp\frac{4i\pi(k'+k)}{3})\\ &+\varepsilon'\langle jkm \mid V \mid j'-k'm'\rangle(1+\exp\frac{-2i\pi(k'+k)}{3}+\exp\frac{-4i\pi(k'+k)}{3})\\ &+\varepsilon\varepsilon'\langle j-km \mid V \mid j'-k'm'\rangle(1+\exp\frac{-2i\pi(k'-k)}{3}+\exp\frac{-4i\pi(k'-k)}{3})]\end{aligned} \tag{3.26}$$

De ces éléments de matrice, il est possible de déduire plusieurs points importants. Tout d'abord on peut constater que dans le cas *para*, les éléments de matrice non nuls obéissent aux conditions $k'-k=3n$ ou $k'+k=3n$ car $\mu=k'-k$. On peut alors en déduire que les espèces de l'ammoniac *ortho* et *para* peuvent être traitées séparément. Aucune conversion de spin nucléaire n'est possible sous l'effet de collisions inélastiques.
Une autre considération est mise en évidence lorsque ces éléments de matrice sont replacés dans le cadre des éléments complets $\langle Jjk\varepsilon\ell \mid V \mid Jj'k'\varepsilon'\ell'\rangle$ (Green 1976) :

$$\begin{aligned}&v_{\lambda\mu}\langle Jjk\varepsilon\ell \mid \frac{Y_{\lambda\mu}+(-1)^{\mu}Y_{\lambda-\mu}}{1+\delta_{\mu 0}} \mid Jj'k'\varepsilon'\ell'\rangle = v_{\lambda\mu}\frac{1}{2(1+\delta_{\mu 0})}\frac{1}{\sqrt{(1+\delta_{k0})(1+\delta_{k'0})}}\\ &\times(\langle Jjk\ell \mid Y_{\lambda\mu}+(-1)^{\mu}Y_{\lambda-\mu} \mid Jj'k'\ell'\rangle+\varepsilon\langle Jj-k\ell \mid Y_{\lambda\mu}+(-1)^{\mu}Y_{\lambda-\mu} \mid Jj'k'\ell'\rangle\\ &+\varepsilon'\langle Jjk\ell \mid Y_{\lambda\mu}+(-1)^{\mu}Y_{\lambda-\mu} \mid Jj'-k'\ell'\rangle+\varepsilon\varepsilon'\langle Jj-k\ell \mid Y_{\lambda\mu}+(-1)^{\mu}Y_{\lambda-\mu} \mid Jj'-k'\ell'\rangle)\end{aligned} \tag{3.27}$$

On a vu dans la sous-section précédente que les éléments de matrice étaient nuls sauf si $\mu=k'-k$. On utilise la propriété (3.23) afin d'inverser les signes de k et k' dans les troisième et quatrième termes :

$$\begin{aligned}v_{\lambda\mu}\langle Jjk\varepsilon\ell \mid \frac{Y_{\lambda\mu}+(-1)^{\mu}Y_{\lambda-\mu}}{1+\delta_{\mu 0}} \mid Jj'k'\varepsilon'\ell'\rangle &= v_{\lambda\mu}\mathcal{P}\frac{1}{\sqrt{(1+\delta_{k0})(1+\delta_{k'0})}}\\ &(\omega\langle Jjk\ell \mid Y_{\lambda\pm\mu} \mid Jj'k'\ell'\rangle+\varepsilon\langle Jj-k\ell \mid Y_{\lambda\mu} \mid Jj'k'l'\rangle)\end{aligned} \tag{3.28}$$

Le facteur $\mathcal{P}$ est définit par :

$$\mathcal{P}=\frac{1+\varepsilon\varepsilon'(-1)^{j+j'+\lambda+\mu}}{2} \tag{3.29}$$

Le premier terme de l'équation (3.28) est non nul si $\pm\mu=k'-k$. La "parité" ω est alors définie par :

$$\omega=\begin{cases}1 & \text{si } k'-k\geq 0\\ (-1)^{\mu} & \text{si } k'-k<0\end{cases} \tag{3.30}$$

Quant au second terme de l'équation (3.28), il est non nul si $\mu = k' + k$. En fait, un seul des deux termes contribue à l'élément de matrice du potentiel sauf dans le cas où $k = 0$ et/ou $k' = 0$. De plus, la conservation de la parité implique que :

$$\varepsilon(-1)^{j+k+\ell} = \varepsilon'(-1)^{j'+k'+\ell'} \tag{3.31}$$

Cette propriété supplémentaire a une conséquence pratique sur les calculs numériques car elle permet de séparer les équations différentielles couplées en deux sous-systèmes correspondants aux parités +1 et −1 (Green 1976).

Les sections efficaces

La comparaison des formes asymptotiques des fonctions radiales $u(R)$ avec les solutions du problème sans interaction permet de définir la matrice S de diffusion de la façon suivante :

$$\begin{aligned} u^{Jjk\ell}_{j'k'\ell'} \sim \delta_{jj'}\delta_{kk'}\delta_{\ell\ell'} \exp\left[-i(\kappa_{jkjk}R - \frac{\ell\pi}{2})\right] - \sqrt{\frac{\kappa_{jkjk}}{\kappa_{j'k'jk}}}\langle jk\ell \mid S^J \mid j'k'\ell'\rangle \\ \times \exp\left[i(\kappa_{j'k'jk}R - \frac{l'\pi}{2})\right] \end{aligned} \tag{3.32}$$

Les sections efficaces intégrales sont obtenues en intégrant l'amplitude de diffusion sommée sur les dégénérescences finales et moyennée sur les dégénérescences initiales et sont obtenues à partir de la matrice de diffusion S :

$$\sigma(jk \to j'k') = \frac{\pi}{\kappa^2_{jkjk}(2j+1)} \sum_{J\ell\ell'} (2J+1) \mid \delta_{jj'}\delta_{kk'}\delta_{\ell\ell'} - \langle jk\ell \mid S^J \mid j'k'\ell'\rangle \mid^2 \tag{3.33}$$

Les sections efficaces sont parfois exprimées en fonction de la matrice de transition T, soit :

$$\sigma(jk \to j'k') = \frac{\pi}{\kappa^2_{jkjk}(2j+1)} \sum_{J\ell\ell'} (2J+1) \mid T^{JM}_{jk\to j'k'} \mid^2 \tag{3.34}$$

3.2.5 L'approximation *coupled states*

Dans le cas de l'approximation *coupled states*, introduite par McGuire & Kouri 1974, les équations de la dynamique ne sont pas écrites dans le référentiel fixe dans l'espace mais plutôt dans le repère de la molécule. On choisit de confondre l'axe z' du repère de la molécule avec l'axe des distances intermoléculaires R. Par conséquent, la projection de ℓ sur l'axe z' devient nulle par définition : $m_\ell = 0$. De plus on note $\overline{m}$, la projection de j sur z' et la fonction du moment angulaire totale s'écrit alors $\mid JMjk\overline{m}\rangle$. Dans le référentiel de la molécule, la matrice du potentiel intermoléculaire est diagonale en $\overline{m}$ et indépendante de ℓ (Green 1976). ℓ^2 est défini dans le repère fixe et la matrice ne sera plus diagonale par rapport à lui. Mais ℓ^2 relie entre eux des états avec des $\overline{m}$ différents. Cette "connexion" correspond à l'équivalent de forces de Coriolis dans le repère en rotation.

L'approximation *coupled states* consiste par conséquent à négliger les éléments non-diagonaux de ℓ^2 dans le repère de la molécule tout en utilisant une expression approchée pour les éléments diagonaux. Ces derniers sont exprimés de la manière suivante :

$$\langle JMjk\overline{m} \mid \ell^2 \mid JMj'k'\overline{m}' \rangle = \hbar^2 J(J+1)\delta_{\overline{m}\overline{m}'}\delta_{jj'}\delta kk' \tag{3.35}$$

Cette approximation va avoir essentiellement des conséquences sur les éléments de matrice de potentiel qui sont présents dans les équations différentielles couplées du second ordre. Ainsi :

$$\begin{aligned}\langle JMjk\overline{m} \mid \sum_{\lambda\mu} v_{\lambda\mu}(R) Y_{\lambda\mu}(\theta',\phi') \mid JMj'k'\overline{m}' \rangle = & \sum_{\lambda\nu} v_{\lambda\nu}(R)(-1)^{-k'-\overline{m}} \\ & \times \sqrt{\frac{(2j+1)(2j'+1)(2\lambda+1)}{4\pi}} \\ & \begin{pmatrix} j & \lambda & j' \\ -k & \mu & k' \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} j & \lambda & j' \\ -\overline{m} & 0 & \overline{m}' \end{Bmatrix}\end{aligned} \tag{3.36}$$

On peut remarquer que seuls les états pour lesquels $\overline{m} = \overline{m}'$ sont couplés par les éléments de matrice du potentiel. De plus, les propriétés des symboles 3-j impliquent que les différentes valeurs ne sont couplées que si $\mu = k - k'$. Cette approximation permet donc de réduire significativement la taille de la matrice de couplage et donc le temps de calcul.
Tout comme dans le cas du traitement *close coupling*, la forme asymptotique des fonctions radiales $u(R)$ permet de définir une matrice de diffusion S^J à partir de laquelle on détermine les sections efficaces intégrales :

$$\sigma(jk \to j'k') = \frac{\pi}{\kappa^2_{jkjk}(2j+1)} \sum_{J\overline{m}} (2J+1) \mid \delta_{jj'}\delta_{kk'} - \langle jk\overline{m} \mid S^J \mid j'k'\overline{m}' \rangle \mid^2 \tag{3.37}$$

3.3 La surface de potentiel de Hodges & Wheatley 2001

Cette étude sur NH_3-He a été en partie motivée par l'existence d'une surface de potentiel intermoléculaire récente et supposée plus précise que les précédentes qui ont été décrites dans la littérature. Il s'agit de celle développée par Matthew Hodges et Richard Wheatley en 2001. Nous détaillons ici les caractéristiques de cette surface de potentiel intermoléculaire permettant de calculer le potentiel en tout point de l'espace et pour toute géométrie de la molécule d'ammoniac.

3.3.1 Description

La surface de potentiel intermoléculaire de Hodges & Wheatley 2001 se présente sous la forme d'une routine permettant de calculer la valeur de V en tout point de l'espace dans un référentiel qui a été fixé par les auteurs. Le repère (x_N, y_N, z_N) utilisé par ceux-ci a pour origine l'atome d'azote de la molécule d'ammoniac. L'axe

z_N est confondu avec l'axe C_{3v}. Un des atomes d'hydrogène est contenu dans le plan (x_N, z_N). La figure 3.2 illustre le référentiel du potentiel et le référentiel lié à le molécule (x', y', z'). Le potentiel en un point de l'espace dépend de trois variables géométriques de position (R_N, θ_N, ϕ_N) définissant la position de l'hélium ainsi que d'une variable géométrique interne à la molécule d'ammoniac. Cette dernière est l'angle dit "du parapluie" α. Nous savons que l'atome d'azote est sujet à un mouvement d'inversion à travers le plan des atomes d'hydrogène. Durant ce mouvement, l'angle entre l'axe z_N ou z' et une des liaisons N-H de la molécule varie. Cet angle est l'angle du parapluie. On a, par conséquent, un potentiel fonction de quatre variables $V(\alpha, R_N, \theta_N, \phi_N)$.
Les auteurs ont échantillonné la surface pour des angles α allant de 90° à 140° avec un pas de 5° (soient 11 géométries internes différentes), tout en optimisant la longueur r de la liaison N-H pour chaque angle.

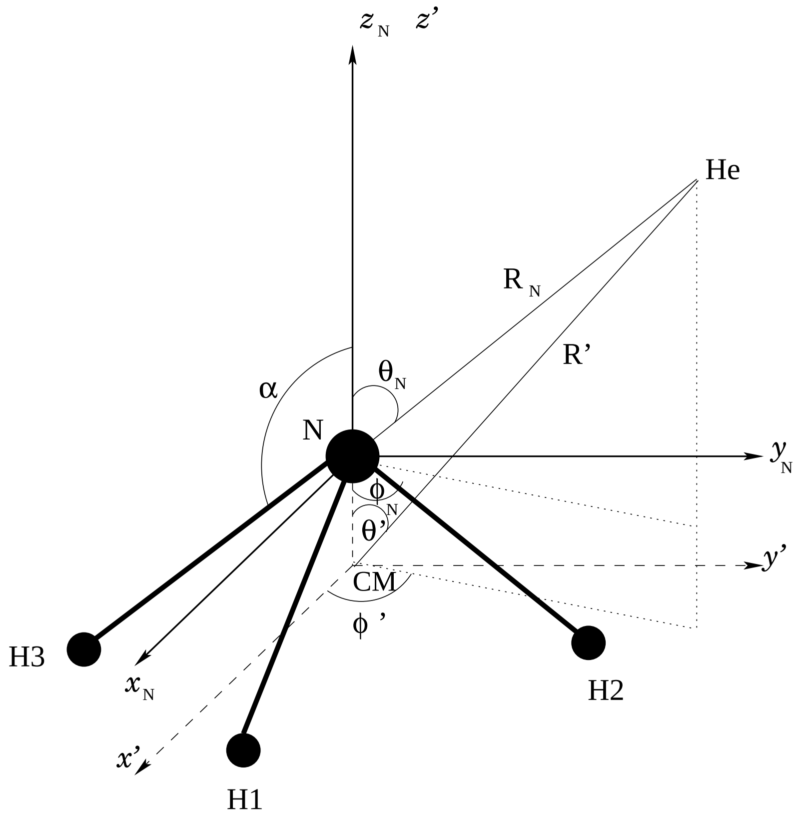

FIG. 3.2: *Illustration des référentiels utilisés pour le calcul du potentiel (Hodges & Wheatley 2001) et du référentiel lié à la molécule (d'après Machin & Roueff 2005).*

Pour chacune de ces géométries, les auteurs ont échantillonné 640 positions de l'atome d'hélium (R_N, θ_N, ϕ_N) en choisissant pour θ_N et ϕ_N 128 orientations distinguées par leur symétrie et pour chacune la distance R_N est prise entre 4 et 8 rayon de Bohr (a_0) avec un pas de 1 a_0.
Afin de pouvoir explorer les contributions de l'énergie d'induction ainsi que de l'énergie de dispersion à longue portée, R_N est aussi choisi entre 16 et 40 a_0 avec un pas

de 4 a_0.

Les auteurs ont étudié l'éphémère complexe de van der Waals qui se forme lors de l'interaction entre l'ammoniac et l'hélium. L'énergie de liaison totale d'un tel complexe est définie par la somme des énergies d'induction, de dispersion, de pénétration et d'échange, cette dernière étant une composante répulsive (Hodges & Wheatley 2001) :

$$\Delta E(PT) = E_{\text{ind}} + E_{\text{disp}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{ech}} \tag{3.38}$$

Les termes de dispersion et d'induction sont calculés dans l'approximation *random-phase*. Les énergies de dispersion sont ajustées par une série de puissance inverse de la distance. Quant au terme dominant de l'énergie d'induction, il est proportionnel au produit du carré du moment dipolaire de l'ammoniac et de la polarisabilité de l'hélium. Puisque la somme de ces deux termes ne représente plus suffisamment bien le potentiel d'interaction à faible distance intermoléculaire, il est nécessaire d'apporter une correction en prenant en compte le recouvrement des densités de charge (pénétration) et l'échange, le terme dominant étant celui d'échange.
Une fois toute ces contributions prises en compte et afin de pouvoir construire une surface de potentiel intermoléculaire analytique, les auteurs ont dû réaliser un ajustement de leur surface, c'est-à-dire qu'ils ont déterminé à partir de leur surface discontinue, le développement en série multipolaire qui reproduisaient le mieux les résultats de leurs calculs. Les coefficients intervenants dans ce développement en série ont été intégrés à une routine écrite en langage FORTRAN permettant ainsi de déterminer pour tout point de l'espace une valeur de V. C'est cette routine, qui est en libre accès sur Internet (`http://www.nottingham.ac.uk/~pczrjw/potentials.html`), que nous avons adaptée au code de collision moléculaire MOLSCAT que nous décrirons plus loin.

3.3.2 Comparaisons avec d'autres surfaces de potentiel intermoléculaire

Nous avons voulu voir de quelle façon se répercutait sur les coefficients radiaux $v_{\lambda\mu}$ du développement du potentiel, l'introduction de la nouvelle surface de potentiel intermoléculaire de Hodges & Wheatley (2001). Pour cela nous avons "récolté" les coefficients radiaux des précédents travaux sur le sujet. Pour notre comparaison, nous avons donc pu utiliser les surfaces de potentiel de Green (1976), de Davis et al. (1979), de Davis et al. (1981), de Billing et al. (1985), de Diercksen, et de Pierre Valiron.
Le potentiel de Green (1976) a été calculé dans l'approximation du gaz d'électrons de Gordon-Kim. Celui de Davis et al. (1979) est un calcul en champ auto-consistant alors que celui de Davis et al. (1981) est un calcul de gaz d'électrons mais la dépendance du potentiel par rapport au mouvement d'inversion est prise en compte grâce à des polynômes du second degré ajustés aux coefficients du développement en harmoniques sphériques. Le potentiel de Billing et al. (1985) est la somme de l'énergie calculée en champ auto-consistant et de l'énergie de corrélation. Celui de Diercksen est tiré de la thèse de doctorat de Claire Rist (Rist 1991) tout comme celui de Pierre Valiron qui est un calcul en champ auto-consistant avec une correction de l'erreur

de superposition de base.
Les figures 3.3, 3.4, 3.5 et 3.6 représentent les $v_{\lambda\mu}$ en fonction de la distance pour chacune des surfaces de potentiel mentionnées. Il s'agit de la courte portée (distance de 3 à 8 a_0). Les coefficients radiaux représentés sont v_{00}, v_{10}, v_{20}, v_{30}, v_{33}, v_{40}, v_{43}, v_{50}, v_{53}, v_{60}, v_{63} et v_{66}. La première chose que l'on puisse constater, c'est qu'il y a peu de différences sur le terme isotrope v_{00} à l'exception de la surface de Green (1976) qui est la plus ancienne et probablement la moins précise. On constatera dans l'ensemble que la surface de potentiel de Hodges & Wheatley (2001) est, suivant les cas, beaucoup plus répulsive ou attractive à très petite distance (entre 3 et 4 a_0) que les autres surfaces de potentiel à l'exception des v_{60}, v_{63} et v_{66} qui ont le comportement opposé des autres potentiels. Afin de mieux distinguer les différences entre $v_{\lambda\mu}$, nous avons comparé pour des distances comprises entre 6 et 8 a_0 les v_{00}, v_{10}, v_{20} et v_{30} (figure 3.7). A première vue, dans ce domaine de distance, les $v_{\lambda\mu}$ ne semblaient pas très différents pour les sept surfaces de potentiel intermoléculaire. Cependant, on réalise qu'il n'en est rien lorsque l'on regarde plus précisément la zone des 6-8 a_0. En effet les différences peuvent aller jusqu'à des facteurs 8 et auront certainement des conséquences sur les valeurs des sections efficaces, surtout à basse énergie. Afin d'évaluer de façon qualitative un peu plus précisément les écarts auxquels on peut s'attendre avec les travaux précédents, nous avons choisi de comparer plus en détail quelques coefficients radiaux des surfaces de Hodges & Wheatley (2001) et Davis et al. (1981). Si nous avons choisi cette deuxième surface de potentiel, c'est parce que celle-ci a été utilisée par Sheldon Green afin de déterminer les taux de collisions de NH_3-He publiés dans Green 1981, memorandum de la NASA qui contenait les tables les plus complètes de taux de collision. Nous reproduisons dans le tableau 3.1, les valeurs des trois premiers coefficients radiaux en fonction de la distance pour ces deux surfaces de potentiel. On peut alors constater que les valeurs des $v_{\lambda\mu}$ sont

	v_{00}		v_{10}		v_{20}	
R'(a_0)	HW01	DBM79	HW01	DBM79	HW01	DBM79
3	109 766.9	94 199.5	-26855.6	-12316.1	-40277.8	-13659.0
4	13316.1	15307.8	-2630.8	-2270.8	-2225.0	-1531.8
5	1561.1	2221.7	-292.9	-392.4	68.0	-133.8
6	54.9	278.5	-25.0	-62.8	63.9	-12.3
7	-58.2	27.1	-0.7	-11.5	17.2	-4.7
8	-39.5	0.9	0.7	-2.2	3.7	-1.5

TAB. 3.1: *Comparaison des coefficients radiaux v_{00}, v_{10} et v_{20} pour les surfaces de potentiel intermoléculaire de Hodges & Wheatley (2001) (HW01) et Davis et al. (1979) (DBM79). Les valeurs sont en cm^{-1}.*

relativement proches à courte distance intermoléculaire alors que des différences importantes apparaissent dès que R' devient plus grand que 5 a_0. On peut observer des différences relatives allant jusqu'à 1542 % ! Davis et al. (1979) ont mentionné le fait que les énergies d'interaction du gaz d'électrons dépendent de la base utilisée pour décrire les densités de charge moléculaire. Dans le cas de Hodges & Wheatley (2001), la partie longue portée du potentiel est la somme des termes d'induction et

de dispersion obtenues grâce à l'approximation *random phase* et celle-ci est ajustée à leur limite connue à longue portée. Nous sommes ainsi persuadés de la précision supérieure de la surface de Hodges & Wheatley.
Quoiqu'il en soit, ces différences importantes à longue portée nous incitent à dire que des écarts importants sur les valeurs des sections efficaces (qui se répercuteront sur les taux de collisions) seront observées entre nos résultats et ceux de Sheldon Green.

R'(a_0)	v_{00}	v_{10}	v_{20}
3	14	54	66
4	15	13	32
5	42	34	297
6	407	151	119
7	145	1542	127
8	102	414	141

TAB. 3.2: *Différence relative (en %) des coefficients radiaux v_{00}, v_{10} et v_{20} entre les surfaces de potentiel intermoléculaire de Hodges & Wheatley 2001 et Davis et al. 1979.*

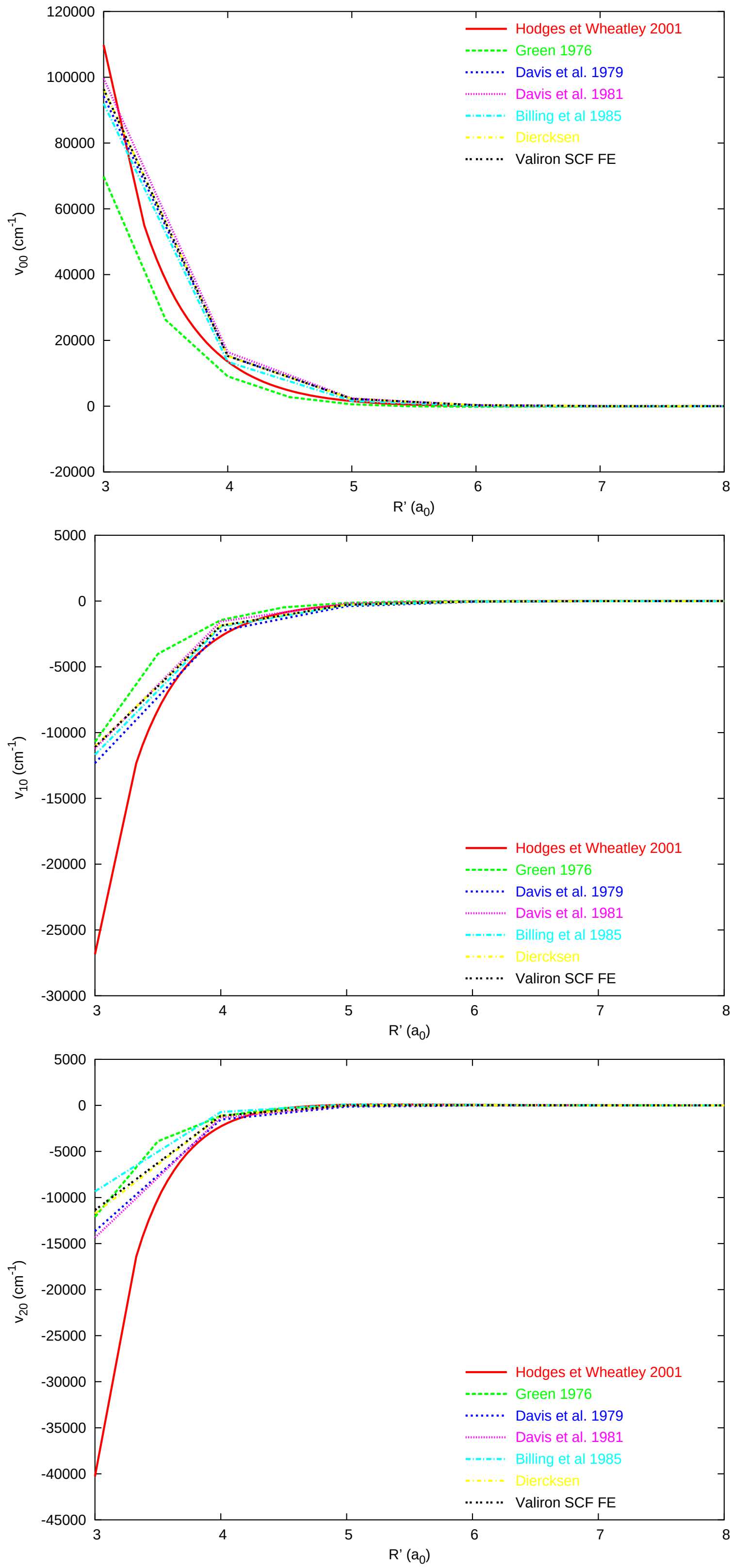

FIG. 3.3: *Comparaison des v_{00} (haut), v_{10} (milieu) et v_{20} (bas) pour différents potentiels : Hodges & Wheatley (2001), Green (1976), Davis et al. (1979), Davis et al. (1981), Billing et al. (1985), Diercksen (tiré de Rist 1991) et le potentiel SCF FE de Pierre Valiron (tiré de Rist 1991).*

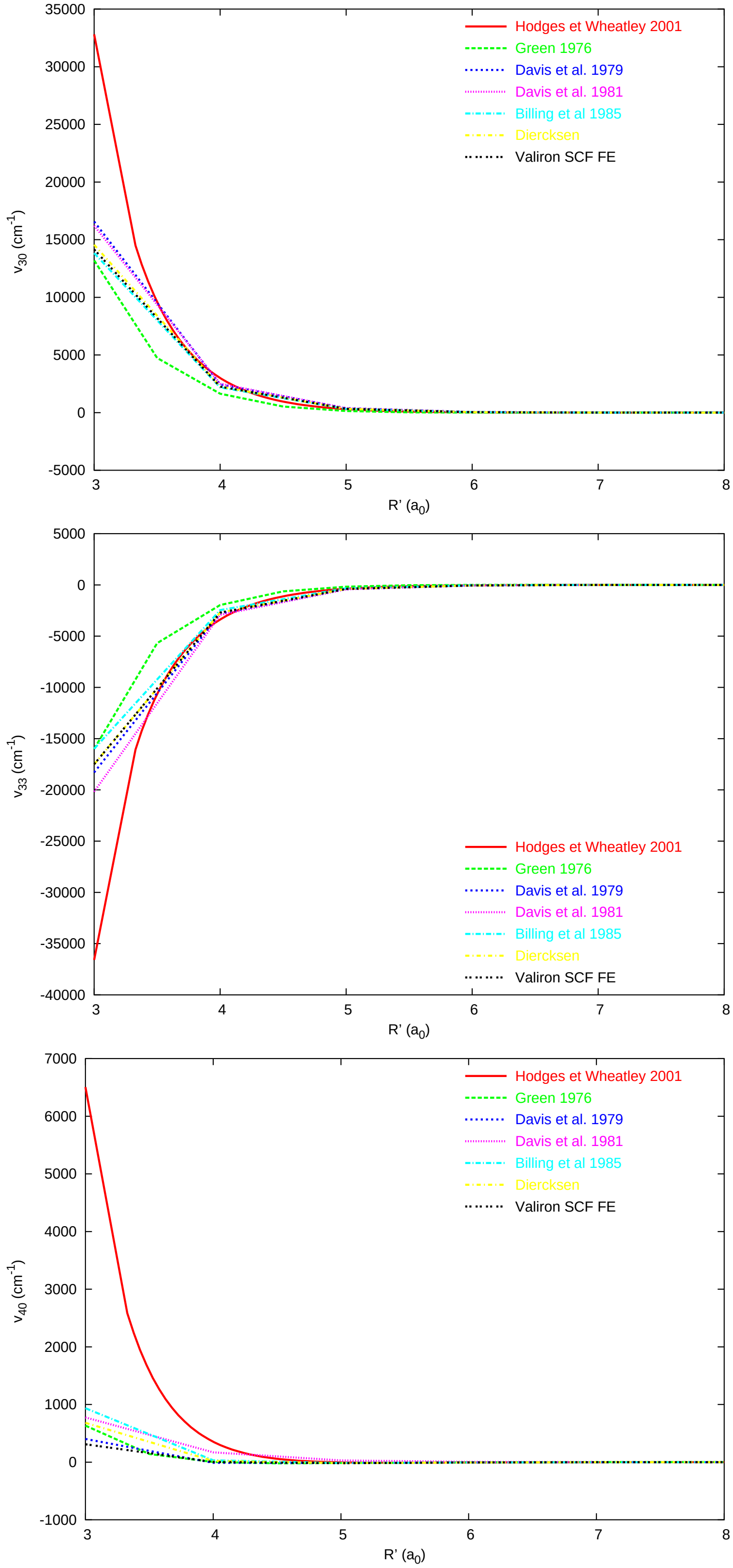

FIG. 3.4: *Comparaison des* v_{30} *(haut),* v_{33} *(milieu) et* v_{40} *(bas) pour les mêmes potentiels que la figure 3.3.*

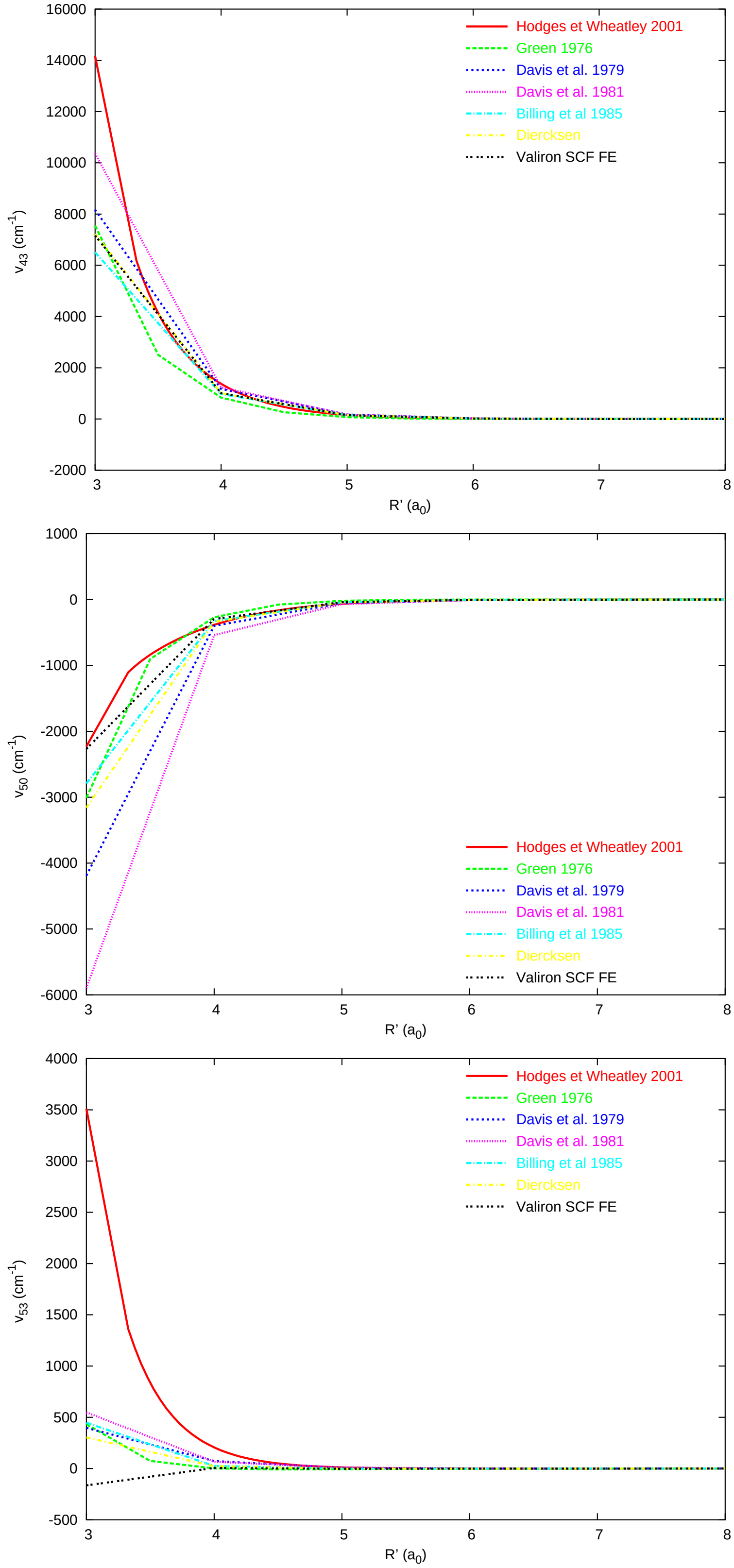

FIG. 3.5: *Comparaison des v_{43} (haut), v_{50} (milieu) et v_{53} (bas) pour les mêmes potentiels que la figure 3.3.*

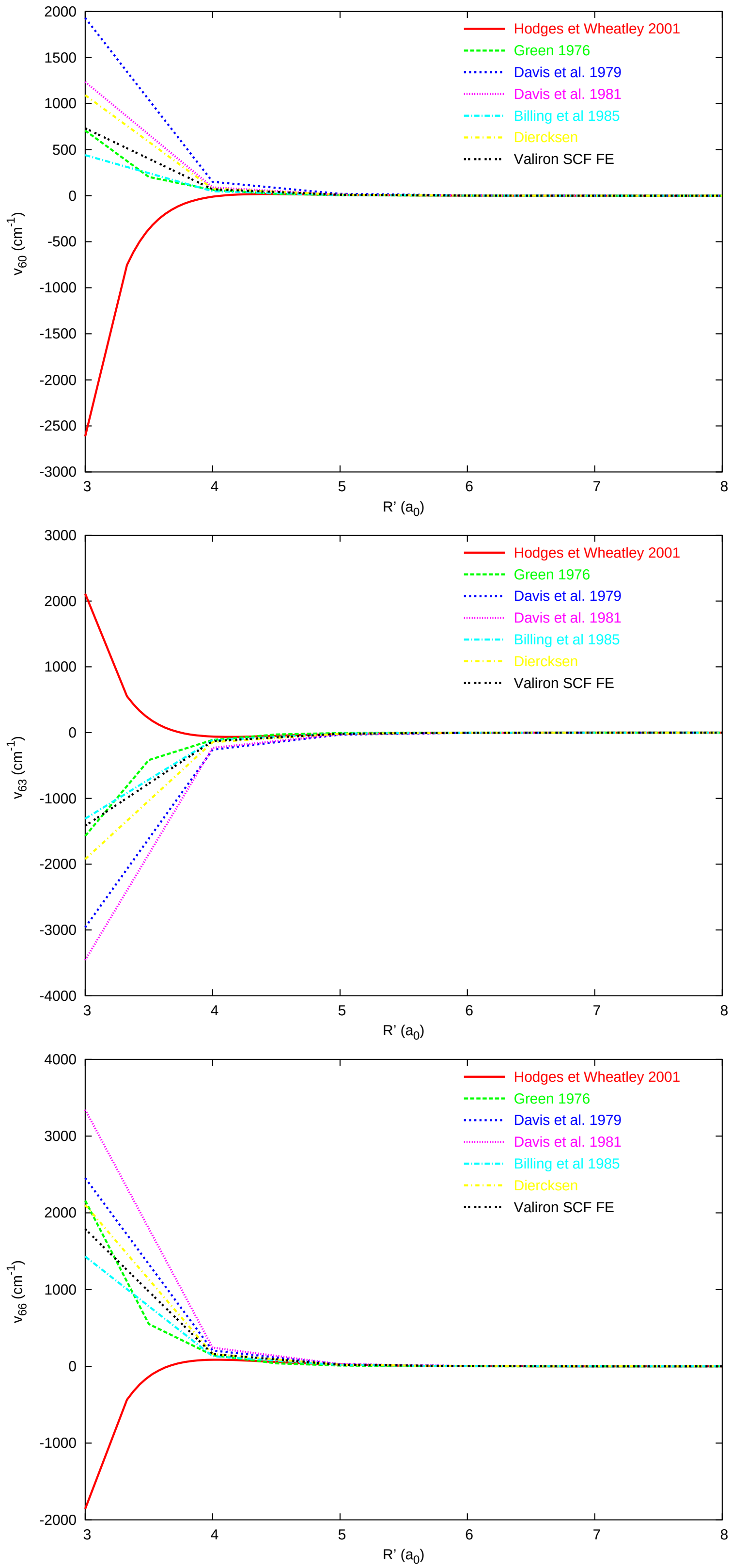

FIG. 3.6: *Comparaison des* v_{60} *(haut),* v_{63} *(milieu) et* v_{66} *(bas) pour les mêmes potentiels que la figure 3.3.*

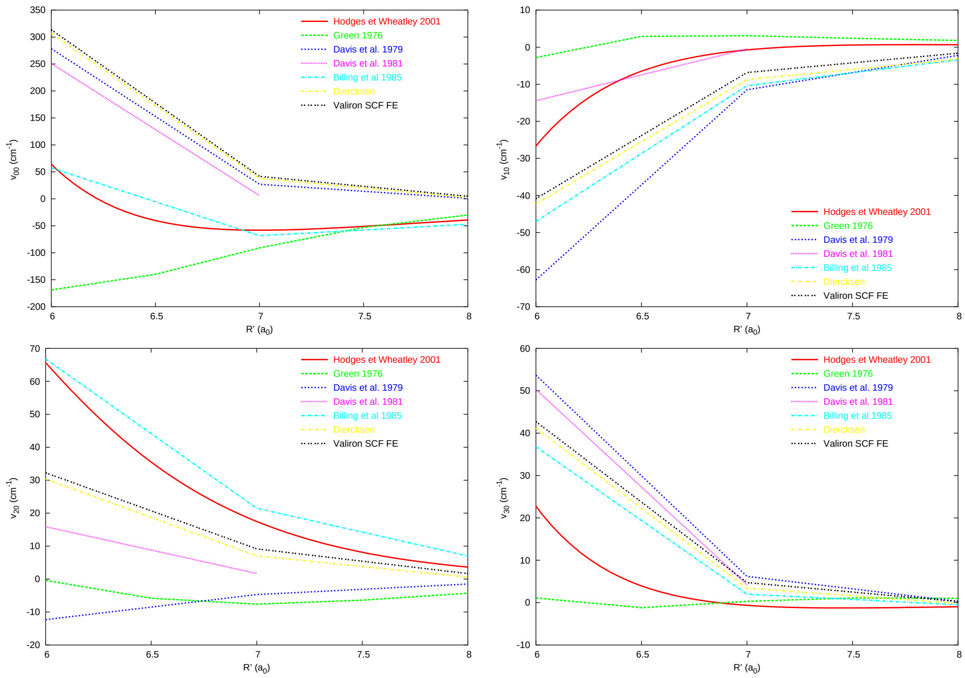

FIG. 3.7: *Comparaison des v_{00}, v_{10}, v_{20}, v_{30} pour les mêmes potentiels que la figure 3.3 et des distance comprises entre 6 et 8 a_0.*

3.4 Détermination des sections efficaces

La première étape de notre travail est de déterminer les sections efficaces intégrales de collision qui nous serviront à calculer les taux de collisions de NH_3-He. Afin d'atteindre ce but nous avons utilisé le code de collision moléculaire MOLSCAT (pour MOLecular SCATerring) élaboré par Sheldon Green et Jeremy Hutson.

3.4.1 Le code MOLSCAT

La version du code que nous avons utilisé est la version 14 qui date de 1994.

Description du code

MOLSCAT permet de résoudre les équations différentielles couplées du second ordre que nous avons mentionné lors de la présentation du formalisme. Il permet de construire les équations couplées adéquates pour le problème de collision que l'on espère étudier. Il les résout ensuite afin de déterminer les matrices de diffusion S (qui peuvent être conservées si on le désire) et à partir de celles-ci, MOLSCAT calcule les sections efficaces intégrales.
Afin de fonctionner correctement, MOLSCAT a besoin de certaines informations sur le système étudié :

– Il est ainsi nécessaire de lui décrire quel type de système nous voulons étudier. 9 types différents de collision sont implémentées dans le code, et en ce qui

nous concerne, il s'agissait des collisions atome - toupie symétrique et atome - toupie asymétrique.
- Nous devons aussi lui donner le nombre d'états rotationnels qu'il doit inclure dans le développement de la fonction d'onde totale. Ce point est d'ailleurs sujet à une étude de la convergence des résultats avant chaque série de calcul afin de déterminer si la taille de la base est suffisante pour atteindre une bonne précision dans les résultats.
- Il faut évidemment lui fournir la surface de potentiel intermoléculaire du système en question, comme nous en avons déjà parlé.
- Il faut lui fixer une (ou des) énergie(s) totale(s) à laquelle (auxquelles) il doit résoudre les équations différentielles.
- Le traitement du problème peut se faire par le traitement exact en couplage fermé, mais il est aussi possible d'utiliser des traitements approximatifs permettant de réduire les temps de calculs : approximation des états couplés (que nous avons utilisé), approximation soudaine d'ordre infini, approximation du potentiel effectif.
- Différents traitements numériques des équations couplées sont programmés dans MOLSCAT et il est possible de choisir celle que l'on désire tout en adaptant des paramètres de contrôle. Nous avons utilisé la méthode *log-derivative* de Manolopoulos (1986).

A l'exception de la surface de potentiel intermoléculaire, tous ces paramètres de calcul sont fournis sous la forme d'un fichier d'entrée lu par MOLSCAT au début de chaque calcul. Quant au potentiel, nous l'ajoutons au code par l'intermédiaire de deux procédures, sous la forme de routines, appellées VSTAR et VRTP. VSTAR permet de fournir à MOLSCAT le potentiel sous la forme de coefficients radiaux $v_{\lambda\mu}$ en fonction de la distance intermoléculaire que le code utilise directement. La partie longue portée du potentiel peut être donné sous la forme d'expressions analytique en puissance inverse de la distance. La procédure VRTP permet de fournir à MOLSCAT un potentiel sous la forme $V(R', \theta', \phi')$ qu'il redécompose ensuite en parties radiale et angulaire. C'est cette deuxième procédure que nous avons employée.

Savons-nous l'utiliser ?

Afin de nous assurer que nous utilisions MOLSCAT correctement, nous avons voulu réaliser un premier test qui nous a permis de nous assurer que les différences que nous allions trouver avec les travaux précédents n'étaient pas liées à une utilisation erronée du code numérique. Pour ce faire, nous avons tenté de retrouver les sections efficaces à 120.445 cm^{-1} publié dans Green (1980) avec la surface de potentiel intermoléculaire de Davis et al. (1979) adaptée grâce à la procédure VSTAR. Ne connaissant pourtant pas la totalité des paramètres utilisés par Sheldon Green, nous avons pu reproduire avec un accord excellent ses résultats, comme le montre le tableau 3.3. Pour aller plus loin, nous avons tenté de reproduire les valeurs des taux de collision données par Sheldon Green dans Green (1980) et Green (1981). Dans un premier temps nous avons essayé de retrouver les taux de collisions de Green (1980) pour le *para*-NH_3. Nous avons conservé les mêmes bases rotationnelles que lui pour les mêmes intervalles d'énergie, c'est-à-dire une base de 10 états rotation-

Niveau initial	Niveau final	Green 1980	Nos calculs
$1_1^+ \rightarrow$	1_1^-	9.15	9.147
	2_1^-	0.74	0.736
	2_1^+	4.31	4.319
	2_2^-	2.08	2.084
	2_2^+	0.05	0.048
	3_1^+	0.04	0.045
	3_1^-	0.18	0.176
	3_2^+	0.14	0.141
	3_2^-	0.24	0.236
$2_1^- \rightarrow$	2_1^+	5.28	5.274
	2_2^-	1.92	1.928
	2_2^+	0.74	0.740
	3_1^+	0.07	0.069
	3_1^-	0.77	0.774
	3_2^+	0.83	0.837
	3_2^-	0.12	0.119
$2_2- \rightarrow$	2_2^+	12.19	12.190
	3_1^+	0.14	0.136
	3_1^-	0.14	0.140
	3_2^+	0.19	0.186
	3_2^-	1.04	1.043

TAB. 3.3: *Comparaison des sections efficaces de para-NH_3-He obtenues pour une énergie totale de 120.445 cm^{-1} publié dans Green (1980) et notre tentative de reproduction de ces résultats. Les sections efficaces sont données en 10^{-16} cm^2.*

nels de NH_3 entre 20 et 175 cm^{-1} et une base de 16 puis de 20 états jusqu'à 400 cm^{-1}. Un problème se pose cependant : Sheldon Green ne donne pas les valeurs des énergies auxquelles il a réalisé ses calculs. Il précise juste qu'il a choisi 18 énergies entre 20 et 175 cm^{-1} et 9 entre 175 et 400 cm^{-1}. Nous choisissons donc de découper chaque domaine d'énergie en intervalles égaux. Le tableau 3.4 compare les taux de collisions à une température de 100 K de Green (1980) à ceux que nous avons déterminés en utilisant la même surface de potentiel intermoléculaire que lui. Nous pouvons constater que nos résultats sont en bon accord avec ceux de Green et que les petites différences peuvent s'expliquer par le fait que nous ne connaissons pas le détail des calculs de Sheldon Green. Nous avons appliqué la même procédure à l'*ortho*-NH_3 afin de retrouver les taux de collisions de Green (1981). Nous avons pris une base de 12 états pour 9 énergies entre 25 et 145 cm^{-1}, 17 états pour 7 énergies entre 160 et 325 cm^{-1}, 22 états pour 6 énergies entre 360 et 600 cm^{-1} et 27 états entre des énergies de 800, 1000 et 1200 cm^{-1}. Le tableau 3.5 présente les résultats pour quelques transitions de l'*ortho*-NH_3 pour plusieurs températures. Là encore nous constatons un bon accord entre nos calculs et ceux de Sheldon Green. Nous

Niveau initial	Niveau final	Green 1980	Nos calculs
$1_1^+ \rightarrow$	1_1^-	7.8(-11)	8.2(-11)
	2_1^-	5.0(-12)	4.7(-12)
	2_1^+	2.9(-11)	2.9(-11)
	2_2^-	1.5(-11)	1.5(-11)
	2_2^+	3.5(-13)	4.6(-13)
	3_1^+	5.1(-13)	5.3(-13)
	3_1^-	2.7(-12)	2.5(-12)
	3_2^+	1.8(-12)	1.7(-12)
	3_2^-	3.9(-12)	3.6(-12)
$1_1^- \rightarrow$	2_1^-	3.0(-11)	2.9(-11)
	2_1^+	4.9(-12)	4.7(-12)
	2_2^-	3.8(-13)	4.6(-13)
	2_2^+	1.5(-11)	1.5(-11)
	3_1^+	2.8(-12)	2.5(-12)
	3_1^-	5.3(-13)	5.3(-13)
	3_2^+	4.1(-12)	3.6(-12)
	3_2^-	1.8(-12)	1.7(-12)

TAB. 3.4: *Comparaison des taux de collisions à 100K du para-NH_3-He publié dans Green (1980) et les résultats que nous avons déterminé en utilisant la même surface de potentiel. Les taux de collisions sont donnés en $cm^{-3}.s^{-1}$. Les nombres entre parenthèses sont les puissances de dix.*

Transitions	15 K		50 K		100 K	
	Green 1981	Nos calculs	Green 1981	Nos calculs	Green 1981	Nos calculs
$0_0^+ \rightarrow 5_0^+$	1.8(-25)	2.1(-25)	2.3(16)	2.3(-16)	3.7(-16)	3.6(-16)
$1_0^+ \rightarrow 3_0^+$	9.7(-17)	7.8(-17)	1.1(-13)	1.1(-13)	7.7(-13)	7.7(-13)
$0_0^+ \rightarrow 3_3^+$	2.7(-14)	3.1(-14)	4.1(-12)	4.4(-12)	1.5(-11)	1.5(-11)
$2_0^+ \rightarrow 3_3^-$	1.3(-12)	1.5(-12)	1.2(-11)	1.2(-11)	2.2(-11)	2.2(-11)

TAB. 3.5: *Comparaison des taux de collisions de l'ortho-NH_3-He publié dans Green (1981) pour des températures de 15, 50 et 100 K et les résultats que nous avons déterminé en utilisant la même surface de potentiel. Les taux de collisions sont donnés en $cm^{-3}.s^{-1}$. Les nombres entre parenthèses sont les puissances de dix.*

sommes donc rassurés sur notre façon d'utiliser MOLSCAT et pouvons commencer à substituer la surface de potentiel de Davis et al. (1979) par celle de Hodges & Wheatley (2001).

3.4.2 Introduction de la nouvelle surface de potentiel intermoléculaire

Nous voulons pour cette étude des collisions NH_3-He utiliser la surface de potentiel intermoléculaire de Hodges & Wheatley (2001) d'écrite au paragraphe 3.3. La routine fournie par les auteurs permet d'obtenir la surface de potentiel $V(R_N, \theta_N, \phi_N)$ en fonction des coordonnées du repère centré sur l'azote dont l'axe z_N est perpendiculaire au plan des atomes d'hydrogène et dont le plan (x_N,z_N) contient un atome d'hydrogène. Il est évident que nous allons utiliser la procédure VRTP de MOLSCAT afin d'y introduire ce nouveau potentiel. Mais ce dernier utilise un repère de coordonnées différentes. En effet, MOLSCAT travaille dans le référentiel de la molécule (x', y', z'). Il est donc nécessaire de créer une interface permettant de faire le changement de référentiel entre la routine du potentiel et le code MOLSCAT. C'est la procédure VRTP qui nous permet de le faire. A partir de la figure (3.2), on peut déterminer le changement de coordonnées suivants :

$$R_N = (R'^2 - 2z'_N R' \cos\theta' + z'^2_N)^{\frac{1}{2}} \tag{3.39}$$

$$\cos\theta_N = \frac{R'\cos\theta' - z'_N}{(R'^2 - 2z'_N R' \cos\theta' + z'^2_N)^{\frac{1}{2}}} \tag{3.40}$$

$$\phi_N = \phi' \tag{3.41}$$

où z'_N, coordonnée de l'atome d'azote dans le référentiel de la molécule vaut $z'_N = 0.1280\ a_0$. La procédure VRTP est écrite de manière à fournir à la routine de Hodges & Wheatley les coordonnées relatives au référentiel qu'ils ont utilisé et de rendre à MOLSCAT une valeur de $V(R', \theta', \phi')$ dans le repère de la molécule.

3.4.3 Tests de convergence

Avant de lancer des calculs complets de sections efficaces intégrales, il est important de s'assurer de la convergence des résultats numériques, c'est-à-dire qu'il ne faut pas que les termes négligés dans les intégrations (base des états rotationnels finie, développement du potentiel fini,...) ne soient la source d'erreurs numériques considérables. Celles-ci se propageraient en effet, lors du calcul des taux de collision. Afin de réaliser ces tests de convergence, nous avons calculé des sections efficaces à des énergies ponctuelles en faisant varier différents paramètres d'entrée de MOLSCAT : taille de la base des états rotationnels, nombre de coefficients radiaux inclus dans le développement de la surface de potentiel intermoléculaire, distances minimale et maximale d'intégration, pas utilisé par le propagateur... Dans le cas de l'étude de NH_3-He, ces tests doivent être fait pour les états *para* et les états *ortho*. L'étude de ce système nous a montré que le paramètre critique dans la convergence des calculs est la taille de la base des états rotationnels. Aussi nous ne montrerons ici que les comparaisons de résultats pour différentes tailles de base des états rotationnels. Pour les calculs concernant l'*ortho*-NH_3, nous avons fait des test aux énergies totales de 436, 790 et 1500 cm^{-1}. Dans le cas du *para*-NH_3, les tests ont été réalisé à 452, 806 et 1500 cm^{-1}. Aux énergies inférieures à ces valeurs de test, on considère que les résultats sont nécessairement convergés.

Transitions	436 cm^{-1}			790 cm^{-1}			1500 cm^{-1}		
	B34	B41	B48	B34	B41	B48	B34	B41	B48
$0_0^+ \rightarrow 1_0^+$	2.3703	2.3700	2.3700	2.3112	2.3151	2.3142	2.0350	2.0524	2.0469
$0_0^+ \rightarrow 2_0^+$	6.9810	6.9811	6.9810	5.5063	5.5091	5.5075	3.8386	3.8636	3.8561
$0_0^+ \rightarrow 3_0^+$	0.6492	0.6492	0.6492	0.6315	0.6305	0.6301	0.7821	0.7369	0.7428
$0_0^+ \rightarrow 3_3^+$	0.0093	0.0093	0.0093	0.0155	0.0153	0.0152	0.0274	0.0254	0.0252
$0_0^+ \rightarrow 3_3^-$	7.8503	7.8501	7.8496	5.5659	5.5575	5.5548	4.0454	3.9024	3.9079
$1_0^+ \rightarrow 0_0^+$	0.8279	0.8278	0.8277	0.7903	0.7916	0.7913	0.6874	0.6933	0.6915
$1_0^+ \rightarrow 2_0^+$	1.9966	1.9962	1.9962	1.9242	1.9244	1.9243	1.7333	1.7274	1.7294
$1_0^+ \rightarrow 3_0^+$	3.0604	3.0602	3.0603	3.3774	3.3699	3.3698	2.8431	2.8223	2.8265
$1_0^+ \rightarrow 3_3^+$	6.2380	6.2373	6.2370	4.3777	4.3692	4.3673	3.1174	3.0221	3.0232
$1_0^+ \rightarrow 3_3^-$	0.8056	0.8060	0.8060	1.0616	1.0682	1.0674	0.8171	0.8296	0.8270
$2_0^+ \rightarrow 0_0^+$	1.6174	1.6175	1.6174	1.1912	1.1918	1.1915	0.7995	0.8047	0.8032
$2_0^+ \rightarrow 1_0^+$	1.3245	1.3243	1.3242	1.2174	1.2175	1.2174	1.0687	1.0650	1.0663
$2_0^+ \rightarrow 3_0^+$	1.6528	1.6527	1.6527	1.8862	1.8861	1.8857	1.8748	1.8726	1.8700
$2_0^+ \rightarrow 3_3^+$	1.4700	1.4701	1.4702	1.9890	1.9928	1.9926	1.5333	1.5353	1.5326
$2_0^+ \rightarrow 3_3^-$	3.9300	3.9290	3.9289	2.7460	2.7394	2.7382	1.8827	1.8447	1.8430
$3_0^+ \rightarrow 0_0^+$	0.1277	0.1277	0.1277	0.1063	0.1061	0.1061	0.1239	0.1144	0.1153
$3_0^+ \rightarrow 1_0^+$	1.7233	1.7232	1.7232	1.6620	1.6583	1.6582	1.3062	1.2967	1.2986
$3_0^+ \rightarrow 2_0^+$	1.4028	1.4028	1.4028	1.4671	1.4670	1.4667	1.3970	1.3953	1.3934
$3_0^+ \rightarrow 3_3^+$	1.9206	1.9202	1.9202	1.4202	1.4168	1.4161	0.9437	0.9308	0.9311
$3_0^+ \rightarrow 3_3^-$	1.2576	1.2578	1.2578	1.8506	1.8500	1.8501	1.5153	1.4947	1.4941

TAB. 3.6: *Comparaison des sections efficaces de collision de l'ortho-NH_3-He publié aux énergies totales de 436, 790 et 1500 cm^{-1} pour différentes tailles de la base des états rotationnels. B32, par exemple, indique ainsi l'utilisation d'une base de 32 états. Les sections efficaces sont données en unités de 10^{-16} cm^2.*

Le tableau 3.6 illustre les tests de convergence réalisés dans le cas de l'*ortho*-NH_3. On remarque que les tailles des bases que nous avons utilisées ne permettent pas d'atteindre une convergence parfaite lorsque l'énergie augmente, mais nous avons dû aussi tenir compte de la contrainte apportée par les temps de calcul. Pour chaque domaine d'énergie un compromis est trouvé entre convergence et temps de calcul. Les problèmes de convergence ont plus de répercusion sur les sections efficaces faibles que sur les sections efficaces élevées. Ainsi nous avons évalué les erreurs relatives dues à la convergence de 0.1 % pour les grandes sections efficaces à 10 % pour les sections les plus faibles. Le tableau 3.7 illustre le même type de test pour le *para*-NH_3.

Les tests de convergence nous ont conduit à choisir des bases de taille variable en fonction de l'énergie totale. Pour l'*ortho*-NH_3, la taille de la base était de 34 vecteurs (états jusqu'à $j = 9$) jusqu'à une énergie totale de 400 cm^{-1} et de 48 vecteurs (états jusqu'à $j = 11$) entre 400 et 1500 cm^{-1}. Dans le cas du *para*-NH_3, nous avons utilisé une base fixe de 54 vecteurs (états jusqu'à $j = 8$) afin de ne pas augmenter de façon critique les temps de calculs. Les mêmes bases ont été employées afin de réaliser les

Transitions	452 cm^{-1}		806 cm^{-1}			1500 cm^{-1}		
	B32	B54	B32	B48	B54	B48	B54	B66
$1_1^+ \to 1_1^-$	1.1859	1.1846	1.1419	1.1644	1.1506	1.0246	1.0071	1.0174
$1_1^+ \to 2_1^+$	1.3833	1.3619	1.3628	1.3492	1.3198	1.2137	1.1674	1.1662
$1_1^+ \to 2_1^-$	4.1858	4.1076	3.1625	3.0056	2.9829	2.0572	2.0289	2.0277
$1_1^+ \to 2_2^+$	0.0049	0.0043	0.OO88	0.0062	0.0063	0.0134	0.0107	0.0098
$1_1^+ \to 2_2^-$	3.5065	3.3665	2.4151	2.2552	2.1897	1.5798	1.5673	1.5024
$1_1^- \to 1_1^+$	1.1859	1.1846	1.1419	1.1644	1.1506	1.0246	1.0071	1.0174
$1_1^- \to 2_1^+$	4.1858	4.1076	3.1625	3.0056	2.9829	2.0572	2.0289	2.0277
$1_1^- \to 2_1^-$	1.3833	1.3619	1.3628	1.3492	1.3198	1.2137	1.1674	1.1662
$1_1^- \to 2_2^+$	3.5065	3.3665	2.4151	2.2552	2.1897	1.5798	1.5673	1.5024
$1_1^- \to 2_2^-$	0.0049	0.0043	0.0088	0.0062	0.0063	0.0134	0.0107	0.0098
$2_1^+ \to 1_1^+$	0.9133	0.8992	0.8610	0.8524	0.8339	0.7483	0.7197	0.7190
$2_1^+ \to 1_1^-$	2.7635	2.7120	1.9981	1.8989	1.8846	1.2683	1.2509	1.2501
$2_1^+ \to 2_1^-$	0.7372	0.7271	0.6550	0.6432	0.6387	0.6072	0.5970	0.5881
$2_1^+ \to 2_2^+$	1.8106	1.7465	1.2658	1.1875	1.1465	0.8161	0.8144	0.7771
$2_1^+ \to 2_2^-$	0.7236	0.7044	0.9236	0.8970	0.8408	0.7358	0.6154	0.6212
$2_1^- \to 1_1^+$	2.7635	2.7120	1.9981	1.8989	1.8846	1.2683	1.2509	1.2501
$2_1^- \to 1_1^-$	0.9133	0.8992	0.8610	0.8524	0.8339	0.7483	0.7197	0.7190
$2_1^- \to 2_1^+$	0.7372	0.7271	0.6550	0.6432	0.6387	0.6072	0.5970	0.5881
$2_1^- \to 2_2^+$	0.7236	0.7044	0.9236	0.8970	0.8408	0.7358	0.6154	0.6212
$2_1^- \to 2_2^-$	1.8106	1.7465	1.2658	1.1875	1.1465	0.8161	0.8144	0.7771

TAB. 3.7: *Comparaison des sections efficaces de collision de para-NH_3-He publié aux énergies totales de 452, 806 et 1500 cm^{-1} pour différentes tailles de la base des états rotationnels. B32, par exemple, indique ainsi l'utilisation d'une base de 32 états. Les sections efficaces sont données en unités de 10^{-16} cm^2.*

calculs dans l'approximation des états couplés. Le tableau 3.7 nous permet de vérifier une propriété des sections efficaces (Green 1976; Schleipen & ter Meulen 1991) :

$$\sigma(jk\varepsilon \to j'k'\varepsilon') = \sigma(jk\overline{\varepsilon} \to j'k'\overline{\varepsilon'}) \tag{3.42}$$

où la barre sur le ε dénote la parité opposée.

3.4.4 Sections efficaces

Résultats

Une fois les tests de convergence terminés, nous avons pu réaliser les calculs en série de sections efficaces pour un grand nombre d'énergies totales de collision. Pour les deux espèces de l'ammoniac, nous avons ainsi un pas en énergie de 0.1 cm^{-1} entre 16 et 40 cm^{-1}, de 0.2 entre 40 et 100 cm^{-1}, de 1 cm^{-1} entre 100 et 400 cm^{-1}, de 20 cm^{-1} entre 400 et 600 cm^{-1} et 50 cm^{-1} de 600 à 1500 cm^{-1}. A très basse énergie, nous avons ajouté quelques points intermédiaires afin de bien reproduire les résonances de Feshbach qui apparaissent juste avant les seuils d'ouverture d'une nouvelle transition (voir figure 3.8). Elles sont suivies des résonances de seuil liées, elles, à l'ouverture d'une nouvelle transition. Ces résonances, si elles sont négligées, peuvent introduire des erreurs dans les valeurs des taux de collisions à très basses températures, jusqu'aux environs de 30 K. Afin de comparer les sections efficaces cal-

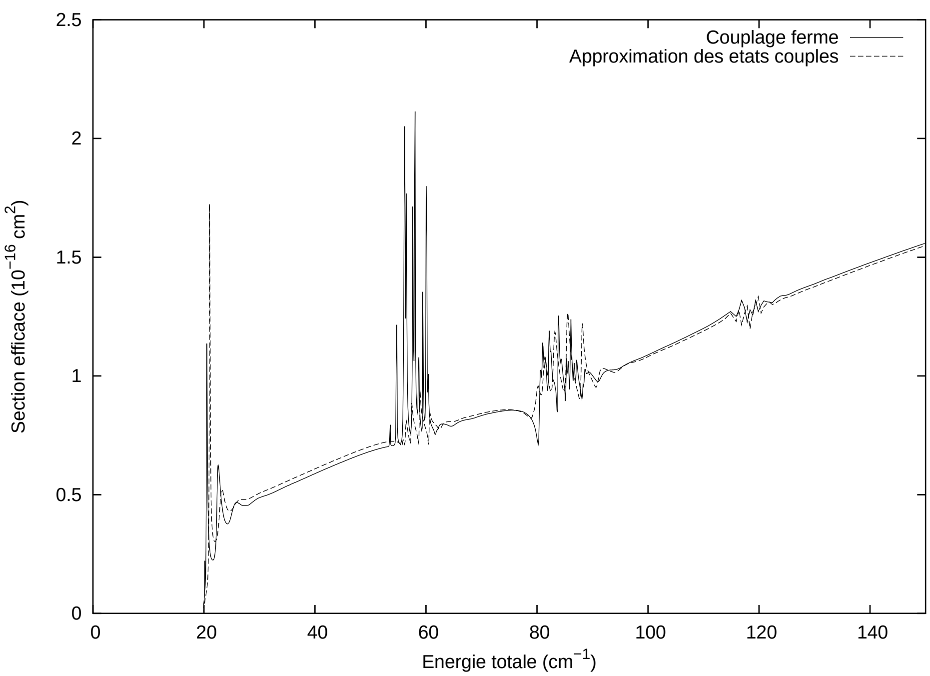

FIG. 3.8: *Résonances de seuil et résonances de Feshbach pour la transition $0_0^+ \rightarrow 1_0^+$ de l'ortho-NH_3. Le trait plein correspond au calcul en close coupling et le trait pointillé au calcul en coupled states.*

culées par la méthode exacte *close coupling* et celles calculées dans l'approximation *coupled states*, nous illustrons figure 3.9 l'évolution des sections efficaces des transitions $1_0^+ \rightarrow 0_0^+$, $2_0^+ \rightarrow 0_0^+$, $2_0^+ \rightarrow 1_0^+$ et $1_1^- \rightarrow 1_1^+$ en fonction de l'énergie totale de la collision. On constate que l'approximation *coupled states* reproduit correctement les résultats du calcul exact en *close coupling* de façon qualitative et quantitative. Cette propriété de l'approximation *coupled states*, nous incitera à l'utiliser dans le cas des isotopomères deutérés de l'ammoniac pour lesquelles les bases d'états rotationnels sont beaucoup plus grande.

Afin de voir quelle était l'influence de la nouvelle surface de potentiel intermoléculaire sur les valeurs des sections efficaces, nous avons souhaité comparer celles-ci aux valeurs que nous avions calculées de la même manière que Green (1980 et 1981) à l'aide de la surface de potentiel de Davis et al. (1979). Sur la figure 3.10, on peut constater les écarts importants qui existent entre les résultats des deux surfaces pour la transition $1_0^+ \rightarrow 0_0^+$.

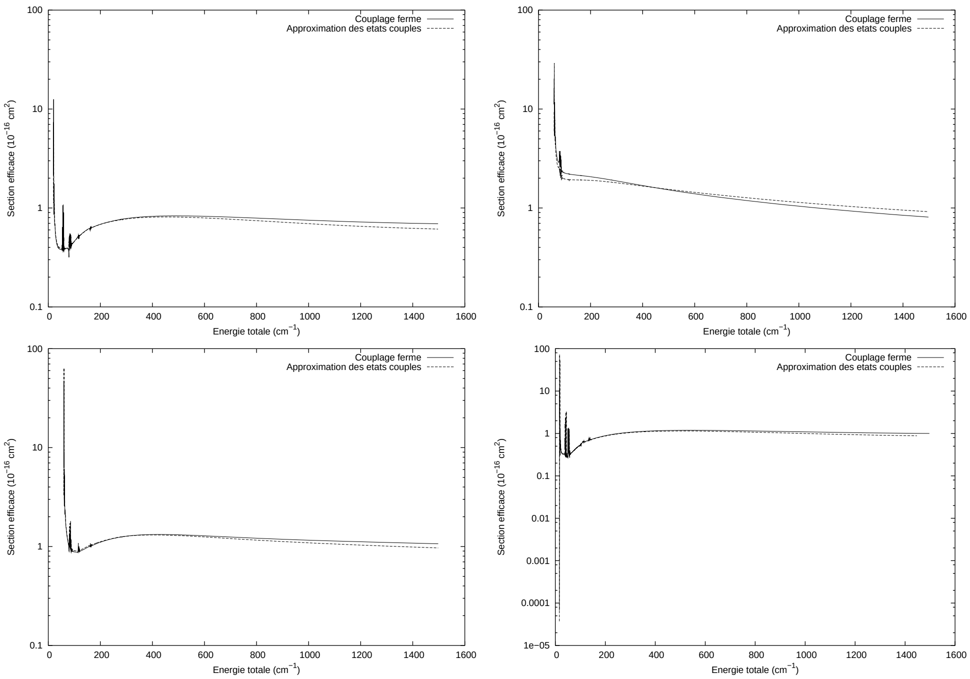

FIG. 3.9: *Sections efficaces (en $10^{-16}cm^2$) en fonction de l'énergie totale de collision (cm^{-1}) pour les transitions $1_0^+ \rightarrow 0_0^+$, $2_0^+ \rightarrow 0_0^+$, $2_0^+ \rightarrow 1_0^+$ et $1_1^- \rightarrow 1_1^+$ de NH_3 en collision avec l'hélium. Le trait plein est le résultat en close coupling et le trait pointillé est le résultat en coupled states.*

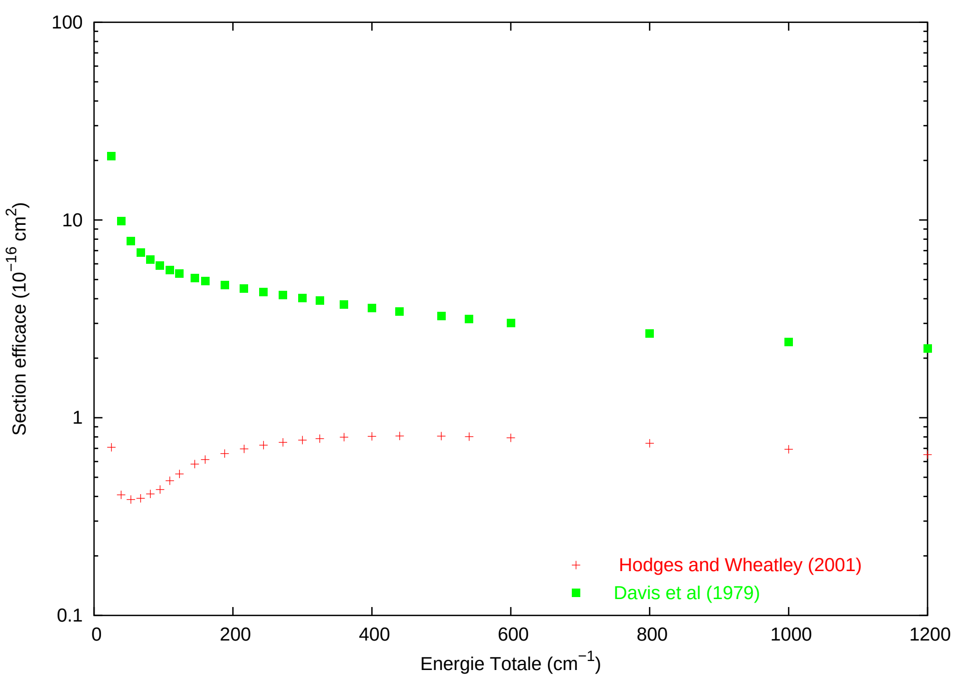

FIG. 3.10: *Comparaison des sections efficaces de la transition $1_0^+ \rightarrow 0_0^+$ calculés avec la surface de potentiel intermoléculaire de Davis et al. (1979) (carré) et celle de Hodges & Wheatley (2001) (signe +).*

Il est évident, et nous nous y attendions, que le changement de surface de potentiel intermoléculaire induit des différences importantes dans les résultats. Cela confirme l'aspect critique de la surface de potentiel intermoléculaire qui est certainement la première source d'erreur dans les résultats. La surface de Hodges & Wheatley étant plus aboutie que les surfaces précédentes, nous considérons que les valeurs des sections efficaces que nous obtenons, serons moins contaminées par les erreurs dues à la surface de potentiel.

Comparaisons avec les études précedentes

Il existe un grand nombre de travaux sur l'étude du système NH_3-He. Il est donc facile de comparer nos résultats à de précédents résultats théoriques et expérimentaux. En ce qui concerne les travaux théoriques, on peut s'attendre, comme nous l'avons déjà dit à des différences considérables surtout avec les travaux les plus anciens. En revanche, nous espérons nous rapprocher le mieux possible des résultats expérimentaux qui sont supposés être "plus proches de la réalité".
Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux mesures de taux de double résonance de Takeshi Oka pour NH_3-He. En effet lors des expériences de double résonance micro-onde (voir sous-section 3.1.2), il est possible de relier la valeur du taux de double résonance (qui est le changement d'intensité relative du rayonnement] $\frac{\Delta I}{I}$ aux taux de collision des états "pompe" et "signal" (Oka 1968b) :

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{\nu_p}{\nu_s} \frac{k_\phi \uparrow - k_\chi \uparrow}{2k_\beta + k_\phi \uparrow + k_\chi \uparrow + k_\xi} \tag{3.43}$$

où ν_p et ν_s sont les rapports des fréquences d'inversion des doublets pompe et signal. Pour NH_3, ces fréquences sont quasiment égales et leur rapport peut-être considéré comme étant égal à 1. $k_\phi \uparrow$ est le taux de collision d'un des niveaux du doublet signal vers le niveau du doublet pompe de parité opposé, $k_\chi \uparrow$ est le taux de collision montant du même niveau signal vers le niveau du doublet pompe de même parité. k_β est le taux de collision correspondant à la transition d'inversion du doublet signal et k_ξ correspond aux taux de collision de toutes les autres transitions vers le niveau du doublet signal. Afin d'éviter un calcul complet de taux de collisions, il est possible de déterminer les taux de double résonance à partir des section efficaces pour une même énergie cinétique, proche de l'énergie moyenne à la température de l'expérience (Danby & Valiron 1989). La formule reste la même à l'exception des taux de collision remplacés par les sections efficaces. La comparaison de taux de double résonance théoriques avec des taux de double résonance expérimentaux est un excellent moyen de tester la qualité des surfaces de potentiel intermoléculaire dans le sens où les taux de double résonance théoriques seront peu influencé par la méthode de calcul utilisée. Les tableaux 3.8 et 3.9 permettent de comparer les taux de double résonance expérimentaux de Takeshi Oka avec les taux théoriques que nous avons calculés. Nous ajoutons les taux théoriques de Green avec deux types de surface différentes (une en gaz d'électrons et l'autre la somme d'un calcul Hartree-Fock et d'un potentiel à longue portée), ceux de Rist (1991) et ceux de Chen & Zhang (1997).

Pompe	Signal	O68	CC	G80EG	G80HF	R91	CZ97
(3,3)	(6,6)	-2.9	-13.0				
(2,2)	(5,5)	-3.9	-15.2				
	(7,7)	0.0	0.0				
(1,1)	(5,5)	-0.6	-2.13				
	(7,7)	0.0	0.0				
(9,8)	(5,5)	-0.3	-				
	(7,7)	0.0	-				
	(8,8)	+1.3	-				
(8,7)	(4,4)	0.0	+1.06				
	(5,5)	0.0	+0.0006				
	(7,7)	+0.8	+2.68				
	(8,8)	0.0	-0.0001				
(2,1)	(1,1)	-3.5	-18.98	+5	+22	-13.20	-8.3
	(2,2)	-3.0	-8.66	-4	-1		-1.7
	(4,4)	-3.2	-10.69				
	(5,5)	-0.3	-1.79				
	(7,7)	0.0	0.0				
(7,6)	(3,3)	+1.1	+1.82				
	(6,6)	+1.0	0.79				
	(10,9)	-1.9	-				
(3,2)	(1,1)	0.0	+0.19	+0.5	+5	+0.74	1.6
	(2,2)	+4.2	-16.52	+5.5	+14	-11.61	-3.4
	(4,4)	-1.0	-1.55	-	-0.4		
	(5,5)	-2.5	-7.79				
	(7,7)	0.0	0.0				
(6,5)	(1,1)	+0.6	+0.60				
	(2,2)	+1.7	+2.13				
	(4,4)	0.0	-0.02				
	(5,5)	+1.1	-1.17				
	(7,7)	0.0	-0.005				
	(8,8)	0.0	-0.54				
	(9,8)	-2.2	-				
(4,3)	(3,3)	-2.2	-11.12				
	(6,6)	-1.1	-5.71				
(5,4)	(1,1)	+2.0	+3.36				
	(2,2)	+0.6	+0.25				
	(4,4)	0.0	-5.03				
	(5,5)	0.0	-0.10				
	(7,7)	+0.2	-3.54				
	(8,8)	0.0	-0.005				
	(8,7)	-1.3	0.0				

TAB. 3.8: *Comparaison des $\Delta I/I$ expérimentaux de T. Oka (O68) et de ceux déterminés à partir des sections efficaces calculées à une énergie cinétique de 250 cm^{-1}. Les valeurs de Green (1980) avec les potentiels gaz d'électrons (G80EG) et Hartree-Fock + Longue Portée (G80HF), les valeurs de Rist (1991) (R91) avec le potentiel MPBT4 ainsi que les valeurs de Chen & Zhang (1997) (CZ97) sont aussi données. CC désigne les résultats issus de nos calculs en close coupling.*

Pompe	Signal	O68	CC	G80EG	G80HF	R91	CZ97
(3,1)	(1,1)	-2.8	-6.70	+2	+3	-2.07	-1.4
	(2,2)	-0.3	-0.92	+0.2	+3		0.56
	(4,4)	-0.9	-4.53				
	(5,5)	0.0	-0.93				
	(7,7)	0.0	0.0				
	(2,1)	+2.5	-4.00	+6	+19	+1.16	4.2
	(3,2)	-2.5	-9.24	-6	-7		-3.7
	(8,7)	0.0	0.0				
(4,2)	(1,1)	+0.2	+0.52	+1	+1		0.38
	(2,2)	0.0	-1.51	+2	+1	-2.30	1.2
	(4,4)	0.0	-0.31	-	+0.1		
	(5,5)	-0.9	-2.71				
	(7,7)	0.0	-0.05				
	(2,1)	0.0	+0.09	+2	+2		0.38
	(3,2)	0.0	-6.91	+5	+12		1.9
	(5,4)	-0.9	-1.49				
	(6,5)	-3.1	-9.27				
	(8,7)	0.0	0.0				
	(3,1)	-5.0	-8.08	-6	-6		-4.4
(5,3)	(3,3)	+0.2	-0.35				
	(6,6)	0.0	-1.86				
	(4,3)	0.0	-6.04				
	(7,6)	-2.5	-8.53				
(4,1)	(1,1)	-0.3	-0.27	+1.5	+0.6		0.7
	(2,2)	0.0	+0.12	+0.7	+1		0.17
	(4,4)	0.0	-1.13	-	+1		
	(5,5)	0.0	-0.25				
	(7,7)	0.0	-0.16				
	(2,1)	-2.2	-3.32	+0.2	+0.7	-0.22	0.19
	(3,2)	0.0	-1.11	-1	0.0		0.24
	(5,4)	-1.6	-7.15				
	(6,5)	-0.6	-1.17				
	(8,7)	0.0	0.0				
	(3,1)	+4.4	+2.26	+8	+15	+4.94	9.6
	(4,2)	-5.0	-10.63	-	-11		

TAB. 3.9: *Suite du tableau 3.8.*

On peut constater que dans l'ensemble les résultats théoriques persistent à prédire, dans certains cas, des valeurs très élevées des taux de double résonance (10-20 %), ce qui est loin d'être en accord avec les données expérimentales de Takeshi Oka. Nous semblons dans l'ensemble en accord avec les résultats de Rist (1991). Si on écarte une erreur dans les mesures (celles-ci étant très peu probables), il semble que les écarts soient dus à la théorie. Il est possible qu'ils résultent du traitement en rotateur rigide et que l'omission du mouvement d'inversion ($t_{inv} > t_{col}$) conduise à une sous-estimation des taux de collisions (et sections efficaces) intra-doublets et par conséquent une surestimation des taux de double résonance (Pierre Valiron, communication privée). En effet, si cette approximation est justifiée pour les sections inélastiques, les transitions intra-doublets se comporte plutôt comme des collisions élastiques qui implique une contribution du potentiel à longue portée et des temps caractéristiques plus longs.

Afin de tester la valeur réelle de nos sections efficaces, il est utile de comparer directement leurs valeurs à des résultats expérimentaux et théoriques. Dans la littérature, on rencontre généralement des valeurs de sections efficaces pour une énergie donnée, surtout dans le cas des travaux expérimentaux. Les difficultés propres à ces dispositifs expliquent certainement les mesures monoénergétiques. De plus, dans le cas de l'étude des états *para*, les sections efficaces sont les moyennes sur les parités d'un doublet d'inversion car les dispositifs ne permettent pas toujours de différencier les deux états.

En ce qui concerne la comparaison de nos résultats avec des études expérimentales, nous avons pu le faire avec les travaux suivants :

- Seeleman et al. (1988) : une expérience en jets moléculaires croisés à une énergie cinétique de 470 cm^{-1}. N'ayant pu distinguer les états initiaux *para* 1_1^+ et 1_1^-, les sections efficaces pour chaque état final sont les sommes des sections $\sigma(1_1^+ \rightarrow j_k^\varepsilon)$ et $\sigma(1_1^- \rightarrow j_k^\varepsilon)$.
- Schleipen & ter Meulen (1991) : les mesures sont issues d'une expérience en jets moléculaires croisés et sont prises à une énergie cinétique de 436 cm^{-1}.
- Meyer (1995) : le dispositif expérimental est un dispositif de type jet moléculaire. Dans le cas des états *para*, les chiffres fournis sont les moyennes sur les parités pour un doublet d'inversion (final). L'expérience est réalisé à une énergie cinétique de 1129 cm^{-1}.

Les tableaux 3.10 et 3.11 permettent de comparer nos résultats pour les transitions $0_0^+ \rightarrow j_k^\varepsilon$ et $1_1^- \rightarrow j_k^\varepsilon$ à ceux de Schleipen & ter Meulen (1991). Globalement, l'ordre de grandeur des sections efficaces est retrouvé avec parfois de très bons accords. Ce qui est intéressant, c'est de comparer les sections efficaces moyennées sur les parités de l'état final pour les états *para*. Dans ce cas, on peut constater que l'accord entre nos résultats théoriques et les résultats expérimentaux est plutôt bon avec un écart ne dépassant pas 3 % pour certaines transitions.

Le tableau 3.12 présente une comparaison de nos résultats avec ceux de Seeleman et al. (1988). Dans le cas des états *para*, les auteurs ne distinguent pas les états initiaux 1_1^+ et 1_1^-. Ici, l'accord est moyen même si les ordres de grandeur sont respectés dans l'ensemble. On retrouve aussi un accord moyen avec les mesures à 1129 cm $^{-1}$ de Meyer (1995) (tableaux 3.17 et 3.18). Il existe cependant un problème persistant lors des comparaisons avec des études expérimentales. Ce sont les transitions *ortho* qui nous permettent de le détecter. En effet, toutes les études expérimentales tendent à mesurer des sections efficaces élevées pour des transitions vers des niveaux de type j_3^+. Or, toutes les études théoriques - et c'est aussi le cas de la nôtre - tendent à déterminer des sections efficaces faibles pour le même type de transitions. Il y a donc un désaccord complet entre théorie et expérience au niveau de ces transitions. Ce problème peut être lié, encore une fois, à l'approximation du rotateur rigide qui ne prend pas en compte le mouvement d'inversion.

Nous allons maintenant faire des comparaisons avec d'autres travaux théoriques :

- celle de Billing et al. (1985) : La surface de potentiel utilisée est issue de calcul *ab initio* en champ auto-consistant et les calculs de dynamique sont semi-classiques. Les résultats sont à une énergie de 524 cm^{-1}
- les travaux de Meyer et al. (1986) qui utilisent une surface de potentiel en champ auto-consistant avec la prise en compte de la dispersion à longue portée. Les calculs de dynamique sont réalisés dans l'approximation *coupled states*. Les résultats sont calculés pour une énergie cinétique de 790 cm^{-1}.
- les travaux plus récents de van der Sanden (1995) : le potentiel est calculé en champ auto-consistant et l'énergie de dispersion est prise en compte. Les calculs sont réalisés par le traitement *close coupling* à une énergie cinétique de 1129 cm^{-1}.

Les tableaux 3.13 et 3.14 montre que nos résultats peuvent avoir des écarts importants avec les résultats de Billing et al. (1985), bien qu'il y ait parfois des accord excellents pour certaines transitions. Leur travail étant ancien et leur surface de potentiel étant supposée être moins précise que celle de Hodges & Wheatley (2001), nous ne sommes pas surpris par les écarts observés. Avec les résultats théoriques de Meyer et al. (1986), l'accord semble être bien meilleur (voir tableaux 3.15 et 3.16). On peut l'expliquer par le fait que nos résultats et les leurs sont déterminés par un traitement complètement quantique du système. On peut aussi supposer que leur surface de potentiel, issue en partie de considérations venants d'expériences en jets moléculaires, était de meilleur qualité que celle de Billing et al. (1985). De même les calculs de van der Sanden et al. (1995), plus récents et réalisés, tout comme nous, en *close coupling*, semblent aussi en meilleur accord, même si celui-ci est loin d'être parfait.
En résumé, nous trouvons des écarts avec les précédents travaux théoriques, ce qui est ce à quoi nous nous attendions, étant donné que la surface de potentiel que nous avons utilisée est cosidérée comme étant de meilleur qualité. Malheureusement, nous ne reproduisons pas encore les résultats expérimentaux, même si les ordres de grandeur sont bien retrouvés dans la plupart des cas à l'exception des transitions vers les niveaux j_3^+.

3.5 Les taux de collision NH_3-He

Nous allons maintenant nous intéresser à la détermination des taux de collision de NH_3-He. Ils sont en effet plus intéressants d'un point de vue astrophysique, puisqu'il sont directement utilisables dans la résolution de l'équation du bilan détaillé.

3.5.1 Détermination des taux de collision

Les taux de collisions pour une transition sont les moyennes des sections efficaces pour cette transition sur une distribution de Maxwell des vitesses à une température T :

$$k_{j_k^\varepsilon \to j'^{\varepsilon'}_{k'}} = \int_0^\infty \sigma_{j_k^\varepsilon \to j'^{\varepsilon'}_{k'}}(v) f(v) v dv \tag{3.44}$$

j_k^ε	Schleipen & Ter Meulen 1991	CC B48
1_0^+	2.00	2.37
2_0^+	4.53	6.98
3_0^+	1.29	0.65
3_3^+	1.30	0.009
3_3^-	4.11	7.85
4_0^+	0.53	0.32
4_3^+	0.62	0.02
4_3^-	3.46	2.62
5_0^+	-	0.02
5_3^+	-	0.005
5_3^-	-	0.20
6_0^+	0.38	$5.\ 10^{-4}$
6_3^+	-	10^{-5}
6_3^-	-	0.003
6_6^+	0.59	0.43

TAB. 3.10: *Comparaison des sections efficaces des transitions $\sigma(0_0^+ \rightarrow j_k^\varepsilon)$ (en 10^{-16} cm^2) pour le système ortho-NH_3-He à une énergie cinétique de 436 cm^{-1} entre les résultats expérimentaux de Schleipen & ter Meulen (1991) et les résultats obtenus à partir du potentiel de Hodges & Wheatley (2001). CC B48 indique que nous avons réalisé les calculs en close coupling avec une base de 48 états rotationnels.*

où $f(v)$ est la distribution de Maxwell des vitesses :

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \tag{3.45}$$

avec k_B la constante de Boltzmann, m la masse de la particule qui pour nous est remplacé par μ la masse réduite du système. En substituant (3.45) dans (3.44) et en remplaçant la vitesse par l'énergie cinétique, on obtient l'expression des taux de collision suivante :

$$k_{j_k^\varepsilon \rightarrow j'^{\varepsilon'}_{k'}} = \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu}\right)\left(\frac{1}{k_B T}\right)^2 \int_0^\infty \sigma_{j_k^\varepsilon \rightarrow j'^{\varepsilon'}_{k'}}(E_{\text{cin}}) E_{\text{cin}} \exp\left(\frac{E_{\text{cin}}}{k_B T}\right) dE_{\text{cin}} \tag{3.46}$$

où E_{cin} est l'énergie cinétique. En réalité l'appellation "taux de collision" est abusive. Il s'agit en fait de constante de vitesse. Les taux de collisions réels sont ces constantes de vitesse multipliées par la densité du perturbateur et expriment la probabilité que la transition considérée ait lieu. Mais nous utiliserons le terme de "taux de collision" pour désigner les constantes de vitesse tout au long de ce manuscrit.
Pour une même transition, les taux d'excitation et de désexcitation sont reliés entre eux par :

$$k_{j'^{\varepsilon'}_{k'} \rightarrow j_k^\varepsilon} = \frac{g_{j_k^\varepsilon}}{g_{j'^{\varepsilon'}_{k'}}} k_{j_k^\varepsilon \rightarrow j'^{\varepsilon'}_{k'}} e^{\frac{h\nu}{k_B T}} \tag{3.47}$$

$g_{j_k^\varepsilon}$ et $g_{j'^{\varepsilon'}_{k'}}$ sont les poids statistiques des niveaux concernés et $h\nu$ est l'énergie de la transition.

j_k^ε	Schleipen & Ter Meulen 1991	Moyenne	CC B54	Moyenne
2_1^+	2.72	2.67	4.11	2.74
2_1^-	2.62		1.36	
2_2^+	2.55	1.56	3.37	1.69
2_2^-	0.59		0.004	
3_1^+	0.86	1.24	0.43	1.20
3_1^-	1.62		1.97	
3_2^+	1.34	1.17	1.21	1.05
3_2^-	1.00		0.89	
4_1^+	0.31*	0.50	0.20	0.17
4_1^-	0.69		0.14	
4_2^+	-	0.69	0.25	0.31
4_2^-	0.69*		0.37	
4_4^+	2.27	1.46	3.02	1.67
4_4^-	0.65		0.32	
5_4^+	0.83	0.61	0.67	0.38
5_4^-	0.38*		0.09	
5_5^+	0.21*	0.33	0.004	0.26
5_5^-	0.45*		0.52	

TAB. 3.11: *Comparaison des sections efficaces des transitions $\sigma(1_1^- \rightarrow j_k^\varepsilon)$ (en 10^{-16} cm^2) pour le système para-NH_3-He à une énergie cinétique de 436 cm^{-1} entre les résultats expérimentaux de Schleipen & Ter Meulen (1991), et les nôtres. Les résultats de Meyer (1995) sont les moyennes sur les parités pour les mêmes j et k, c'est pourquoi nous comparons aussi les moyennes. CC B54 indique un calcul en close coupling avec une base de 54 états. Les résultats avec une astérisque ont une erreur pouvant aller jusqu'à 25 % d'après les auteurs.*

Nous avons intégré les sections efficaces jusqu'à une énergie totale de 1500 cm^{-1} pour déterminer les taux de collisions jusqu'à 300 K. Il faut encore savoir si les sections efficaces intégrées jusqu'à 1500 cm^{-1} permettent d'obtenir des taux de collisions ayant une convergence numérique suffisante. Pour cela, nous avons calculé les taux de collisions de NH_3-He en incluant les sections efficaces jusqu'à des énergies de plus en plus élevées. La figure 3.11 illustre ce principe pour la transition $1_0^+ \rightarrow 0_0^+$. On constate tout de suite que jusqu'à des températures de 150 K, nos taux de collisions ont convergés et qu'il n'est pas nécessaire, jusqu'à cette température de déterminer des sections efficaces à des énergies plus élevées. Entre 150 et 300 K, on peut estimer que les taux de collisions ont convergés pour une énergie maximale de 1500 cm^{-1}. En effet l'écart avec les taux de collisions calculés pour une énergie maximale de 1200 cm^{-1} est peu important et on peut supposer qu'aller au-delà des 1500 cm^{-1} apporterait peu de variations sur les résultats. On peut estimer un erreur relative de 1 à 2 % au maximum. Etant donné que nous avons aussi calculé les sections efficaces grâce à l'approximation *coupled states*, il est intéressant de voir quelles répercussions cette approximation a sur les taux de collisions. La figure 3.12 illustre ce propos dans le cas de la transition $0_0^+ \rightarrow 1_0^+$. On peut voir sur cette figure que l'approximation *coupled states* permet de reproduire de manière très satisfaisante les taux de collisions calculés sans approximation. Cette considération nous sera très

j_k^ε	Seeleman et al. 1988	CC B54	j_k^ε	Seeleman et al. 1988	CC B48
2_1^+	4.14	5.35	1_0^+	7.25	2.38
2_1^-	3.58	5.35	2_0^+	3.59	6.87
2_2^+	4.18	3.25	3_0^+	0.96	0.65
2_2^-	-	3.25	3_3^+	2.11	0.009
3_1^+	1.68	2.43	3_3^-	4.17	7.70
3_1^-	1.58	2.43	4_0^+	0.54	0.36
3_2^+	2.08	2.15	4_3^+	0.95	0.02
3_2^-	4.98	2.15	4_3^-	1.31	2.85
4_1^+	0.76	0.37	6_6^+	0.36	0.51
4_1^-	-	0.37	6_6^-	0.18	0.002
4_2^+	1.02	0.67			
4_2^-	0.40	0.67			
4_4^+	2.00	3.36			
4_4^-	2.18	3.36			
5_5^+	0.92	0.57			
5_5^-	0.60	0.57			

TAB. 3.12: *Comparaison des résultats expérimentaux de Seeleman et al. (1988) avec nos résultats théoriques. A droite sont présentées les sections efficaces des transitions ortho* $0_0^+ \to j_k^\varepsilon$ *(en* 10^{-16} *cm*^{2}*) à une énergie cinétique de 470 cm*$^{-1}$*. A gauche il s'agit des transitions para* $(1_1^+, 1_1^-) \to j_k^\varepsilon$ *à la même énergie cinétique. Seeleman et al. (1988) ne mesure que la somme des sections efficaces* $\sigma(1_1^+ \to j_k^\varepsilon) + \sigma(1_1^- \to j_k^\varepsilon)$.

j_k^ε	Billing et al. 1985	CC B48
1_0^+	4.75	2.40
2_0^+	6.20	6.57
3_0^+	1.37	0.65
3_3^+	0.04	0.01
3_3^-	2.69	7.24
4_0^+	0.59	0.48
4_3^+	0.04	0.02
4_3^-	3.16	3.42

TAB. 3.13: *Comparaison des sections efficaces* $\sigma(00+ \to j_k^\varepsilon)$ *(en* 10^{-16} *cm*^{2}*) pour le système ortho-NH*$_3$*-He à une énergie cinétique de 524 cm*$^{-1}$ *entre les résultats théoriques de Billing et al. (1985) et nos calculs. Nos calculs ont été réalisé en close coupling avec une base de 48 états rotationnels.*

utile dans le cas des isotopomères deutérés, où l'augmentation du nombre de niveaux rotationnels à prendre en compte pour obtenir une bonne convergence des calculs imposera de faire un choix entre calcul exact et approximation des *coupled states* pour des raisons de temps de calcul. Afin d'illustrer les variations des taux de collision en fonction de la température, nous représentons sur la figure 3.13 les taux de collisions de quelques transitions *ortho* et *para* de NH$_3$-He. A très basse température, les taux de collision varient vite avec la température mais ils atteignent rapidement un régime dans lequel leur variation est lente.

j_k^ε	Billing et al. 1985	Moyenne	C.C B32	Moyenne
2_1^+	4.58	3.91	3.85	2.63
2_1^-	3.23		1.40	
2_2^+	1.12	0.57	3.16	1.58
2_2^-	0.026		0.006	
3_1^+	0.67	1.29	0.43	1.27
3_1^-	1.91		2.10	
3_2^+	0.449	0.86	1.44	1.17
3_2^-	1.28		0.90	
4_1^+	0.248	0.31	0.246	0.21
4_1^-	0.366		0.171	
4_2^+	0.443	0.50	0.27	0.38
4_2^-	0.551		0.48	
4_4^+	2.04	1.50	2.68	1.54
4_4^-	0.960		0.40	

TAB. 3.14: *Comparaison des sections efficaces $\sigma(1_1^- \rightarrow j_k^\varepsilon)$ (en 10^{-16} cm^2) du para-NH_3-He à une énergie cinétique de 524 cm^{-1} entre les résultats théoriques de Billing et al. (1985) et nos résultats. Nous présentons aussi les moyennes sur les parités pour les mêmes j et k finaux. Nos calculs en close coupling sont réalisés avec une base de 32 états rotationnels.*

j_k^ε	Meyer et al. 1986	C.C B48
1_0^+	1.01	2.31
2_0^+	5.16	5.51
3_0^+	1.03	0.63
3_3^-	6.68	5.55
4_0^+	0.50	0.91
4_3^-	4.48	4.63
5_0^+	0.38	0.26
5_3^-	0.22	0.54
6_0^+	0.06	0.05
6_3^-	0.02	0.05
6_6^+	1.15	1.30
7_0^+	0.001	0.006
7_3^-	0.01	0.007
7_6^+	0.62	0.64
8_0^+	0.0002	0.00005

TAB. 3.15: *Comparaison des sections efficaces $\sigma(0_0^+ \rightarrow j_k^\varepsilon)$ (en 10^{-16} cm^2) pour l'ortho NH_3-He à une énergie cinétique de 790 cm^{-1} entre les résultats théoriques de Meyer et al. (1986) et nos calculs en close coupling avec une base de 48 états rotationnels.*

3.5.2 Comparaison avec les travaux précédents

De nombreux résultats ont été publiés pour NH_3-He, ce qui nous permet de faire de nombreuses comparaisons avec les travaux précédents afin d'évaluer la pertinence de nos résultats. Nous avons déjà pu comparer nos sections efficaces avec

j_k^ε	Meyer et al. 1986	Moyenne	C.C B48	Moyenne
2_1^+	0.76	1.77	1.34	2.18
2_1^-	2.79		3.01	
2_2^+	0.0005	1.37	0.006	1.13
2_2^-	2.76		2.26	
3_1^+	1.70	1.16	2.07	1.22
3_1^-	0.61		0.37	
3_2^+	0.82	1.24	0.71	1.21
3_2^-	1.67		1.70	
4_1^+	0.37	0.31	0.25	0.37
4_1^-	0.26		0.48	
4_2^+	0.67	0.45	0.76	0.54
4_2^-	0.23		0.32	
4_4^+	0.44	1.58	0.48	1.56
4_4^-	2.71		2.63	
5_1^+	0.13	0.17	0.18	0.17
5_1^-	0.22		0.15	
5_2^+	0.06	0.06	0.10	0.10
5_2^-	0.07		0.10	
5_4^+	0.05	0.80	0.12	0.83
5_4^-	1.55		1.54	
5_5^+	0.85	0.42	0.69	0.35
5_5^-	0.006		0.009	
6_1^+	0.05	0.05	0.04	0.03
6_1^-	0.04		0.02	
6_2^+	0.003	0.007	0.009	0.0095
6_2^-	0.01		0.01	

TAB. 3.16: *Comparaison des sections efficaces $\sigma(1_1^+ \rightarrow j_k^\varepsilon)$ (en 10^{-16} cm^2) pour le para-NH_3-He à une énergie cinétique 790 cm^{-1} entre les résultats théoriques de Meyer et al. (1986) et nos calculs en close coupling avec une base de 48 états rotationnels.*

différents travaux théoriques et expérimentaux. Pour les taux de collisions, il n'existe pas à l'heure actuelle de détermination expérimentale. Aussi nous bornerons nous à faire des comparaisons avec des travaux théoriques. Il s'agit notamment du memorandum de la NASA de Sheldon Green contenant des tables de taux de collision (Green 1981a). Il s'agit du travail de référence pour NH_3-He. Nous ferons aussi des comparaisons avec les travaux de Ji Cheng et Ya Hui Zhang qui ont la particularité d'avoir publié les taux de collision théoriques les plus récents (Chen & Zhang 1997). Pour illustrer la comparaison entre nos résultats et ceux de Green 1981, nous pouvons examiner la figure 3.14. Afin que la comparaison ait un sens, nous comparons nos taux de collision calculés dans l'approximation *coupled states*, tout comme ceux de Green. Ainsi toute différence ne peut être liée à l'approximation utilisée. On constate tout de suite que des écarts importants entre nos taux de collision et ceux de Green existent. C'est bien ce à quoi nous nous attendions puisque nous avions pu constater des différences importantes au niveau des sections efficaces et il est tout naturel que celles-ci se répercutent sur les taux de collision. Cette comparaison per-

j_k^ε	Meyer 1995	Van der Sanden et al. 1995	C.C B48
1_0^+	-	0.44	2.15
2_0^+	1.51	2.62	4.56
3_0^+	1.07	1.72	0.70
3_3^+	0.72	0.01	0.02
3_3^-	2.64	4.90	4.52
4_0^+	0.81	0.16	1.24
4_3^+	0.48	0.01	0.01
4_3^-	3.46	4.77	4.46
5_0^+	0.51	0.96	0.62
5_3^+	0.18	0.01	0.03
5_3^-	0.47	0.17	0.61
6_0^+	0.19	0.18	0.10
6_3^+	0.18	0.01	0.01
6_3^-	0.22	0.07	0.15
6_6^+	-	1.31	1.32
6_6^-	-	0.01	0.02
7_0^+	-	0.01	0.05
7_3^+	-	0.00	0.0005
7_3^-	0.17	0.11	0.06
7_6^+	1.10	1.35	1.58
7_6^-	-	0.00	0.006

TAB. 3.17: *Comparaison des sections efficaces $\sigma(00+ \rightarrow jk\varepsilon)$ (en 10^{-16} cm^2) pour l'ortho oNH_3-He à une énergie cinétique de 1129 cm^{-1} entre les résultats expérimentaux de Meyer (1995), les résultats théoriques de Van der Sanden et al. (1995) et nos résultats.*

met de mettre, encore une fois, l'accent sur l'importance de la qualité de la surface de potentiel utilisée pour les calculs de dynamique. Cette aspect du problème est définitivement critique.
Nous avons aussi voulu comparer nos résultats en *close coupling* avec ceux de Chen & Zhang (1997). Ces derniers ont réalisé leurs calculs dans l'approximation *coupled states* avec comme propagateur la méthode matrice-R et ont utilisé la surface de potentiel en champ auto-consistant de Billing et al. 1985. Nous comparons leurs valeurs des taux de collisions de NH_3-He dans les tableaux 3.19 et 3.20 avec les nôtres et ceux de Green 1981.

De ces tableaux, il est difficile de dégager une tendance. On ne peut dire si nos taux sont en général plus élevés que pour les autres travaux ou plus bas puisque cela varie suivant les transitions. De plus, Green est parfois en excellent accord avec nos résultats alors que Chen & Zhang (1997) en sont plus éloignés et réciproquement. Cette comparaison permet seulement de constater que des variations importantes apparaissent entre les différentes sources. On observe en effet, des facteurs 10 voire 100 (!) d'écart avec nos résultats. Dans une étude simplifiée à deux états, la détermination de température et de densité du milieu interstellaire pourrait donc être très différente selon les taux de collision utilisés.

j_k^ε	Meyer 1995	V. d. Sanden et al. 1995	Moyenne	C.C B48	Moyenne
2_1^+	1.76	1.36	0.95	2.43	1.85
2_1^-		0.53		1.27	
2_2^+	1.76	1.92	0.96	1.81	0.91
2_2^-		0.00		0.009	
3_1^+	0.96	0.94	0.96	0.39	1.17
3_1^-		0.98		1.94	
3_2^+	0.72	1.54	1.08	1.58	1.09
3_2^-		0.62		0.60	
4_1^+	0.32	0.08	0.41	0.63	0.50
4_1^-		0.74		0.37	
4_2^+	0.35	0.12	0.46	0.32	0.56
4_2^-		0.80		0.80	
4_4^+	0.89	2.31	1.40	2.34	1.40
4_4^-		0.48		0.46	
5_1^+	0.19	0.51	0.31	0.34	0.32
5_1^-		0.10		0.29	
5_2^+	0.18	0.14	0.09	0.16	0.14
5_2^-		0.04		0.12	
5_4^+	0.69	1.76	0.90	1.69	0.91
5_4^-		0.04		0.13	
5_5^+	0.24	0.01	0.34	0.01	0.31
5_5^-		0.67		0.60	
6_1^+	0.09	0.09	0.14	0.05	0.10
6_1^-		0.19		0.15	
6_2^+	0.23	0.05	0.04	0.03	0.03
6_2^-		0.02		0.03	

TAB. 3.18: *Comparaison des sections efficaces $\sigma(1_1^- \rightarrow j_k^\varepsilon)$ (en 10^{-16} cm^2) pour le para NH_3-He à une énergie cinétique de 1190 cm^{-1} entre les résultats expérimentaux de Meyer (1995), les résultats théoriques de Van Der Sanden et al. (1995) et nos résultats. Les résultats de Meyer pour j et k donnés sont les moyennes sur les parités.*

3.6 Problème de l'inversion

Nous constatons des différences persistantes entre la théorie et l'expérience, notamment pour les sections efficaces des transitions *ortho* vers les niveaux de type j_3^+, théoriquement faibles mais expérimentalement élevées. Une des hypothèses qui pourrait expliquer ces différences est le rôle du mouvement d'inversion de la molécule d'ammoniac dans la détermination des sections efficaces. En effet l'approximation du rotateur rigide ne permet pas son inclusion. Maintenant que ce mouvement est pris en compte dans la surface de potentiel (Hodges & Wheatley 2001), il serait d'autant plus intéressant de pouvoir inclure ce mouvement dans la dynamique. Nous donnons ici quelques pistes sur cette possibilité.

Papoušek et al. (1973) se sont intéressés à la détermination d'un nouvel Hamiltonien prenant en compte l'inversion de la molécule d'ammoniac. Un Hamiltonien complet de vibration-rotation-inversion étant trop compliqué, on fait la simplification la plus simple qui consiste à dire que les coordonnées vibrationnelles de petites amplitudes

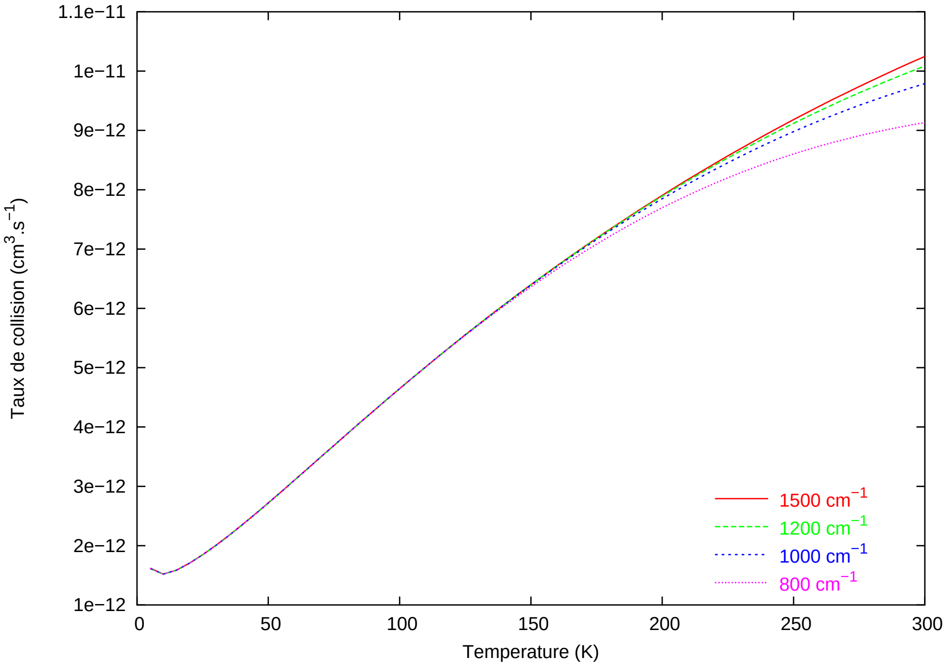

FIG. 3.11: *Taux de collision de la transition $1_0^+ \rightarrow 0_0^+$ en fonction de la température, calculé en incluant les sections efficaces jusqu'à des énergies de plus en plus élevées : 800, 1000, 1200 et 1500 cm^{-1}.*

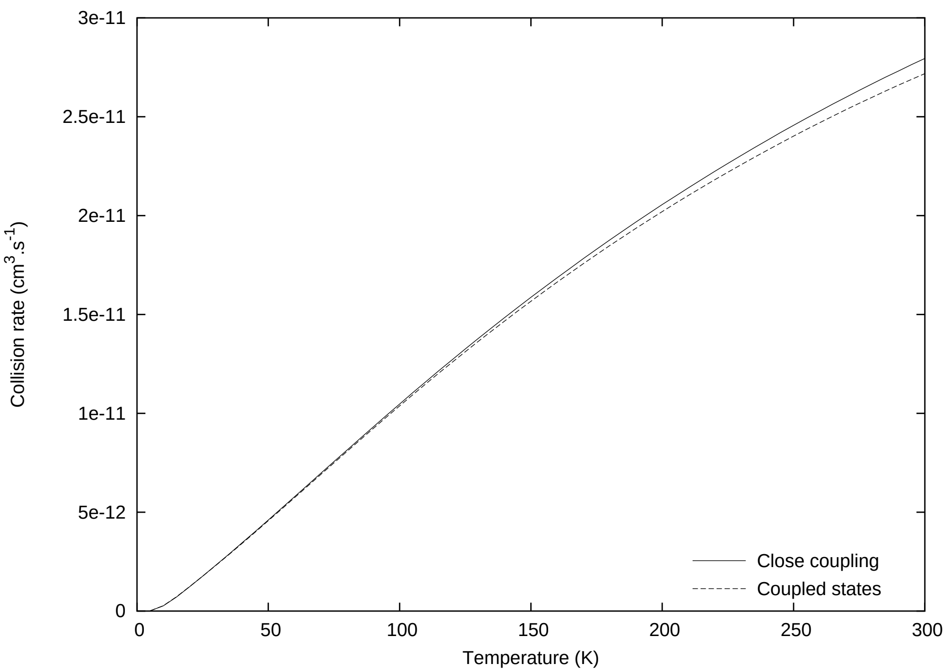

FIG. 3.12: *Comparaison des taux de collisions de la transition $0_0^+ \rightarrow 1_0^+$ déterminés à partir des sections efficaces calculés en close coupling et dans l'approximation coupled states.*

sont égales à zéro. Papoušek et al. (1973) appellent cet Hamiltonien, l'Hamiltonien d'inversion-rotation d'ordre zéro H_{ir}^0. Il peut être écrit comme la somme d'un Ha-

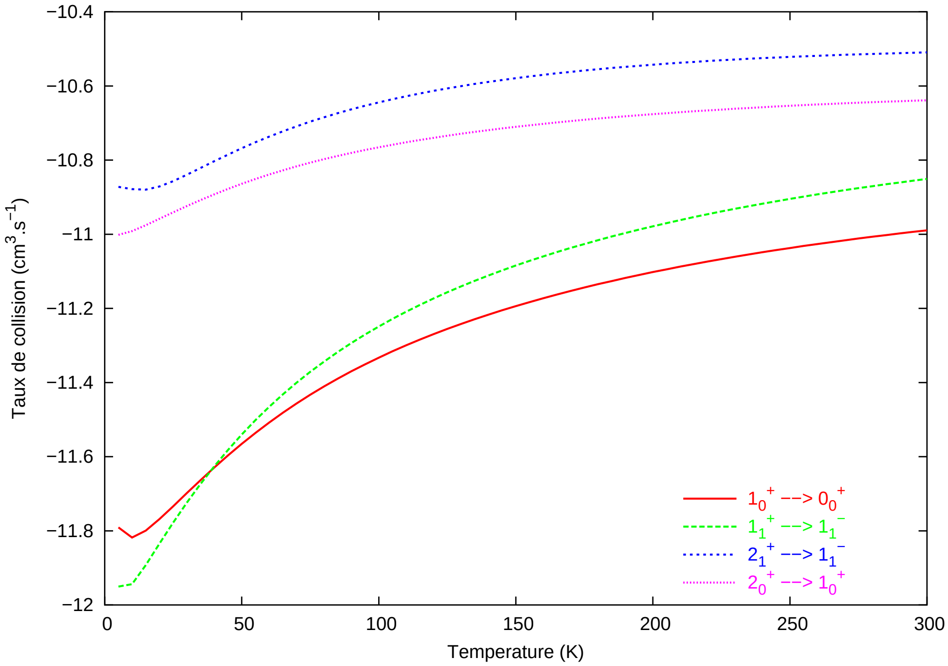

FIG. 3.13: *Représentation en fonction de la température des taux de collisions avec He de quelques transitions de NH$_3$.*

miltonien d'inversion H_i^0 et d'un Hamiltonien de rotation H_r^0 :

$$H_{ir}^0 = H_i^0 + H_r^0 \tag{3.48}$$

L'Hamiltonien rotationnel s'écrit alors :

$$H_r^0 = \frac{J_{x'}^2 + J_{y'}^2}{2I_{x'x'}^0} + \frac{J_{z'}^2}{2I_{z'z'}^0} \tag{3.49}$$

L'Hamiltonien d'inversion est plus complexe et s'écrit (Papoušek et al. 1973) :

$$\begin{aligned} H_i^0 = &-\frac{\hbar^2}{2I_{\alpha\alpha}^0}\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2} + \frac{\hbar^2}{2I_{\alpha\alpha}^0}\left[\frac{1}{I_{\alpha\alpha}^0}\frac{\partial I_{\alpha\alpha}^0}{\partial\alpha}\right]\frac{\partial}{\partial\alpha} \\ &+ \frac{\hbar^2}{8I_{\alpha\alpha}^0}\left\{\left(\sum_{a=x',y',z',\alpha}\frac{1}{I_{aa}^0}\frac{\partial I_{aa}^0}{\partial\alpha}\right)\left[\frac{1}{4}\sum_{a=x',y',z',\alpha}\frac{1}{I_{aa}^0}\frac{\partial I_{aa}^0}{\partial\alpha} - \frac{1}{I_{\alpha\alpha}^0}\frac{\partial I_{\alpha\alpha}^0}{\partial\alpha}\right]\right\} \\ &- \frac{\hbar^2}{8I_{\alpha\alpha}^0}\sum_{a=x',y',z',\alpha}\frac{1}{(I_{\alpha\alpha}^0)^2}\left(\frac{\partial I_{\alpha\alpha}^0}{\partial\alpha}\right)^2 + \frac{\hbar^2}{8I_{\alpha\alpha}^0}\sum_{a=x',y',z',\alpha}\frac{1}{I_{\alpha\alpha}^0}\left(\frac{\partial^2 I_{\alpha\alpha}^0}{\partial\alpha^2}\right)^2 + V_0(\alpha) \end{aligned} \tag{3.50}$$

$V_0(\alpha)$ est le potentiel d'inversion à double minimum de la configuration de référence. Les moments d'inertie ne sont plus constants et dépendent de l'angle du parapluie α. De plus, il faut ajouter la contribution du moment angulaire de vibration $I_{\alpha\alpha}^0$. Ces quatre moments sont définis par :

$$I_{x'x'}^0 = I_{y'y'}^0 = 3m_H r_0^2\left[\frac{m_N}{m}\cos^2\alpha + \frac{1}{2}\sin^2\alpha\right] \tag{3.51}$$

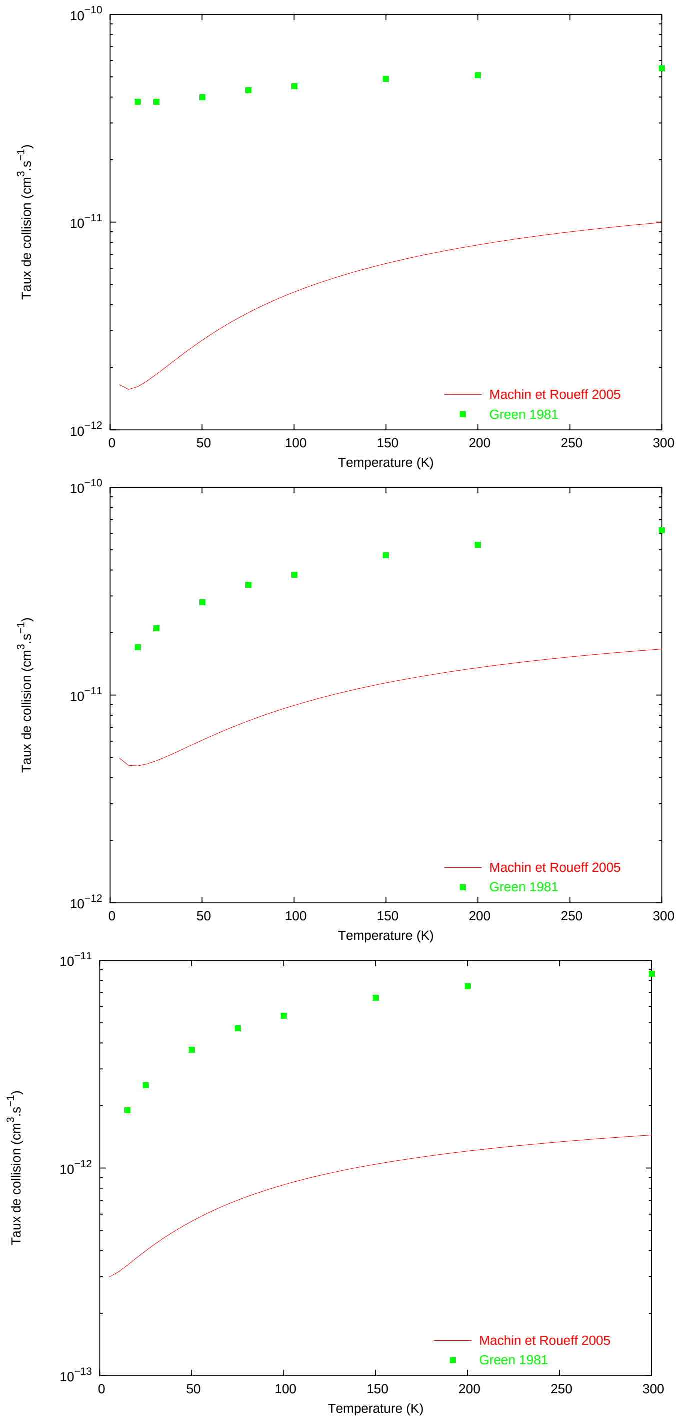

FIG. 3.14: *Comparaison de nos taux de collision (en approximation coupled states) en fonction de la température en fonction de ceux de Green 1981. Il s'agit ici des transitions $1_0^+ \rightarrow 0_0^+$ (haut), $2_0^+ \rightarrow 1_0^+$ (milieu) et $3_3^- \rightarrow 0_0^+$ (bas).*

$$I_{z'z'} = 3m_H r_0^2 \sin^2 \alpha \tag{3.52}$$

$$I_{\alpha\alpha} = 3m_H r_0^2 \left[\cos^2 \alpha + \frac{m_N}{m} \sin^2 \alpha\right] \tag{3.53}$$

Initial	Final	Machin & Roueff 2005	Green 1981	Chen & Zhang 1997
1_1^+	1_1^-	1.41(-11)	8.7(-11)	4.44(-11)
	2_1^+	1.58(-11)	6.2(-11)	3.63(-11)
	2_1^-	5.95(-11)	1.1(-11)	5.80(-11)
	2_2^+	0.67(-13)	4.1(-13)	1.31(-13)
	2_2^-	4.49(-11)	2.7(-11)	2.45(-11)
	3_1^+	2.05(-11)	0.24(-11)	0.92(-11)
	3_1^-	0.45(-11)	1.0(-11)	0.55(-11)
	3_2^+	9.09(-12)	5.8(-12)	4.30(-12)
	3_2^-	1.24(-11)	1.7(-11)	0.84(-11)
	4_1^+	1.61(-12)	1.8(-12)	2.23(-12)
	4_1^-	2.56(-12)	0.47(-12)	0.36(-12)
	4_2^+	4.11(-12)	4.3(-12)	2.29(-11)
	4_2^-	2.22(-12)	1.3(-12)	1.28(-12)
	4_4^+	3.33(-12)	2.6(-12)	3.51(-12)
	4_4^-	2.92(-11)	1.1(-11)	1.54(-11)
2_2^+	2_1^+	2.19(-11)	1.7(-11)	1.12(-11)
	2_1^-	0.77(-11)	1.4(-11)	0.73(-11)
	2_2^-	0.20(-10)	1.2(-10)	0.70(-10)
	3_1^+	0.82(-11)	1.3(-11)	0.55(-12)
	3_1^-	7.92(-12)	6.7(-12)	4.05(-12)
	3_2^+	1.46(-11)	4.0(-11)	2.56(-11)
	3_2^-	4.90(-11)	0.74(-11)	3.43(-11)
	4_1^+	2.19(-12)	1.1(-12)	1.31(-12)
	4_1^-	3.13(-12)	3.8(-12)	1.76(-12)
	4_2^+	7.45(-12)	1.3(-12)	1.11(-12)
	4_2^-	3.42(-12)	4.6(-12)	4.11(-12)
	4_4^+	7.41(-12)	3.5(-12)	2.61(-12)
	4_4^-	0.44(-13)	1.8(-13)	0.66(-13)
2_1^+	2_1^-	0.89(-11)	4.7(-11)	2.42(-11)
	3_2^+	1.22(-12)	2.0(-12)	0.92(-12)
	3_2^-	2.32(-11)	2.0(-11)	1.24(-11)
	3_1^+	1.48(-11)	4.9(-11)	2.24(-11)
	3_1^-	2.23(-11)	0.4(-11)	1.34(-11)
	4_4^+	2.25(-11)	1.2(-11)	8.58(-11)
	4_4^-	0.78(-11)	1.0(-11)	0.76(-11)
	4_2^+	4.48(-12)	3.6(-12)	2.42(-12)
	4_2^-	5.99(-12)	7.3(-12)	3.23(-12)
	4_1^+	1.05(-11)	0.07(-11)	0.14(-11)
	4_1^-	2.27(-12)	2.3(-12)	1.76(-12)

TAB. 3.19: *Comparaison des taux de collisions (en $cm^3.s^{-1}$) calculés sans approximation pour le para-NH_3 à 300 K avec Green (1981) et Chen & Zhang (1997). Les nombres entre parenthèses indiquent les puissances de dix.*

Initial	Final	Machin & Roueff 2005	Green 1981	Chen & Zhang 1997
3_2^+	3_2^-	1.20(-11)	6.7(-11)	3.57(-11)
	3_1^+	1.99(-11)	2.0(-11)	0.91(-11)
	3_1^-	2.32(-12)	4.9(-12)	2.00(-12)
	4_4^+	2.26(-12)	1.8(-12)	1.17(-12)
	4_4^-	4.80(-12)	2.6(-12)	1.13(-12)
	4_2^+	1.22(-11)	3.0(-11)	1.33(-11)
	4_2^-	2.55(-11)	0.37(-11)	0.97(-11)
	4_1^+	5.26(-12)	7.5(-12)	3.18(-12)
	4_1^-	6.41(-12)	7.2(-12)	2.81(-12)
3_1^+	3_1^-	0.59(-11)	2.6(-11)	1.46(-11)
	4_4^+	0.94(-11)	1.5(-11)	0.60(-11)
	4_4^-	1.49(-11)	1.2(-11)	0.40(-12)
	4_2^+	1.53(-12)	2.9(-12)	0.63(-12)
	4_2^-	1.51(-11)	1.7(-11)	0.64(-11)
	4_1^+	1.42(-11)	3.7(-11)	1.54(-11)
	4_1^-	9.56(-12)	2.1(-12)	2.92(-12)
4_4^+	4_4^-	0.32(-10)	1.5(-10)	0.87(-10)
	4_2^+	2.14(-12)	1.4(-12)	0.46(-12)
	4_2^-	2.30(-12)	1.7(-12)	0.76(-12)
	4_1^+	5.98(-12)	5.2(-12)	1.88(-12)
	4_1^-	5.16(-12)	8.3(-12)	2.48(-12)
4_2^+	4_2^-	0.93(-12)	4.6(-11)	2.90(-11)
	4_1^+	1.91(-11)	2.6(-11)	0.68(-11)
	4_1^-	1.09(-12)	2.3(-12)	0.81(-12)

TAB. 3.20: *Suite du tableau 3.19.*

m_H, m_N et m sont respectivement les masses de l'atome d'hydrogène, de l'atome d'azote et de la molécule NH_3 : $m = m_N + 3m_H$. r_0 est la longueur d'une liaison N-H et est maintenue fixe.
Le mouvement d'inversion ne va pas se contenter de changer légèrement les valeurs des niveaux d'énergie, il va aussi changer les équations différentielles couplées du second ordre (equation 3.16). En effet l'introduction d'un terme supplémentaire dans l'Hamiltonien va changer la résolution de ces équations différentielles et par conséquent les valeurs des sections efficaces.

3.7 Conclusion

A l'aide du code de collision moléculaire MOLSCAT, nous avons pu exploiter la nouvelle surface de potentiel intermoléculaire pour NH_3-He de Hodges & Wheatley (2001) qui est plus précise que les précédentes surfaces disponibles. Nous avons utilisé cette surface pour déterminer les sections efficaces de ce système jusqu'à une énergie totale de collision de 1500 cm^{-1} non seulement avec un traitement *close coupling*, mais aussi dans l'approximation *coupled states*. De ces sections efficaces, nous avons pu tirer les taux de collisions des espèces *ortho* et *para* de NH_3 avec He pour des températures allant de 5 à 300 K.

De tous ces calculs, nous tirons plusieurs conclusions :

- L'approximation *coupled states* permet d'obtenir des résultats qui reste d'une précision raisonnable en comparaison du traitement exact en *close coupling*
- La nouvelle surface de potentiel induit des différences parfois considérables sur les sections efficaces et les taux de collision par rapport aux travaux précédents. Il y a mise en évidence de la criticité de la précision du potentiel
- Comme tous les autres travaux théoriques, nous pointons du doigt l'écart entre théorie et expérience pour les transitions vers des niveaux de type j_3^+. Cette situation peut être due, soit à la surface de potentiel, soit à la non prise en compte du mouvement d'inversion dans la dynamique collisionelle.

Nous avons pu tirer de ces résultats une publication : Machin & Roueff (2005) qui est reproduite dans l'annexe D. Les tables de taux de collisions sont mises en ligne sur la base de données BASECOL : `http://amdpo.obspm.fr/basecol/`.

Chapitre 4

Étude préliminaire des collisions NH_3-H_2

"However, it has been argued from both experimental evidence and theoretical considerations that excitation by H_2 - especially by cold para-H_2 - is similar to excitation by He." Sheldon Green, Journal of Chemical Physics, **73***, 2740, 1980*

La molécule la plus abondante du milieu interstellaire, et par conséquent le perturbateur majoritaire, est l'hydrogène moléculaire H_2. Afin de déterminer température et densité du milieu interstellaire, il est nécessaire de prendre en compte les collisions avec He, mais il est d'autant plus important de prendre en compte celles avec H_2. La détermination par Pierre Valiron du Laboratoire d'Astrophysique de Grenoble d'une nouvelle surface de potentiel intermoléculaire pour NH_3-H_2 à 5 dimensions nous a permis de réaliser une étude préliminaire de la dynamique collisionnelle de ces deux molécules dans le cas où H_2 est dans sa forme *para* avec un moment cinétique $j_2 = 0$. Dans cette configuration, l'hydrogène moléculaire peut être considéré comme un atome sans structure. Par extension, le formalisme utilisé peut rester le même que dans le cas des collisions entre une toupie symétrique et un atome.

4.1 Dynamique collisionnelle

La dynamique collisionnelle de NH_3-H_2 est plus complexe que pour NH_3-He. Il est nécessaire, en effet, de prendre en compte les états rotationnels de H_2. Cependant, nous allons voir que, dans le cas précis que nous avons étudié, ce formalisme n'est pas nécessaire. De plus, nous allons nous rendre compte que le formalisme pour NH_3-He est une simplification du formalisme plus global pour NH_3-H_2.

4.1.1 Dynamique collisionnelle de NH_3-H_2

Les différents référentiels utilisés

Dans le cas de l'étude du système NH_3-H_2, il est nécessaire de définir quatre référentiels différents qui seront utiles à la description de la dynamique collisionnelle à travers, notamment, des angles d'Euler de passage de l'un à l'autre de ces référentiels. Ces quatre référentiels sont :

– le référentiel M lié aux axes des principaux moments d'inertie de la molécule NH_3 (x_1, y_1, z_1)
– le référentiel B mobile et dont l'axe z est confondu avec l'axe intermoléculaire
– le référentiel H lié à la molécule H_2
– le référentiel fixe dans l'espace S dans lequel les équations *close coupling* de la dynamique collisionnelle sont déterminées

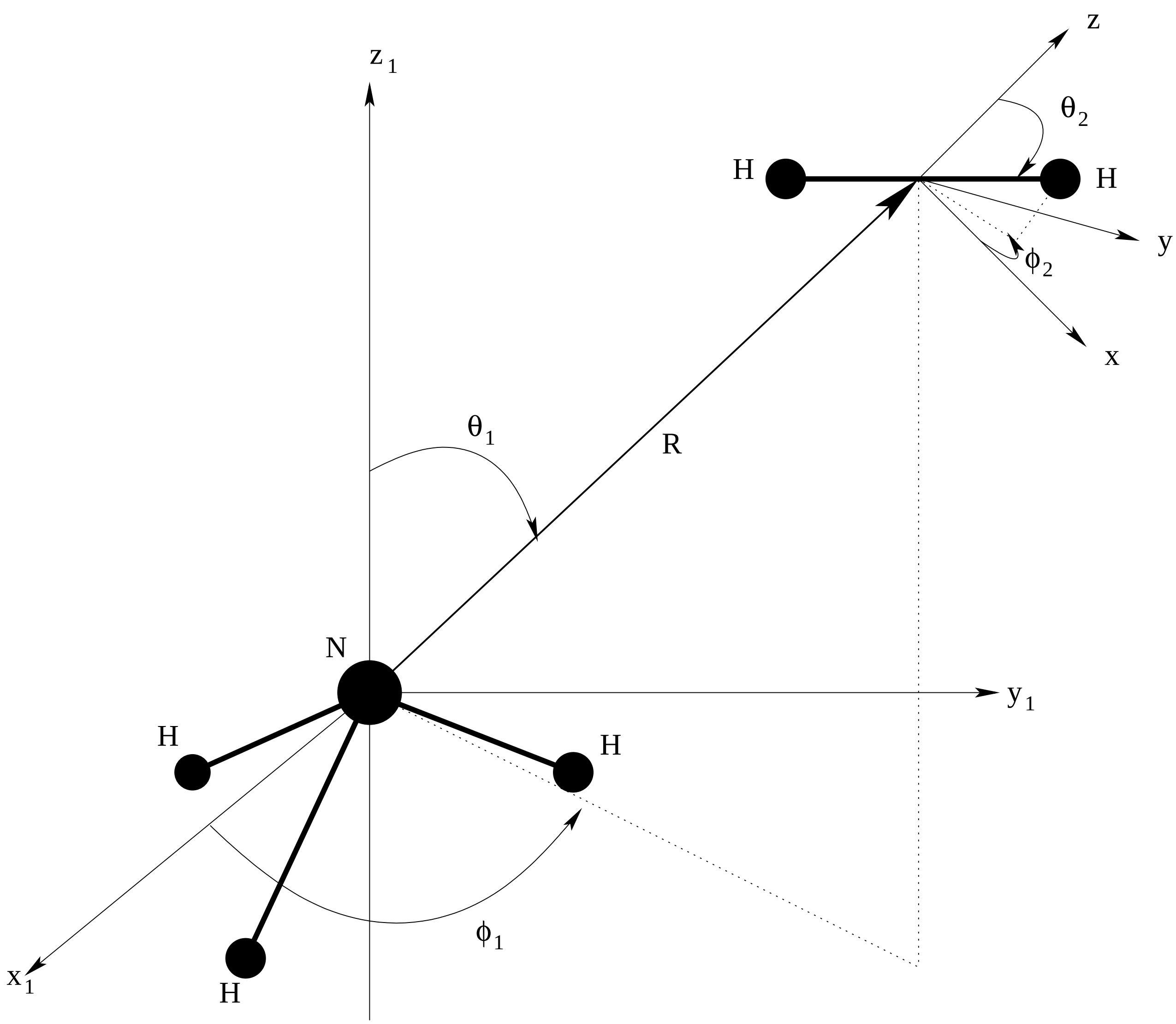

Fig. 4.1: *Système de coordonnées utilisés dans la description de la dynamique collisionnelle de NH_3-H_2. (x_1, y_1, z_1) est le répère cartésien M lié aux axes principaux d'inertie de la molécule NH_3. L'atome d'hydrogène de la molécule d'ammoniac situé en avant est dans le plan $(x_1 z_1)$. Le repère mobile B est représenté par les axes x, y, et z. Le vecteur intermoléculaire $\vec{R}$ qui relie les centres de masse des deux molécules et le repère mobile est décrit par les angles θ_1 et ϕ_1. Les angles θ_2 et ϕ_2 décrivent l'orientation de la molécule H_2.*

Influence de l'état rotationnel de H_2

Dans le cas de NH_3-H_2, nous nous plaçons dans le cas de l'étude des collisions entre une toupie symétrique et une molécule linéaire, toutes deux considérées comme des rotateurs rigides. Il faut donc dorénavant prendre en compte l'état et l'énergie rotationnels de la molécule perturbatrice H_2. L'Hamiltonien total H possède alors un terme supplémentaire représentant l'état interne de l'hydrogène moléculaire :

$$H = H^1_{rot}(\hat{\Omega_1}) + H^2_{rot}(\hat{\Omega_2}) + T(\vec{R}) + V(\hat{\Omega}, \vec{R}) \tag{4.1}$$

$H^1_{rot}(\hat{\Omega_1})$ est l'Hamiltonien rotationnel de NH_3 qui dépend de l'orientation de la molécule Ω_1 et $H^2_{rot}(\hat{\Omega_2})$ est l'Hamiltonien de H_2 qui dépend de l'orientation Ω_2 de l'hydrogène moléculaire. La dynamique collisionnelle du système NH_3-H_2 est donc dépendante de l'énergie rotationnelle de l'hydrogène moléculaire. Il devient nécessaire de fixer l'état rotationnel de H_2. L'énergie rotationnelle d'une molécule linéaire, dans l'approximation du rotateur rigide, est obtenue par :

$$E_2 = B_j j_2(j_2 + 1) \tag{4.2}$$

où B_j est la constante de rotation de la molécule. Les fonctions d'ondes correspondantes sont les harmoniques sphériques $Y_{j_2m_2}$. Pour NH_3 les énergies et les fonctions d'onde rotationnelles sont déterminées selon les équations (2.7) et (2.9) du chapitre 2.

Surface de potentiel intermoléculaire

Nous avons besoin pour décrire l'interaction entre NH_3 et H_2 de la surface de potentiel intermoléculaire du système. Le développement de cette surface de potentiel n'est plus le même que dans le cas du système NH_3-He. On peut toutefois l'écrire dans le référentiel mobile sous la forme :

$$V(R, \theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2) = \sum_{\ell_1 m_1 \ell_2 m_2} v_{\ell_1 m_1 \ell_2 m_2}(R) Y_{\ell_1 m_1}(\theta_1, \phi_1) Y_{\ell_2 m_2}(\theta_2, \phi_2) \tag{4.3}$$

Dans le cas de NH_3-H_2, la surface est développée dans le repère fixe de l'espace et est alors fonction d'éléments de matrice de rotation qui permettent de réaliser le changement de rf́érentiel. Ces éléments de rotation dépendent des angles d'Euler Ω_{MS} et Ω_{HS} permettant, respectivement de passer du repère de l'ammoniac au repère fixe et de repère de l'hydrogène au repère fixe. On a, dans le repère fixe de l'espace, le développement du potentiel suivant (Rist 1991) :

$$\begin{aligned} V(\vec{R}, \Omega_{MS}, \Omega_{HS})) = \sum_{\ell_1, ell_2, m_1} u_{\ell_1 \ell_2 \ell m_1}(R) \sum_{m m' m''} \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \ell \\ m' & m'' & m \end{pmatrix} \\ \mathcal{D}^{\ell_1 \star}_{m' m_1}(\Omega_{MS}) \mathcal{D}^{\ell_2 \star}_{m'' 0}(\Omega_{HS}) Y_{\ell m}(\hat{R}) \end{aligned} \tag{4.4}$$

où les $u_{\ell_1 \ell_2 \ell m_1}(R)$ sont des coefficients radiaux. On sépare ainsi les parties angulaires et radiales du potentiel.

Dérivation des équations différentielles couplées du second degré

Comme dans le cas toupie symétrique - atome sans structure, on couple les états rotationnels de l'ammoniac $| j_1 k m_1\rangle$, les états rotationnels de l'hydrogène $| j_2 m_2\rangle$ et les ondes partielles du mouvement orbital de la molécule d'hydrogène $| \ell m_\ell\rangle$. On peut aussi définir un moment angulaire moléculaire $\vec{j_{12}} = \vec{j_1} + \vec{j_2}$. Les états du moment angulaire total s'expriment alors :

$$| JMj_1k\varepsilon j_2 j_{12}\ell\rangle = \sum_{m_{12}m_\ell} \langle j_{12}m_{12}\ell m_\ell \mid JM\rangle \mid j_1km_1\varepsilon\rangle \mid j_2m_2\rangle \mid \ell m_\ell\rangle \tag{4.5}$$

J est le moment angulaire total et M sa projection sur l'axe z du repère fixe dans l'espace. $\langle j_{12}m_{12}\ell m_\ell \mid JM\rangle$ sont des coefficients de Clebsch-Gordan. Des fonctions couplées (4.5), on peut en déduire les fonctions d'ondes totales $\Psi^{JM}_{j_1kj_2j_{12}\ell}$ du système, qui regroupent les parties angulaires et radiales :

$$\Psi^{JM}_{j_1kj_2j_{12}\ell} = \sum_{j_1'k'j_2'j_{12}'\ell'} \frac{1}{R} u^{JMj_1kj_2j_{12}\ell}_{j_1'k'j_2'j_{12}'\ell'}(R) \mid JMj_1k\varepsilon j_2j_{12}\ell\rangle \tag{4.6}$$

Comme dans le cas de NH_3-He, on pose l'équation de Schrödinger des fonctions d'onde totales :

$$\left[H_{TS} + H_{RL} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}^2_R + V - E_{cin} - E_{j_1k} - E_2\right] \Psi^{JM}_{j_1kj_2j_{12}\ell} = 0 \tag{4.7}$$

H_{RL} est l'Hamiltonien du rotateur linéaire, en l'occurrence H_2. En remplaçant les fonctions d'onde totales par leur expression, nous sommes conduit aux équations différentielles couplées du second ordre du même type que celles auxquelles on aboutit dans le cas du système NH_3-He :

$$\begin{aligned}\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{R^2} + \kappa^2_{j_1'k'j_2'j_1kj_2}\right] u^{JMj_1kj_2j_{12}\ell}_{j_1'k'j_2'j_{12}'\ell'}(R) &= \frac{2\mu}{\hbar^2} \\ &\times \sum_{\substack{j_1''k''j_2'' \\ j_{12}''\ell''}} \langle JMj_1''k''j_2''j_{12}''\ell'' \mid V \mid JMj_1'k'j_2'j_{12}'\ell'\rangle \\ &\times u^{JMj_1kj_2j_{12}\ell}_{j_1''k''j_2''j_{12}''\ell''}(R)\end{aligned} \tag{4.8}$$

Les nombres d'onde $\kappa^2_{j_1'k'j_2'j_1kj_2}$ sont définis par (Ebel et al. 1990) :

$$\kappa^2_{j_1'k'j_2'j_1kj_2} = \frac{2\mu}{\hbar^2}(E_{\rm cin} + E_{j_1k} + E_2 - E_{j_1'k'} - E_2) \tag{4.9}$$

La résolution du problème consiste, encore une fois, en la détermination des fonctions radiales $u^{JMj_1kj_2j_{12}\ell}_{j_1'k'j_2'j_{12}'\ell'}(R)$. A partir de là, on retrouve une expression de la même forme que l'expression (3.32) qui permet de définir une matrice de diffusion S_J qui elle-même donne accès aux sections efficaces intégrales de collision $\sigma(jk \rightarrow j'k')$.

L'obtention des éléments de matrice du potentiel est décrite dans l'annexe C. L'expression finale de ces éléments est :

$$
\begin{aligned}
\langle JMj_1'k'j_2'j_{12}'\ell' \, |V \mid JMj_1kj_2j_{12}\ell\rangle = & \sum_{\substack{\lambda_1,\lambda_2=2m \\ \lambda,\mu_1=3n}} u_{\lambda_1\lambda_2\lambda\mu_1}(R)(-1)^{J+\mu_1+k} \\
& \times \frac{\sqrt{(2j_1+1)(2j_1'+1)(2j_2+1)(2j_2'+1)(2\ell+1)(2\ell'+1)}}{1+\delta_{\mu_1 0}} \\
& \times \begin{pmatrix} \ell' & \lambda & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2' & \lambda_2 & j_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
& \times \left[\begin{pmatrix} j_1' & \lambda_1 & j_1 \\ k' & -\mu_1 & -k \end{pmatrix} + (-1)^{\mu_1} \begin{pmatrix} j_1' & \lambda_1 & j_1 \\ k' & \mu_1 & -k \end{pmatrix} \right] \\
& \times \begin{Bmatrix} j_{12} & \ell & J \\ \ell' & j_{12}' & \lambda \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \lambda_1 & j_1 & j_1' \\ \lambda_2 & j_2 & j_2' \\ \lambda & j_{12} & j_{12}' \end{Bmatrix}
\end{aligned}
\tag{4.10}
$$

L'éléments entre accolades de 2×3 est un coefficients 6-j et celui de 3×3 est un coefficient 9-j. Le code de collision moléculaire MOLSCAT a la possibilité de résoudre les équations de la dynamique dans le cas des collisions entre une toupie symétrique et une rotateur linéaire. Cependant, nous allons voir par la suite que nous n'avons pas utilisé ce formalisme, car, durant notre étude des collisions NH_3-H_2, nous nous sommes placés dans un cas particulier permettant de simplifier la dynamique.

4.1.2 Dynamique simplifiée de NH_3-$H_2(j_2 = 0)$

Au cours de notre étude de la dynamique collisionnelle du système NH_3-H_2, nous nous sommes limités au cas où l'hydrogène moléculaire se trouve dans son état *para* fondamental de moment rotationnel $j_2 = 0$. Lorsque l'on se place dans cette configuration, la molécule d'hydrogène peut être considérée comme un atome sans structure. On se retrouve alors avec le même type de collision que dans le cas de NH_3-He. Le formalisme pour les collisions NH_3-H_2 permet de nous en assurer. En effet, si $j_2 = 0$, tous les termes liés aux états de la molécule H_2 disparaissent ou se simplifie (ils sont égaux à l'unité). C'est ainsi que l'on se retrouve avec des expressions similaires aux cas d'une toupie symétrique en collision avec un atome sans structure.
C'est pourquoi nous avons continué à utiliser ce modèle, en changeant toutefois la surface de potentiel intermoléculaire NH_3-He par la surface de NH_3-H_2 et en prenant en compte le changement de masse réduite, qui, dans le cas de NH_3-H_2 est de 1.802289 unité de masse atomique.

4.2 Surface de potentiel intermoléculaire

Cette étude préliminaire des collisions NH_3-H_2 n'a été possible que grâce à la détermination d'une nouvelle surface de potentiel intermoléculaire pour ce système par

Pierre Valiron du Laboratoire d'Astrophysique de Grenoble. Celui-ci nous l'a fournie, adaptée au code MOLSCAT, et nous avons pu ainsi obtenir quelques premiers résultats.

4.2.1 Surface de potentiel intermoléculaire de Pierre Valiron

Nous allons décrire de façon succinte la surface de potentiel intermoléculaire de NH_3-H_2 déterminée théoriquement par Pierre Valiron. Cette surface est toujours en cours d'amélioration et nous en avons utilisé une première version. L'auteur se place dans le niveau vibrationnel fondamental $v = 0$ de la molécule NH_3. Afin de prendre en compte les effets dus à la vibration, les calculs sont réalisés pour plusieurs géométries de la molécule, considérée à chaque fois comme un corps rigide. Une moyenne est ensuite faite sur ces géométries. Les calculs de la surface sont réalisés par la méthode *coupled cluster* CCSD(T). Il ajoute à ces calculs les contrepoids qui sont déterminés à partir de la différence des énergies entre le système de Van der Waals NH_3-H_2 et les énergies des deux molécules dissociées l'une de l'autre. Deux surfaces sont déterminées, une en double-ζ et l'autre en triple-ζ. La première de ces deux surfaces prend en compte 3000 géométries pour chaque distance intermoléculaire. Les angles sont tirés au hasard par une méthode Monte-Carlo. La base des orbitales utilisées est la base Dunning aug-cc-pVDZ à laquelle est ajoutée la base de demi-liaison $3s2p1d$ (Williams et al. 1995). La base des orbitales utilisée pour la surface de potentiel en triple-ζ est aug-cc-pVTZ à laquelle on adjoint les bases de demi-liaison, mais ne sont calculées que pour 1000 géométries par distance.
La surface que nous utilisons est la surface en double-ζ à laquelle est ajoutée une correction issue de la surface en triple-ζ. La surface double-ζ est ajustée par 120 coefficients radiaux $v_{\lambda_1\mu_1\lambda_2\mu_2}$ du développement sur les harmoniques sphériques et est utilisable par MOLSCAT sous cette forme.
Comme nous nous plaçons dans le cadre de la dynamique simplifiée du système NH_3-$H_2(j_2 = 0)$ et comme la surface de potentiel est développée comme dans le cas des toupies symétriques en collision avec un atome sans structure, nous ne conservons que les coefficients radiaux pour lesquels $\lambda_2 = 0$ et $\mu_2 = 0$. Ces deux indices sont supprimés de la notation. Il reste ainsi 24 termes du développement sur les harmoniques sphériques.
La figure 4.2 illustre les équipotentielles dans la plan x_1z_1 de l'interaction entre la molécule d'ammoniac et l'hydrogène moléculaire. On peut constater sur cette figure que l'anisotropie entre les deux côtés de la molécule d'ammoniac est faible. Les collisions seront donc peu sensibles à l'orientation du perturbateur par rapport à l'ammoniac.

4.2.2 Comparaisons des coefficients radiaux $v_{\lambda\mu}$

Puisque nous faisons une étude simplifiée des collisions NH_3-$H_2(j_2 = 0)$ en utilisant le formalisme des collisions NH_3-He, il est intéressant de comparer les coefficients radiaux du développement du potentiel sur les harmoniques sphériques pour les deux cas. Cette comparaison va, en effet, permettre de voir quels sont les changements que la molécule H_2 apporte à la surface de potentiel intermoléculaire par rapport à

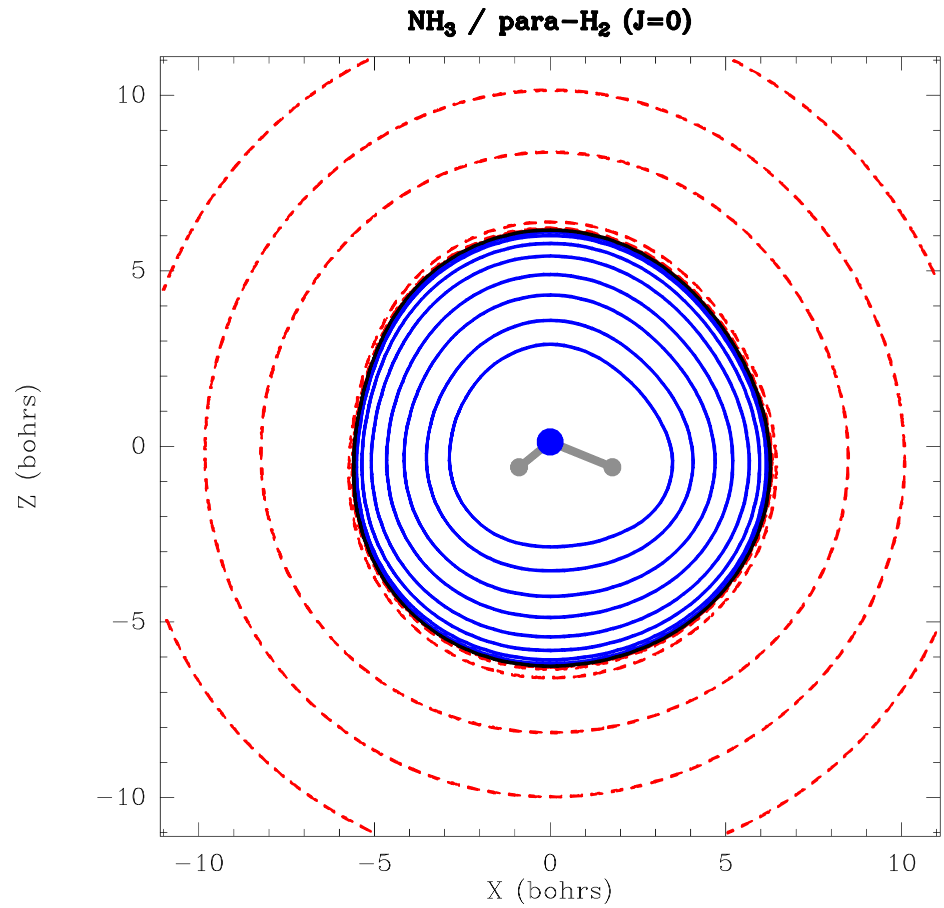

FIG. 4.2: *Carte de la surface de potentiel dans le plan x_1z_1 dans le cas de l'interaction entre l'ammoniac et l'hydrogène moléculaire dans son état para $j_2 = 0$. Pierre Valiron est l'auteur de cette carte du potentiel.*

la surface NH_3-He. Nous commenons par comparer les coefficients radiaux $v_{\lambda\mu}$ entre 3 et 8 rayons de Bohr. Ces coefficients radiaux sont représentés sur les figures 4.3, 4.4 et 4.5. On constate que le terme isotrope est peu changé par le remplacement de He par H_2. Cependant, dans le cas de NH_3-$H_2(j_2 = 0)$ ce terme est légèrement plus répulsif à courte portée. On observe de façon plus générale, qu'à très courte portée les coefficients radiaux de NH_3-$H_2(j_2 = 0)$ sont plus attractifs ou plus répulsifs que les coefficients radiaux de NH_3-He. Dans le cas des v_{60}, v_{63} et v_{66}, les deux potentiels ont même des tendances opposées.
Afin de mieux se rendre compte des différences entre les deux surfaces de potentiel, nous avons aussi tracé les coefficients radiaux en fonction de la distance dans la zone où se produit le changement de signe. Dans ce domaine de distance, on rencontre des différences d'ordre de grandeur qui peuvent être importantes et pouvant aller jusqu'à des facteurs 10. Ces différences se répercuteront sur les valeurs des sections efficaces, ainsi que sur les taux de collision.

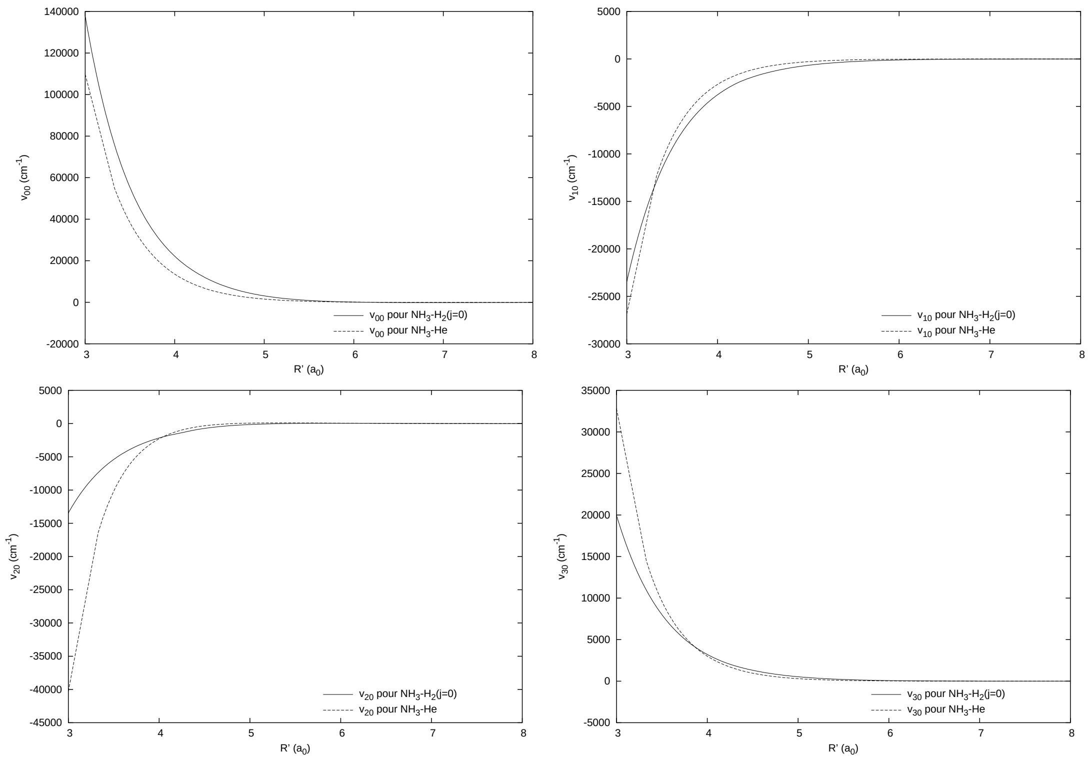

FIG. 4.3: *Comparaison de v_{00}, v_{10}, v_{20} et v_{30} pour NH_3-$H_2(j_2 = 0)$ (ligne continue) et NH_3-He (ligne pointillée).*

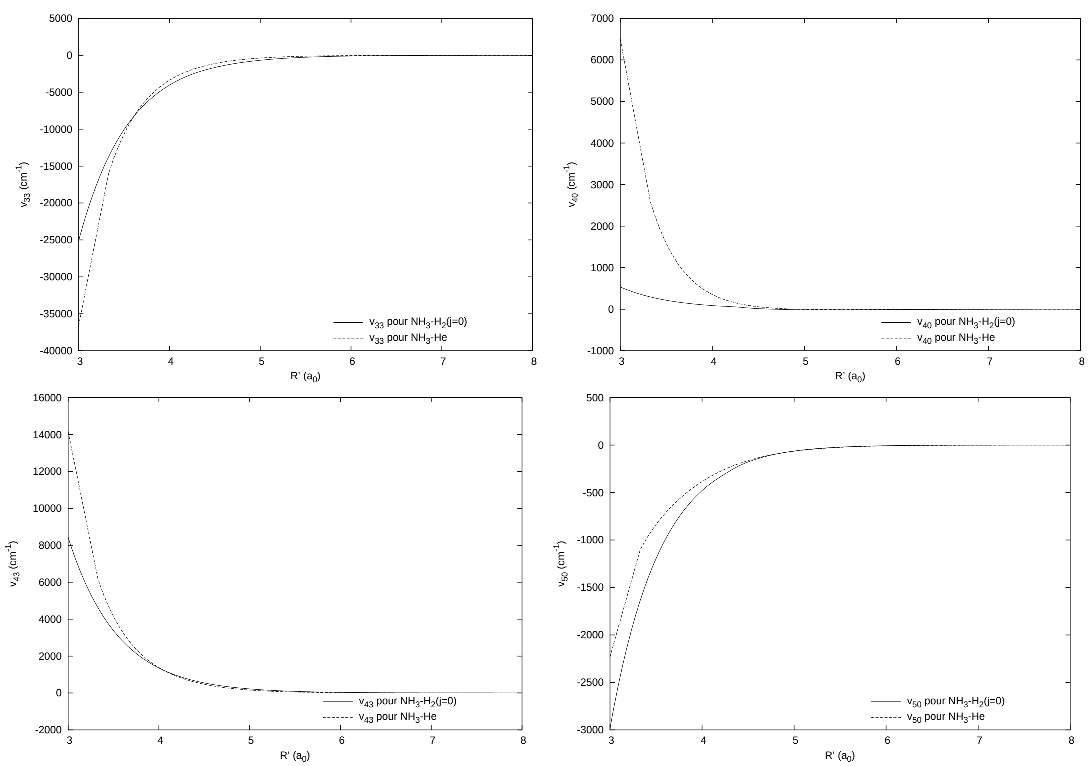

FIG. 4.4: *Comparaison de v_{33}, v_{40}, v_{43} et v_{50} pour NH_3-$H_2(j_2 = 0)$ (ligne continue) et NH_3-He (ligne pointillée).*

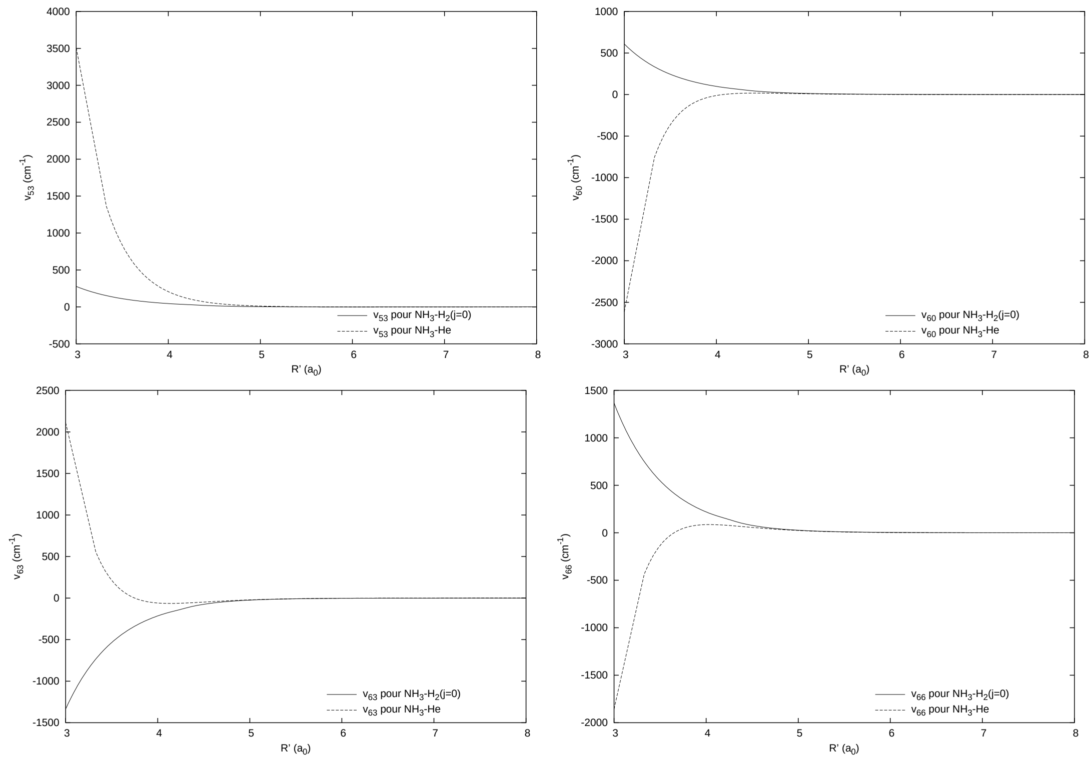

FIG. 4.5: *Comparaison de v_{53}, v_{60}, v_{63} et v_{66} pour NH_3-$H_2(j_2 = 0)$ (ligne continue) et NH_3-He (ligne pointillée).*

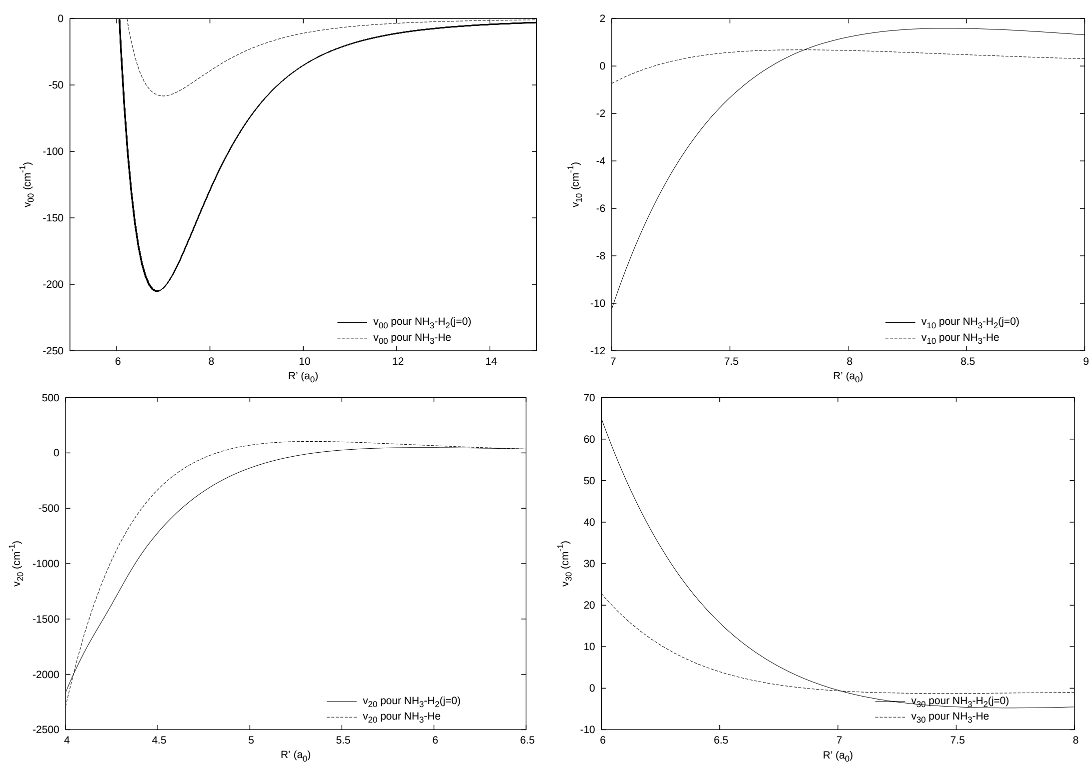

FIG. 4.6: *Comparaison de v_{00}, v_{10}, v_{20} et v_{30} pour NH_3-$H_2(j_2 = 0)$ (ligne continue) et NH_3-He (ligne pointillée) dans la zone du changement de signe.*

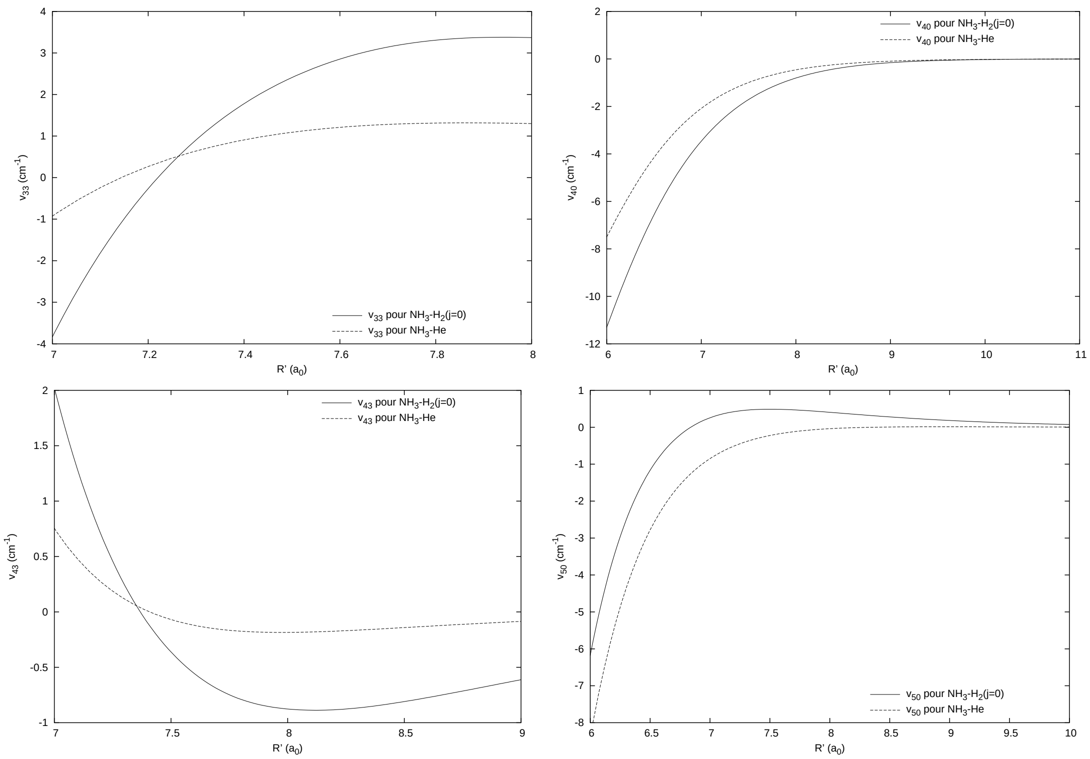

FIG. 4.7: *Comparaison de v_{33}, v_{40}, v_{43} et v_{50} pour NH_3-$H_2(j_2 = 0)$ (ligne continue) et NH_3-He (ligne pointillée) dans la zone du changement de signe.*

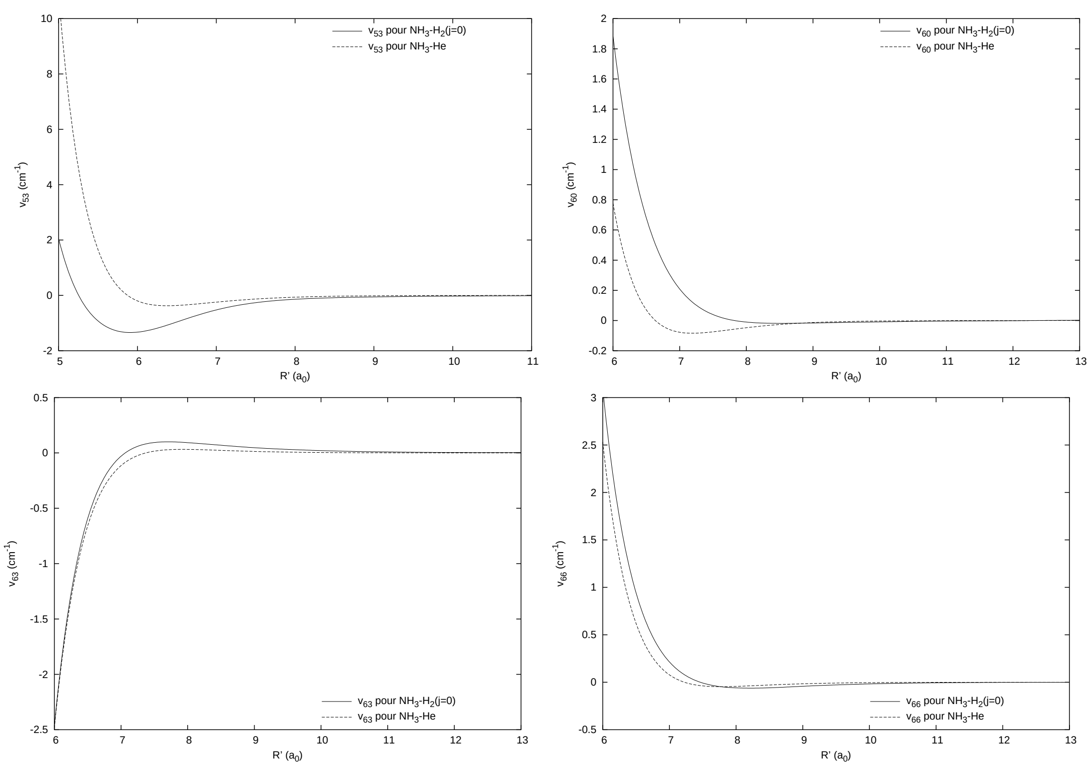

FIG. 4.8: *Comparaison de v_{53}, v_{60}, v_{63} et v_{66} pour NH_3-$H_2(j_2 = 0)$ (ligne continue) et NH_3-He (ligne pointillée) dans la zone du changement de signe.*

Intervalle d'énergie	*Ortho*	*Para*	Pas en énergie (cm^{-1})
$E_{tot} < 100$ cm^{-1}	B27	B54	0.1
100 cm^{-1} $< E_{tot} <$ 300 cm^{-1}	B34	B66	1
300 cm^{-1} $< E_{tot} <$ 400 cm^{-1}	B41	B80	1
400 cm^{-1} $< E_{tot} <$ 500 cm^{-1}	B41	B80	2
500 cm^{-1} $< E_{tot} <$ 600 cm^{-1}	B41	B80	5
600 cm^{-1} $< E_{tot} <$ 1000 cm^{-1}	B57	B96	10

TAB. 4.1: *Taille des bases des états rotationnels utilisées lors des calculs de dynamique collisionnelle de NH_3-H_2. B27 indique une base de 27 états.*

4.3 Résultats et comparaisons

Nous allons maintenant nous intéresser aux valeurs des sections efficaces et taux de collision que nous avons obtenues pour le système NH_3-H_2. Dans un premier temps, nous avons réaliser les tests de convergence nécessaires à une bonne précision des résultats. Nous avons pu comparer nos résultats à la fois avec les résultats que nous avions obtenus pour NH_3-He, mais aussi avec les résultats théoriques et expérimentaux des travaux précédents.

4.3.1 Convergence des sections efficaces et des taux de collision

Convergence des sections efficaces

Etant donné que nous avons montré que l'approximation *coupled states* permettait d'obtenir des résultats en bon accord avec les calculs par la méthode exacte en *close coupling*, nous avons décidé de réaliser les calculs de dynamique collisionnelle avec cette approximation. Nous avons réalisé des tests de convergence sur les sections efficaces à plusieurs énergies totales de collision différentes pour les espèces *ortho* et *para* de l'ammoniac. Ces énergies sont : 100, 300, 600 et 1000 cm^{-1}. Le principal paramètre que nous avons fait varier est le nombre de niveaux inclus dans la base des états rotationnels. En effet, le nombre de coefficients radiaux utilisés dans le développement de la surface de potentiel sur les harmoniques sphériques est fixé à 24, ce nombre étant le nombre de coefficient radiaux fournis dans le potentiel de Pierre Valiron. Les valeurs de la distance R minimale et maximale d'intégration sont fixées respectivement à 3 et 60 a_0. La diminution de la borne inférieure et l'augmentation de la borne supérieure ne font pas varier les résultats. Nous n'allons pas détailler les calculs de convergence, mais nous avons établit comme critère de convergence que celle-ci était acquise si les variations dues au changement de taille de la base des états rotationnelles étaient inférieures à 1%. Ce critère est un bon compromis entre convergence et temps de calcul. Le tableau 4.1 résume les tailles des bases utilisées pour les différents intervalles d'énergie totale. Ces bases ont été suffisantes pour atteindre le critère de convergence choisi. Nous indiquons de plus dans ce tableau le pas en énergie utilisé dans les calculs, c'est-à-dire l'écart d'énergie de collision entre deux calculs successifs. Nous avons conservé à très basse énergie, un pas de 0.1 cm^{-1} afin de bien caractériser les résonances pouvant potentiellement apparaître dans l'évolution des sections efficaces en fonction de l'énergie.

Convergence des taux de collision

Un deuxième point consiste à savoir si nous avons intégré les sections efficaces jusqu'à une énergie suffisante dans la moyenne sur une distribution de Maxwell des vitesses permettant de déterminer les taux de collision à la température maximale de 200 K. Pour illustrer ce problème de la convergence des taux, les figures 4.9 et 4.10 montre l'évolution des taux de collisions en fonction de l'énergie maximale incluse dans l'intégration. On constate qu'il n'y a quasiment plus de changement dans les valeurs des taux de collisions lorsque l'énergie maximale passe de 900 à 1000 cm^{-1}. Par conséquent, on peut considérer qu'avec une énergie totale de collision de 1000 cm^{-1}, les taux de collisions sont convergés avec une erreur ne dépassant pas 1%.

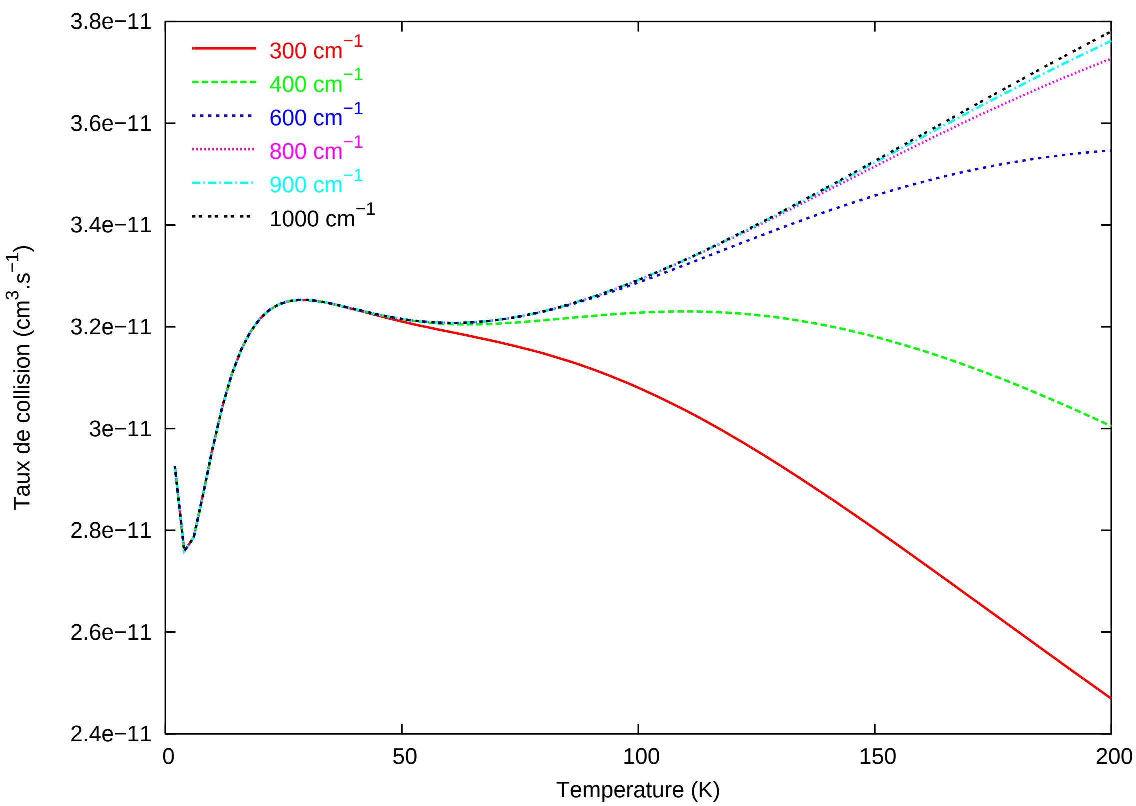

FIG. 4.9: *Convergence des taux de collision pour la transition $1_0^+ \rightarrow 0_0^+$. Les énergies totales maximales incluses dans l'intégration des sections efficaces sont 300, 400, 600, 800, 900 et 1000 cm^{-1}.*

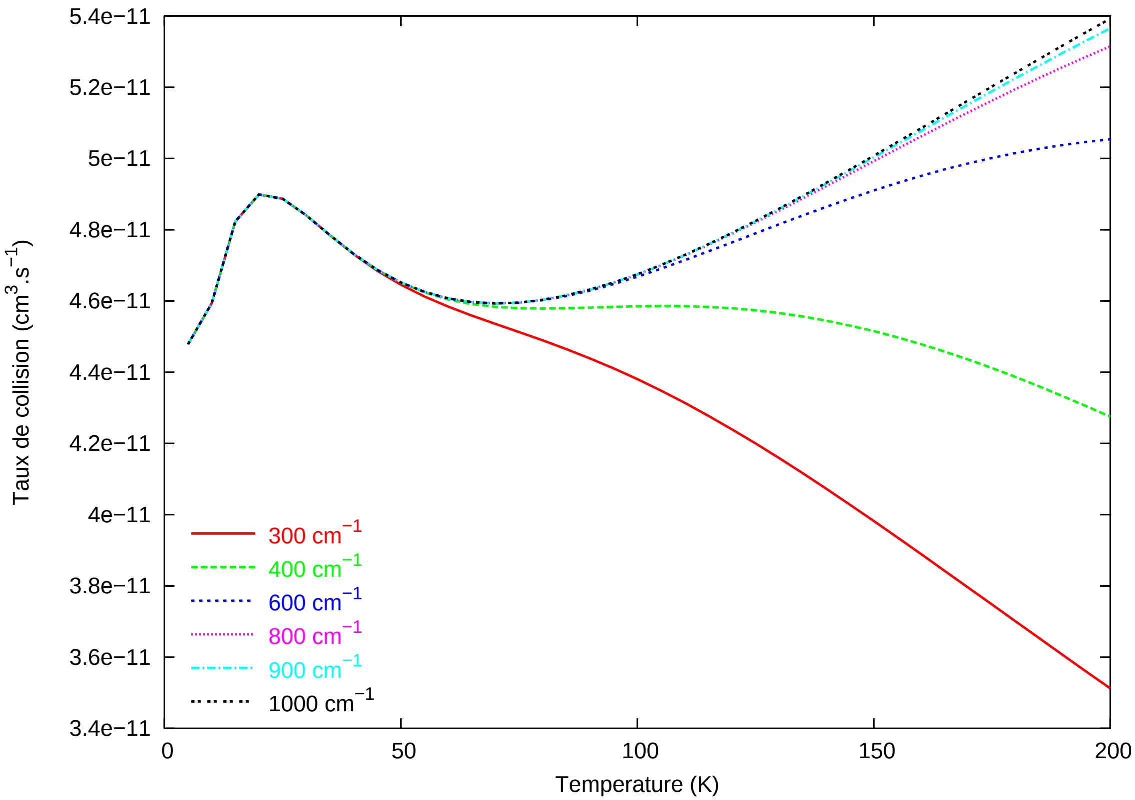

FIG. 4.10: *Convergence des taux de collision pour la transition* $1_1^+ \rightarrow 1_1^-$. *Les énergies totales maximales incluses dans l'intégration des sections efficaces sont 300, 400, 600, 800, 900 et 1000 cm*$^{-1}$.

4.3.2 Comparaison NH_3-He et NH_3-H_2

Comparaisons entre les sections efficaces

Il est intéressant de pouvoir comparer les sections efficaces obtenues pour NH_3-He aux sections obtenues pour NH_3-H_2($j_2 = 0$) afin de déterminer quels sont les changements que l'échange des perturbateurs va impliquer. On s'attend déjà à ce que les valeurs des sections efficaces soient effectivement différentes, mais le plus démonstratif est leur variation en fonction de l'énergie. La figure 4.11 illustre cette variation pour les transitions $0_0^+ \rightarrow 1_0^+$, $0_0^+ \rightarrow 2_0^+$ et $1_1^+ \rightarrow 1_1^-$. On constate tout de suite que les résonances que nous observions dans le cas de NH_3-He prennent une forme différente dans le cas de NH_3-H_2. En effet, dans le cas de NH_3-He, nous observions des paquets de résonances qui précédaient les seuils en énergie d'ouverture d'une nouvelle transition. Or on observe dans le cas de NH_3-H_2 une suite continue de résonance. Cela est lié à la nature même de celles-ci. Dans le cas de NH_3-He, il s'agit de résonances de Feshbach. Mais dans le cas de NH_3-H_2, les résonances observées sont des résonances dites de forme. La nature de ces résonances est une différence fondamentale entre les deux systèmes. Elles apparaissent toutes les deux lors de la formation d'un complexe de Van der Waals, mais alors que les résonances de Feshbach trouvent leur origine dans des états liés, les résonances de forme trouvent la leur dans le continuum.

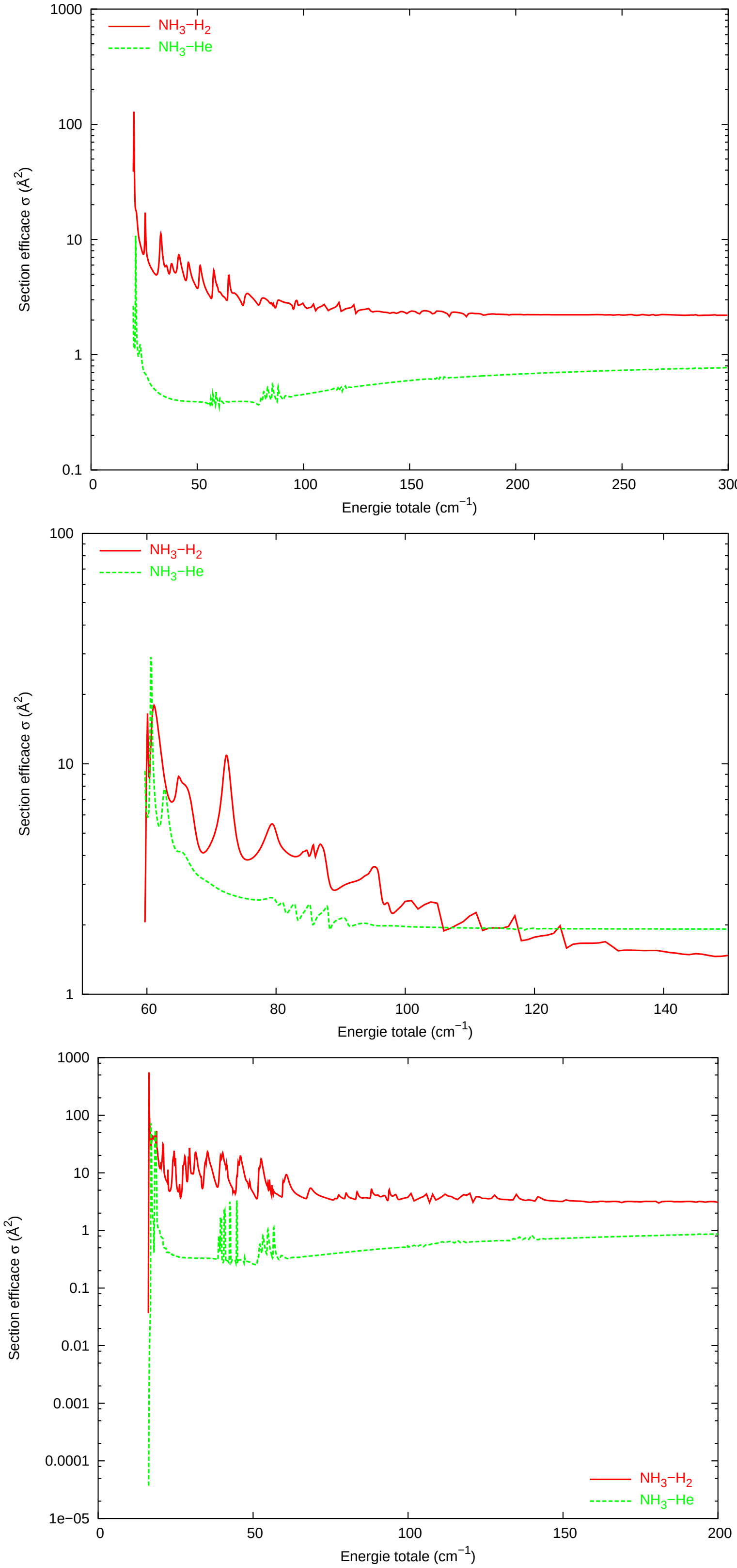

FIG. 4.11: *Variation des sections efficaces des transitions* $0_0^+ \rightarrow 1_0^+$ *(haut),* $0_0^+ \rightarrow 2_0^+$ *(milieu) et* $1_1^+ \rightarrow 1_1^-$ *(bas) en fonction de l'énergie totale de la collision.*

Comparaisons entre les taux de collision

Nous allons maintenant comparer les taux de collision pour certaines transitions dans le cas de collisions avec H_2 et de collisions avec He afin d'essayer de dégager une tendance entre les taux de NH_3-H_2 et les taux de NH_3-He. Les taux de NH_3-H_2 sont-ils plus élevés que ceux de NH_3-He ? Observons pour cela les figures 4.12 et 4.13 qui représentent les taux de collision en fonction de la température pour un certain nombre de transitions de NH_3 dans le cas de collisions avec He et H_2. Dans l'ensemble, on peut constater, sur ces quelques exemples, que les taux de collision de NH_3-H_2 sont plus grands que les taux de collision de NH_3-He à très basses température. Cette constatation n'est pas un surprise. En effet, on peut considérer en première approximation que les sections efficaces de collision sont sensiblement les mêmes pour He et $H_2(j_2 = 0)$. La détermination des taux de collision fait intervenir un facteur $1/\mu$, où μ est la masse réduite du système. Dans le cas de NH_3-H_2, la masse réduite étant inférieur à celle de NH_3-He, on s'attend à ce que les taux de collision soient plus grands pour NH_3-H_2. Cependant, on peut constater qu'à de plus hautes températures les taux de NH_3-He deviennent plus grands que les taux de NH_3-H_2. Cela montre que l'approximation consistant à déterminer les taux de collision de NH_3-H_2 à partir des taux de NH_3-He en les multipliant par la racine du rapport des masses réduites, couramment employée dans la communauté astrophysique, peut être discutable.

4.3.3 Comparaison avec les travaux précédents

Sections efficaces de collision

Comme dans le cas de NH_3-He, il existe pour l'étude de NH_3-H_2 un certain nombre de résultats théoriques et expérimentaux auxquelles il est possible de comparer les sections efficaces et les taux de collision que nous avons obtenus. Intéressons-nous d'abord aux travaux expérimentaux sur l'excitation collisionnelle de l'ammoniac par l'hydrogène moléculaire. Les plus anciens résultats sur le sujet sont encore une fois les mesures de taux de double résonance de Takeshi Oka et ses collaborateurs (Daly & Oka 1970; Fabris & Oka 1972). Comme dans le cas de NH_3-He, nous avons déterminé les taux de double résonance théorique à partir d'un calcul monocinétique de sections efficaces (Danby & Valiron 1989). La tableau 4.2 permet de comparer les taux de double résonance publiés par Daly & Oka (1970) et Fabris & Oka (1972) aux nôtres. Dans la première publication, les auteurs donnent à la fois les taux pour des collisions entre NH_3 et le para-H_2 ainsi qu'entre NH_3 et l'hydrogène moléculaire où les états *ortho* et *para* sont mélangés. Dans la seconde publication, seuls les taux de double résonance avec l'hydrogène moléculaire, mélange d'états *ortho* et *para*, sont fournis. Comme dans le cas de NH_3-He, les taux de résonance que nous déterminons à partir des sections efficaces calculées sont surévalués par rapport aux valeurs expérimentales, même s'il existe ponctuellement un excellent accord entre nos valeurs et les valeurs expérimentales. La source de ces écarts peut, encore une fois, être attribuée au traitement en rotateur rigide et à l'omission de l'inversion qui contribuent à sous-estimer les sections efficaces des doublets d'inversion et donc à surestimer les taux de double résonance. Cependant on peut constater que, par rapport aux valeurs

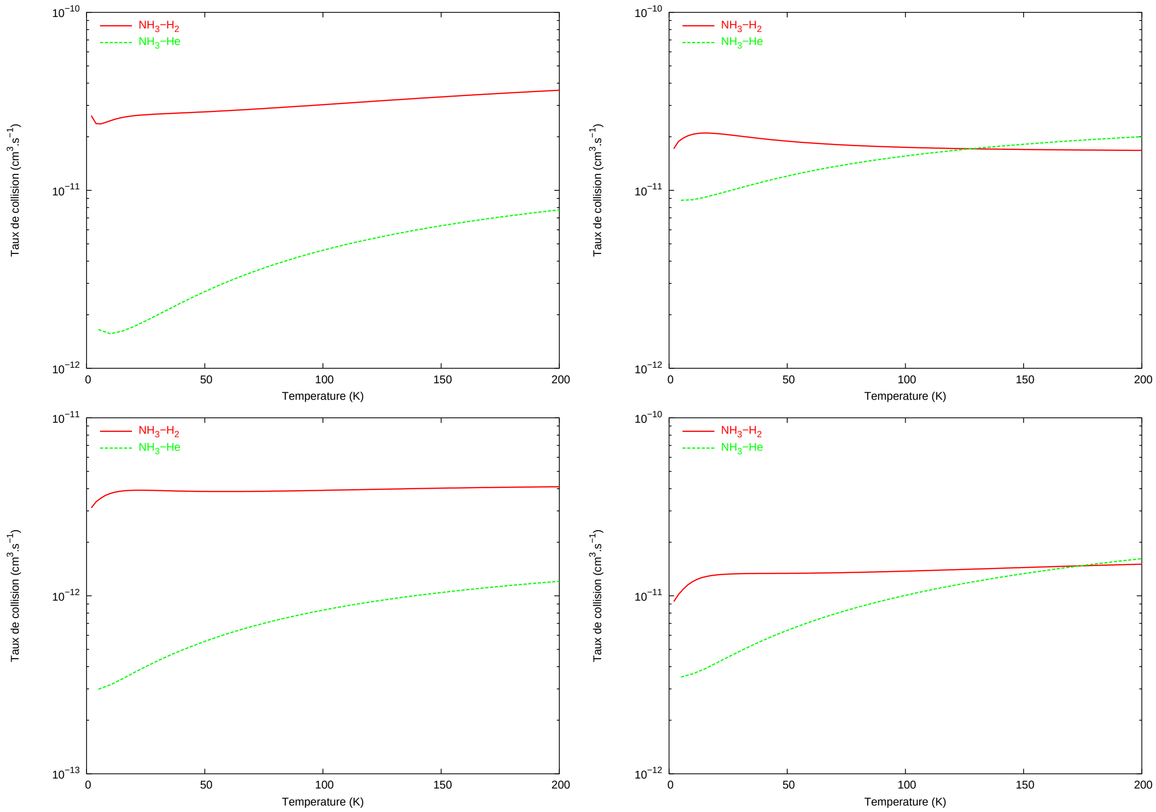

FIG. 4.12: *Variation des taux de collision des transitions $0_0^+ \rightarrow 1_0^+$ (haut, gauche), $0_0^+ \rightarrow 2_0^+$ (haut, droite), $0_0^+ \rightarrow 3_0^+$ (bas, gauche) et $1_0^+ \rightarrow 3_0^+$ (bas, droite) en fonction de la température. Les courbes rouges continues représentent NH_3-H_2 et les courbes vertes pointillées NH_3-He.*

de Danby et al. (1987), nous nous sommes rapprochés des valeurs expérimentales sauf dans le cas des transitions $\mid \Delta k \mid \neq 0$ où Danby et al. (1987) semblent obtenir de meilleurs résultats. Evidemment, un calcul de ces taux de double résonance grâce aux valeurs des taux de collision permettrait de réduire les écarts mais certainement pas de manière significative. Afin de comparer de façon plus directe nos sections efficaces à l'expérience, nous nous sommes intéressés aux expériences en jets moléculaires qui permettent de mesurer directement des valeurs de sections efficaces. Nous avons fait nos comparaisons avec deux principaux contributeurs : Seeleman et al. (1988) et Schleipen & ter Meulen (1991). Dans ces deux expériences, l'hydrogène moléculaire n'est pas dans son état *para* $j_2 = 0$. Dans la première, les auteurs indiquent qu'il se trouve dans les états rotationnels $j_2 = 1$ et $j_2 = 2$. Pour la seconde, H_2 se trouve dans ses états $j_2 = 0$ et $j_2 = 1$ avec un peu de $j_2 = 2$. Les tableaux 4.3 et 4.4 nous permettent de comparer nos résultats théoriques aux résultats expérimentaux. Certaines de nos valeurs théoriques sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux comme dans le cas de la transition $0_0^+ \rightarrow 1_0^+$ avec Seeleman et al. (1988) par exemple. Les grandeurs relatives des sections efficaces les unes par rapport aux autres sont, dans l'ensemble, retrouvées par nos calculs. Cependant, il existe comme dans le cas de NH_3-He des écarts qui peuvent être dus aux traitement en rotateur rigide ainsi qu'aux approximations employées. Les travaux théoriques étant un

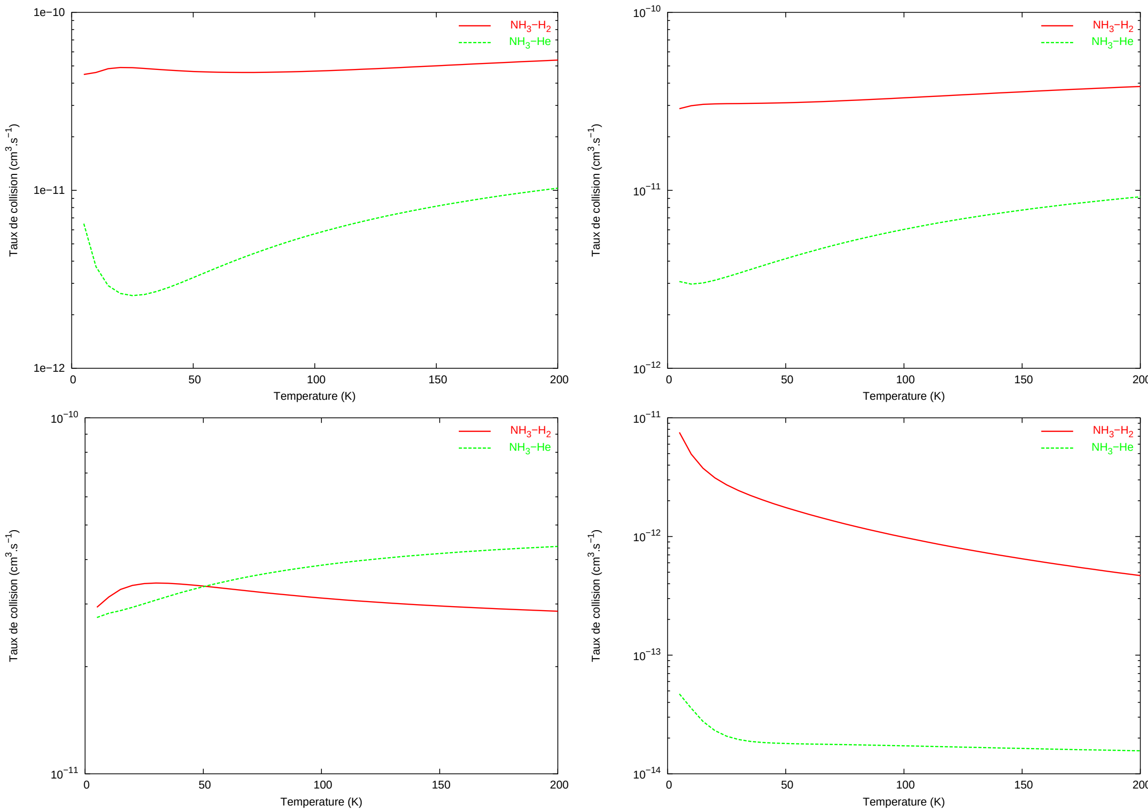

FIG. 4.13: *Variation des taux de collision des transitions $1_1^+ \rightarrow 1_1^-$ (haut, gauche), $1_1^+ \rightarrow 2_1^+$ (haut, droite), $1_1^+ \rightarrow 2_1^-$ (bas, gauche) et $1_1^+ \rightarrow 2_2^+$ (bas, droite) en fonction de la température. Les courbes rouges continues représentent NH_3-H_2 et les courbes vertes pointillées NH_3-He.*

peu plus nombreux (Billing & Diercksen 1985; Danby et al. 1986; Danby et al. 1987; Offer & Flower 1989; Ebel et al. 1990; Rist 1993), nous allons pouvoir constater si la nouvelle surface de potentiel de Pierre Valiron induit des écarts importants dans les valeurs des sections efficaces. Commençons par étudier les valeurs de sections efficaces fournis par Danby et al. (1986 et 1987) (voir le tableau 4.5). Danby et al. (1987) fournissent des sections efficaces calculées en *close coupling* en utilisant bien la masse réduite de NH_3-H_2 et une base de 10 états rotationnels. Nous leur comparons nos résultats calculés en *close coupling* avec une base de 66 états rotationnels pour une énergie de 120.445 cm^{-1}. Compte tenu du fait que les auteurs n'avaient probablement pas atteint la convergence de leur résultats avec la taille de leur base, on peut voir que nos valeurs sont plutôt en bon accord avec les leurs. Les ordres de grandeurs respectifs sont retrouvés avec pour certaines transitions un accord quantitatif très bon. Offer & Flower (1989) ont publié des valeurs des sections efficaces pour les transitions $0_0^+ \rightarrow j'^{\epsilon'}_{k'}$ pour NH_3 en collision avec le *para*-H_2 et l'*ortho*-H_2 à une énergie totale de 600 cm^{-1} en *close coupling*. Le tableau 4.6 compare leurs résultats à ceux que nous avons obtenus à la même énergie en *coupled states*. L'examen de leur résultats semble montrer qu'ils obtiennent pour les transitions vers des niveaux de type j_3^+ des sections théoriques très petites. On s'attend donc à ce que le désaccord entre théorie et expérience observé pour NH_3-He se reproduise pour

		Expérience		Théorie NH_3-para-H_2	
Pompe	Signal	NH_3-H_2	NH_3-para-H_2	Danby et al. 1987	Nos résultats
(5,3)	(4,3)	1.7	2.7	-	5.8
(6,3)	(5,3)	2.6	3.6	-	7.9
(2,1)	(1,1)	5.2	5.1	13.0	5.4
(3,2)	(2,2)	2.3	2.3	8.3	3.1
(3,1)	(2,1)	11.2	11.0	17.0	12.3
(4,2)	(3,2)	4.2	4.8	12.0	7.3
(4,1)	(3,1)	8.3	7.7	18.0	15.0
(5,2)	(4,2)	4.9	5.2	-	10.4
(5,1)	(4,1)	7.2	7.3	-	16.1
(8,2)	(7,2)	7.5	7.8	-	13.1
(3,1)	(1,1)	-2.6	-2.6	0.32	-1.1
(4,1)	(2,1)	-2.4	-2.6	-0.18	-1.4
(5,5)	(2,2)	-1.3	-	-	-9.69
(5,5)	(3,2)	-0.4	-	-	-5.5
(4,4)	(1,1)	-1.9	-	-7.4	-13.1
(4,4)	(2,1)	-1.1	-	-4.7	-8.6
(2,2)	(1,1)	-3.0	-	-10.2	-13.5
(2,1)	(3,2)	-0.6	-	-5.4	-8.1
(3,2)	(1,1)	0.5	-	1.0	-0.27
(5,4)	(1,1)	0.4	-	-	-4.0

TAB. 4.2: *Comparaison des taux de double résonance $\frac{\Delta I}{I}$ (en %) expérimentaux (Daly & Oka 1970; Fabris & Oka 1972) et des taux de double résonance obtenus à partir d'un calcul de sections efficaces monocinétique.*

NH_3-H_2. Nos calculs en *close coupling* montre que nous rencontrons aussi le même problème. La nouvelle surface de potentiel n'a pas permis de pallier à ces différences d'ordre de grandeur des sections efficaces des transitions vers des niveaux j_3^+.
Ebel et al. (1990) ont réalisé eux aussi des calculs à une énergie totale de 600 cm^{-1} pour des collisions NH_3-$H_2(j_2 = 0)$. L'analyse des tableaux 4.7 et 4.8 montre que nos valeurs théoriques *coupled states* sont en très bon accord avec celles de Ebel et al. (1990), ce qui est d'autant plus vrai pour les sections efficaces élevées. Cette observation nous permet à la fois de qualifier la surface de potentiel intermoléculaire de Pierre Valiron ainsi que l'utilisation que nous en faisons à travers le code MOLSCAT puisque, avec des outils différents, nous pouvons retrouver des résultats proches de ceux de Ebel et al. (1990). Enfin, nous avons comparé nos résultats à ceux de Rist et al. (1993), l'étude la plus récente des collisions NH_3-H_2 réalisée en *close coupling*. Le tableau 4.9 montre que l'accord est moins bon que précédemment mais on retrouve les grandeurs relatives des sections efficaces les unes par rapport aux autres.
Pour résumé, on peut constater que dans l'ensemble, l'accord entre notre étude et les autres études théoriques est plutôt bon, en tout cas d'un point de vue qualitatif. Il est même meilleur que dans le cas de NH_3-He.

j_k^{ε}	$j'^{\varepsilon'}_{k'}$	Seeleman et al. 1988	Schleipen & ter Meulen	*Coupled states*
0_0^+	1_0^+	6.88	12.1	6.22
	2_0^+	4.18	5.33	2.91
	3_0^+	0.98	2.72	1.02
	3_3^+	1.60	3.18	-
	3_3^-	2.56	2.69	6.68
	4_0^+	0.46	0.70	0.12
	4_3^+	0.76	1.12	-
	4_3^-	0.88	3.32	3.95
	6_6^+	0.22	-	0.79
	6_6^-	0.24	-	-
$(1_1^+, 1_1^-)$	2_1^+	5.64	-	4.83
	2_1^-	4.56	-	4.83
	3_1^+	1.82	-	1.53
	3_1^-	1.54	-	1.53
	3_2^+	1.64	-	2.17
	3_2^-	1.46	-	2.17
	4_1^+	0.98	-	0.39
	4_1^-	-	-	0.39
	4_2^+	0.66	-	0.88
	4_2^-	-	-	0.88
	4_4^+	1.86	-	3.59
	4_4^-	1.76	-	3.59
	5_5^+	0.48	-	0.48
	5_5^-	0.44	-	0.48

TAB. 4.3: *Comparaison des sections efficaces $\sigma_{j_k^{\varepsilon} \to j'^{\varepsilon'}_{k'}}$ (en 10^{-16} cm^2) expérimentales de Seeleman et al. (1988) et Schleipen et ter Meulen (1991) (pour l'ortho-NH_3 seulement) avec nos valeurs théoriques coupled states avec une base de 57 états rotationnels pour l'ortho-NH_3 et une base de 96 états pour les états para à une énergie totale de 600 cm^{-1}. Pour les états para, les valeurs des sections efficaces sont la somme des sections efficaces des transitions $\sigma_{1_1^+ \to j_k^{\varepsilon}}$ et $\sigma_{1_1^- \to j_k^{\varepsilon}}$*

Comparaison des taux de collision

Les comparaisons de nos taux de collision avec les travaux précédents se sont faites essentiellement avec les résultats de Danby et al. (1986 et 1987). Les tableaux 4.10 et 4.11 permettent de comparer les taux de collision obtenus par Danby et al. (1986 et 1987) à une température de 15 K avec les taux de collisions obtenus à partir de nos calculs en *coupled states*. L'accord est dans l'ensemble plutôt très bon entre nos valeurs et les leurs. Il existe tout de même quelques transitions pour lesquels on observe jusqu'à un facteur 10 d'écart. On peut d'ailleurs remarquer que les transitions où l'écart est un peu plus important sont souvent les transitions d'inversion. Au final, les différences que l'on observe ici sont bien moindres que les écarts que nous avions pour les valeurs des taux de collision de NH_3-He avec les résultats de Green (1981).

j_k^ε	${j'}_{k'}^{\varepsilon'}$	Schleipen & ter Meulen 1991	*Coupled states*
1_1^-	2_1^+	2.72	1.53
	2_1^-	5.69	3.30
	3_1^+	1.03	0.54
	3_1^-	2.15	0.99
	3_2^+	0.93	1.32
	3_2^-	0.76	0.85
	4_1^+	0.43	0.06
	4_1^-	0.76	0.33
	4_2^+	-	0.22
	4_2^-	0.53	0.65
	4_4^+	1.59	3.19
	4_4^-	0.89	0.40
	5_4^+	0.63	1.32
	5_4^-	0.69	0.06
	5_5^+	0.17	0.0006
	5_5^-	0.23	0.48

TAB. 4.4: *Comparaison des sections efficaces $\sigma_{j_k^\varepsilon \to {j'}_{k'}^{\varepsilon'}}$ (en 10^{-16} cm^2) expérimentales de Schleipen & ter Meulen (1991) avec nos valeurs théoriques coupled states (base de 96 états) pour les états para à une énergie totale de 600 cm^{-1}.*

Ce constat de bon accord entre nos travaux et ceux de Danby et al. (1986 et 1987) nous permet d'acquérir une certaine confiance envers nos résultats. En effet cet accord montre que nous n'avons pas fait de calculs erronés, mais aussi que la surface de potentiel utilisée reproduit bien les interactions entre l'ammoniac et l'hydrogène moléculaire. De plus, Danby et al. (1986 et 1987) avaient réalisé leur calculs avec le traitement exact en *close coupling* alors que nous avons utilisé l'approximation *coupled states*. Encore une fois, l'approximation *coupled states* prouve qu'elle permet d'obtenir, avec une convergence suffisante bien entendu, des résultats en bon accord qualitatif et quantitatif avec des résultats en *close coupling*.
Les travaux de Danby et al. (1986 et 1987) sont "validés" *a posteriori* dans le sens où les résultats que nous avons obtenu en utilisant des bases des états rotationnels plus grandes et une surface de potentiel plus précise et plus récente sont comparables aux leurs. L'interaction des deux molécules était déjà bien décrite par leur surface de potentiel.

4.4 Conclusion

Cette étude préliminaire des collisions de l'ammoniac avec l'hydrogène moléculaire dans son état *para* $j_2 = 0$ nous a permis de montrer que la surface de potentiel intermoléculaire déterminé par Pierre Valiron pour le système NH_3-H_2 décrivait bien l'interaction des deux molécules. Nous avons pu retrouver avec un bon accord les résultats des précédents travaux théoriques, que ce soit des valeurs de sections efficaces ou de taux de collision. Cependant, il reste encore des écarts entre la théorie et

j_k^ε	$j'^{\varepsilon'}_{k'}$	Danby et al. 1987	*Coupled states*
1_1^+	1_1^-	6.75	4.38
	2_1^+	4.17	3.54
	2_1^-	1.60	4.40
	2_2^+	0.02	0.16
	2_2^-	2.72	3.60
	3_1^+	0.06	0.32
	3_1^-	0.22	0.25
	3_2^+	0.53	0.63
	3_2^-	0.26	0.40
2_1^-	2_1^+	2.78	5.13
	2^2+	0.35	0.63
	2_2^-	1.77	2.19
	3_1^+	0.15	0.50
	3_1^-	1.51	1.06
	3_2^+	1.22	1.55
	3_2^-	0.14	0.24
2_2^-	2_2^+	9.86	4.82
	3_1^+	0.19	0.26
	3_1^-	0.09	0.10
	3_2^+	0.77	1.64
	3_2^-	2.33	1.96

TAB. 4.5: *Comparaison des sections efficaces* $\sigma_{j_k^\varepsilon \to j'^{\varepsilon'}_{k'}}$ *(en* 10^{-16} *cm*^{2}*) théoriques de Danby et al. (1987) avec nos valeurs théoriques close coupling pour les transitions para (base de 34 états) à une énergie totale de 120.445 cm*$^{-1}$.

$j'^{\varepsilon'}_{k'}$	Offer & Flower 1989	*Coupled states*
1_0^+	14.4	6.22
2_0^+	0.314	2.91
3_0^+	0.586	1.02
3_3^+	0.0165	-
3_3^-	5.29	6.68
4_0^+	0.211	0.12
4_3^+	0.0018	-
4_3^-	3.65	3.95

TAB. 4.6: *Comparaison des sections efficaces* $\sigma_{0_0^+ \to j'^{\varepsilon'}_{k'}}$ *(en* 10^{-16} *cm*^{2}*) théoriques de Offer & Flower (1989) et nos valeurs coupled states avec une base 57 états pour les états ortho à une énergie totale de 600 cm*$^{-1}$.

l'expérience. On retrouve à nouveau le problème des transitions vers des niveaux de type j_3^+ pour lesquels la théorie prévoit des sections efficaces faibles alors que l'expérience permet de mesurer des sections efficaces élevées. De plus, les taux de double résonance restent problématiques. La théorie persiste dans la surestimation de ces

${j'}_{k'}^{\varepsilon'}$	Ebel et al. 1990	*Coupled states*
1_0^+	11.5	6.22
2_0^+	0.09	2.91
3_0^+	0.75	1.02
3_3^-	6.92	6.68
4_0^+	0.07	0.12
4_3^-	4.00	3.95
5_0^+	0.08	0.09
5_3^-	0.26	0.29
6_0^+	0.02	0.005
6_3^-	0.02	0.05
6_6^+	0.67	0.79
7_0^+	0.0002	0.0005
7_3^-	0.002	0.004
7_6^+	0.12	0.19
8_6^+	0.002	0.002
9_9^-	0.002	0.002

TAB. 4.7: *Comparaison des sections efficaces $\sigma_{0_0^+ \to {j'}_{k'}^{\varepsilon'}}$ (en 10^{-16} cm^2) théoriques en coupled states de Ebel et al. (1990) et nos valeurs coupled states (base de 57 états) pour les états ortho à une énergie totale de 600 cm^{-1}.*

taux par rapport à l'expérience. Ces écarts montrent qu'il reste encore certaines difficultés à résoudre dans la théorie, notamment le problème de l'inversion.

$j'^{\varepsilon'}_{k'}$	Ebel et al. 1990	*Coupled states*
1_1^-	5.97	3.16
2_1^+	5.79	3.30
2_1^-	0.08	1.53
2_2^+	0.0003	0.0001
2_2^-	2.62	2.51
3_1^+	0.03	0.99
3_1^-	0.43	0.54
3_2^+	0.89	0.85
3_2^-	1.44	1.32
4_1^+	0.23	0.33
4_1^-	0.04	0.06
4_2^+	0.71	0.65
4_2^-	0.19	0.23
4_4^+	0.42	0.40
4_4^-	3.17	3.19
5_1^+	0.02	0.03
5_1^-	0.04	0.05
5_2^+	0.05	0.06
5_2^-	0.09	0.10
5_4^+	0.05	0.06
5_4^-	1.19	1.32
5_5^+	0.49	0.48
5_5^-	0.001	0.0006
6_1^+	0.01	0.01
6_1^-	0.007	0.003
6_2^+	0.003	0.009
6_2^-	0.007	0.006
6_4^+	0.007	0.02
6_4^-	0.06	0.05
6_5^+	0.12	0.14
6_5^-	0.04	0.05

TAB. 4.8: *Comparaison des sections efficaces $\sigma_{1_1^+ \rightarrow j'^{\varepsilon'}_{k'}}$ (en 10^{-16} cm^2) théoriques en coupled states de Ebel et al. (1990) et nos valeurs coupled states (base 96 états) pour les états para à une énergie totale de 600 cm^{-1}.*

${j'}^{\varepsilon'}_{k'}$	Rist et al. 1993	*Close coupling*	*Coupled states*
1_0^+	8.20	6.08	5.73
2_0^+	4.15	4.47	4.15
3_0^+	0.29	0.41	0.43
3_3^+	0.01	0.03	-
3_3^-	3.19	7.13	8.11

TAB. 4.9: *Comparaison des sections efficaces* $\sigma_{0_0^+ \to {j'}^{\varepsilon'}_{k'}}$ *(en 10^{-16} cm^2) théoriques en coupled states de Rist et al. (1993) et nos valeurs close coupling avec une base de 34 états pour les transitions ortho à une énergie totale de 125 cm^{-1}.*

Initial	Final	Danby et al. 1986	*Coupled states*
1_0^+	0_0^+	3.9(-11)	2.6(-11)
2_0^+	0_0^+	1.3(-11)	2.1(-11)
2_0^+	1_0^+	5.3(-11)	4.6(-11)
3_0^+	0_0^+	3.6(-12)	3.9(-12)
3_0^+	1_0^+	6.4(-12)	1.3(-11)
3_0^+	2_0^+	4.9(-11)	4.6(-11)
3_0^+	3_3^+	1.9(-11)	2.6(-11)
3_0^+	3_3^-	8.0(-12)	9.1(-12)
3_3^+	0_0^+	1.2(-12)	-
3_3^+	1_0^+	5.0(-11)	5.3(-11)
3_3^+	2_0^+	1.3(-11)	1.1(-11)
3_3^-	0_0^+	2.2(-11)	2.3(-11)
3_3^-	1_0^+	4.7(-12)	3.9(-12)
3_3^-	2_0^+	3.4(-11)	3.5(-11)
3_3^-	3_3^+	1.4(-10)	5.2(-11)
4_0^+	0_0^+	1.1(-13)	2.2(-14)
4_0^+	1_0^+	3.3(-12)	3.5(-12)
4_0^+	2_0^+	2.5(-12)	5.7(-12)
4_0^+	3_0^+	4.8(-11)	4.8(-11)
4_0^+	3_3^+	4.6(-12)	5.2(-12)
4_0^+	3_3^-	5.5(-12)	7.6(-12)
4_0^+	4_3^+	2.0(-11)	2.7(-11)
4_0^+	4_3^-	4.1(-12)	4.7(-12)
4_3^+	0_0^+	6.5(-14)	-
4_3^+	1_0^+	6.0(-12)	6.0(-12)
4_3^+	2_0^+	3.3(-11)	3.5(-11)
4_3^+	3_0^+	1.2(-11)	7.9(-12)
4_3^+	3_3^+	3.5(-11)	3.2(-11)
4_3^+	3_3^-	1.3(-11)	2.1(-11)
4_3^+	4_3^-	8.6(-11)	3.5(-11)
4_3^-	0_0^+	4.5(-12)	4.5(-12)
4_3^-	1_0^+	1.1(-11)	1.1(-11)
4_3^-	2_0^+	1.4(-12)	1.7(-12)
4_3^-	3_0^+	3.5(-11)	3.8(-11)
4_3^-	3_3^+	1.2(-11)	2.1(-11)
4_3^-	3_3^-	3.4(-11)	3.2(-11)

TAB. 4.10: *Comparaison des taux de collision de NH_3-H_2 déterminés par Danby et al. (1986) pour l'ortho-NH_3 à une température de 15 K avec nos valeurs en coupled states. L'unité est le $cm^3.s^{-1}$ et les nombres entre parenthèses sont les puissances de dix.*

Initial	Final	Danby et al. 1987	*Coupled states*
1_1^-	1_1^+	9.2(-11)	4.8(-11)
2_1^+	1_1^+	4.3(-11)	3.1(-11)
2_1^+	1_1^-	2.1(-11)	3.3(-11)
2_1^+	2_1^-	3.5(-11)	1.7(-11)
2_1^+	2_2^+	1.7(-11)	2.3(-11)
2_1^+	2_2^-	3.3(-12)	4.2(-12)
2_2^+	1_1^+	3.3(-12)	3.8(-12)
2_2^+	1_1^-	3.3(-11)	9.1(-12)
2_2^+	2_2^-	1.1(-10)	3.5(-11)
3_1^-	1_1^+	7.4(-12)	7.8(-12)
3_1^-	1_1^-	6.6(-12)	8.3(-12)
3_1^-	2_1^+	1.0(-11)	1.2(-11)
3_1^-	2_1^-	4.8(-11)	3.8(-11)
3_1^-	2_2^+	7.7(-12)	9.8(-12)
3_1^-	2_2^-	3.4(-12)	3.7(-12)
3_1^-	3_1^+	1.8(-11)	1.9(-11)
3_1^-	3_2^+	1.0(-12)	1.3(-12)
3_1^-	3_2^-	1.3(-11)	1.5(-11)
3_2^-	1_1^+	4.2(-12)	4.1(-12)
3_2^-	1_1^-	7.7(-12)	8.1(-12)
3_2^-	2_1^+	2.0(-11)	2.3(-11)
3_2^-	2_1^-	2.2(-12)	1.6(-12)
3_2^-	2_2^+	1.9(-11)	2.8(-11)
3_2^-	2_2^-	3.9(-11)	3.3(-11)
3_2^-	3_2^+	6.1(-11)	2.7(-11)
4_1^+	1_1^+	2.4(-12)	2.3(-12)
4_1^+	1_1^-	2.6(-13)	6.2(-14)
4_1^+	2_1^+	2.2(-12)	5.1(-12)
4_1^+	2_1^-	3.2(-12)	3.2(-12)
4_1^+	2_2^+	1.6(-12)	2.1(-12)
4_1^+	2_2^-	2.1(-12)	2.1(-12)
4_1^+	3_1^+	4.4(-11)	4.1(-11)
4_1^+	3_1^-	2.9(-12)	5.1(-12)
4_1^+	3_2^+	2.6(-12)	2.9(-12)
4_1^+	3_2^-	8.8(-12)	1.0(-11)

TAB. 4.11: *Comparaison des taux de collision de NH_3-H_2 déterminés par Danby et al. (1987) pour le para-NH_3 à une température de 15 K avec nos valeurs en coupled states. L'unité est le $cm^3.s^{-1}$ et les nombres entre parenthèses sont les puissances de dix.*

Chapitre 5

Les collisions ND_3-He

"The concept of the detection of triply deuterated species was, until now, so remote that the lines were omitted from the line catalogs for astrophysics, even though laboratory-measured frequencies were available. Amazingly, under the right conditions, ND_3 can indeed be detected, providing clues to the physics of the dense, cold ISM."
D. C. Lis et al., The Astrophysical Journal, **571**, *L55, 2002*

ND_3 ne figurait pas dans les bases spectroscopiques à l'usage des astrophysiciens lorsque sa découverte fut annoncée en 2002, tant on ne s'attendait pas à détecter des molécules hautement deutérées. Aujourd'hui, cette "injustice" est réparée, mais il reste cependant à fournir à la communauté astrophysique des données sur les taux de peuplement des niveaux rotationnels de cette molécule. C'est ce que nous nous sommes proposés de faire en déterminant les taux de collisions avec He de ND_3 en utilisant les outils en notre possession : le code moléculaire MOLSCAT et la surface de potentiel intermoléculaire pour NH_3-He de Hodges & Wheatley (2001).
Bien que ND_3 ait été le dernier isotopomère de l'ammoniac découvert, nous le présentons, ici, avant NH_2D et ND_2H du fait de la similarité du traitement de ND_3-He avec NH_3-He. En effet les deux molécules sont des toupies symétriques.

5.1 Le passage de NH_3 à ND_3

5.1.1 Comparaison des caractéristiques principales des deux molécules

NH_3 et ND_3 sont deux toupies symétriques, qui, comme nous l'avons expliqué au chapitre 2, conservent les mêmes propriétés de symétrie. On considère en première approximation que les longueurs des liaisons sont les mêmes que pour NH_3. Cependant, des différences vont apparaître du fait de la nature des atomes de deutérium. Leur masse est, en effet, supérieure aux atomes d'hydrogène, ce qui va impliquer une position du centre de masse différente qui, à son tour, aura des conséquences sur la surface de potentiel intermoléculaire. De plus, les moments d'inertie de la molécule vont être différents et vont induire des constantes rotationnelles plus petites dans le cas de ND_3. Si on ajoute à cela une masse réduite de la molécule plus grande, on obtient une structure énergétique rotationnelle plus compacte que dans le cas de NH_3 (voir annexe A).

Une autre différence fondamentale est liée à la statistique de spin du deutérium. Contrairement à H qui est un fermion, D est un boson obéissant à la statistique de Bose-Einstein et permettant l'existence de niveaux supplémentaires.

5.1.2 Les trois types d'états : *ortho*, *para* et *méta*

La nature bosonique du deutérium lui confère un spin entier de 1 qui modifie la statistique de spin et implique l'existence de niveaux rotationnels inexistants dans le cas de NH_3. Nous avons expliqué au chapitre 2 que NH_3 possédait des états de type de symétrie A_1 ou E mais que les états correspondants au type de symétrie A_2 étaient de poids statistique nul et n'existaient donc pas. Ainsi, pour les états j_0^+, il n'existait qu'un seul sous-état, symétrique ou antisymétrique. Dans le cas de ND_3, les états de type A_2 n'ont pas un poids statistique nul (il est de 1), ce qui implique que pour les états j_0^+ on peut observer un doublet correspondant à un état symétrique et à un état antisymétrique. Les états j_k avec $k = 3n$ voient leur doublet d'inversion se diviser en deux transitions. On considère alors que ND_3 possède trois types d'états différents liés chacun à une configuration de spin : les états *ortho* de type A_1 pour lesquels $k = 3n$, les états *para* de type A_2 pour lesquels $k = 3n$ et les états *méta* de type E pour lesquels $k = 3n+1$. Lorsque $k = 3n \neq 0$ l'écart en énergie est si faible que les niveaux *ortho* et *para* sont confondus. Deux questions se posent alors : comment intégrer ces nouveaux états à MOLSCAT et quels changements dans le formalisme de collision cela implique-t-il (ou n'implique pas).
Si on considère le fait qu'il n'y a pas d'interconversion de spin, la première est facilement résolue en faisant les calculs sur trois bases des états rotationnels différentes, chacune correspondant à un type d'états. Quant au formalisme, pour déterminer quels vont être les changements, il nous faut écrire les fonctions de rotation-spin de ND_3 qui seront indépendantes des spins pour les opérations de permutation qui, rappelons le, agissent de la manière suivante :

$$P_{23} \mid jkm\rangle = (-1)^j \mid j-km\rangle \tag{5.1}$$

$$P_{12} \mid jkm\rangle = (-1)^j e^{-\frac{2i\pi k}{3}} \mid j-km\rangle \tag{5.2}$$

$$P_{13} \mid jkm\rangle = (-1)^j e^{-\frac{4i\pi k}{3}} \mid j-km\rangle \tag{5.3}$$

Pour les fonctions de spin total $I = 3$ de type A_1 de ND_3 (voir chapitre 2), il suffit de multiplier les combinaisons linéaires (2.10) par les fonctions de spin. On obtient alors les fonctions de rotation-spin :

$$\mid jkm\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mid jkm\rangle + \varepsilon \mid j-km\rangle)\, \lambda\lambda\lambda \tag{5.4}$$

$$\mid jkm\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} (\mid jkm\rangle + \varepsilon \mid j-km\rangle)\, (\mu\lambda\lambda + \lambda\mu\lambda + \lambda\lambda\mu) \tag{5.5}$$

$$\mid jkm\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{30}} (\mid jkm\rangle + \varepsilon \mid j-km\rangle)\, (\nu\lambda\lambda+\lambda\nu\lambda+\lambda\lambda\nu+2\mu\mu\lambda+2\mu\lambda\mu+2\lambda\mu\mu) \tag{5.6}$$

$$\mid jkm\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{20}} (\mid jkm\rangle + \varepsilon \mid j-km\rangle)\, (\nu\mu\lambda+\nu\lambda\mu+\mu\nu\lambda+\lambda\nu\mu+\mu\lambda\nu+\lambda\mu\nu+2\mu\mu\mu)$$

$$(5.7)$$

$$| \, jkm\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{30}} \left(| \, jkm\rangle + \varepsilon \, | \, j-km\rangle\right) \left(\nu\nu\lambda+\nu\lambda\nu+\lambda\nu\nu+2\nu\mu\mu+2\mu\nu\mu+2\mu\mu\nu\right) \quad (5.8)$$

$$| \, jkm\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \left(| \, jkm\rangle + \varepsilon \, | \, j-km\rangle\right) \left(\nu\nu\mu+\nu\mu\nu+\mu\nu\nu\right) \quad (5.9)$$

$$| \, jkm\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(| \, jkm\rangle + \varepsilon \, | \, j-km\rangle\right) \nu\nu\nu \quad (5.10)$$

Dans le cas des fonctions de spin totale $I = 2$ (de type E), le couplage avec la rotation intervient par l'intermédiaire des exponentielles :

$$| \, jkm\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}[| \, jkm\rangle(\mu\lambda\lambda+e^{\frac{4i\pi k}{3}}\lambda\mu\lambda+e^{\frac{2i\pi k}{3}}\lambda\lambda\mu)+\varepsilon \, | \, j-km\rangle(\mu\lambda\lambda+e^{\frac{-4i\pi k}{3}}\lambda\mu\lambda+e^{\frac{-2i\pi k}{3}}\lambda\lambda\mu)] \quad (5.11)$$

$$\begin{aligned} | \, jkm\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{12}}[&| \, jkm\rangle(\nu\lambda\lambda + e^{\frac{4i\pi k}{3}}\lambda\nu\lambda + e^{\frac{2i\pi k}{3}}\lambda\lambda\nu - (\lambda\mu\mu + e^{\frac{4i\pi k}{3}}\mu\lambda\mu + e^{\frac{2i\pi k}{3}}\mu\mu\lambda)) \\ &+ \varepsilon \, | \, j-km\rangle(\nu\lambda\lambda + e^{-\frac{4i\pi k}{3}}\lambda\nu\lambda + e^{-\frac{2i\pi k}{3}}\lambda\lambda\nu - (\lambda\mu\mu + e^{-\frac{4i\pi k}{3}}\mu\lambda\mu + e^{-\frac{2i\pi k}{3}}\mu\mu\lambda))] \end{aligned} \quad (5.12)$$

$$\begin{aligned} | \, jkm\varepsilon\rangle = \frac{1}{i\sqrt{12}}[&| \, jkm\rangle(-\mu\lambda\nu + e^{\frac{4i\pi k}{3}}\nu\lambda\mu + e^{\frac{2i\pi k}{3}}\lambda\mu\nu - (-\mu\nu\lambda + e^{\frac{4i\pi k}{3}}\lambda\nu\mu + e^{\frac{2i\pi k}{3}}\nu\lambda\mu)) \\ &+ \varepsilon \, | \, j-km\rangle(-\mu\lambda\nu + e^{-\frac{4i\pi k}{3}}\nu\lambda\mu + e^{-\frac{2i\pi k}{3}}\lambda\mu\nu - (-\mu\nu\lambda + e^{-\frac{4i\pi k}{3}}\lambda\nu\mu + e^{-\frac{2i\pi k}{3}}\nu\lambda\mu))] \end{aligned} \quad (5.13)$$

$$\begin{aligned} | \, jkm\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{12}}[&| \, jkm\rangle(\lambda\nu\nu + e^{\frac{4i\pi k}{3}}\nu\lambda\nu + e^{\frac{2i\pi k}{3}}\nu\nu\lambda - (\nu\mu\mu + e^{\frac{4i\pi k}{3}}\mu\nu\mu + e^{\frac{2i\pi k}{3}}\mu\mu\nu)) \\ &+ \varepsilon \, | \, j-km\rangle(\lambda\nu\nu + e^{-\frac{4i\pi k}{3}}\nu\lambda\nu + e^{-\frac{2i\pi k}{3}}\nu\nu\lambda - (\nu\mu\mu + e^{-\frac{4i\pi k}{3}}\mu\nu\mu + e^{-\frac{2i\pi k}{3}}\mu\mu\nu))] \end{aligned} \quad (5.14)$$

$$| \, jkm\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}[| \, jkm\rangle(\mu\nu\nu+e^{\frac{4i\pi k}{3}}\nu\mu\nu+e^{\frac{2i\pi k}{3}}\nu\nu\mu)+\varepsilon \, | \, j-km\rangle(\mu\nu\nu+e^{-\frac{4i\pi k}{3}}\nu\mu\nu+e^{-\frac{2i\pi k}{3}}\nu\nu\mu)] \quad (5.15)$$

Pour un spin total $I = 1$, il existe des fonctions de symétrie A_1 et des fonctions de symétrie E. Pour les fonctions de spin de symétrie A_1, les fonctions de rotation-spin s'écrivent simplement :

$$| \, jkm\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{30}} \left(| \, jkm\rangle + \varepsilon \, | \, j-km\rangle\right) \left(2(\nu\lambda\lambda+\lambda\nu\lambda+\lambda\lambda\nu) - (\lambda\mu\mu+\mu\lambda\mu+\mu\mu\lambda)\right) \quad (5.16)$$

$$| \, jkm\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{30}} \left(| \, jkm\rangle + \varepsilon \, | \, j-km\rangle\right) \left(\nu\mu\lambda + \nu\lambda\mu + \mu\nu\lambda + \lambda\nu\mu + \mu\lambda\nu + \lambda\mu\nu - 3\mu\mu\mu\right) \tag{5.17}$$

$$| \, jkm\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{30}} \left(| \, jkm\rangle + \varepsilon \, | \, j-km\rangle\right) \left(2(\lambda\nu\nu + \nu\lambda\nu + \nu\nu\lambda) - (\nu\mu\mu + \mu\nu\mu + \mu\mu\nu)\right) \tag{5.18}$$

Dans le cas des fonctions de spin $I = 1$ de type E, le couplage entre rotation et spin est, là encore, inclus grâce aux exponentielles :

$$\begin{aligned} | \, jkm\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{12}} [| \, jkm\rangle(\nu\lambda\lambda + e^{\frac{4i\pi k}{3}}\lambda\nu\lambda + e^{\frac{2i\pi k}{3}}\lambda\lambda\nu + \lambda\mu\mu + e^{\frac{4i\pi k}{3}}\mu\lambda\mu + e^{\frac{2i\pi k}{3}}\mu\mu\lambda) \\ + \varepsilon \, | \, j-km\rangle(\nu\lambda\lambda + e^{-\frac{4i\pi k}{3}}\lambda\nu\lambda + e^{-\frac{2i\pi k}{3}}\lambda\lambda\nu + \lambda\mu\mu + e^{-\frac{4i\pi k}{3}}\mu\lambda\mu + e^{-\frac{2i\pi k}{3}}\mu\mu\lambda)] \end{aligned} \tag{5.19}$$

$$\begin{aligned} | \, jkm\varepsilon\rangle = -\frac{1}{\sqrt{12}} [| \, jkm\rangle(\mu\nu\lambda + \mu\lambda\nu + e^{\frac{4i\pi}{3}}2\nu\mu\lambda + e^{\frac{4i\pi k}{3}}\lambda\mu\nu + e^{\frac{2i\pi k}{3}}\nu\lambda\mu + e^{\frac{2i\pi k}{3}}\lambda\nu\mu) \\ + \varepsilon \, | \, j-km\rangle(\mu\nu\lambda + \mu\lambda\nu + e^{-\frac{4i\pi k}{3}}2\nu\mu\lambda + e^{-\frac{4i\pi k}{3}}\lambda\mu\nu + e^{-\frac{2i\pi k}{3}}\nu\lambda\mu + e^{-\frac{2i\pi k}{3}}\lambda\nu\mu)] \end{aligned} \tag{5.20}$$

$$\begin{aligned} | \, jkm\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{12}} [| \, jkm\rangle(\lambda\nu\nu + e^{\frac{4i\pi k}{3}}\nu\lambda\nu + e^{\frac{2i\pi k}{3}}\nu\nu\lambda + \nu\mu\mu + e^{\frac{4i\pi k}{3}}\mu\nu\mu + e^{\frac{2i\pi k}{3}}\mu\mu\nu) \\ + \varepsilon \, | \, j-km\rangle(\lambda\nu\nu + e^{-\frac{4i\pi k}{3}}\nu\lambda\nu + e^{-\frac{2i\pi k}{3}}\nu\nu\lambda + \nu\mu\mu + e^{-\frac{4i\pi k}{3}}\mu\nu\mu + e^{-\frac{2i\pi k}{3}}\mu\mu\nu)] \end{aligned} \tag{5.21}$$

Il reste enfin l'unique fonction de spin $I = 0$ de type A_2 :

$$| \, jkm\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{12}} \left(| \, jkm\rangle + \varepsilon \, | \, j-km\rangle\right) \left(\lambda\mu\nu + \nu\lambda\mu + \mu\nu\lambda - \lambda\nu\mu - \mu\lambda\nu - \nu\mu\lambda\right) \tag{5.22}$$

Toutes ces fonctions de rotation-spin sont différentes de celles de NH_3 et les modifications qu'elles peuvent apporter se trouvent au niveau des éléments de matrice du potentiel $\langle jkm\varepsilon \mid V \mid j'k'm'\varepsilon'\rangle$. Il est ainsi possible de montrer que pour les fonctions de type A_1, c'est-à-dire pour des spins $I = 3$ et $I = 1$, les éléments de matrice peuvent se réécrire :

$$\begin{aligned} \langle jkm\varepsilon \mid V \mid j'k'm'\varepsilon'\rangle = \frac{1}{2}[\langle jkm \mid V \mid j'k'm'\rangle + \varepsilon\langle j-km \mid V \mid j'k'm'\rangle \\ + \varepsilon'\langle jkm \mid V \mid j'-k'm'\rangle + \varepsilon\varepsilon'\langle j-km \mid V \mid j'-k'm'\rangle] \end{aligned} \tag{5.23}$$

Pour la fonction de symétrie A_2 de spin $I = 0$, on montre aussi que les éléments de matrice s'écrivent selon l'équation (5.23). Quant aux fonctions de type E correspondant aux spins $I = 2$ et $I = 1$, leurs éléments de matrice se définissent par :

$$\begin{aligned}\langle jkm\varepsilon \mid V \mid j'k'm'\varepsilon'\rangle = \frac{1}{6}[&\langle jkm \mid V \mid j'k'm'\rangle(1 + \exp\frac{2i\pi(k'-k)}{3} + \exp\frac{4i\pi(k'-k)}{3}) \\ &+ \varepsilon\langle j-km \mid V \mid j'k'm'\rangle(1 + \exp\frac{2i\pi(k'+k)}{3} + \exp\frac{4i\pi(k'+k)}{3}) \\ &+ \varepsilon'\langle jkm \mid V \mid j'-k'm'\rangle(1 + \exp\frac{-2i\pi(k'+k)}{3} + \exp\frac{-4i\pi(k'+k)}{3}) \\ &+ \varepsilon\varepsilon'\langle j-km \mid V \mid j'-k'm'\rangle(1 + \exp\frac{-2i\pi(k'-k)}{3} + \exp\frac{-4i\pi(k'-k)}{3})]\end{aligned} \tag{5.24}$$

On s'aperçoit, en comparant à ce que l'on obtenait pour les fonctions *ortho* et *para* de NH_3, que ces éléments ne subissent pas de changement lors du passage à ND_3. Il existe toujours deux blocs $k = 3n$ et $k = 3n + 1$. Seuls les états correspondants à ces deux blocs changent. Ainsi les états tels que $k = 3n + 1$ deviennent les états dit *méta*. Les états $k = 3n$ deviennent les états *ortho+para* avec la possibilité de les distinguer pour les états $k = 0$: dans l'état symétrique de l'inversion, les états j pairs sont *ortho* et les états j impairs sont *para*. La situation est inversée pour l'état antisymétrique de l'inversion. Afin de pouvoir séparer les trois types d'états, nous avons réalisé les calculs de sections efficaces en utilisant trois bases des états rotationnels différentes permettant de séparer "manuellement" les états *ortho*, *para* et *méta*. La suite du formalisme de la dynamique collisionnelle reste inchangée par rapport à NH_3 puisque les éléments de matrice sont les mêmes.

5.2 La surface de potentiel intermoléculaire

Nous avons utilisé, pour l'étude du système ND_3-He, une surface de potentiel intermoléculaire décrivant les interactions électrostatiques entre l'ammoniac triplement deutéré et l'hélium. Or il n'existe pas une telle surface de potentiel intermoléculaire.

5.2.1 Conservation de la surface de NH_3-He

L'approximation de Born-Oppenheimer permet de réaliser les calculs de dynamique sans posséder de surface de potentiel intermoléculaire pour ND_3-He. En effet, dans le cadre de cette approximation, les substitutions isotopiques des atomes d'une molécule n'influent en aucune manière sur les interactions électrostatiques entre les charges électriques composant le système, c'est-à-dire noyaux et électrons. C'est pourquoi il nous est possible d'utiliser pour l'étude du système ND_3-He, la même surface de potentiel intermoléculaire que pour NH_3-He (Hodges & Wheatley 2001). Cependant, cette surface est déterminée dans un référentiel (x_N, y_N, z_N) particulier comme nous l'avons vu dans la section 3.4.2. Or, MOLSCAT travaille dans le référentiel de la molécule (x', y', z') et celui de ND_3 est légèrement différent de celui de NH_3 du fait de la position du centre de masse sur l'axe z'. La relation entre les deux référentiels est identique à ce qui est représenté sur la figure 3.2 ce qui donne le même changement de référentiel que pour NH_3 :

$$R_N = (R'^2 - 2z'_N R' \cos\theta' + (z'^2_N)^{\frac{1}{2}} \tag{5.25}$$

$$\cos\theta_N = \frac{R'\cos\theta' - z'_N}{(R'^2 - 2z'_N R' \cos\theta' + z'^2_N)^{\frac{1}{2}}} \tag{5.26}$$

$$\phi_N = \phi' \tag{5.27}$$

Cependant la valeur de z'_N est différente et vaut, dans le cas de ND_3, $z'_N = 0.2172$ a_0.

5.2.2 Comparaison des $v_{\lambda\mu}$

La surface de potentiel intermoléculaire est développée, comme pour NH_3-He sur les harmoniques sphériques :

$$V(R', \theta', \phi') = \sum_{\lambda\mu} v_{\lambda\mu}(R') Y_{\lambda\mu}(\theta', \phi') \tag{5.28}$$

ND_3 possèdant les mêmes symétries que NH_3, il n'est nécessaire de prendre en compte que les coefficients radiaux $v_{\lambda\mu}(R')$ pour lesquels $\mu = 3n$, les autres étant nuls. Afin de visualiser les effets de la substitution isotopique sur ces coefficients radiaux, nous les avons tracés en fonction de la distance intermoléculaire et nous les avons comparés à ceux du système NH_3-He. Les figures 5.1, 5.2 et 5.3 illustre cette comparaison pour les 12 premiers coefficients radiaux. On constate que la substitution isotopique ne modifie pas l'évolution en fonction de la distance intermoléculaire des $v_{\lambda\mu}$. Les différences semblent peu importantes à première vue à l'exception du v_{50}. Le terme isotrope v_{00} est quasi-identique pour les deux systèmes et c'est aussi le cas du v_{20}. Si on regarde de plus près à plus longue distance (entre 6 et 7 a_0 par exemple), on constate qu'il existe tout de même des écarts importants pour certains $v_{\lambda\mu}$. Les systèmes NH_3-He et ND_3-He diffèrent donc essentiellement par leurs niveaux rotationnels ainsi que par leurs coefficients radiaux à grande distance.

5.3 Détermination des sections efficaces

Nous avons réalisé les calculs des sections efficaces de ND_3 en collision avec He pour les espèces *ortho* et *para* de ND_3 jusqu'à une énergie totale de collision de 400 cm^{-1}. Comme pour NH_3-He et NH_3-H_2, une étape préalable est l'étude de la convergence numérique des résultats.

5.3.1 Tests de convergence

Les niveaux rotationnels des états *ortho* et *para* de ND_3 étant très proches, nous avons considéré que les tests de convergence pour l'*ortho*-ND_3 étaient valables pour les états *para*. Des tests de convergence ont été réalisés à des énergies de 100, 300 et 600 cm^{-1}, même si nos calculs ont été stoppés à une énergie maximale de 400 cm^{-1}.

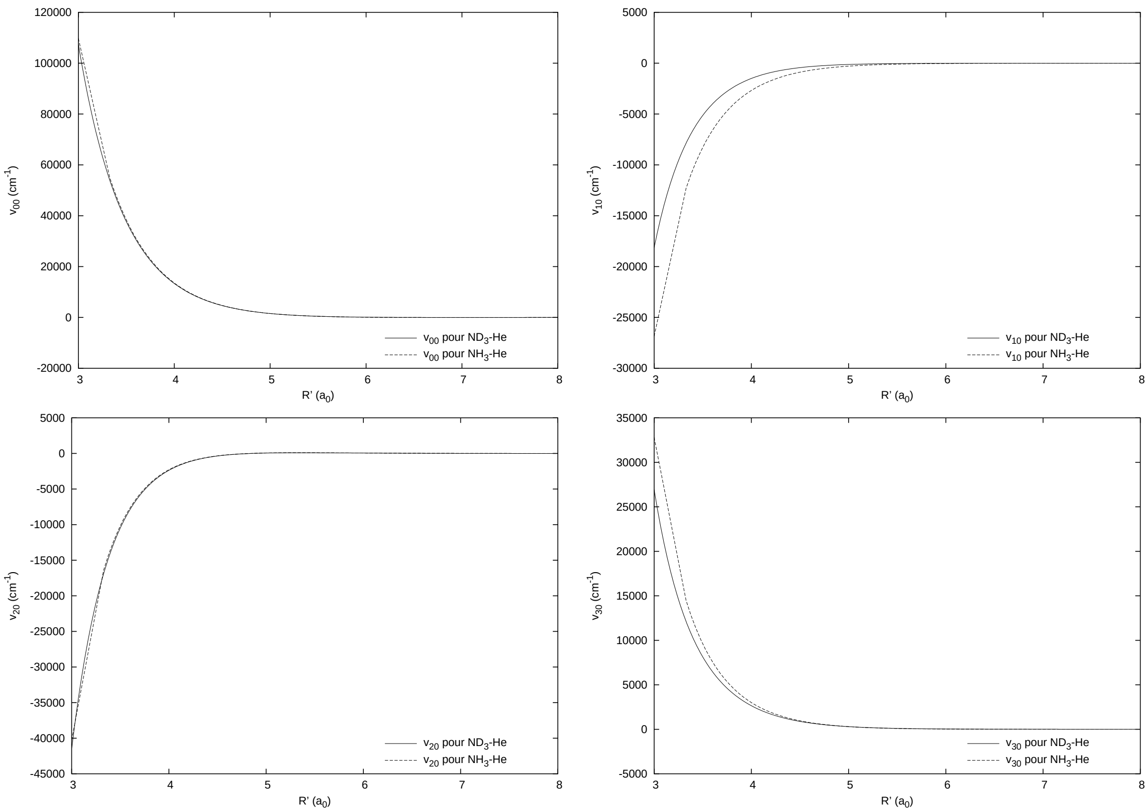

FIG. 5.1: *Comparaison des coefficients radiaux du développement du potentiel pour les systèmes ND_3-He et NH_3-He. Les coefficients représentés sont v_{00}, v_{10}, v_{20} et v_{30}.*

Comme précédemment, les facteurs les plus critiques pour la convergence numérique sont la taille de la base des états rotationnels ainsi que le nombre de coefficients radiaux inclus dans le développement du potentiel sur les harmoniques sphériques. Les tableaux 5.1 et 5.2 nous permettent de visualiser les variations des sections efficaces en fonction de la taille de la base des états rotationnels et du nombre de $v_{\lambda\mu}$ inclus dans le développement du potentiel. Lorsque les sections efficaces se stabilisent, la convergence est atteinte. Pour les calculs réalisés jusqu'à une énergie totale de 100 cm^{-1}, nous avons ainsi choisi de prendre une base de 34 états rotationnels ($j = 9$) et 22 coefficients radiaux afin de concilier précision et temps de calcul. Nous avons procédé de la même manière à 300 et 600 cm^{-1}, si bien que pour les calculs entre 100 et 300 cm^{-1} nous avons utilisé une base de 48 états rotationnels ($j = 11$) et de 40 coefficients radiaux ($\lambda = 13$), et pour les calculs entre 300 et 400 cm^{-1}, une base de 66 états ($j = 13$) et 51 coefficients radiaux ($\lambda = 15$). Les calculs des sections efficaces ont été réalisés dans l'approximation *coupled states*.

5.3.2 Résultats et comparaisons avec NH_3-He

Les toutes premières sections efficaces des états *ortho* et *para* ont été déterminées séparément. Mais étant donné que les niveaux de ces deux espèces sont très proches, nous avons voulu comparer les sections efficaces des deux espèces. La figure

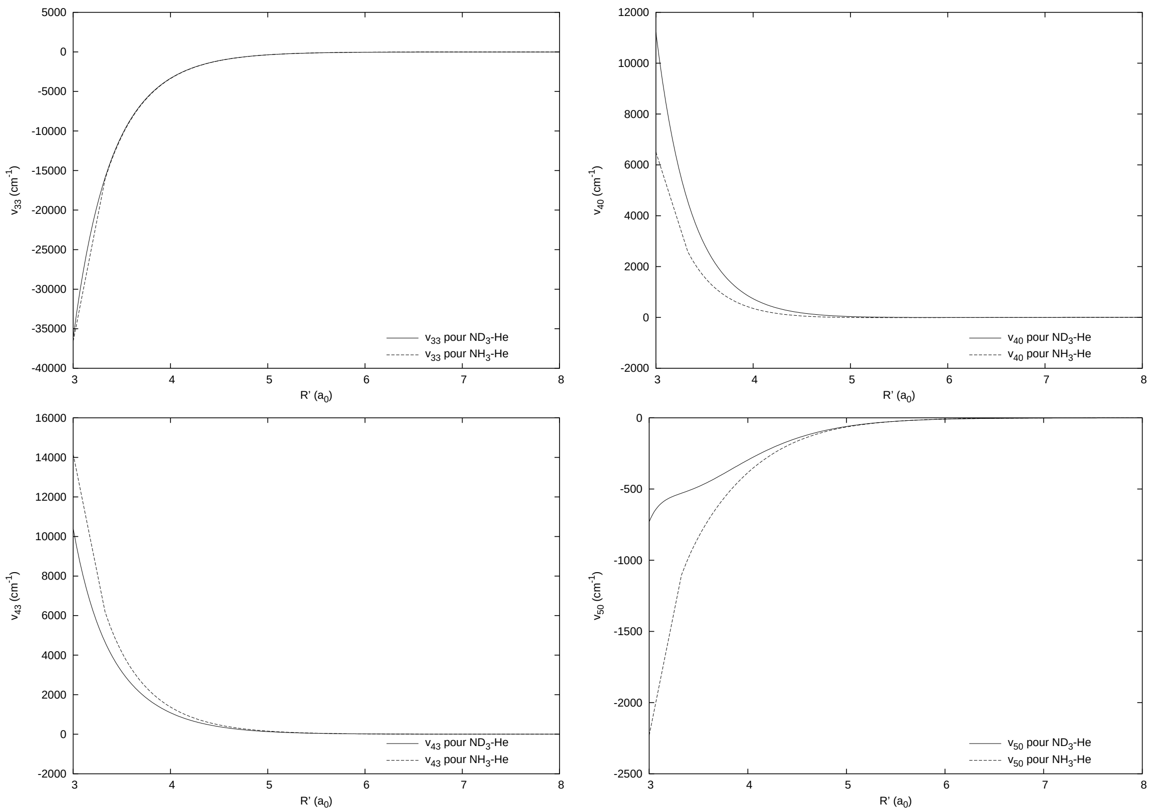

FIG. 5.2: *Comparaison des coefficients radiaux du développement du potentiel pour les systèmes ND_3-He et NH_3-He. Les coefficients représentés sont v_{33}, v_{40}, v_{43} et v_{50}.*

5.4 nous permet de constater que les sections efficaces des états *ortho* et *para* sont quasi-identiques à haute énergie. Cependant dans la zone de résonance des écarts plus grands sont observables. Les résonances observées ici sont des résonance de seuil et de Feshbach à basse énergie comme dans le cas de NH_3-He. La structure rotationnelle de ND_3 étant cependant plus compacte, ces résonances s'étendent sur un domaine d'énergie moindre que dans le cas de NH_3 et sont parfois confondues entre elles.

Puisque NH_3 et ND_3 sont toutes les deux des toupies symétriques, il est possible de comparer les sections efficaces des deux isotopomères pour une même transition, en gardant en tête que les différences d'énergie entre les niveaux rotationnels ne sont pas les mêmes. La figure 5.5 illustre la comparaison des sections efficaces des états *ortho* de NH_3 et ND_3 pour les transitions $1_0^+ \rightarrow 0_0^+$ et $2_0^+ \rightarrow 1_0^+$ et $3_0^+ \rightarrow 0_0^+$. On constate tout de suite que les variations des sections efficaces pour les deux molécules sont semblables. Les résonances ne sont évidemment pas situées aux mêmes seuils. On n'observe pas de règle générale concernant les grandeurs relatives des sections efficaces de NH_3 et ND_3 pour une même transition. Les sections efficaces de NH_3 ne sont pas nécessairement plus grandes que celle de ND_3. Après avoir calculé les sections efficaces de ND_3, nous avons déterminé les taux de collisions de cette molécule avec He.

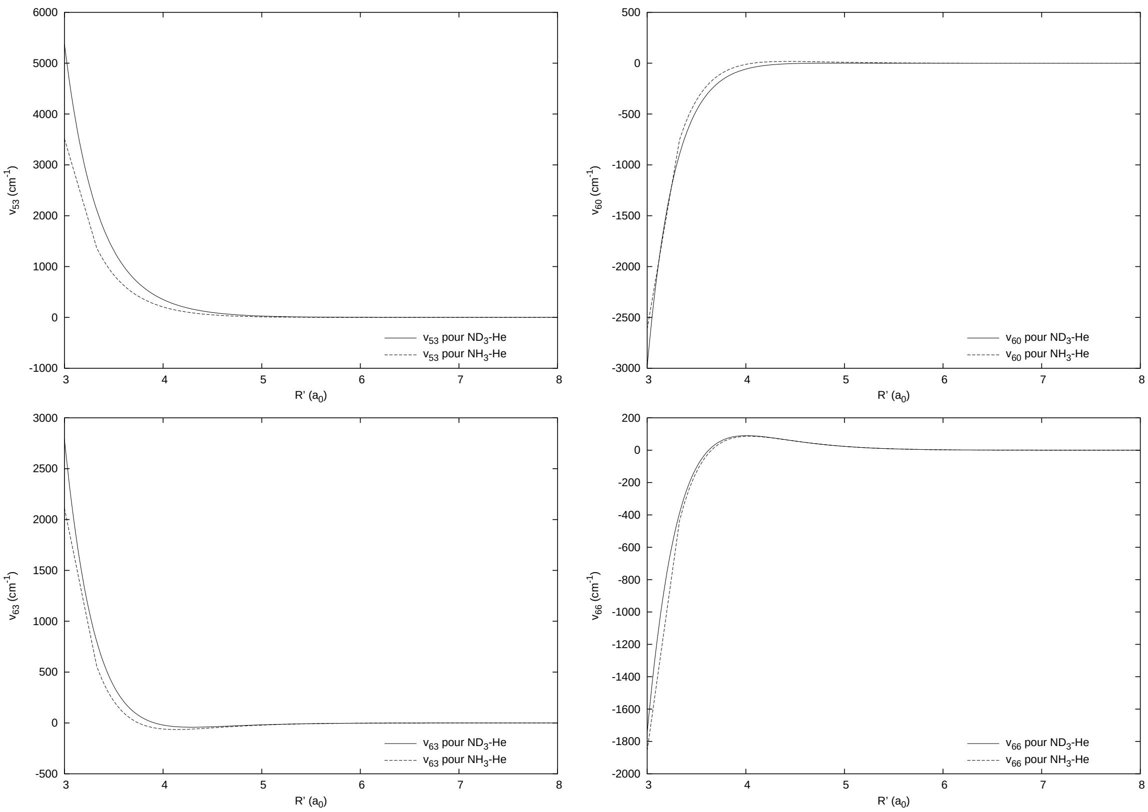

FIG. 5.3: *Comparaison des coefficients radiaux du développement du potentiel pour les systèmes ND_3-He et NH_3-He. Les coefficients représentés sont v_{53}, v_{60}, v_{63} et v_{66}.*

5.4 Les taux de collisions de ND_3-He

Les taux de collision de ND_3-He se déterminent exactement de la même manière que dans le cas de NH_3-He, en calculant la moyenne des sections efficaces sur une distribution de Maxwell des vitesses. Nous les avons calculés jusqu'à une température de 100 K. Le tableau 5.3 donne les taux de collision de ND_3-He pour différentes températures pour les transitions *ortho* et *para*. Bien que nous nous attendions à de légères différences entre les deux espèces, nous ne nous attendions pas à des écarts pouvant dépasser 10 %, ce qui est le cas à très basse température. Cette tendance est confirmée par la figure 5.6. Sur cette figure présentant les taux de collision pour les transitions *ortho* et *para* $1_0^+ \rightarrow 0_0^+$ et $2_0^+ \rightarrow 1_0^+$, on constate que les courbes *ortho* et *para* s'écartent de façon plus évidente vers les basses températures. Nous estimons que ces écarts prennent leur origine dans la zone de résonance. Aussi les valeurs des taux de collision, qui sont issus d'une première ébauche de l'étude de ND_3-He, sont à prendre avec prudence. En effet, les résonances, malgré le pas de 0.1 cm^{-1} en énergie employé lors du calcul des sections efficaces, ont peut-être été mal déterminées, ce qui implique des écarts plus importants à basse énergie et qui se répercutent sur les taux de collision. Nous avions pu constater aussi que l'approximation *coupled states* appliquée à NH_3-He avait tendance à décaler et amplifier les résonances et cet effet est certainement aussi présent dans le cas de ND_3.

Transition	B27	B34	B41
$0_0^+ \rightarrow 1_0^+$	0.3592	0.3591	0.3591
$0_0^+ \rightarrow 2_0^+$	11.3265	11.3257	11.3258
$0_0^+ \rightarrow 3_0^+$	0.3640	0.3640	0.3640
$0_0^+ \rightarrow 3_3^-$	7.0620	7.0678	7.0681
$0_0^+ \rightarrow 4_3^-$	0.1575	0.1576	0.1576
$1_0^+ \rightarrow 0_0^+$	0.1336	0.1335	0.1335
$1_0^+ \rightarrow 2_0^+$	0.5596	0.5598	0.5598
$1_0^+ \rightarrow 3_0^+$	3.6686	3.6685	3.3686
$1_0^+ \rightarrow 3_3^-$	0.0969	0.0969	0.0969
$1_0^+ \rightarrow 4_3^-$	0.6822	0.6830	0.6831
$2_0^+ \rightarrow 0_0^+$	3.2759	3.2757	3.2757
$2_0^+ \rightarrow 1_0^+$	0.4354	0.4355	0.4355
$2_0^+ \rightarrow 3_0^+$	0.3356	0.3357	0.3358
$2_0^+ \rightarrow 3_3^-$	3.4399	3.4430	3.4432
$2_0^+ \rightarrow 4_3^-$	0.0138	0.0139	0.0139

TAB. 5.1: *Valeurs des sections efficaces des transitions ortho pour une énergie totale de collision de 100 cm^{-1} et pour différentes tailles de la base des états rotationnelles.*

Transition	V18	V22	V26
$0_0^+ \rightarrow 1_0^+$	0.3581	0.3585	0.3582
$0_0^+ \rightarrow 2_0^+$	11.3276	11.3244	11.3251
$0_0^+ \rightarrow 3_0^+$	0.3633	0.3635	0.3634
$0_0^+ \rightarrow 3_3^-$	7.0705	7.0808	7.0819
$0_0^+ \rightarrow 4_3^-$	0.1573	0.1577	0.1575
$1_0^+ \rightarrow 0_0^+$	0.1331	0.1334	0.1332
$1_0^+ \rightarrow 2_0^+$	0.5581	0.5587	0.5584
$1_0^+ \rightarrow 3_0^+$	3.6690	3.6684	3.6686
$1_0^+ \rightarrow 3_3^-$	0.0968	0.0969	0.0969
$1_0^+ \rightarrow 4_3^-$	0.6831	0.6839	0.6840
$2_0^+ \rightarrow 0_0^+$	3.2762	3.2753	3.2755
$2_0^+ \rightarrow 1_0^+$	0.4342	0.4346	0.4344
$2_0^+ \rightarrow 3_0^+$	0.3348	0.3352	0.3350
$2_0^+ \rightarrow 3_3^-$	3.4444	3.4486	3.4492
$2_0^+ \rightarrow 4_3^-$	0.0139	0.0139	0.0139

TAB. 5.2: *Valeurs des sections efficaces des transitions ortho pour une énergie totale de collision de 100 cm^{-1} et pour un nombre croissant de coefficients radiaux inclus dans le développement du potentiel.*

5.5 Conclusion

Après avoir étudié les modifications de la dynamique collisionnelle apportées par les états supplémentaires de ND_3, nous avons calculé les sections efficaces de ND_3-He

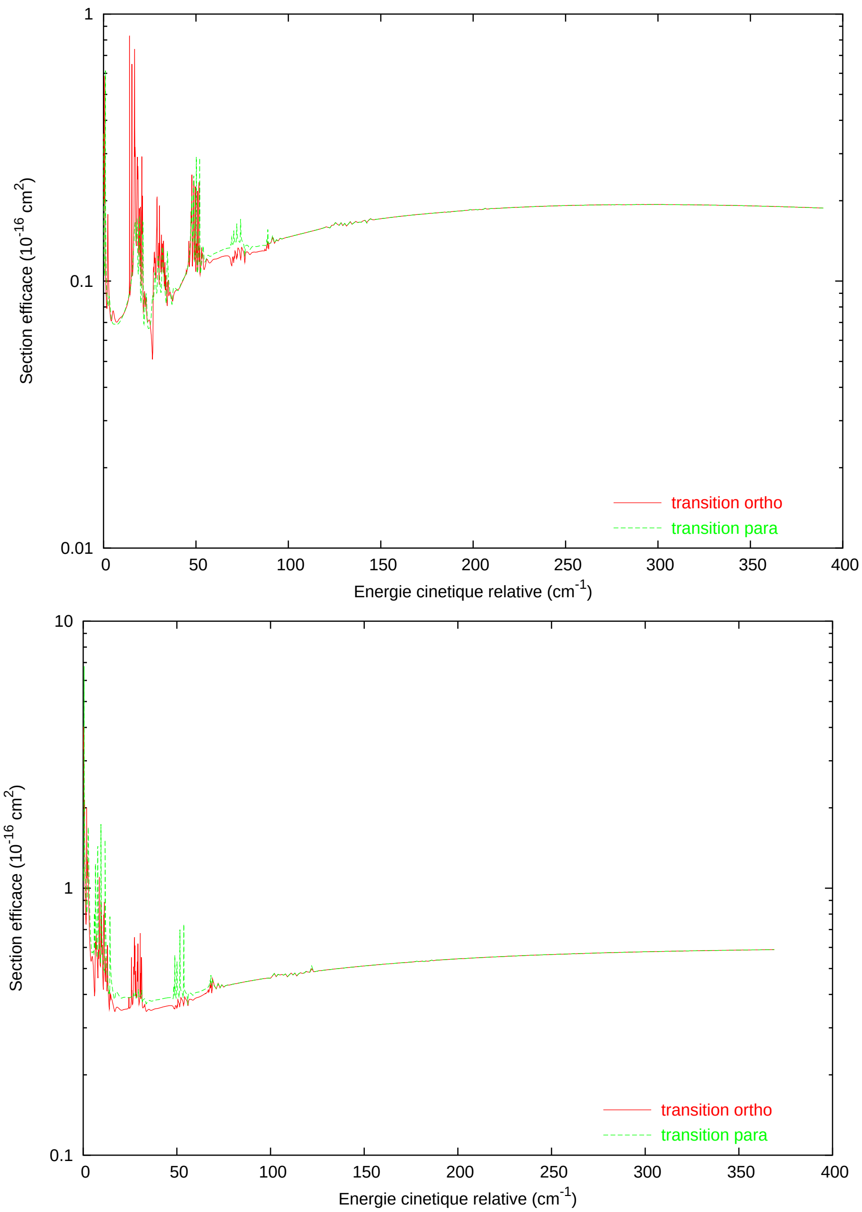

FIG. 5.4: *Section efficace en fonction de l'énergie cinétique pour les transitions* $1_0^+ \to 0_0^+$ *et* $2_0^+ \to 1_0^+$ *pour les espèces ortho (rouge trait plein) et para (vert trait pointillé).*

pour une énergie totale de collision allant jusqu'à 400 cm $^{-1}$. Les écarts en énergie des niveaux des espèces *ortho* et *para* étant peu importants (inférieurs à 0.1 cm^{-1}), les valeurs des sections efficaces diffèrent peu à l'exception de la zone des résonances de seuil et de Feshbach. Alors que nous nous attendions à des taux de collision très proches pour les deux espèces, on observe à une température de 10 K des écarts pouvant dépasser les 10 %. Bien entendu, ces différences sont dues aux résonances. Cependant il ne faut pas perdre de vue qu'il s'agit ici d'une première ébauche d'étude sur ND_3-He et qu'il est possible que les résonances nécessitent un pas en énergie plus petit que 0.1 cm^{-1} pour les calculs de sections efficaces.

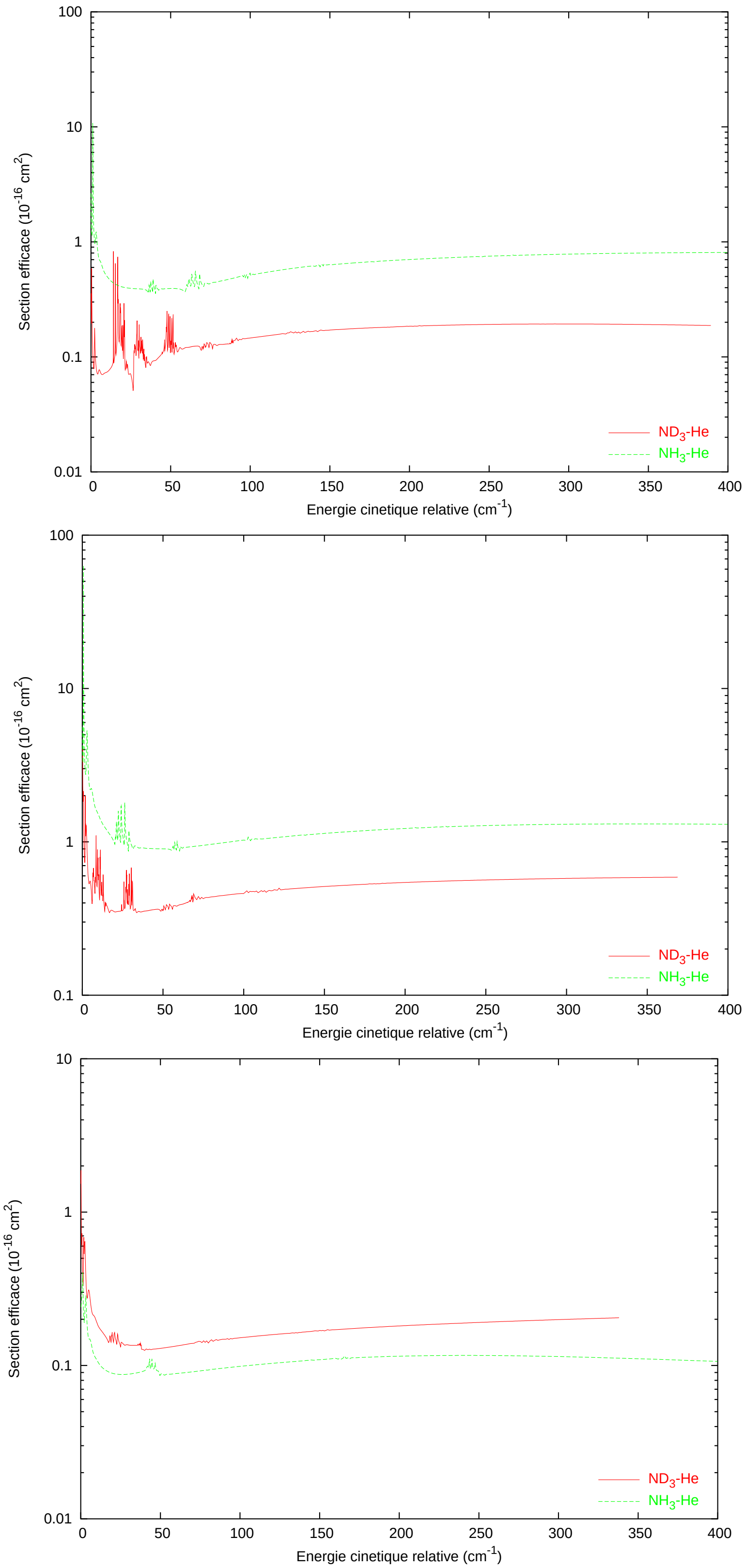

FIG. 5.5: *Section efficace en fonction de l'énergie cinétique pour les transitions $1_0^+ \rightarrow 0_0^+$ et $2_0^+ \rightarrow 1_0^+$ et $3_0^+ \rightarrow 0_0^+$ pour les espèces ortho de ND_3 (trait plein rouge) et de NH_3 (trait pointillé vert).*

Transition	10 K		50 K		100 K	
	ortho	*para*	*ortho*	*para*	*ortho*	*para*
$0_0^+ \rightarrow 1_0^+$	1.84(-13)	1.58(-13)	1.64(-12)	1.62(-12)	3.07(-12)	3.08(-12)
$0_0^+ \rightarrow 2_0^+$	1.29(-12)	1.08(-12)	4.46(-11)	4.14(-11)	7.28(-11)	7.03(-11)
$0_0^+ \rightarrow 3_0^+$	5.31(-16)	4.90(-16)	9.99(-13)	9.78(-13)	3.51(-12)	3.48(-12)
$0_0^+ \rightarrow 3_3^-$	1.46(-13)	1.42(-13)	2.38(-11)	2.48(-11)	5.16(-11)	5.27(-11)
$0_0^+ \rightarrow 4_0^+$	1.69(-18)	1.70(-18)	3.76(-13)	3.76(-13)	2.23(-12)	2.23(-12)
$0_0^+ \rightarrow 4_3^-$	1.71(-17)	1.88(-17)	6.02(-13)	6.08(-13)	3.49(-12)	3.50(-12)
$1_0^+ \rightarrow 0_0^+$	2.72(-13)	2.30(-13)	7.35(-13)	7.23(-13)	1.19(-12)	1.19(-12)
$1_0^+ \rightarrow 2_0^+$	1.15(-13)	1.33(-13)	2.23(-12)	2.33(-12)	4.55(-12)	4.63(-12)
$1_0^+ \rightarrow 3_0^+$	2.41(-14)	2.09(-14)	1.06(-11)	1.01(-11)	2.57(-11)	2.52(-11)
$1_0^+ \rightarrow 3_3^-$	5.22(-15)	1.20(-14)	4.57(-13)	5.16(-13)	1.34(-12)	1.38(-12)
$1_0^+ \rightarrow 4_0^+$	3.07(-18)	3.04(-18)	2.33(-13)	2.32(-13)	1.30(-12)	1.30(-12)
$1_0^+ \rightarrow 4_3^-$	3.13(-16)	3.09(-16)	2.18(-12)	2.18(-12)	7.95(-12)	7.94(-12)
$2_0^+ \rightarrow 0_0^+$	2.18(-11)	1.83(-11)	2.17(-11)	2.01(-11)	2.27(-11)	2.19(-11)
$2_0^+ \rightarrow 1_0^+$	1.32(-12)	1.54(-12)	2.42(-19)	2.53(-12)	3.67(-12)	3.73(-12)
$2_0^+ \rightarrow 3_0^+$	2.86(-14)	3.19(-14)	1.54(-12)	1.60(-12)	3.39(-12)	3.43(-12)
$2_0^+ \rightarrow 3_3^-$	2.32(-12)	2.66(-12)	1.75(-11)	1.82(-11)	2.80(-11)	2.84(-11)
$2_0^+ \rightarrow 4_0^+$	5.15(-16)	5.17(-16)	3.03(-12)	3.03(-12)	1.08(-11)	1.08(-11)
$2_0^+ \rightarrow 4_3^-$	5.74(-17)	6.74(-17)	8.91(-14)	9.00(-14)	3.36(-13)	3.37(-13)

TAB. 5.3: *Valeurs des taux de collision de ND_3-He pour les états ortho et para (en $cm^3.s^{-1}$). Les nombres entre parenthèses sont les puissances de dix.*

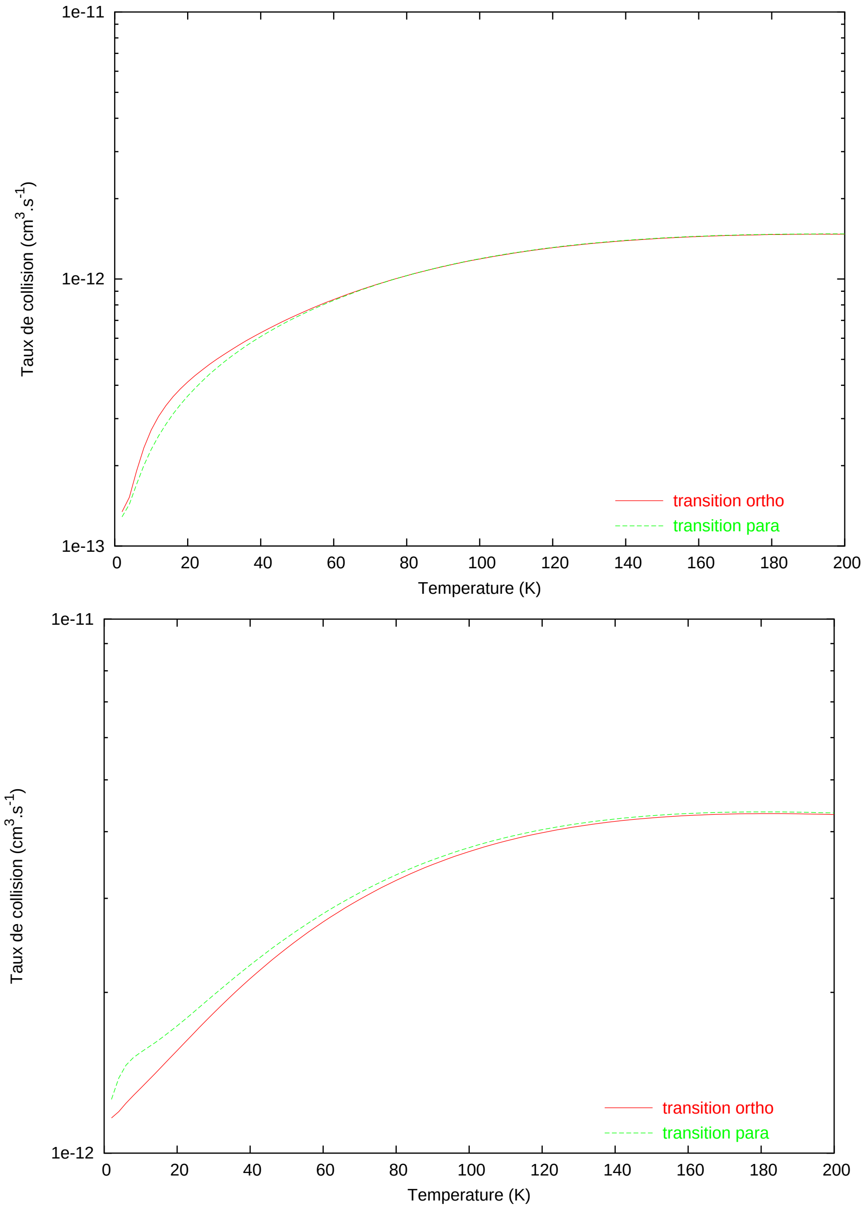

FIG. 5.6: *Taux de collision des transitions* $1_0^+ \rightarrow 0_0^+$ *(haut) et* $2_0^+ \rightarrow 1_0^+$ *(bas) pour les espèces ortho et para de* ND_3.

Troisième partie

Les toupies asymétriques

Chapitre 6

Les toupies asymétriques - Collisions NH_2D-He et ND_2H-He

"No obvious regularities appeared in the whole range of the spectra of NH_2D and ND_2H." L. Fusina et al., Journal of Molecular Spectroscopy, **127***, 240, 1988*

Nous avons jusqu'ici étudié les isotopomères symétriques de l'ammoniac. Lorsque la deutération de la molécule est partielle, l'ammoniac perd sa symétrie ternaire et devient une toupie asymétrique. La structure énergétique rotationnelle ne se définit donc plus de la même manière que dans le cas des toupies symétriques et, comme le laisse entendre la citation ci-dessus, devient plus complexe avec un certain nombre de niveaux très proches les uns des autres. La substitution isotopique va induire des modifications dans le formalisme de collision des toupies asymétriques avec un atome sans structure. De plus, nous allons devoir adapter la surface de potentiel intermoléculaire à la nouvelle géométrie, comme nous l'avons fait pour ND_3-He.

6.1 Dynamique collisionnelle pour les toupies asymétriques

Dans ce premier paragraphe, nous allons voir quelles sont les répercussions de la nouvelle définition des niveaux d'énergie rotationnelle sur la dynamique collisionnelle et sur la résolution des équations.

6.1.1 Changement au niveau de la dynamique

Le formalisme de collision des toupies asymétriques avec un atome sans structure prend la même forme que celui des toupies symétriques en collision avec un atome. Il est issu essentiellement de Garrison et al. (1976), Garrison & Lester (1977) et Palma & Green (1987).
Les états *ortho* et *para* de NH_2D et ND_2H se séparent lorsque l'on prend en compte la symétrie globale de la fonction d'onde sous l'opération d'échange des noyaux d'hydrogène pour la première et de deutérium pour la seconde (comme cela a été fait pour NH_3 et ND_3). Cela permet de lever la dégénerescence de ces deux types d'états sans inclure le mouvement d'inversion. Mais les termes correspondants ne sont pas

inclus dans l'Hamiltonien et nos niveaux *ortho* et *para* sont dégénérés. Les valeurs des niveaux d'énergie que MOLSCAT calcule sont en fait les moyennes des valeurs des états *ortho* et *para*. Nous avons comparé ces valeurs avec celles déterminées à partir des valeurs de Coudert & Roueff (2006) (nous avons fait les moyennes des deux types d'états et retranché la valeur du niveau fondamental afin que celui-ci est une valeur nulle). Les tableaux 6.1 et 6.2 nous permettent de constater que les valeurs déterminées par MOLSCAT sont en bon accord avec les valeurs déterminées à partir de Coudert & Roueff (2006). Comme dans le cas des collisions entre toupie

Niveau rotationnel	Energie (cm^{-1})	
	MOLSCAT	Coudert & Roueff 2006
0_{00}	0.0000	0.0000
1_{01}	11.1062	11.1011
1_{11}	14.3718	14.3714
1_{10}	16.0841	16.0899
2_{02}	32.7961	32.7807
2_{12}	34.8677	34.8507
2_{11}	39.9993	40.0046
2_{21}	49.7961	49.8086
2_{20}	50.3112	50.0683

TAB. 6.1: *Premiers niveaux d'énergie rotationnelle de NH_2D calculés par MOLSCAT avec les constantes rotationnelles et de distortion données dans le tableau 2.5.*

Niveau rotationnel	Energie (cm^{-1})	
	MOLSCAT	Coudert & Roueff 2006
0_{00}	0.0000	0.0000
1_{01}	9.0939	9.0970
1_{11}	11.1974	11.1904
1_{10}	12.7845	12.7947
2_{02}	26.6595	26.6564
2_{12}	27.7954	27.7788
2_{11}	32.5535	32.5895
2_{21}	38.8640	38.8638
2_{20}	39.4815	39.4967

TAB. 6.2: *Premiers niveaux d'énergie rotationnelle de ND_2H calculés par MOLSCAT avec les constantes rotationnelles et de distortion données dans le tableau 2.5.*

symétrique et atome sans structure, l'Hamiltonien total du système est défini par :

$$H = H_{\text{toupasym}}(\hat{\Omega}) - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2_{\vec{R}} + V(\vec{R}, \hat{\Omega}) \tag{6.1}$$

où $\vec{R} = (R, \theta, \phi)$ est la position de l'hélium dans le repère fixe dans l'espace et $\hat{\Omega}$ les angles d'Euler qui décrivent l'orientation de la toupie dans le repère fixe. $H_{\text{toupasym}}(\hat{\Omega})$

est l'Hamiltonien de la toupie asymétrique décrit par l'équation 2.54.
Le problème est encore une fois de résoudre l'équation de Schrödinger pour le système :

$$H\Psi = E\Psi \tag{6.2}$$

Le moment angulaire total J et sa projection dans le repère fixe M sont conservés. On couple, comme dans le cas des toupies symétriques, le moment angulaire rotationnel $\vec{j}$ de NH_2D ou ND_2H avec le moment orbital de l'hélium $\vec{\ell}$: $\vec{J} = \vec{j} + \vec{\ell}$. Les fonctions d'onde totales s'écrivent toujours (en prenant bien soin d'utiliser les fonctions d'ondes rotationnelles des toupies asymétriques vues au chapitre 2) :

$$\Psi_{j\ell\tau}^{JM}(\vec{R}, \hat{\Omega}) = \sum_{j'\ell'\tau'} \frac{1}{R} u_{j'\ell'\tau'}^{Jj\ell\tau}(R) \mid JMj'\ell'\tau'\rangle \tag{6.3}$$

La partie angulaire est, cette fois-ci, déterminée par :

$$\mid JMj\ell\tau\rangle = \sum_{mm_\ell} \langle jm\ell m_\ell \mid JM\rangle \mid j\tau m\rangle \mid \ell m_\ell\rangle \tag{6.4}$$

On aboutit aux équations différentielles couplées du second ordre sur les fonctions radiales de la forme :

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{\ell'(\ell'+1)}{R^2} + \kappa_{j'\tau'}^2\right] u_{j'\tau'\ell'}^{Jj\tau\ell}(R) = \frac{2\mu}{\hbar^2} \times \sum_{j''\tau''\ell''} \langle Jj'\tau'\ell' \mid V \mid JMj''\tau''\ell''\rangle u_{j''\tau''\ell''}^{JMj\tau\ell}(R) \tag{6.5}$$

où le nombre d'onde est défini par $\kappa_{j'\tau'}^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2}(E_{\text{tot}} - E_{j'\tau'})$. Les éléments de matrice du potentiel sont indépendants de M.
La surface de potentiel intermoléculaire est développée sur les harmoniques sphériques dans le référentiel lié à la molécule :

$$V(R', \theta', \phi') = \sum_{\lambda\mu} v_{\lambda\mu}(r') Y_{\lambda\mu}(\theta', \phi') \tag{6.6}$$

ce qui permet d'obtenir l'expression des éléments de matrice du potentiel (Garrison et al. 1976) :

$$\begin{aligned}\langle Jj'\tau'\ell' \mid V \mid JMj''\tau''\ell''\rangle = (-1)^{j'+j''-J} &\sum_{k'=-j'}^{j'} \sum_{k''=-j''}^{j''} a_{k'\tau'}^{j'} a_{k''\tau''}^{j''} (-1)^{k''} \sum_{\lambda\mu} v_{\lambda\mu}(R)(-1)^{j+j'+k-J} \\ &\times \sqrt{\frac{(2j'+1)(2j''+1)(2\ell'+1)(2\ell''+1)(2\lambda+1)}{4\pi}} \\ &\times \begin{pmatrix} l' & l'' & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j' & j'' & \lambda \\ k' & -k'' & \mu \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} j' & \ell' & J \\ \ell'' & j'' & \lambda \end{Bmatrix}\end{aligned} \tag{6.7}$$

Avant d'évaluer les éléments de cette matrice de couplage, il est possible de les simplifier grâce à la conservation de la parité. Ainsi ces éléments sont nuls sauf si

$(-1)^{j'+k'+s'+\ell'} = (-1)^{j''+k''+s''+\ell''}$. De plus, ils conservent la propriété d'hermiticité du potentiel :

$$\langle Jj''\tau''\ell'' \mid V \mid JMj'\tau'\ell'\rangle = \langle Jj'\tau'\ell' \mid V \mid JMj''\tau''\ell''\rangle \tag{6.8}$$

Comme précédemment, l'obtention des sections efficaces se fait à partir de la matrice de diffusion S_J définie par la forme asymptotique des fonctions radiales (Garrison et al. 1976) :

$$u^{Jj\tau\ell}_{j'\tau'\ell'}(r) \sim \delta_{jj'}\delta_{\tau\tau'}\delta_{\ell\ell'} \exp\left[-i(k_{j\tau}r - \frac{\ell\pi}{2})\right] - \left(\frac{k_{j\tau}}{k_{j'\tau'}}\right)^{\frac{1}{2}} S^J_{j\tau\ell\rightarrow j'\tau'\ell'} \exp\left[i(k_{j\tau}r - \frac{\ell\pi}{2})\right] \tag{6.9}$$

Les sections intégrales sont données par :

$$\sigma_{j\tau\rightarrow j'\tau'} = \frac{\pi}{(2j+1)k^2_{j\tau}} \sum_{J=0}^{\infty}(2J+1) \sum_{\ell=|J-j|}^{J+j} \sum_{\ell'=|J-j'|}^{J+j'} \mid T^J_{j\tau\ell\rightarrow j'\tau'\ell'} \mid^2 \tag{6.10}$$

avec la matrice de transition $T^J_{j\tau\ell\rightarrow j'\tau'\ell'}$ liée à la matrice de diffusion par :

$$T^J_{j\tau\ell\rightarrow j'\tau'\ell'} = \delta_{jj'}\delta_{\tau\tau'}\delta_{\ell\ell'} - S^J_{j\tau\ell\rightarrow j'\tau'\ell'} \tag{6.11}$$

Les sections efficaces pour les transitions inverses sont obtenues grâce au bilan détaillé.
On constate donc, à première vue, que le formalisme est très similaire à celui des toupies symétriques en collision avec un atome. Cependant, les états rotationnels sont définis différemment, mais la surface de potentiel intermoléculaire va apporter, elle aussi, des changements.

6.1.2 Changements au niveau de la surface de potentiel intermoléculaire

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, les substitutions isotopiques laissent inchangées les interactions électrostatiques entre toutes les charges électriques du système. Par conséquent, la surface de potentiel intermoléculaire de Hodges & Wheatley (2001) pour NH_3-He peut être utilisée comme dans le cas de l'étude de ND_3-He. Cependant, nous avons vu que pour NH_3 et ND_3, cette surface de potentiel n'était pas déterminée dans le même référentiel que celui utilisé par MOLSCAT, c'est-à dire le référentiel lié à la molécule (x', y', z'). La transformation a réalisé dans le cas de NH_3 et de ND_3 était relativement simple puiqu'elle ne consistait qu'en une translation le long de l'axe z'. Dans le cas de NH_2D et ND_2H, la transformation est un peu plus complexe car le référentiel lié à la molécule n'a plus ses axes parallèles à ceux du référentiel de la surface de potentiel (x_N, y_N, z_N). Il existe un angle entre les axes z' et z_N qui implique une rotation suivie de deux translations : une suivant l'axe z', l'autre suivant l'axe x' comme l'illustre les figures 6.1 et 6.2. On peut définir les relations suivantes entre les coordonnés du référentiel de la surface de potentiel (x_N, y_N, z_N) et celles du repère lié à la molécule :

$$x_N = x'\cos(\gamma) - z'\sin(\gamma) + X_{CM} \tag{6.12}$$

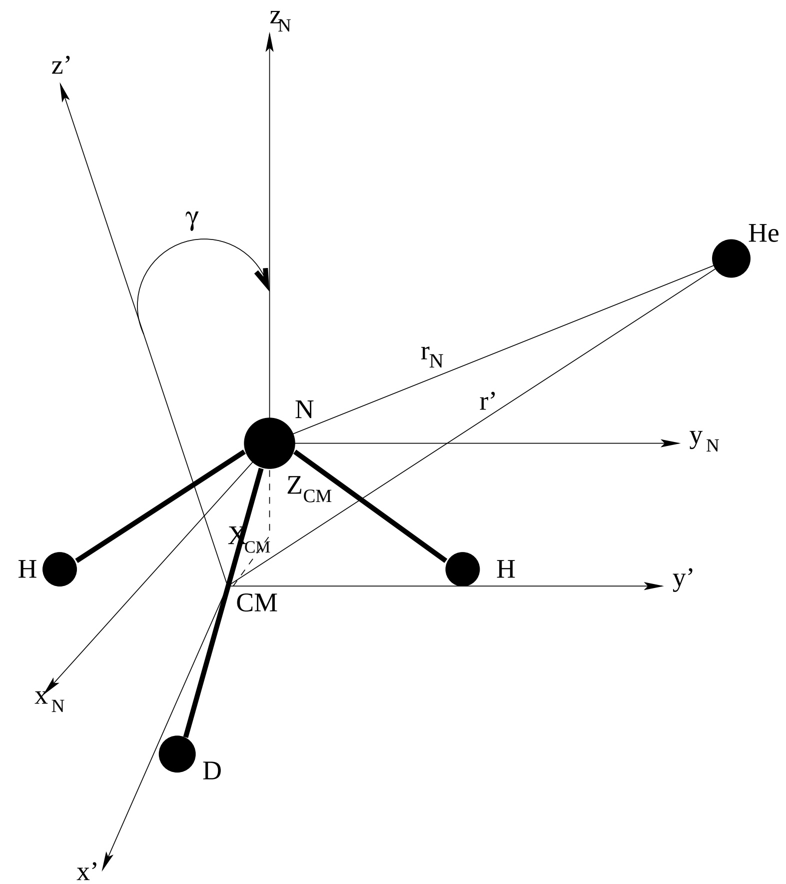

FIG. 6.1: *Illustration des repères lié à la molécule et de la surface de potentiel dans le cas de NH_2D (d'après Machin & Roueff 2006). N, H et D sont respectivement les atomes d'azote, d'hydrogène et de deutérium. CM est le centre de masse.*

$$y_N = y' \tag{6.13}$$

$$z_N = x' \sin(\gamma) + z' \sin(\gamma) + Z_{CM} \tag{6.14}$$

γ est l'angle entre les axes z' et z_N. X_{CM} et Z_{CM} sont les coordonnées du centre de masse dans le référentiel de la surface de potentiel. Cette transformation des coordonnées doit être prise en compte dans la routine VRTP de MOLSCAT qui relie la routine du potentiel et le code. Nous avons puisé les valeurs de l'angle γ dans Cohen & Pickett 1982. Les valeurs de X_{CM} et Z_{CM} ont été calculées à partir de la géométrie d'équilibre de Benedict et al 1957. Les valeurs de ces paramètres sont compilées dans le tableau 6.3 pour NH_2D et ND_2H.

Parameter	NH_2D	ND_2H
γ (en $^\circ$)	-8.57	+11.30
X_{CM} (a_0)	0.0988	-0.0936
Z_{CM} (a_0)	-0.1611	-0.1906

TAB. 6.3: *Valeur de γ, X_{CM} et Z_{CM} pour NH_2D et ND_2H dans le référentiel de la surface de potentiel.*

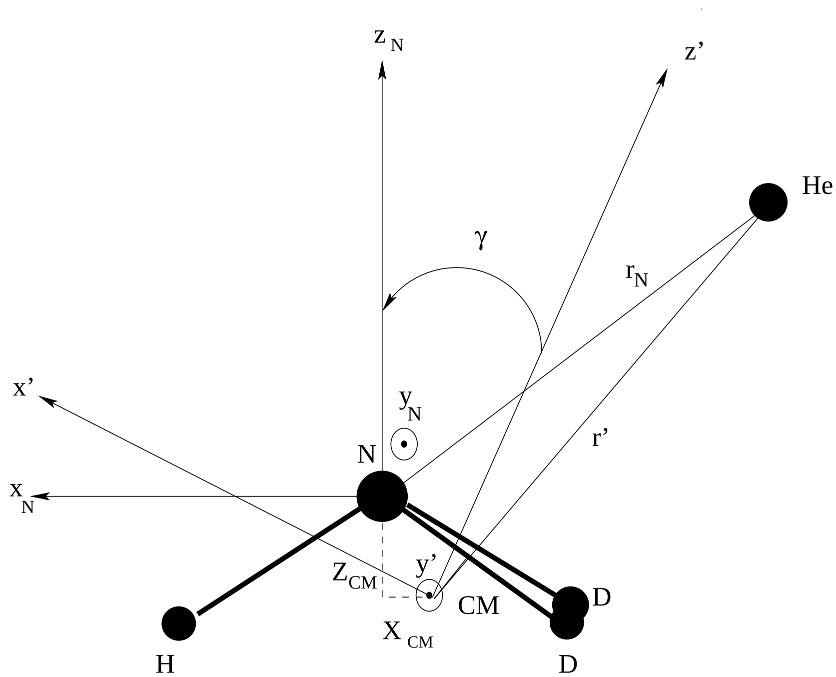

FIG. 6.2: *Illustration des repères lié à la molécule et de la surface de potentiel dans le cas de ND_2H (d'après Machin & Roueff 2006).*

Une autre différence importante avec les toupies symétriques va apparaître : le développement du potentiel se fait toujours sur les harmoniques sphériques, mais dans le cas de ND_2H et NH_2D, il faut prendre en compte tous les $v_{\lambda\mu}$ et non plus seulement ceux pour lesquels $\mu = 3n$. En effet la symétrie ternaire ayant disparue, il n'est plus justifiable de négliger ces termes du développement du potentiel. Pour vérifier cela, nous avons tracé différents $v_{\lambda\mu}$ pour un λ donné en comparant leurs valeurs pour différents μ. Les figures 6.3, 6.4, 6.5 et 6.6 illustrent ces comparaisons

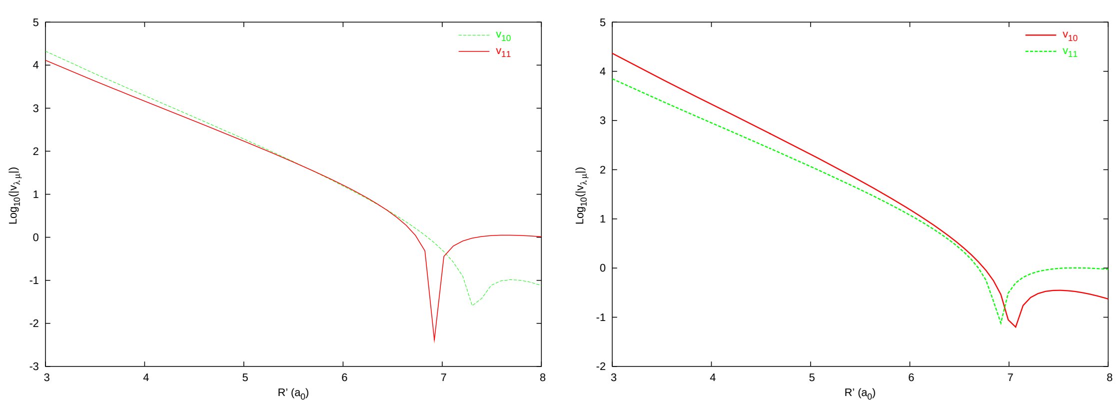

FIG. 6.3: *Comparaison des logarithmes décimaux des valeurs absolues des v_{10} et v_{11} pour NH_2D (gauche) et ND_2H (droite).*

pour NH_2D et ND_2H pour $\lambda = 1, 2, 3$ et 4. On peut constater que les coefficients radiaux pour lesquels $\mu \neq 0$ sont loin d'être négligeables comparativement aux coef-

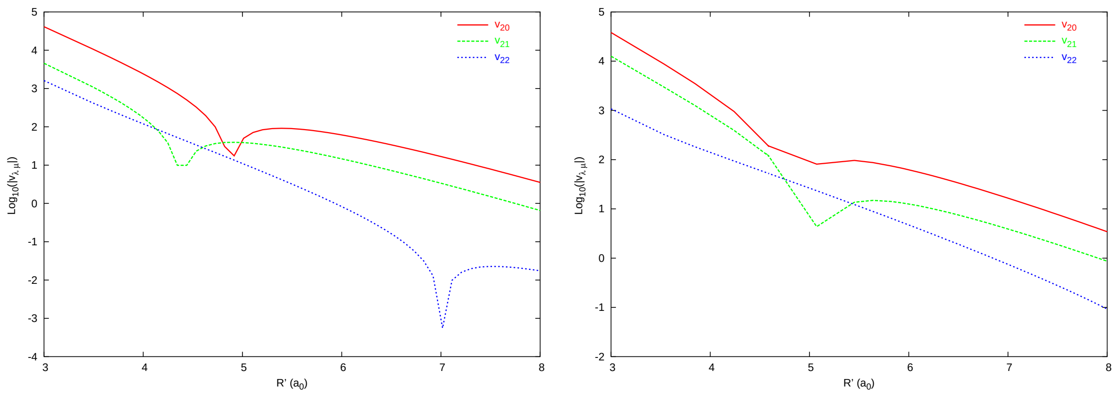

FIG. 6.4: *Comparaison des logarithmes décimaux des valeurs absolues des v_{20}, v_{21} et v_{22} pour NH_2D (gauche) et ND_2H (droite).*

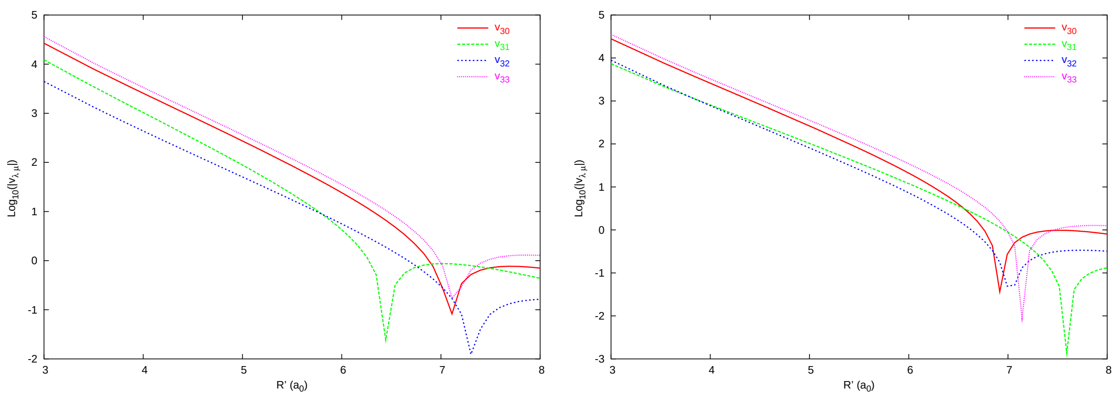

FIG. 6.5: *Comparaison des logarithmes décimaux des valeurs absolues des v_{30}, v_{31}, v_{32} et v_{33} pour NH_2D (gauche) et ND_2H (droite).*

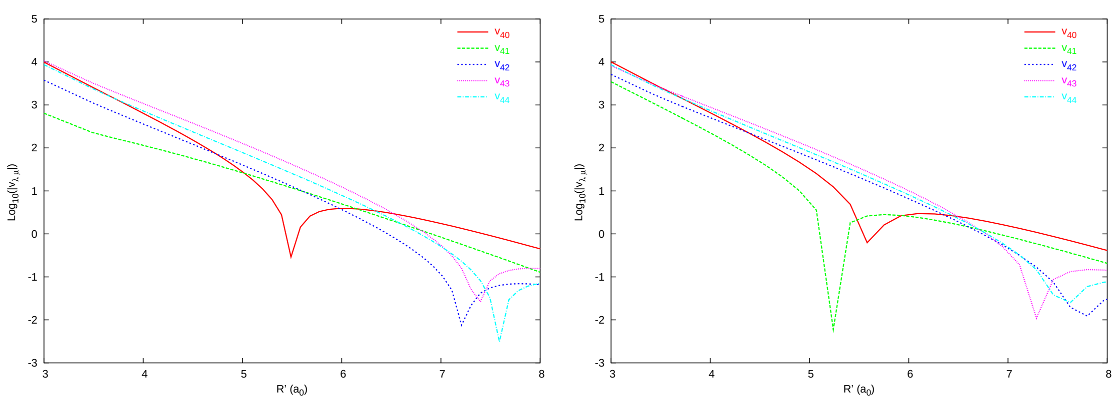

FIG. 6.6: *Comparaison des logarithmes décimaux des valeurs absolues des v_{40}, v_{41}, v_{42}, v_{43} et v_{44} pour NH_2D (gauche) et ND_2H (droite).*

ficients radiaux pour lesquels $\mu = 3n$. Les v_{10} et v_{11} sont très proches l'un de l'autre que ce soit pour NH_2D ou ND_2H. Les "pointes" dirigées vers le bas qui apparaissent

dans les courbes sont liées à des changements de signe des coefficients radiaux.
On peut remarquer aussi qu'entre les coefficients radiaux de NH_2D et ND_2H, même si les ordres de grandeurs sont similaires, des différences apparaissent : changement de signe présent, absent ou ayant lieu pour une distance plus grande, différence dans l'ordre d'importance de ces coefficients. Il est donc nécessaire de prendre en compte le changement de référentiel qui influe de manière importante sur les coefficients radiaux $v_{\lambda\mu}$.

6.2 Détermination des sections efficaces

Comme précédemment, la première étape de notre travail consiste à déterminer les sections efficaces de collision des systèmes NH_2D-He et ND_2-He sur un intervalle d'énergie suffisant. Avant de lancer ces calculs, il est nécessaire de faire, comme à chaque fois, une série de tests de convergence permettant d'assurer une erreur numérique minimale. Nous avons réalisé les calculs de sections efficaces dans l'approximation *coupled states* car la structure énergétique rotationnelle des isotopomères monodeutéré et doublement deutéré est plus "compact" que celle de NH_3 et un domaine d'énergie donné contient plus de niveaux rotationnels que dans le cas de NH_3. Cela est due à la masse réduite croissante de ces molécules. Le temps de calcul augmentant rapidement avec le nombre de niveaux à prendre en compte, nous avons considéré que l'utilisation de l'approximation *coupled states* était plus adéquates.

6.2.1 Tests de convergence

Nous avons donc procédé à des tests de convergence sur plusieurs paramètres de calcul pour lesquels les résultats étaient sensibles. Il s'agit de la taille de la base, du nombre de coefficients radiaux introduits ainsi que le paramètre STEPS permettant de contrôler le pas utilisé par le propagateur. Nous avons réalisé des tests de convergence pour des énergies de 100 et 400 cm^{-1} pour les deux systèmes.

NH_2D-He

Les tableaux 6.4 et 6.5 présentent les valeurs des sections efficaces de NH_2D-He en fonction, respectivement, de la taille de la base des états rotationnels et du nombre de coefficients radiaux $v_{\lambda\mu}$ inclus dans le développement du potentiel pour une énergie totale de 100 cm^{-1}. Au regard de ces résultats, et afin de trouver un compromis entre temps de calcul et précision des résultats, nous avons choisi d'utiliser, jusqu'à une énergie totale de 100 cm^{-1}, une base de 100 états rotationnels (états inclus jusqu'à $j = 9$), ce qui représente une énergie rotationnelle maximale de 830 cm^{-1}, et 45 coefficients radiaux du développement du potentiel (jusqu'à $\lambda = 8$). Nous avons réalisé les mêmes types de tests à une énergie totale de 400 cm^{-1} (voir les tableaux 6.6 et 6.7). Ainsi nos calculs entre 100 et 400 cm^{-1} auront été réalisés avec une base de 144 états rotationnels (jusqu'à $j = 11$, énergie rotationnelle maximale de 1224 cm^{-1}) et 66 coefficients radiaux (jusqu'à $\lambda = 10$).

Transition	B36	B49	B64	B81	B100
$0_{00} \rightarrow 1_{01}$	0.6599	0.6565	0.6587	0.6584	0.6583
$0_{00} \rightarrow 1_{10}$	0.9464	0.9375	0.9358	0.9363	0.9361
$0_{00} \rightarrow 2_{02}$	1.0361	1.0366	1.0394	1.0396	1.0397
$1_{01} \rightarrow 0_{00}$	0.2474	0.2462	0.2470	0.2469	0.2469
$1_{01} \rightarrow 1_{11}$	0.4594	0.4619	0.4608	0.4615	0.4614
$1_{01} \rightarrow 1_{10}$	0.4310	0.4365	0.4392	0.4394	0.4395
$1_{01} \rightarrow 2_{02}$	3.6718	3.6777	3.6859	3.6889	3.6891
$1_{11} \rightarrow 1_{01}$	0.4770	0.4795	0.4783	0.4791	0.4790
$1_{11} \rightarrow 1_{10}$	0.2954	0.2906	0.2902	0.2899	0.2899
$1_{11} \rightarrow 2_{02}$	0.4333	0.4314	0.4401	0.4405	0.4406

TAB. 6.4: *Valeurs des sections efficaces (en 10^{-16} cm^2) pour quelques transitions de NH_2D pour une énergie totale de 100 cm^{-1} avec une valeur croissante du nombre d'états rotationnels inclus dans la base. B36 signifie, par exemple, une base de 36 états.*

Transition	V28	V45	V55
$0_{00} \rightarrow 1_{01}$	0.6545	0.6583	0.6580
$0_{00} \rightarrow 1_{10}$	0.9298	0.9361	0.9365
$0_{00} \rightarrow 2_{02}$	1.0392	1.0397	1.0396
$1_{01} \rightarrow 0_{00}$	0.2454	0.2469	0.2467
$1_{01} \rightarrow 1_{11}$	0.4581	0.4614	0.4616
$1_{01} \rightarrow 1_{10}$	0.4390	0.4395	0.4395
$1_{01} \rightarrow 2_{02}$	3.6837	3.6892	3.6928
$1_{11} \rightarrow 1_{01}$	0.4756	0.4790	0.4792
$1_{11} \rightarrow 1_{10}$	0.2883	0.2899	0.2897
$1_{11} \rightarrow 2_{02}$	0.4403	0.4406	0.4405

TAB. 6.5: *Valeurs des sections efficaces (en 10^{-16} cm^2) pour quelques transitions de NH_2D pour une énergie totale de 100 cm^{-1} avec un nombre croissant de coefficients radiaux du développement du potentiel inclus dans les calculs. V45 signifie que 45 $v_{\lambda\mu}$ sont pris en compte dans le développement.*

ND_2H-He

Les mêmes tests sont réalisés pour ND_2H-He. Les tableaux 6.8 et 6.9 présentent les résultats de ces tests de convergence pour une énergie totale de 100 cm^{-1} et les tableaux 6.10 et 6.11 les résultats pour une énergie totale de 400 cm^{-1}. Après examen de ces tests nous avons décidé de garder les critères de convergence suivant :

– Jusqu'à 100 cm^{-1}, nous avons inclu 100 états rotationnels dans la base soit tous les états jusqu'à $j = 9$ pour une énergie rotationnelle maximale de 642 cm^{-1} et 45 coefficients radiaux ($\lambda = 8$).

Transition	B100	B121	B144
$0_{00} \rightarrow 1_{01}$	0.5252	0.5242	0.5242
$0_{00} \rightarrow 1_{10}$	1.3935	1.3934	1.3933
$0_{00} \rightarrow 2_{02}$	1.1508	1.1497	1.1494
$1_{01} \rightarrow 0_{00}$	0.1801	0.1797	0.1797
$1_{01} \rightarrow 1_{11}$	0.6925	0.6933	0.6932
$1_{01} \rightarrow 1_{10}$	0.3564	0.3565	0.3565
$1_{01} \rightarrow 2_{02}$	3.4138	3.4096	3.4078
$1_{11} \rightarrow 1_{01}$	0.6984	0.6992	0.6991
$1_{11} \rightarrow 1_{10}$	0.2573	0.2568	0.2568
$1_{11} \rightarrow 2_{02}$	0.4260	0.4262	0.4261

TAB. 6.6: *Valeurs des sections efficaces (en 10^{-16} cm^2) pour quelques transitions de NH_2D pour une énergie totale de 400 cm^{-1} avec une valeur croissante du nombre d'états rotationnels inclus dans la base. B100 signifie, par exemple, une base de 100 états.*

Transition	V45	V55	V66
$0_{00} \rightarrow 1_{01}$	0.5242	0.5203	0.5203
$0_{00} \rightarrow 1_{10}$	1.3933	1.3870	1.3919
$0_{00} \rightarrow 2_{02}$	1.1494	1.1533	1.1511
$1_{01} \rightarrow 0_{00}$	0.1797	0.1784	0.1784
$1_{01} \rightarrow 1_{11}$	0.6932	0.6902	0.6926
$1_{01} \rightarrow 1_{10}$	0.3565	0.3551	0.3560
$1_{01} \rightarrow 2_{02}$	3.4078	3.4074	3.4118
$1_{11} \rightarrow 1_{01}$	0.6991	0.6960	0.6984
$1_{11} \rightarrow 1_{10}$	0.2568	0.2550	0.2550
$1_{11} \rightarrow 2_{02}$	0.4261	0.4245	0.4253

TAB. 6.7: *Valeurs des sections efficaces (en 10^{-16} cm^2) pour quelques transitions de NH_2D pour une énergie totale de 400 cm^{-1} avec un nombre croissant de coefficients radiaux du développement du potentiel inclus dans les calculs. La base compte 144 états rotationnels. V45 signifie que 45 $v_{\lambda\mu}$ sont pris en compte dans le développement.*

– Entre 100 et 400 cm^{-1}, nous avons inclus 121 états rotationnels ($j = 10$, énergie rotationnelle maximale de 787 cm^{-1}) et 66 coefficients radiaux ($\lambda = 10$).

6.2.2 Résultats

Les sections efficaces de collision de NH_2D-He et de ND_2H-He ont été déterminées pour la première fois durant ces trois années de travail. Il nous semble donc utile, ici, de présenter l'évolution de ces sections efficaces en fonction de l'énergie cinétique

Transition	B64	B81	B100	B121	B144
$0_{00} \rightarrow 1_{11}$	0.4703	0.4697	0.4697	0.4696	0.4696
$0_{00} \rightarrow 1_{10}$	0.7296	0.7302	0.7303	0.7303	0.7303
$0_{00} \rightarrow 2_{02}$	1.4004	1.4004	1.4004	1.4004	1.4004
$1_{01} \rightarrow 1_{11}$	0.3406	0.3408	0.3408	0.3408	0.3408
$1_{01} \rightarrow 1_{10}$	0.2376	0.2371	0.2371	0.2371	0.2371
$1_{01} \rightarrow 2_{02}$	0.0634	0.0634	0.0634	0.0634	0.0634
$1_{01} \rightarrow 2_{12}$	3.9247	3.9297	3.9298	3.9299	3.9299
$1_{11} \rightarrow 0_{00}$	0.1765	0.1763	0.1763	0.1763	0.1763
$1_{11} \rightarrow 1_{01}$	0.3486	0.3489	0.3489	0.3489	0.3489
$1_{11} \rightarrow 1_{10}$	0.6964	0.6962	0.6963	0.6963	0.6963
$1_{11} \rightarrow 2_{02}$	3.2629	3.2680	3.2680	3.2682	0.2682
$1_{11} \rightarrow 2_{12}$	0.2983	0.2983	0.2983	0.2983	0.2983

TAB. 6.8: *Valeurs des sections efficaces (en 10^{-16} cm^2) pour quelques transitions de ND_2H pour une énergie totale de collision de 100 cm^{-1} avec une valeur croissante du nombre d'états rotationnelles inclus dans la base.*

Transition	V36	V45	V55
$0_{00} \rightarrow 1_{11}$	0.4697	0.4699	0.4694
$0_{00} \rightarrow 1_{10}$	0.7303	0.7297	0.7301
$0_{00} \rightarrow 2_{02}$	1.4004	1.4006	1.4008
$1_{01} \rightarrow 1_{11}$	0.3408	0.3402	0.3404
$1_{01} \rightarrow 1_{10}$	0.2371	0.2375	0.2372
$1_{01} \rightarrow 2_{02}$	0.0634	0.0634	0.0634
$1_{01} \rightarrow 2_{12}$	3.9298	3.9316	3.9380
$1_{11} \rightarrow 0_{00}$	0.1763	0.1764	0.1762
$1_{11} \rightarrow 1_{01}$	0.3489	0.3482	0.3484
$1_{11} \rightarrow 1_{10}$	0.6963	0.6960	0.6960
$1_{11} \rightarrow 2_{02}$	3.2680	3.2704	3.2759
$1_{11} \rightarrow 2_{12}$	0.2983	0.2981	0.2981

TAB. 6.9: *Valeurs des sections efficaces (en 10^{-16} cm^2) pour quelques transitions de ND_2H à une énergie totale de 100 cm^{-1} avec un nombre croissant de coefficients radiaux $v_{\lambda\mu}$ inclus dans le développement de la surface de potentiel.*

puisque celle-ci n'était pas connue jusqu'alors.

NH_2D-He

Nous avons calculé les sections efficaces pour NH_2D-He pour des énergies allant de 11.1 cm^{-1} à 400 cm^{-1} avec un pas en énergie variant en fonction de l'énergie. Il est de 0.1 cm^{-1} entre 11.1 et 100 cm^{-1}, de 1 cm^{-1} entre 100 et 340 cm^{-1} et 5 cm^{-1} entre

Transition	B100	B121	B144
$0_{00} \rightarrow 1_{11}$	0.2509	0.2505	0.2505
$0_{00} \rightarrow 1_{10}$	0.9133	0.9137	0.9135
$0_{00} \rightarrow 2_{02}$	1.4296	1.4273	1.4264
$1_{01} \rightarrow 1_{11}$	0.4566	0.4577	0.4575
$1_{01} \rightarrow 1_{10}$	0.1265	0.1263	0.1263
$1_{01} \rightarrow 2_{02}$	0.0466	0.0464	0.0465
$1_{01} \rightarrow 2_{12}$	3.0432	3.0388	3.0358
$1_{11} \rightarrow 0_{00}$	0.0860	0.0859	0.0859
$1_{11} \rightarrow 1_{01}$	0.4590	0.4601	0.4600
$1_{11} \rightarrow 1_{10}$	0.4195	0.4197	0.4197
$1_{11} \rightarrow 2_{02}$	2.5820	2.5779	2.5751
$1_{11} \rightarrow 2_{12}$	0.2143	0.2142	0.2142

TAB. 6.10: *Valeurs des sections efficaces (en 10^{-16} cm^2) pour quelques transitions de ND_2H pour une énergie totale de collision de 400 cm^{-1} avec une valeur croissante du nombre d'états rotationnelles inclus dans la base.*

Transition	V45	V55	V66	V78
$0_{00} \rightarrow 1_{11}$	0.2505	0.2485	0.2487	0.2488
$0_{00} \rightarrow 1_{10}$	0.9135	0.9082	0.9127	0.9117
$0_{00} \rightarrow 2_{02}$	1.4264	1.4268	1.4257	1.4259
$1_{01} \rightarrow 1_{11}$	0.4575	0.4550	0.4572	0.4567
$1_{01} \rightarrow 1_{10}$	0.1263	0.1253	0.1254	0.1255
$1_{01} \rightarrow 2_{02}$	0.0465	0.0461	0.0463	0.0463
$1_{01} \rightarrow 2_{12}$	3.0358	3.0335	3.0395	3.0403
$1_{11} \rightarrow 0_{00}$	0.0859	0.0852	0.0853	0.0853
$1_{11} \rightarrow 1_{01}$	0.4600	0.4574	0.4597	0.4592
$1_{11} \rightarrow 1_{10}$	0.4197	0.4163	0.4183	0.4183
$1_{11} \rightarrow 2_{02}$	2.5751	2.5762	2.5802	2.5810
$1_{11} \rightarrow 2_{12}$	0.2142	0.2126	0.2135	0.2135

TAB. 6.11: *Valeurs des sections efficaces (en 10^{-16} cm^2) pour quelques transitions de ND_2H à une énergie totale de 400 cm^{-1} avec un nombre croissant de coefficients radiaux $v_{\lambda\mu}$ inclus dans le développement de la surface de potentiel.*

340 et 400 cm^{-1}. La figure 6.7 illustre l'évolution de la section efficace de la transition $1_{11} \rightarrow 1_{01}$ de la molécule NH_2D (transition à 85 GHz, observée par Turner et al. 1978) en fonction de l'énergie cinétique. On constate que cette évolution est semblable à celle observée dans le cas des collisions NH_3-He. On retrouve à basse énergie une structure de résonance typique. La question que l'on peut se poser est s'il s'agit de résonance de Feshbach ou de résonance de forme. En effet, le fait que ces résonances

soient regroupées à très basse énergie pourrait nous faire croire à des résonances de forme comme dans le cas de NH_3-H_2. Cependant, la présence de paquets de résonances isolées nous indique qu'il s'agit en réalité de résonance de Feshbach. La structure énergétique plus "compact" de la molécule NH_2D explique que les paquets de résonances correspondant à chaque seuil d'ouverture d'une nouvelle transition se chevauchent.

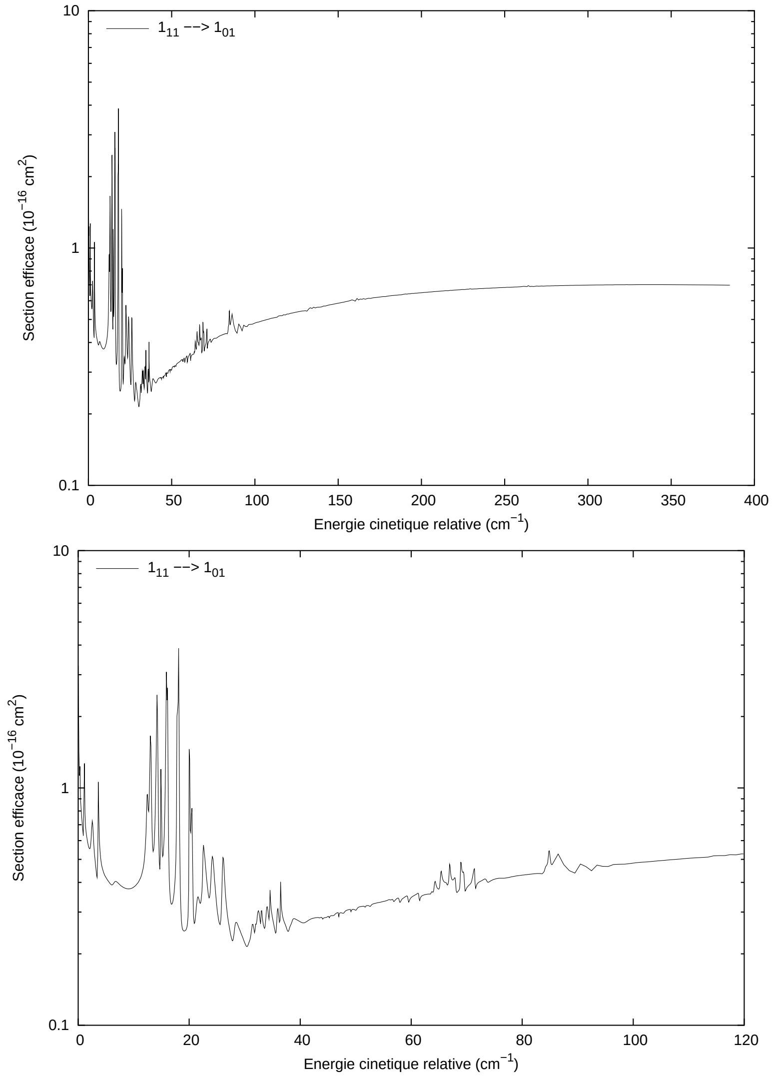

FIG. 6.7: *Figure du haut : Section efficace de déseexcitation (10^{-16} cm^2) de la transition $1_{11} \rightarrow 1_{01}$ de la molécule NH_2D en fonction de l'énergie cinétique. Figure du bas : Structure de résonance de cette transition.*

ND_2H-He

Dans le cas de ND_2H-He, les sections efficaces ont été déterminées entre 10 et 400 cm^{-1}. Le pas en énergie est de 0.1 cm^{-1} entre 10 et 100 cm^{-1}, de 1 cm^{-1} entre 100 et 310 cm^{-1}, de 5 cm^{-1} entre 310 et 360 cm^{-1} et 10 cm^{-1} entre 360 et 400 cm^{-1}. On observe là encore la structure créée par les résonances de Feshbach. La figure 6.8

l'illustre parfaitement dans le cas de la transition $1_{10} \rightarrow 0_{00}$. L'effet de resserrement est encore plus important que dans le cas de NH_2D puisque que l'effet de la masse réduite implique une structure énergétique plus compact encore.

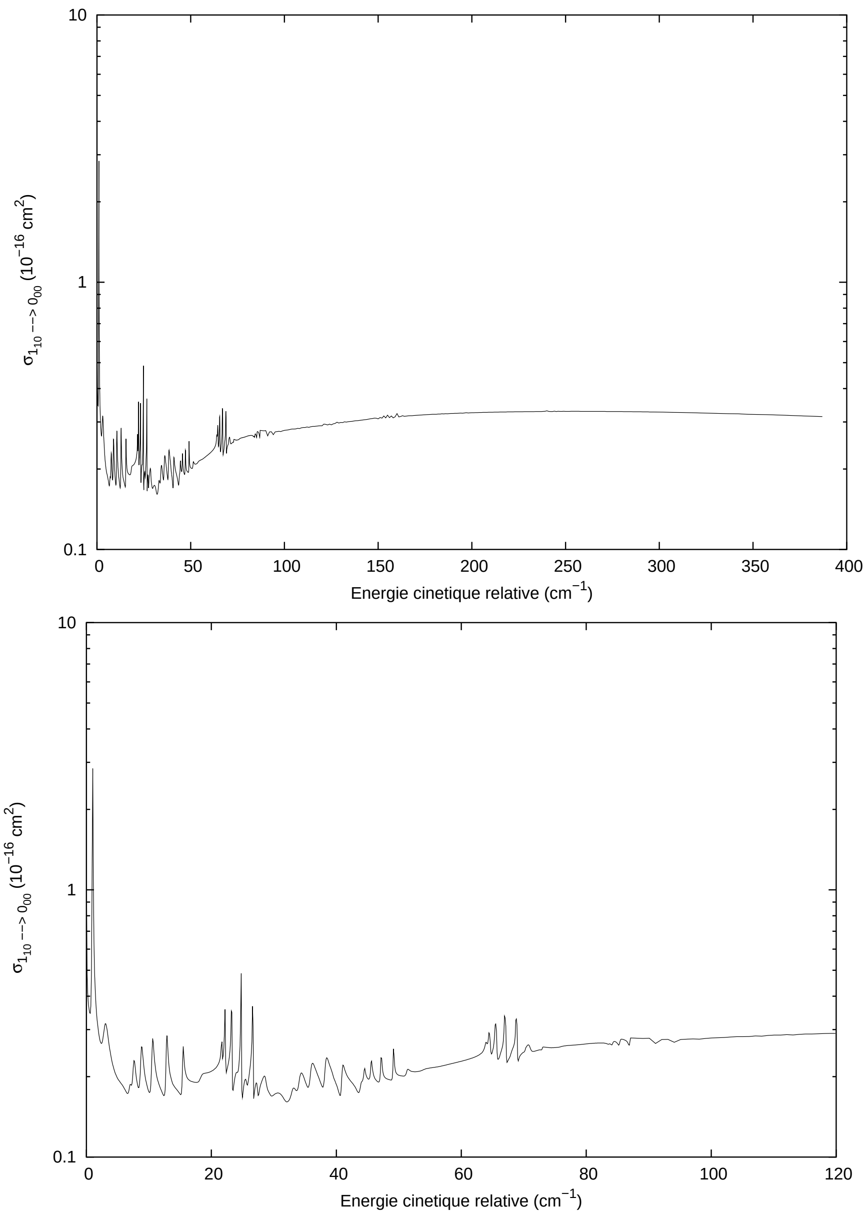

FIG. 6.8: *Figure du haut : Section efficace de déseexcitation (10^{-16} cm^2) de la transition $1_{10} \rightarrow 0_{00}$ de la molécule ND_2H en fonction de l'énergie cinétique. Figure du bas : Structure de résonance de cette transition.*

6.3 Les taux de collisions pour NH_2D-He

Les taux de collision de NH_2D-He sont obtenus, comme dans le cas des isotopomères symétriques par une moyenne des sections efficaces sur une distributions de Maxwell des vitesses. Nous avons déterminé les sections efficaces de collision du système NH_2D-He jusqu'à une énergie totale maximale de 400 cm^{-1} et les taux de collision jusqu'à une température de 100 K. Afin de nous assurer qu'une énergie de 400 cm^{-1} était suffisante pour obtenir des taux dont la convergence est assurée jusqu'à 100 K, nous avons tracé l'évolution de ces taux en fonction de la température comme nous l'avons déjà fait auparavant. La figure 6.9 nous permet de constater que la convergence est atteinte jusqu'à 100 K pour une énergie de collision maximale de 400 cm^{-1}. Nous avons estimé que l'erreur relative due à la convergence pour les taux de collision est au maximum de 3%. De plus, après vérification du bilan détaillé nous estimons que l'erreur due à celui-ci n'excède pas 1%. Les taux

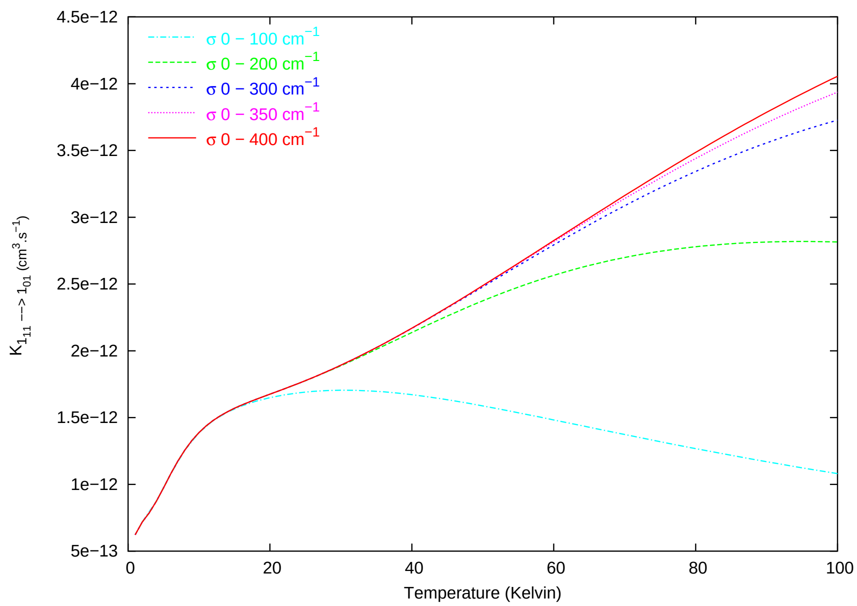

FIG. 6.9: *Taux de collision de la transition* $1_{11} \rightarrow 1_{01}$ *en fonction de la température. Chaque courbe représente les taux de collision déterminés en fonction de l'énergie de collision maximale intégrée.*

de collision que nous présentons dans le tableau 6.12 sont donc obtenus grâce à une intégration jusqu'à une énergie totale maximale de 400 cm^{-1}. On peut constater que les valeurs des taux de collision augmentent dans l'ensemble peu rapidement avec la température et sont plus faibles que pour NH_3. De plus aux taux de collision les plus élevés correspondent les coefficients d'Einstein les plus bas. A partir de la donnée des coefficients d'Einstein et des taux de collision, on peut déterminer une densité critique qui correspond à la densité au delà de laquelle une transition est placée dans les conditions de l'équilibre thermodynamique. Elle est définie par :

$$n_{if} = \frac{A_{if}}{K_{if}} \tag{6.15}$$

Le tableau 6.13 donne les valeurs des densités critiques pour certaines des transitions de NH_2D en présence de l'hydrogène moléculaire. Pour cela, nous avons appliqué aux taux de collisions de NH_2D-He l'approximation du rapport des masses réduites. Ce rapport, vaut dans ce cas, 1.3441. La plupart des transitions de NH_2D ont des densités critiques élevées, supérieures ou égales à 10^6 cm^{-3}. Par conséquent, la détermination des caractéstiques physiques du milieu nécessite de prendre en compte

Transition	Coefficient d'Einstein A_{if} (s^{-1})		Taux de collision K_{if} ($cm^3.s^{-1}$)				
	ortho	*para*	5 K	10 K	25 K	50 K	100 K
$1_{01} \rightarrow 0_{00}$	7.82(-6)	7.29(-6)	7.56(-13)	7.75(-13)	1.04(-12)	1.41(-12)	1.90(-12)
$1_{11} \rightarrow 1_{01}$	7.82(-6)	1.65(-5)	9.74(-13)	1.39(-12)	1.78(-12)	2.49(-12)	4.06(-12)
$1_{10} \rightarrow 0_{00}$	8.55(-4)	9.95(-4)	9.56(-13)	9.83(-13)	1.29(-12)	1.94(-12)	3.09(-12)
$1_{10} \rightarrow 1_{01}$	-	-	4.47(-12)	3.95(-12)	3.50(-12)	3.48(-12)	3.72(-12)
$1_{10} \rightarrow 1_{11}$	4.36(-8)	4.05(-8)	1.42(-12)	1.41(-12)	1.48(-12)	1.82(-12)	2.43(-12)
$2_{02} \rightarrow 0_{00}$	-	-	2.42(-12)	2.34(-12)	2.17(-12)	2.23(-12)	2.52(-12)
$2_{02} \rightarrow 1_{01}$	-	-	1.51(-11)	1.51(-11)	1.61(-11)	1.92(-11)	2.36(-11)
$2_{02} \rightarrow 1_{11}$	-	-	2.45(-12)	2.37(-12)	2.28(-12)	2.34(-12)	2.56(-12)
$2_{02} \rightarrow 1_{10}$	1.57(-4)	1.35(-4)	2.72(-13)	3.21(-13)	3.31(-13)	3.60(-13)	4.89(-13)
$2_{12} \rightarrow 1_{01}$	-	-	1.22(-12)	1.11(-12)	9.63(-13)	9.67(-13)	1.10(-12)
$2_{12} \rightarrow 1_{11}$	-	-	1.51(-11)	1.39(-11)	1.41(-11)	1.68(-11)	2.11(-11)
$2_{12} \rightarrow 1_{10}$	-	-	4.68(-14)	7.87(-14)	1.48(-13)	2.40(-13)	5.26(-13)
$2_{12} \rightarrow 2_{02}$	1.81(-6)	5.92(-6)	1.38(-12)	1.51(-12)	2.06(-12)	3.07(-12)	4.92(-12)
$2_{11} \rightarrow 0_{00}$	-	-	1.02(-12)	1.01(-12)	1.06(-12)	1.25(-12)	1.63(-12)
$2_{11} \rightarrow 1_{01}$	4.62(-3)	5.02(-3)	1.58(-12)	1.57(-12)	1.79(-12)	2.39(-12)	3.43(-12)
$2_{11} \rightarrow 1_{11}$	-	-	3.50(-11)	3.57(-11)	3.64(-11)	3.83(-11)	3.98(-11)
$2_{11} \rightarrow 1_{10}$	6.49(-5)	7.07(-5)	1.07(-12)	1.08(-12)	1.29(-12)	1.80(-12)	2.68(-12)
$2_{11} \rightarrow 2_{02}$	-	-	3.01(-12)	2.82(-12)	2.31(-12)	2.23(-12)	2.56(-12)
$2_{11} \rightarrow 2_{12}$	4.16(-7)	6.42(-7)	4.48(-12)	5.28(-12)	8.09(-12)	1.21(-11)	1.74(-11)
$2_{21} \rightarrow 1_{01}$	-	-	2.59(-11)	2.65(-11)	2.78(-11)	3.01(-11)	3.27(-11)
$2_{21} \rightarrow 1_{11}$	-	-	2.89(-12)	2.85(-12)	3.09(-12)	3.69(-12)	4.73(-12)
$2_{21} \rightarrow 1_{10}$	-	-	8.32(-13)	8.46(-13)	8.48(-13)	9.09(-13)	1.05(-12)
$2_{21} \rightarrow 2_{02}$	-	-	4.96(-12)	5.23(-12)	6.35(-12)	8.25(-12)	1.10(-11)
$2_{21} \rightarrow 2_{12}$	-	-	3.57(-12)	3.54(-12)	3.60(-12)	4.14(-12)	5.55(-12)
$2_{21} \rightarrow 2_{11}$	1.18(-4)	9.22(-5)	1.20(-12)	1.30(-12)	1.59(-12)	2.13(-12)	3.06(-12)
$2_{20} \rightarrow 0_{00}$	-	-	9.52(-12)	9.51(-12)	1.01(-11)	1.17(-11)	1.38(-11)
$2_{20} \rightarrow 1_{01}$	-	-	9.54(-13)	1.00(-12)	1.24(-12)	1.61(-12)	2.12(-12)
$2_{20} \rightarrow 1_{11}$	-	-	1.06(-12)	1.09(-12)	1.19(-12)	1.35(-12)	1.60(-12)
$2_{20} \rightarrow 1_{10}$	-	-	3.38(-12)	3.30(-12)	3.51(-12)	4.28(-12)	5.61(-12)
$2_{20} \rightarrow 2_{02}$	-	-	2.18(-11)	2.13(-11)	1.97(-11)	1.90(-11)	1.87(-11)
$2_{20} \rightarrow 2_{12}$	2.09(-4)	1.79(-4)	9.86(-13)	1.01(-12)	9.74(-13)	1.10(-12)	1.41(-12)
$2_{20} \rightarrow 2_{11}$	-	-	2.68(-12)	2.67(-12)	2.66(-12)	2.93(-12)	3.68(-12)
$2_{20} \rightarrow 2_{21}$	1.46(-9)	1.52(-9)	2.42(-12)	2.42(-12)	2.44(-12)	2.97(-12)	4.15(-12)

TAB. 6.12: *Coefficient d'Einstein et taux de collision pour NH_2D-He à différentes températures. On ne considère ici que les transitions de désexcitation. Les nombres entre parenthèses correspondent aux puissance de dix. Les valeurs des coefficients d'Einstein pour les états ortho et para sont issus de la base du CDMS.*

tous les processus radiatifs et collisionnels pour ces transitions. La transition à 85 GHz observée par Turner et al. (1978) possède quant à elle une densité critique peu élevée, ce qui fait qu'elle peut être détectée plus aisément.

Transition	Densité critique (cm^{-3})	
	ortho	*para*
$1_{01} \rightarrow 0_{00}$	$7.51\ 10^6$	$7.00\ 10^6$
$1_{11} \rightarrow 1_{01}$	$4.19\ 10^6$	$8.85\ 10^6$
$1_{10} \rightarrow 0_{00}$	$6.47\ 10^8$	$7.51\ 10^8$
$1_{10} \rightarrow 1_{11}$	$2.30\ 10^4$	$2.14\ 10^4$
$2_{02} \rightarrow 1_{10}$	$3.64\ 10^8$	$3.13\ 10^8$
$2_{12} \rightarrow 2_{02}$	$8.93\ 10^5$	$2.92\ 10^6$
$2_{11} \rightarrow 1_{01}$	$2.19\ 10^9$	$2.38\ 10^9$
$2_{11} \rightarrow 1_{10}$	$4.47\ 10^7$	$4.87\ 10^7$
$2_{11} \rightarrow 2_{12}$	$5.86\ 10^4$	$9.08\ 10^4$
$2_{21} \rightarrow 2_{11}$	$6.76\ 10^7$	$5.27\ 10^7$
$2_{20} \rightarrow 2_{12}$	$1.54\ 10^8$	$1.32\ 10^8$
$2_{20} \rightarrow 2_{21}$	$4.48\ 10^2$	$4.67\ 10^2$

TAB. 6.13: *Densité critique pour certaines des transitions ortho et para de NH_2D à une température de 10 K. Les taux de collision de NH_2D-H_2 sont déterminés grâce à l'approximation du rapport des masses réduites. Les densités critiques sont en cm^{-3}.*

6.4 Les taux de collisions pour ND_2H-He

Nous avons aussi vérifié, dans le cas de ND_2H-He, que nos taux de collision étaient suffisamment convergés. Comme dans le cas de NH_2D-He, la figure 6.10 montre l'évolution des taux de collision en fonction de la température suivant l'énergie maximale intégrée. On constate qu'à une énergie maximale de 400 cm^{-1}, les taux de collision jusqu'à 100 K sont convergés avec une erreur relative inférieure à 3%. Les taux de

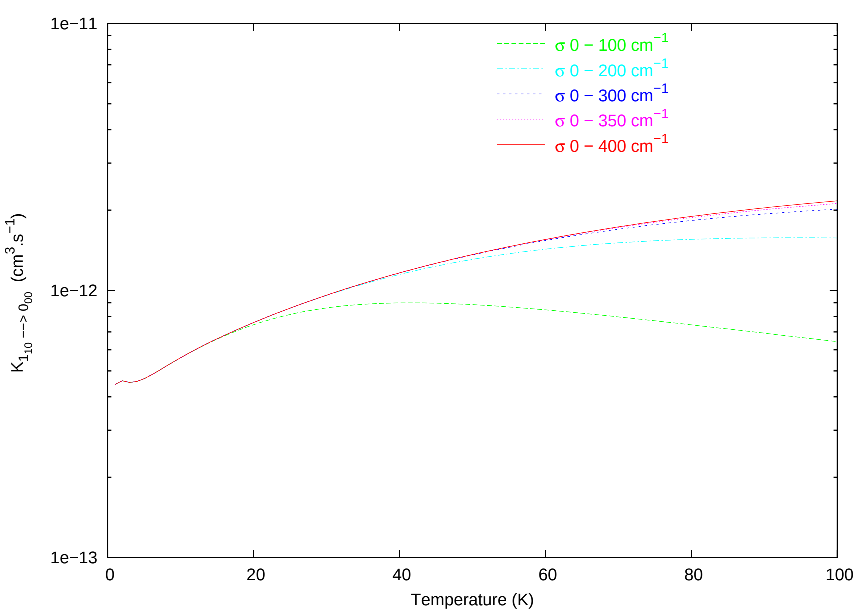

FIG. 6.10: *Convergence des taux de collision de ND_2H-He en fonction de l'énergie maximale incluse dans la moyenne des sections efficaces sur une distribution de Maxwell des vitesses.*

collision de ND_2H-He que nous obtenons et qui sont donnés dans le tableau 6.14 sont légèrement plus faibles pour ND_2H-He que pour NH_2D-He. Leur variation en fonction de la température est douce comme dans le cas de NH_2D. Le tableau 6.15

Transition	Coefficients d'Einstein A_{if} (s^{-1})		Taux de collision K_{if} ($cm^3.s^{-1}$)				
	ortho	*para*	5 K	10 K	25 K	50 K	100 K
$1_{11} \rightarrow 0_{00}$	1.29(-5)	1.47(-5)	6.67(-13)	9.88(-13)	1.14(-12)	1.21(-12)	1.32(-12)
$1_{11} \rightarrow 1_{01}$	2.36(-6)	3.82(-6)	9.49(-13)	1.30(-12)	1.49(-12)	1.98(-12)	3.03(-12)
$1_{10} \rightarrow 0_{00}$	4.82(-4)	4.43(-4)	4.67(-13)	5.60(-13)	8.59(-13)	1.36(-12)	2.17(-12)
$1_{10} \rightarrow 1_{01}$	6.96(-7)	7.96(-7)	5.94(-13)	8.51(-13)	1.20(-12)	1.48(-12)	1.76(-12)
$1_{10} \rightarrow 1_{11}$	-	-	7.99(-12)	7.07(-12)	6.09(-12)	5.78(-12)	5.75(-12)
$2_{02} \rightarrow 0_{00}$	-	-	1.96(-12)	2.19(-12)	2.28(-12)	2.55(-12)	3.05(-12)
$2_{02} \rightarrow 1_{01}$	-	-	6.76(-13)	6.90(-13)	5.25(-13)	4.35(-13)	4.00(-13)
$2_{02} \rightarrow 1_{11}$	1.94(-5)	2.07(-5)	1.37(-11)	1.23(-11)	1.24(-11)	1.46(-11)	1.79(-11)
$2_{02} \rightarrow 1_{10}$	5.97(-5)	6.34(-5)	3.97(-13)	4.38(-13)	4.14(-13)	4.19(-13)	5.32(-13)
$2_{12} \rightarrow 1_{01}$	-	-	1.69(-11)	1.61(-11)	1.64(-11)	1.88(-11)	2.24(-11)
$2_{12} \rightarrow 1_{11}$	-	-	2.08(-12)	1.81(-12)	1.62(-12)	1.61(-12)	1.66(-12)
$2_{12} \rightarrow 1_{10}$	-	-	2.72(-13)	3.42(-13)	4.52(-13)	5.79(-13)	9.37(-13)
$2_{12} \rightarrow 2_{02}$	8.69(-7)	3.49(-7)	1.93(-12)	1.63(-12)	1.74(-12)	2.42(-12)	3.75(-12)
$2_{11} \rightarrow 1_{01}$	2.52(-3)	2.63(-3)	1.17(-12)	1.07(-12)	1.21(-12)	1.68(-12)	2.51(-12)
$2_{11} \rightarrow 1_{11}$	-	-	3.79(-11)	3.89(-11)	3.94(-11)	4.04(-11)	4.09(-11)
$2_{11} \rightarrow 1_{10}$	6.49(-5)	7.07(-5)	1.67(-12)	1.64(-12)	1.59(-12)	1.65(-12)	1.76(-12)
$2_{11} \rightarrow 2_{02}$	2.27(-6)	2.13(-6)	5.41(-12)	6.14(-12)	8.83(-12)	1.22(-11)	1.61(-11)
$2_{11} \rightarrow 2_{12}$	-	-	6.30(-12)	5.77(-12)	5.11(-12)	5.00(-12)	5.41(-12)
$2_{21} \rightarrow 0_{00}$	-	-	1.67(-12)	1.65(-12)	1.75(-12)	2.04(-12)	2.48(-12)
$2_{21} \rightarrow 1_{01}$	-	-	2.85(-11)	2.90(-11)	2.92(-11)	3.02(-11)	3.09(-11)
$2_{21} \rightarrow 1_{11}$	4.20(-3)	4.18(-3)	1.97(-12)	2.00(-12)	2.24(-12)	2.74(-12)	3.51(-12)
$2_{21} \rightarrow 1_{10}$	2.47(-4)	1.05(-4)	1.20(-12)	1.24(-12)	1.43(-12)	1.83(-12)	2.48(-12)
$2_{21} \rightarrow 2_{02}$	-	-	7.39(-12)	6.78(-12)	6.05(-12)	6.02(-12)	6.64(-12)
$2_{21} \rightarrow 2_{12}$	8.15(-6)	5.86(-6)	4.49(-12)	5.25(-12)	6.67(-12)	8.46(-12)	1.11(-11)
$2_{21} \rightarrow 2_{11}$	2.87(-5)	2.55(-5)	8.29(-13)	9.17(-13)	1.23(-12)	1.68(-12)	2.37(-12)
$2_{20} \rightarrow 0_{00}$	-	-	1.21(-11)	1.18(-11)	1.21(-11)	1.34(-11)	1.50(-11)
$2_{20} \rightarrow 1_{01}$	-	-	4.56(-12)	4.58(-12)	4.69(-12)	5.09(-12)	5.70(-12)
$2_{20} \rightarrow 1_{11}$	2.36(-4)	9.21(-5)	6.42(-13)	7.07(-13)	9.59(-13)	1.36(-12)	1.92(-12)
$2_{20} \rightarrow 1_{10}$	4.42(-3)	4.47(-3)	2.23(-12)	2.20(-12)	2.40(-12)	3.01(-12)	4.00(-12)
$2_{20} \rightarrow 2_{02}$	-	-	1.51(-11)	1.45(-11)	1.31(-11)	1.23(-11)	1.18(-11)
$2_{20} \rightarrow 2_{12}$	5.76(-5)	6.57(-5)	9.00(-13)	9.93(-13)	9.98(-13)	1.12(-12)	1.39(-12)
$2_{20} \rightarrow 2_{11}$	3.93(-6)	2.46(-6)	1.24(-12)	1.42(-12)	1.98(-12)	2.87(-12)	4.22(-12)
$2_{20} \rightarrow 2_{21}$	-	-	1.44(-12)	1.33(-12)	1.35(-12)	1.73(-12)	2.50(-12)

TAB. 6.14: *Coefficients d'Einstein et taux de collision pour ND_2H-He à différentes températures. Les nombres entre parenthèses sont les puissance de dix. Les coefficients d'Einstein sont tirés de la base du CDMS.*

donne une estimation des densités critiques obtenues à une température de 10 K pour ND_2H-H_2 à partir des taux de collisions calculés pour ND_2H-He. Ces densités sont plus élevées que pour NH_2D. Les deux transitions vers le fondamental $1_{11} \rightarrow 0_{00}$ et $1_{10} \rightarrow 0_{00}$ qui sont toutes deux observables depuis le sol à des fréquences respectives de 335 et 389 GHz (Lis et al. 2006; Gerin et al. 2006) ont des densités critiques qui sont différentes d'un facteur 60. Cela signifie que les niveaux supérieurs de ces transitions ne vont pas être liés à une même température d'excitation, ce qui aura des conséquences sur l'interprétation de ces raies.

Transition	Densité critique (cm^{-3})	
	ortho	*para*
$1_{11} \to 0_{00}$	9.69 10^6	1.11 10^7
$1_{11} \to 1_{01}$	1.35 10^6	2.18 10^6
$1_{10} \to 0_{00}$	6.39 10^8	5.87 10^8
$1_{10} \to 1_{01}$	6.07 10^5	6.95 10^5
$2_{02} \to 1_{11}$	1.17 10^6	1.25 10^6
$2_{02} \to 1_{10}$	1.01 10^8	1.08 10^8
$2_{12} \to 2_{02}$	3.96 10^5	1.59 10^5
$2_{11} \to 1_{01}$	1.75 10^9	1.82 10^9
$2_{11} \to 1_{10}$	2.94 10^7	3.20 10^7
$2_{11} \to 2_{02}$	2.75 10^5	2.58 10^5
$2_{21} \to 1_{11}$	1.56 10^9	1.55 10^9
$2_{21} \to 1_{10}$	1.48 10^8	6.29 10^7
$2_{21} \to 2_{12}$	1.15 10^6	8.29 10^5
$2_{21} \to 2_{11}$	2.32 10^7	2.06 10^7
$2_{20} \to 1_{11}$	2.48 10^8	9.67 10^7
$2_{20} \to 1_{10}$	1.49 10^9	1.51 10^2
$2_{20} \to 2_{12}$	4.31 10^7	4.911 10^7
$2_{20} \to 2_{11}$	2.06 10^6	1.29 10^6

TAB. 6.15: *Densité critique estimées à 10 K pour ND_2H-H_2. Les densités sont en cm^{-3}.*

6.5 Conclusion

Nous avons déterminé pour la première fois les sections efficaces et les taux de collision des systèmes NH_2D-He et ND_2H-He dans le cadre de l'approximation *coupled states*. Nous n'avons pas distingué dans notre traitement les deux espèces *ortho* et *para* et nous avons considéré qu'en première approximation les taux de collision étaient sensiblement les mêmes car les différences d'énergie entre les niveaux des deux espèces sont faibles. Ces taux de collision, qui varient lentement avec la température, nous ont permis de déterminer des densités critiques pour les deux isotopomères pour des collisions avec l'hydrogène moléculaire, les taux avec cette espèce étant déterminés grâce à l'approximation des masses réduites. Nous avons pu constater que les densités critiques obtenues étaient globalement assez élevées, ce qui implique que, dans les conditions du milieu interstellaire, les populations rotationnelles de NH_2D et ND_2H sont loin de l'équilibre thermodynamique et nécessitent donc un traitement complet comprenant le bilan détaillé des processus de peuplement radiatifs et collisionnels. L'existence de la nouvelle surface de potentiel pour NH_3-H_2 appelle à conduire de nouveaux calculs pour déterminer les taux de collisions de ces deux isotopomères avec l'hydrogène moléculaire. Deux publications acceptées par *Astronomy & Astrophysics*, reproduites dans l'annexe D, sont issues du travail sur NH_2D et ND_2H.

Quatrième partie

Conclusions et perspectives

Chapitre 7

Conclusions et perspectives

7.1 Conclusions

Durant les trois années écoulées, nous nous sommes intéressés à l'excitation collisionnelle de la molécule d'ammoniac NH_3 ainsi que de ses isotopomères deutérés : NH_2D, ND_2H et ND_3. Les taux de collision avec l'hélium de ces quatre espèces ont été calculés pour des températures typiques du milieu interstellaire. De plus, nous avons pu réaliser une étude préliminaire des collisions de l'ammoniac avec l'hydrogène moléculaire H_2.
L'existence d'une nouvelle surface de potentiel intermoléculaire (Hodges & Wheatley 2001) pour NH_3-He nous a incité à reprendre les calculs de dynamique de ce système pour lequel il existait déjà un certain nombre d'études. Nous avons repris le formalisme mis en place par Sheldon Green pour les collisions de toupie symétrique avec un atome sans structure à travers le code de collision moléculaire MOLSCAT que lui-même avait utilisé pour déterminer ses tables de taux de collision pour NH_3-He. Dans un premier temps, il nous a fallu adapter la nouvelle surface de potentiel intermoléculaire de Hodges & Wheatley (2001) à MOLSCAT. Nous avons pu comparer les coefficients radiaux du développement sur les harmoniques sphériques de cette nouvelle surface avec ceux des potentiels plus anciens. Nous avons ainsi pu déterminer des écarts importants, notamment à longue portée, ce qui allait induire des différences importantes sur les résultats, surtout à basse énergie de collision. Après avoir utilisé une ancienne surface de potentiel utilisée par Sheldon Green afin de retrouver certains de ses résultats et ainsi confirmer que nous utilisions MOLSCAT de façon adéquate, nous avons déterminé les sections efficaces du système NH_3-He pour des énergies de collision allant jusqu'à 1500 cm^{-1}, en traitement exact *close coupling* et dans l'approximation *coupled states*, en prenant soin d'assurer la convergence des résultats à l'aide de la nouvelle surface de potentiel. L'existence de nombreuses études expérimentales et théoriques sur NH_3-He nous a permis de comparer les valeurs des sections efficaces obtenus avec ces précédents travaux. Au niveau expérimental, nous n'avons pas pu reproduire les taux de double résonance mesurés par Takeshi Oka et ses collaborateurs dans les années 1960. Nos valeurs déduites à partir d'un calcul monocinétique des sections efficaces surestiment en général les valeurs des taux de double résonance avec un ordre de grandeur tournant autour de 10-20 %. Cette surestimation est un point commun que nous avons avec toutes les précé-

dentes déterminations théoriques qui se sont intéressés à ce type de comparaison. Ecartant l'idée d'une erreur de mesure, ces différences importantes peuvent trouver leur source dans le traitement du problème en rotateur rigide et donc de l'omission du mouvement d'inversion. Lorsque nous avons comparé nos sections efficaces à des valeurs de sections efficaces mesurées directement, nous avons semblé être cependant en bien meilleur accord. Quant aux études théoriques, l'accord avec nos travaux est meilleur lorsque ces travaux sont plus récents, ce qui s'explique en grande partie par l'évolution des surfaces de potentiel intermoléculaire utilisées dans les calculs de dynamique. Les sections efficaces nous ont permis de calculer les taux de collision de ce système jusqu'à une température de 300 K. Comme nous nous y attendions grâce à l'étude et la comparaison des coefficients radiaux du potentiel, nous avons trouvé des différences importantes entre les taux de collision que nous avons déterminé et ceux des tables de Sheldon Green. Les différences peuvent ainsi atteindre un facteur 100 pour certaines transitions !
Après nous être intéressés aux taux de collision de NH_3-He, le calcul par Pierre Valiron pour le système NH_3-H_2 d'une nouvelle surface de potentiel à cinq dimensions nous a conduit à réaliser une étude préliminaire des collisions de NH_3 avec H_2 lorsque ce dernier est dans son état *para* $j_2 = 0$. Dans ce cas, l'hydrogène moléculaire se comporte comme un atome sans structure et les collisions peuvent être traitées de la même manière que les collisions NH_3-He. Nous avons déterminé les sections efficaces du système NH_3-$H_2(j_2 = 0)$ dans le cadre de l'approximation *coupled states* pour des énergies totales de collision allant jusqu'à 1000 cm^{-1}. De là nous avons pu calculer des taux de collision pour des températures allant jusqu'à 200 K. Ce système, déjà étudié auparavant lui aussi, a été aussi la source de comparaisons avec des travaux plus ou moins anciens. Les taux de double résonance de Takeshi Oka et ses collaborateurs pour NH_3-H_2 semblent, comme dans le cas de NH_3-He, difficiles à reproduire. La surestimation par les études théoriques de ces valeurs pointe du doigt des problèmes récurrents dans la traitement de la dynamique de l'ammoniac avec différents perturbateurs. De plus, les comparaisons avec des mesures directes de sections efficaces nous donnent une satisfaction moyenne. Cependant, l'accord avec les taux de collision déterminés par G. Danby, D. Flower et leurs collaborateurs pour les collisions avec le *para*-NH_3 est remarquable. Nous retrouvons ainsi pour certaines transitions des valeurs quasi-identiques aux leurs. Cette accord nous permet d'avoir confiance en nos résultats et de valider d'une certaine manière la surface de potentiel intermoléculaire de Pierre Valiron. Il nous a permis, de plus, de valider *a posteriori* le travail de G. Danby, D. Flower et leurs collaborateurs.
Afin d'étudier tous les cas de toupies symétriques, nous avons aussi étudié la dynamique collisionnelle de l'ammoniac triplement deutéré ND_3 avec l'hélium à l'aide de la surface de potentiel de Hodges & Wheatley (2001). 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. Il existe une différence fondamentale avec NH_3 qui est l'existence des états de spin de symétrie A_2 liés à la substitution isotopique et au fait que les deutérons sont des bosons de spin 1. Ces états impliquent l'existence de trois types d'états rotationnels différents : les états *ortho*, *para* et *méta* qui ont nécessité une étude des fonctions de spin de ND_3 et des éléments de matrice du potentiel en fonction des fonctions de

rotation-spin afin de déterminer comment prendre en compte ces états. En l'absence d'interconversion de spin, il est possible de séparer les trois types d'états en trois bases des états rotationnels différentes et de réaliser des calculs séparément. Nous avons réalisé la toute première détermination des sections efficaces des états *ortho* et *para* jusqu'à une énergie totale de collision de 400 cm^{-1} et avons pu remarquer qu'elles différaient peu entre les deux familles d'états rotationnels à l'exception de la zone de résonance. Cela a pour conséquence des différences pouvant être importantes entre les taux de collision pour les espèces *ortho* et *para* surtout à basse température. S'agissant ici d'une première ébauche d'étude sur ND_3-He, nous invitons donc le lecteur à prendre avec prudence les résultats présentés.
Enfin, nous nous sommes attelés à la détermination des premiers taux de collision des deux isotopomères asymétriques de NH_3 que sont NH_2D et ND_2H. Le formalisme est différent des cas précédents puisqu'on se place cette fois-ci dans le cas de toupie asymétrique en collision avec un atome sans structure. De plus, NH_2D et ND_2H présentent, elle aussi, deux types d'états différents *ortho* et *para* qui ne se distinguent pas par leur nombres quantiques rotationnels ainsi que par leurs projections dans les cas limites *prolate* et *oblate*. Nous n'avons pas distingué ces deux types d'états car les termes de l'Hamiltonien prenant en compte la symétrie globale des fonctions d'ondes sous l'opération d'échange des noyaux d'hydrogène ou de deutérium ne sont pas inclus. Nous avons donc considéré en première approximation que les sections efficaces et les taux de collision des deux espèces étaient identiques. Il nous a fallu, de plus, inclure le changement de géométrie et de référentiel dans l'utilisation de la surface de potentiel de Hodges & Wheatley (2001) et prendre en compte les coefficients radiaux pour lesquels $\mu = 3n \pm 1$. Une fois ces modifications prises en compte nous avons déterminé les premières valeurs de sections efficaces pour NH_2D-He et ND_2H-He jusqu'à une énergie de collision de 400 cm^{-1} et nous en avons déduit les taux de collisions jusqu'à un température de 100 K. Ces derniers varient lentement avec la température. De plus, le calcul de densité critique de certaines transitions montre que celles-ci sont généralement élevées. Cela a pour conséquence que la plupart des transitions de NH_2D et de ND_2 devront être analysées en prenant en compte tous les processus de peuplement radiatifs et collisionnels des niveaux rotationnels.
Nous avons ainsi fait une étude complète de la dynamique collisionnelle avec l'hélium de NH_3 et de ses isotopomères deutérés. Cependant, cette étude ne prétend pas être complète. De plus elle n'a pas la prétention de clore définitivement l'étude théorique des collisions de l'ammoniac puisqu'un certain nombre de questions sont encore sans réponse.

7.2 Perspectives

Cette étude ouvre un certain nombre de perspectives qui pourront faire suite à ce travail. Nous avons ainsi mentionné dans ce manuscrit le problème du traitement de l'inversion qui semble être une source de problème important dans la dynamique de l'ammoniac. Il est possible d'avoir aujourd'hui des surfaces de potentiel qui prennent en compte ce mouvement. Mais ce dernier n'est absolument pas inclus dans la dynamique. L'approximation qui consiste à négliger le mouvement d'inversion de l'ammoniac, et justifiée par le temps caractéristique de l'inversion plus long que celui de la collision, est remise en cause par les comparaisons avec des mesures de taux de double résonance. La prochaine étape consistera donc à inclure dans la dynamique ce phénomène de l'inversion propre à l'ammoniac et ses isotopomères. Il est fort probable que l'inclusion de ce mouvement permettra de réduire les écarts expérience-théorie.

Puisque nous avons débuté l'étude des collisions de NH_3-H_2 dans le cas de l'hydrogène *para* $j_2 = 0$, il est logique de poursuivre à l'avenir par l'étude des collisions NH_3-H_2 quel que soit le niveau d'excitation de H_2.

Enfin il est important de ne pas négliger les travaux expérimentaux sur la dynamique collisionnelle de l'ammoniac qui vont être réalisés dans un avenir proche : l'étude de NH_3-He et NH_3-H_2 par Ian Sims et Sébastien Le Picard du Laboratoire d'astrochimie expérimentale de l'Université de Rennes I ainsi que celle de NH_2D-He et NH_2D-H_2 par Hans ter Meulen à l'Université de Nimègue aux Pays-Bas. Ces futures expériences alliées à la nouvelle surface de potentiel pour NH_3-H_2 poussent à réaliser les calculs de taux de collision pour les systèmes NH_2D-H_2, ND_2-H_2 et ND_3-H_2. Le perfectionnement des calculs théoriques et le développement des mesures expérimentales doivent permettre à l'avenir à la théorie et à l'expérience de converger ensemble vers des résultats proches en ce qui concerne l'étude de la dynamique collisionnelle de l'ammoniac.

Aujourd'hui, tous les isotopomères de NH_3 ont été observés. L'inclusion des taux de collision pour ces quatre espèces dans les modèles de transfert de rayonnement, permettra de résoudre les équations de bilan statistique de façon quantitative. Et contribuera à l'analyse des futures observations.

Cinquième partie

Annexes et bibliographie

Annexe A

Niveaux d'énergie rotationnelle de l'ammoniac et de ses isotopomères deutérés

Nous présentons dans cette annexe les valeurs des énergies des niveaux rotationnels pour NH_3 et ses isotopomères deutérés, calculés par MOLSCAT à l'aide des constantes rotationnelles que nous lui avons fournies. Dans le cas de NH_3, nous avons utilisé les constantes fournies par Sheldon Green. Pour l'étude de NH_3-H_2, nous avons choisi les constantes de la base de Jacques Crovisier (conseillée par Pierre Valiron). Les valeurs des niveaux d'énergie calculées sont comparées aux valeurs figurant dans les bases de données JPL Molecular Spectroscopy et CDMS qui sont en principe issues de travaux expérimentaux.
Les niveaux de NH_2D et ND_2H sont calculés à partir des constantes rotationnelles du CDMS et des constantes de distortion de Cohen & Pickett (1982) et sont comparés aux moyennes des valeurs *ortho* et *para* du CDMS et après soustraction de la valeur du niveau fondamental.
Les niveaux rotationnels de ND_3 sont pris directement dans la base spectroscopique du CDMS.
Le tableau A.1 résume les valeurs des constantes utilisées pour NH_3, NH_2D et ND_2H.

Constantes	NH_3		NH_2D	ND_H
	Green 1981b	Crovisier		
A	9.9402	9.944116	9.6759	7.4447
B	9.9402	9.944116	6.4103	5.3412
C	6.3044	6.228522	4.6968	3.7533
D_{jj}	-	-	$5.2772\ 10^{-4}$	$3.346\ 10^{-4}$
D_{jk}	-	-	$-7.9872\ 10^{-4}$	$-4.931\ 10^{-4}$
D_{kk}	-	-	$3.6537\ 10^{-4}$	$2.164\ 10^{-4}$

TAB. A.1: *Constantes rotationnelles et de distortion utilisées pour le calcul des niveaux d'énergie de NH_3, NH_2D et ND_2H dans les conventions spectroscopiques ($A > B > C$).*

Transition	NH_3-He	NH_3-H_2	JPL	Transition	NH_3-He	NH_3-H_2	JPL
0_0^+	0.0000	0.0000	0.0000	8_3^-	682.9722	682.5360	678.4945
1_0^+	19.8804	19.8882	19.0965	8_6^+	584.8056	582.2150	580.6776
2_0^+	59.6412	59.6647	59.6196	8_6^+	584.8056	582.2150	579.9865
3_0^+	119.2824	119.3294	118.4474	9_0^+	894.6180	894.9704	887.7071
3_3^+	86.5602	85.8891	85.0683	9_3^+	861.8958	861.5301	855.3854
3_3^-	86.5602	85.8891	85.8645	9_3^-	861.8958	861.5301	855.8650
4_0^+	198.8040	198.8823	198.5005	9_6^+	763.7292	761.2091	757.5921
4_3^+	166.0818	165.4420	165.2946	9_6^-	763.7292	761.2091	758.2092
4_3^-	166.0818	165.4420	164.5378	9_9^+	600.1182	594.0073	591.7935
5_0^+	298.2060	298.3235	296.8484	9_9^-	600.1182	594.0073	592.7100
5_3^+	265.4838	264.8831	263.7233	10_0^+	1093.4220	1093.8528	1083.7875
5_3^-	265.4838	264.8831	264.4333	10_3^+	1060.6998	1060.4124	1051.7562
6_0^+	417.4884	417.6529	416.0944	10_3^-	1060.6998	1060.4124	1051.3127
6_3^+	384.7662	384.2125	383.1841	10_6^+	962.5332	960.0914	1170.4420
6_3^+	384.7662	384.2125	382.5251	10_6^-	962.5332	960.0914	1169.9675
6_6^+	286.5996	283.8915	283.6170	10_9^+	798.9222	792.8897	790.6949
6_6^-	286.5996	283.8915	282.7812	10_9^-	798.9222	792.8897	789.8875
7_0^+	556.6512	556.8795	553.5997	11_0^+	1312.1064	1312.6233	1297.9285
7_3^+	523.9290	523.4302	520.8286	11_3^+	1279.3842	1279.1830	1266.1437
7_3^-	523.9290	523.4302	521.4296	11_3^-	1279.3842	1279.1830	1266.4952
7_6^+	425.7624	423.1091	421.6650	11_6^+	1181.2176	1178.8619	1169.9675
7_6^-	425.7624	423.1091	422.4297	11_6^-	1181.2176	1178.8619	1170.4420
8_0^+	715.6994	715.9764	711.5597	11_9^+	1017.6066	1011.6602	1007.0155
8_3^+	682.9722	682.5360	679.0433	11_9^-	1017.6066	1011.6602	1007.7184

TAB. A.2: *Niveaux d'énergie rotationnelle ortho de la molécule d'ammoniac (en cm^{-1}). Comparaison des niveaux calculés avec les constantes rotationnelles utilisées pour NH_3-He (Green) et les constantes utilisées pour NH_3-H_2 (Crovisier) avec les déterminations expérimentales compilées par le JPL Molecular Spectroscopy. On a soustrait aux valeurs du JPL Molecular Spectroscopy la valeur non nul du niveau fondamental 0.3967 cm^{-1}.*

Transition	NH_3-He	NH_3-H_2	JPL	Transition	NH_3-He	NH_3-H_2	JPL
1_1^+	16.2446	16.1726	15.3796	7_1^-	553.0154	553.0154	550.5270
1_1^-	16.2446	16.1726	16.1700	7_2^+	542.1080	542.0081	539.0515
2_1^+	56.0054	55.9491	55.9158	7_2^-	542.1080	542.0081	539.6283
2_1^-	56.0054	55.9491	55.1453	7_4^+	498.4784	497.4210	495.2418
2_2^+	45.0980	44.8023	44.7939	7_4^-	498.4784	497.4210	495.8829
2_2^-	45.0980	44.8023	44.0026	7_5^+	465.7562	463.9807	462.2198
3_1^+	115.6466	115.6138	114.7432	7_5^-	465.7562	463.9807	462.9138
3_1^-	115.6466	115.6138	115.4849	7_7^+	378.4970	374.8064	373.4559
3_2^+	104.7392	104.4670	103.6287	7_7^-	378.4970	374.8064	374.3137
3_2^-	104.7392	104.4670	104.3904	8_1^+	712.0586	712.2608	707.9531
4_1^+	195.1682	195.1667	194.8179	8_1^-	712.0586	712.2608	707.4450
4_1^-	195.1682	195.1667	194.1129	8_2^+	701.1512	701.1140	697.1236
4_2^+	184.2608	184.0199	183.7597	8_2^-	701.1512	701.1140	696.6019
4_2^-	184.2608	184.0199	183.0357	8_4^+	657.5216	656.5269	653.6570
4_4^+	140.6312	139.4328	139.3700	8_4^-	657.5216	656.5269	653.0773
4_4^-	140.6312	139.4328	138.5648	8_5^+	624.7994	623.0865	620.8997
5_1^+	294.5702	294.6079	293.1749	8_5^-	624.7994	623.0865	620.2723
5_1^-	294.5702	294.6079	293.8366	8_7^+	537.5402	533.9123	532.8759
5_2^+	283.6628	283.4611	282.1438	8_7^-	537.5402	533.9123	532.1009
5_2^-	283.6628	283.4611	282.8233	8_8^+	483.0032	478.1783	477.3556
5_4^+	240.0332	238.8740	237.8593	8_8^-	483.0032	478.1783	476.4710
5_4^-	240.0332	238.8740	238.6150	9_1^+	890.9822	891.2549	884.1220
5_5^+	207.3110	205.4336	204.4759	9_1^-	890.9822	891.2549	884.5761
5_5^-	207.3110	205.4336	205.2943	9_2^+	880.0748	880.1081	873.3568
6_1^+	413.8526	413.9373	412.4444	9_2^-	880.0748	880.1081	873.8229
6_1^-	413.8526	413.9373	411.8309	9_4^+	836.4452	835.5209	830.1468
6_2^+	402.9452	402.7905	401.4844	9_4^-	836.4452	835.5209	830.6646
6_2^-	402.9452	402.7905	400.8545	9_5^+	803.7230	802.0806	797.5812
6_4^+	359.3156	358.2034	357.4912	9_5^-	803.7230	802.0806	798.1416
6_4^-	359.3156	358.2034	356.7909	9_7^+	716.4638	712.9063	710.0632
6_5^+	326.5934	324.7630	324.3340	9_7^-	716.4638	712.9063	710.7549
6_5^-	326.5934	324.7630	323.5757	9_8^+	661.9268	657.1724	654.8532
7_1^+	553.0154	553.1549	549.9652	9_8^-	661.9268	657.1724	655.6424

TAB. A.3: *Niveaux d'énergie rotationnelle para de la molécule d'ammoniac (en cm^{-1}). Comparaison des niveaux calculés avec les constantes rotationnelles utilisés pour NH_3-He (Green) et les constantes utilisées pour NH_3-H_2 (Crovisier) avec les déterminations expérimentales compilées par le JPL Molecular Spectroscopy.*

Transition	Calculés	CDMS	Transition	Calculés	JPL
$0_{0,0}$	0.0000	0.0000	$6_{0,6}$	214.2896	214.1457
$1_{0,1}$	11.1062	11.1011	$6_{1,6}$	214.3469	214.2000
$1_{1,1}$	14.3718	14.3714	$6_{1,5}$	244.1568	244.2226
$1_{1,0}$	16.0841	16.0899	$6_{2,5}$	245.6195	245.6329
$2_{0,2}$	32.7961	32.7807	$6_{2,4}$	263.3937	263.6566
$2_{1,2}$	34.8677	34.8507	$6_{3,4}$	272.7849	272.8733
$2_{1,1}$	39.9993	40.0046	$6_{3,3}$	278.5442	278.7929
$2_{2,1}$	49.7961	49.8086	$6_{4,3}$	301.7119	301.7618
$2_{2,0}$	50.3112	50.3274	$6_{4,2}$	302.3559	302.4368
$3_{0,3}$	64.2795	64.2455	$6_{5,2}$	337.4191	337.3714
$3_{1,3}$	65.3171	65.2770	$6_{5,1}$	337.4434	337.3974
$3_{1,2}$	75.4633	75.4765	$6_{6,1}$	381.3906	381.2388
$3_{2,2}$	83.0885	83.0886	$6_{6,0}$	381.3909	381.2391
$3_{2,1}$	85.4090	85.4299	$7_{0,7}$	282.8438	282.6514
$3_{3,1}$	103.9650	103.9868	$7_{1,7}$	282.8631	282.6691
$3_{3,0}$	104.0665	104.0898	$7_{1,6}$	318.9806	319.0564
$4_{0,4}$	105.0531	104.9903	$7_{2,6}$	319.6159	319.6532
$4_{1,4}$	105.4878	105.4184	$7_{2,5}$	344.7313	345.1381
$4_{1,3}$	121.8665	121.8985	$7_{3,5}$	350.7180	350.9041
$4_{2,3}$	127.0444	127.0388	$7_{3,4}$	361.7516	362.2696
$4_{2,2}$	132.9253	132.9832	$7_{4,4}$	381.0318	381.2009
$4_{3,2}$	149.1081	149.1216	$7_{4,3}$	383.1024	383.3906
$4_{3,1}$	149.7741	149.8007	$7_{5,3}$	416.5664	416.5858
$4_{4,1}$	177.2522	177.2645	$7_{5,2}$	416.7035	416.7343
$4_{4,0}$	177.2685	177.2812	$7_{6,2}$	460.1675	459.9975
$5_{0,5}$	155.0382	154.9379	$7_{6,1}$	460.1713	460.0017
$5_{1,5}$	155.2013	155.0962	$7_{7,1}$	512.1380	511.7766
$5_{1,4}$	178.3519	178.4048	$7_{7,0}$	512.1381	511.7767
$5_{2,4}$	181.3334	181.3320	$8_{0,8}$	360.7077	360.4633
$5_{2,3}$	192.4877	192.6266	$8_{1,8}$	360.7140	360.4689
$5_{3,3}$	205.4659	205.4982	$8_{1,7}$	402.8618	402.9556
$5_{3,2}$	207.8150	207.9045	$8_{2,7}$	403.1162	403.1865
$5_{4,2}$	233.7566	233.7616	$8_{2,6}$	435.5608	436.0996
$5_{4,1}$	233.8962	233.9064	$8_{3,6}$	438.8829	439.2058
$5_{5,1}$	269.7388	269.7016	$8_{3,5}$	456.7428	457.6269
$5_{5,0}$	269.7411	269.7040	$8_{4,5}$	471.5007	471.8781

TAB. A.4: *Niveaux d'énergie rotationnelle de la molécule NH_2D (en cm^{-1}). Comparaison des niveaux calculés avec les déterminations expérimentales compilées par le CDMS.*

Transition	Calculés	CDMS	Transition	Calculés	CDMS
$8_{4,4}$	476.5799	477.2797	$10_{4,6}$	701.2713	703.4311
$8_{5,4}$	507.1987	507.3990	$10_{5,6}$	722.5553	723.5769
$8_{5,3}$	507.7402	507.9957	$10_{5,5}$	726.6561	728.2080
$8_{6,3}$	550.3452	550.2599	$10_{6,5}$	765.0273	765.6137
$8_{6,2}$	550.3699	550.2880	$10_{6,4}$	765.4396	766.1062
$8_{7,2}$	601.9498	601.5586	$10_{7,4}$	815.5402	815.5334
$8_{7,1}$	601.9503	601.5592	$10_{7,3}$	815.5610	815.5594
$8_{8,1}$	661.8947	661.1967	$10_{8,3}$	874.6784	874.0487
$8_{8,0}$	661.8947	661.1967	$10_{8,2}$	874.6790	874.0495
$9_{0,9}$	447.8721	447.5735	$10_{9,2}$	942.2337	940.9730
$9_{1,9}$	447.8741	447.5752	$10_{9,1}$	942.2337	940.9730
$9_{1,8}$	495.8949	496.0219	$10_{10,1}$	1018.0256	1016.1356
$9_{2,8}$	495.9915	496.1057	$10_{10,0}$	1018.0256	1016.1356
$9_{2,7}$	535.2924	535.9522	$11_{0,11}$	650.0279	649.6209
$9_{3,7}$	536.9222	536.9222	$11_{1,11}$	650.0281	649.6210
$9_{3,6}$	562.5764	563.8765	$11_{1,10}$	709.5808	709.8332
$9_{4,6}$	572.7907	573.4680	$11_{2,10}$	709.5934	709.8428
$9_{4,5}$	582.8196	584.1563	$11_{2,9}$	761.2538	762.2400
$9_{5,5}$	609.2535	609.7812	$11_{3,9}$	761.5612	762.4861
$9_{5,4}$	610.9103	611.6347	$11_{3,8}$	802.8089	804.8462
$9_{6,4}$	651.9618	652.1116	$11_{4,8}$	806.2581	807.7694
$9_{6,3}$	652.0762	652.2447	$11_{4,7}$	831.0189	834.1033
$9_{7,3}$	703.0762	702.7848	$11_{5,7}$	846.8141	848.4957
$9_{7,2}$	703.0802	702.7896	$11_{5,6}$	855.2198	858.0109
$9_{8,2}$	762.6747	761.9311	$11_{6,6}$	889.4925	890.7626
$9_{8,1}$	762.6748	761.9312	$11_{6,5}$	890.7131	892.2551
$9_{9,1}$	830.5612	829.3653	$11_{7,5}$	939.3574	939.8839
$9_{9,0}$	830.5612	829.3653	$11_{7,4}$	939.4426	939.9944
$10_{0,10}$	544.3194	543.9659	$11_{8,4}$	997.9073	997.6118
$10_{1,10}$	544.3200	543.9664	$11_{8,3}$	997.9106	997.6164
$10_{1,9}$	598.1309	598.3097	$11_{9,3}$	1065.0356	1063.9029
$10_{2,9}$	598.1662	598.3387	$11_{9,2}$	1065.0357	1063.9030
$10_{2,8}$	643.8186	644.6195	$11_{10,2}$	1140.5055	1138.5288
$10_{3,8}$	644.5486	645.2419	$11_{10,1}$	1140.5055	1138.5288
$10_{3,7}$	678.2168	679.9109	$11_{11,1}$	1224.1631	1221.3483
$10_{4,7}$	684.5090	685.5692	$11_{11,0}$	1224.1631	1221.3483

TAB. A.5: *Suite des niveaux d'énergie rotationnelle de la molécule NH_2D (en cm^{-1}).*

Transition	Calculés	JPL	Transition	NH_3-He	JPL
$0_{0,0}$	0.0000	0.0000	$6_{0,6}$	171.8948	171.7190
$1_{0,1}$	9.0939	9.0971	$6_{1,6}$	171.9073	171.7310
$1_{1,1}$	11.1974	11.1904	$6_{1,5}$	197.5140	197.5702
$1_{1,0}$	12.7846	12.7948	$6_{2,5}$	197.9511	197.9904
$2_{0,2}$	26.6595	26.5388	$6_{2,4}$	215.4122	215.7188
$2_{1,2}$	27.7954	27.7789	$6_{3,4}$	219.6320	219.8221
$2_{1,1}$	32.5535	32.5895	$6_{3,3}$	227.0520	227.4628
$2_{2,1}$	38.8640	38.7462	$6_{4,3}$	240.5842	240.7859
$2_{2,0}$	39.4815	35.4967	$6_{4,2}$	241.8699	242.1499
$3_{0,3}$	51.8976	51.8697	$6_{5,2}$	265.2018	265.2522
$3_{1,3}$	52.3533	52.3161	$6_{5,1}$	265.2724	265.3110
$3_{1,2}$	61.6957	61.7614	$6_{6,1}$	295.4766	295.1677
$3_{2,2}$	66.1288	66.1474	$6_{6,0}$	295.4778	295.1687
$3_{2,1}$	68.7713	68.8440	$7_{0,7}$	226.7777	226.5327
$3_{3,1}$	80.9366	80.9513	$7_{1,7}$	226.7810	226.5360
$3_{3,0}$	81.1004	81.0818	$7_{1,6}$	257.3920	257.4281
$4_{0,4}$	84.4912	84.4242	$7_{2,6}$	257.5397	257.5691
$4_{1,4}$	84.6419	84.5708	$7_{2,5}$	281.0445	281.3900
$4_{1,3}$	99.4368	99.5191	$7_{3,5}$	283.1420	283.4012
$4_{2,3}$	101.9682	102.0022	$7_{3,4}$	296.1688	296.7715
$4_{2,2}$	108.3103	108.4620	$7_{4,4}$	306.0380	306.4005
$4_{3,2}$	118.1538	118.2046	$7_{4,3}$	309.7770	310.3398
$4_{3,1}$	119.1804	119.2716	$7_{5,3}$	330.7861	331.0463
$4_{4,1}$	137.6840	137.6446	$7_{5,2}$	331.1695	331.4751
$4_{4,0}$	137.7194	137.6772	$7_{6,2}$	360.6767	360.6323
$5_{0,5}$	124.4721	124.3557	$7_{6,1}$	360.6917	360.6446
$5_{1,5}$	124.5169	124.3990	$7_{7,1}$	396.4798	395.8735
$5_{1,4}$	144.8662	144.9416	$7_{7,0}$	396.4800	395.8736
$5_{2,4}$	146.0177	146.0592	$8_{0,8}$	289.1199	288.7967
$5_{2,3}$	157.4943	157.7314	$8_{1,8}$	289.1208	288.7976
$5_{3,3}$	164.5001	164.6190	$8_{1,7}$	324.6082	324.6258
$5_{3,2}$	167.8347	168.0666	$8_{2,7}$	324.6545	324.6719
$5_{4,2}$	184.4010	184.4616	$8_{2,6}$	353.7676	354.1398
$5_{4,1}$	184.6965	184.7860	$8_{3,6}$	354.6479	354.9725
$5_{5,1}$	209.1983	209.0659	$8_{3,5}$	374.1779	374.9535
$5_{5,0}$	209.2052	209.0719	$8_{4,5}$	380.4180	380.9551

TAB. A.6: *Niveaux d'énergie rotationnelle de la molécule ND_2H (en cm^{-1}). Comparaison des niveaux calculés avec les déterminations expérimentales compilées par le CDMS.*

Transition	Calculés	CDMS	Transition	Calculés	CDMS
$8_{4,4}$	388.4807	389.3938	$10_{4,6}$	575.2578	576.8991
$8_{5,4}$	405.9134	406.4498	$10_{5,6}$	583.9040	585.1011
$8_{5,3}$	407.3326	407.9998	$10_{5,5}$	592.2078	594.0021
$8_{6,3}$	435.4466	435.7517	$10_{6,5}$	613.7893	614.9620
$8_{6,2}$	435.5431	435.8187	$10_{6,4}$	615.2344	616.6054
$8_{7,2}$	470.8259	470.5977	$10_{7,4}$	648.1176	648.9523
$8_{7,1}$	470.8289	470.5999	$10_{7,3}$	648.2286	649.0133
$8_{8,1}$	512.1544	511.0868	$10_{8,3}$	688.4917	688.5801
$8_{8,0}$	512.1544	511.0868	$10_{8,2}$	688.4962	688.5831
$9_{0,9}$	358.9128	358.5033	$10_{9,2}$	734.9354	733.9058
$9_{1,9}$	358.9130	358.5036	$10_{9,1}$	734.9355	733.9059
$9_{1,8}$	399.2187	399.2198	$10_{10,1}$	787.2575	784.5831
$9_{2,8}$	399.2325	399.2329	$10_{10,0}$	787.2575	784.5831
$9_{2,7}$	433.5318	433.9427			
$9_{3,7}$	433.8598	434.2496			
$9_{3,6}$	459.9620	460.8680			
$9_{4,6}$	463.2982	464.0167			
$9_{4,5}$	477.3294	478.6180			
$9_{5,5}$	490.3979	491.2498			
$9_{5,4}$	494.2935	495.4667			
$9_{6,4}$	519.8308	520.5166			
$9_{6,3}$	520.2596	521.0143			
$9_{7,3}$	554.6848	554.9249			
$9_{7,2}$	554.7064	554.9404			
$9_{8,2}$	595.6012	595.0590			
$9_{8,1}$	595.6018	595.0593			
$9_{9,1}$	642.4374	640.6974			
$9_{9,0}$	642.4374	640.6974			
$10_{0,10}$	436.1444	435.6421			
$10_{1,10}$	436.1445	435.6421			
$10_{1,9}$	481.2381	481.2259			
$10_{2,9}$	481.2421	481.2297			
$10_{2,8}$	520.4850	520.9542			
$10_{3,8}$	520.5980	521.0590			
$10_{3,7}$	552.7381	553.7555			
$10_{4,7}$	554.2599	555.1641			

TAB. A.7: *Suite des niveaux d'énergie rotationnelle de la molécule ND_2H (en cm^{-1}).*

Transition	CDMS	Transition	CDMS
0_0^+	0.0000	8_3^-	351.3249
1_0^+	10.3375	8_6^+	297.5598
2_0^+	30.8494	8_6^+	297.5097
3_0^+	61.7358	9_0^+	461.3080
3_3^+	43.5587	9_3^+	443.3819
3_3^-	43.6121	9_3^-	443.4242
4_0^+	102.7764	9_6^+	389.7328
4_3^+	84.7275	9_6^-	389.7801
4_3^-	84.6755	9_9^+	300.3431
5_0^+	154.1540	9_9^-	300.4020
5_3^+	136.0361	10_0^+	563.34901
5_3^-	136.0864	10_3^+	545.5611
6_0^+	215.6497	10_3^-	545.5240
6_3^+	197.6655	10_6^+	492.1000
6_3^+	197.6172	10_6^-	492.0557
6_6^+	143.5784	10_9^+	403.0313
6_6^-	143.5231	10_9^-	402.9761
7_0^+	287.4244	11_0^+	675.4975
7_3^+	269.3906	11_3^+	657.7009
7_3^-	269.4371	11_3^-	657.7400
7_6^+	215.4275	11_6^+	604.4332
7_6^-	215.4802	11_6^-	604.4745
8_0^+	369.2652	11_9^+	515.6912
8_3^+	351.3683	11_9^-	515.7426

TAB. A.8: *Niveaux d'énergie rotationnelle ortho de la molécule ND_3 (en cm^{-1}) issus de la base du CDMS.*

Transition	CDMS	Transition	CDMS
0_0^+	0.0531	8_3^-	351.3244
1_0^+	10.2847	8_6^+	297.5598
2_0^+	30.9015	8_6^+	297.5097
3_0^+	61.6847	9_0^+	461.2683
3_3^+	43.5587	9_3^+	443.3828
3_3^-	43.6121	9_3^-	443.4233
4_0^+	102.8262	9_6^+	389.7328
4_3^+	84.7275	9_6^-	389.7801
4_3^-	84.6755	9_9^+	300.3431
5_0^+	154.1059	9_9^-	300.4020
5_3^+	136.0361	10_0^+	563.3862
5_3^-	136.0864	10_3^+	545.5628
6_0^+	215.6960	10_3^-	545.5223
6_3^+	197.6655	10_6^+	492.1000
6_3^+	197.6171	10_6^-	492.0557
6_6^+	143.5784	10_9^+	403.0313
6_6^-	143.5231	10_9^-	402.9761
7_0^+	287.3802	11_0^+	675.4629
7_3^+	269.3908	11_3^+	657.7038
7_3^-	269.4369	11_3^-	657.7371
7_6^+	215.4275	11_6^+	604.4332
7_6^-	215.4802	11_6^-	604.4745
8_0^+	369.3072	11_9^+	515.6912
8_3^+	351.3688	11_9^-	515.7426

TAB. A.9: *Niveaux d'énergie rotationnelle para de la molécule ND_3 (en cm^{-1}) issus de la base du CDMS.*

Annexe B

Les 27 fonctions de spin de ND_3

Dans cette annexe nous donnons le détail des calculs permettant de déterminer les 27 fonctions de spin de la molécule ND_3.
Le noyau du deutérium possède un spin égal à 1, ce qui implique un nombre de fonctions de spin nucléaire plus nombreuses pour ND_3 que pour NH_3 : 27 contre 8. Comme dans le cas de NH_3, il est nécessaire de déterminer des fonctions de rotation-spin qui resteront indépendantes des fonctions de spin par rapport aux opérations d'échange des noyaux de deutérium (23), (12) et (13).
Nous avons puisé les fonctions de spin de ND_3 $\mid I\ m_I\rangle$ telles que $m_I = I$ dans Garvey et al. (1976). Toutes les autres fonctions peuvent en être déduite en utilisant l'opérateur échelle I_-. Nous utilisons la notation suivante pour les trois fonctions de spin individuelles :

$$\lambda = \mid 1\ 1\rangle \tag{B.1}$$

$$\mu = \mid 1\ 0\rangle \tag{B.2}$$

$$\nu = \mid 1\ -1\rangle \tag{B.3}$$

Pour le spin total $I = 3$, la première fonction donnée et qui semble évidente est :

$$\mid 3\ 3\rangle = \mid 1\ 1\rangle \mid 1\ 1\rangle \mid 1\ 1\rangle = \lambda\lambda\lambda \tag{B.4}$$

L'opérateur échelle I_- agit de la manière suivante sur les fonctions $\mid I\ m_I\rangle$:

$$I_- \mid I\ m_I\rangle = \sqrt{(I+m_I)(I-m_I-1)} \mid I\ m_I - 1\rangle \tag{B.5}$$

En appliquant l'opérateur échelle à $\mid 3\ 3\rangle$:

$$I_- \mid 3\ 3\rangle = \sqrt{6} \mid 3\ 2\rangle \tag{B.6}$$

On en déduit alors la fonction $\mid 3\ 2\rangle$:

$$\begin{aligned} \mid 3\ 2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} I_- \lambda\lambda\lambda \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}\mu\lambda\lambda + \sqrt{2}\lambda\mu\lambda + \sqrt{2}\lambda\lambda\mu) \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\mu\lambda\lambda + \lambda\mu\lambda + \lambda\lambda\mu) \end{aligned} \tag{B.7}$$

On procède de la même façon pour obtenir la fonction suivante :

$$I_- \mid 3\ 2\rangle = \sqrt{10} \mid 3\ 1\rangle \tag{B.8}$$

Ce qui donne :

$$\begin{aligned}
\mid 3\ 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{30}} I_-(\mu\lambda\lambda + \lambda\mu\lambda + \lambda\lambda\mu) \\
&= \frac{1}{\sqrt{30}}(\sqrt{2}\nu\lambda\lambda + \sqrt{2}\mu\mu\lambda + \sqrt{2}\mu\lambda\mu + \sqrt{2}\mu\mu\lambda + \sqrt{2}\lambda\nu \\
&+ \sqrt{2}\lambda\mu\mu + \sqrt{2}\mu\lambda\mu + \sqrt{2}\lambda\mu\mu + \sqrt{2}\lambda\lambda\nu) \\
&= \frac{1}{\sqrt{15}}(\nu\lambda\lambda + \lambda\nu\lambda + \lambda\lambda\nu + 2\mu\mu\lambda + 2\mu\lambda\mu + 2\lambda\mu\mu)
\end{aligned} \tag{B.9}$$

Les itérations successives permettent d'obtenir les autres fonctions de spin $I = 3$:

$$I_- \mid 3\ 1\rangle = \sqrt{12} \mid 3\ 0\rangle \tag{B.10}$$

D'où il vient :

$$\begin{aligned}
\mid 3\ 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{180}} I_-(\nu\lambda\lambda + \lambda\nu\lambda + \lambda\lambda\nu + 2\mu\mu\lambda + 2\mu\lambda\mu + 2\lambda\mu\mu) \\
&= \frac{1}{\sqrt{180}}(\sqrt{2}\nu\mu\lambda + \sqrt{2}\nu\lambda\mu + \sqrt{2}\mu\nu\lambda + \sqrt{2}\lambda\nu\mu + \sqrt{2}\mu\lambda\nu + \sqrt{2}\lambda\mu\nu + 2\sqrt{2}\nu\mu\lambda + 2\sqrt{2}\mu\nu\lambda \\
&+ 2\sqrt{2}\mu\mu\mu + 2\sqrt{2}\nu\lambda\mu + 2\sqrt{2}\mu\mu\mu + 2\sqrt{2}\mu\lambda\nu + \sqrt{2}\mu\mu\mu + 2\sqrt{2}\lambda\nu\mu + \sqrt{2}\lambda\mu\nu) \\
&= \frac{1}{\sqrt{10}}(\nu\mu\lambda + \nu\lambda\mu + \mu\nu\lambda + \lambda\nu\mu + \mu\lambda\nu + \lambda\mu\nu + 2\mu\mu\mu)
\end{aligned} \tag{B.11}$$

$$I_- \mid 3\ 0\rangle = \sqrt{12} \mid 3\ -1\rangle \tag{B.12}$$

$$\begin{aligned}
\mid 3\ -1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{120}} I_-(\nu\mu\lambda + \nu\lambda\mu + \mu\nu\lambda + \lambda\nu\mu + \mu\lambda\nu + \lambda\mu\nu + 2\mu\mu\mu) \\
&= \frac{1}{\sqrt{120}}(\sqrt{2}\nu\nu\lambda + \sqrt{2}\nu\mu\mu + \sqrt{2}\nu\mu\mu + \sqrt{2}\nu\lambda\nu + \sqrt{2}\nu\nu\lambda + \sqrt{2}\mu\nu\mu + \sqrt{2}\mu\nu\mu + \sqrt{2}\lambda\nu\nu \\
&+ \sqrt{2}\nu\lambda\nu + \sqrt{2}\mu\mu\nu + \sqrt{2}\mu\mu\nu + \sqrt{2}\mu\mu\nu + \sqrt{2}\lambda\nu\nu + 2\sqrt{2}\nu\mu\mu + 2\sqrt{2}\mu\nu\mu + 2\sqrt{2}\mu\mu\nu) \\
&= \frac{1}{\sqrt{15}}(\nu\nu\lambda + \nu\lambda\nu + \lambda\nu\nu + 2\nu\mu\mu + 2\mu\nu\mu + 2\mu\mu\nu)
\end{aligned} \tag{B.13}$$

$$I_- \mid 3\ -1\rangle = \sqrt{10} \mid 3\ -2\rangle \tag{B.14}$$

$$\begin{aligned}
\mid 3\ -2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{150}} I_-(\nu\nu\lambda + \nu\lambda\nu + \lambda\nu\nu + 2\nu\mu\mu + 2\mu\nu\mu + 2\mu\mu\nu) \\
&= \frac{1}{\sqrt{150}}(\sqrt{2}\nu\nu\mu + \sqrt{2}\nu\mu\nu + \sqrt{2}\mu\nu\nu + 2\sqrt{2}\nu\nu\mu \\
&+ \sqrt{2}\nu\mu\nu + \sqrt{2}\nu\nu\mu + \sqrt{2}\mu\nu\nu + \sqrt{2}\nu\mu\nu + \sqrt{2}\mu\nu\nu) \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}(\nu\nu\mu + \nu\mu\nu + \mu\nu\nu)
\end{aligned} \tag{B.15}$$

$$I_- \mid 3\ -2\rangle = \sqrt{6} \mid 3\ -3\rangle \tag{B.16}$$

$$\begin{aligned}
\mid 3\ -3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{150}} I_-(\frac{1}{\sqrt{3}}(\nu\nu\mu + \nu\mu\nu + \mu\nu\nu) \\
&= \frac{1}{\sqrt{18}}(\sqrt{2}\nu\nu\nu + \sqrt{2}\nu\nu\nu + \sqrt{2}\nu\nu\nu) \\
&= \nu\nu\nu
\end{aligned} \tag{B.17}$$

Les 7 fonctions de spin total $I = 3$ sont de symétrie A_1. Nous calculons maintenant les fonctions de spin pour un spin total $I = 2$:

$$\mid 2\ 2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(\mu\lambda\lambda + \varepsilon^2\lambda\mu\lambda + \varepsilon\lambda\lambda\mu) \tag{B.18}$$

avec : $\varepsilon = exp(\frac{2i\pi k}{3})$, expression qui découle de la symétrie C_{3v} de la molécule ND_3. L'exponentielle permet de coupler directement la rotation avec les spins.

$$I_- \mid 2\ 2\rangle = 2 \mid 2\ 1\rangle \tag{B.19}$$

$$\begin{aligned}
\mid 2\ 1\rangle &= \frac{1}{2\sqrt{3}} I_-(\mu\lambda\lambda + \varepsilon^2\lambda\mu\lambda + \varepsilon\lambda\lambda\mu) \\
&= \frac{1}{2\sqrt{3}}((\sqrt{2}\nu\lambda\lambda + \sqrt{2}\mu\mu\lambda + \sqrt{2}\mu\lambda\mu + \varepsilon^2(\sqrt{2}\mu\mu\lambda + \sqrt{2}\lambda\nu\lambda \\
&+ \sqrt{2}\lambda\mu\mu) + \varepsilon(\sqrt{2}\mu\lambda\mu + \sqrt{2}\lambda\mu\mu + \sqrt{2} \mid \lambda\lambda\nu)) \\
&= \frac{1}{2\sqrt{3}}(\sqrt{2}\nu\lambda\lambda + \sqrt{2}(1+\varepsilon^2)\mu\mu\lambda + \sqrt{2}(1+\varepsilon)\mu\lambda\mu + \varepsilon^2\sqrt{2}\lambda\nu\lambda \\
&+ \sqrt{2}(\varepsilon^2+\varepsilon)\lambda\mu\mu + \sqrt{2}\varepsilon\lambda\lambda\nu)
\end{aligned} \tag{B.20}$$

On montre à partir des relations trigonométriques que :

$$\begin{aligned}
\varepsilon^2 + \varepsilon &= \cos\frac{4\pi}{3} + \cos\frac{2\pi}{3} + i(\sin\frac{4\pi}{3} + \sin\frac{2\pi}{3}) \\
&= 2\cos\pi\cos\frac{\pi}{3} + 2i\sin\pi\cos\frac{\pi}{3} \\
&= -1
\end{aligned} \tag{B.21}$$

$$\begin{aligned}
1 + \varepsilon^2 &= 1 + \cos\frac{4\pi}{3} + i\sin\frac{4\pi}{3} \\
&= 2\cos\frac{2\pi}{3}\cos\frac{-2\pi}{3} + 2i\sin\pi\cos\frac{-2\pi}{3} \\
&= -\varepsilon
\end{aligned} \tag{B.22}$$

$$\begin{aligned}1+\varepsilon &= \cos 2\pi + \cos\frac{2\pi}{3} + i(\sin 2\pi + \sin\frac{2\pi}{3} \\ &= 2\cos\frac{4\pi}{3}\cos\frac{2\pi}{3} + 2i\sin\frac{4\pi}{3}\cos\frac{2\pi}{3} \\ &= -\varepsilon^2\end{aligned} \tag{B.23}$$

Ainsi en substituant les expressions précédentes :

$$\mid 2\ 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}\left[\nu\lambda\lambda + \varepsilon^2\lambda\nu\lambda + \varepsilon\lambda\lambda\nu - (\lambda\mu\mu + \varepsilon^2\mu\lambda\mu + \varepsilon\mu\mu\lambda)\right] \tag{B.24}$$

On applique encore l'opérateur échelle

$$I_- \mid 2\ 1\rangle = \sqrt{6} \mid 2\ 0\rangle \tag{B.25}$$

$$\begin{aligned}\mid 2\ 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{36}}I_-[\nu\lambda\lambda + \varepsilon^2\lambda\nu\lambda + \varepsilon\lambda\lambda\nu - (\lambda\mu\mu + \varepsilon^2\mu\lambda\mu + \varepsilon\mu\mu\lambda)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{36}}((\sqrt{2}\nu\mu\lambda + \sqrt{2}\nu\lambda\mu + \varepsilon^2\sqrt{2}\mu\nu\lambda + \varepsilon^2\sqrt{2}\lambda\nu\mu \\ &+ \varepsilon\sqrt{2}\mu\lambda\nu + \varepsilon\sqrt{2}\lambda\mu\nu - \sqrt{2}\mu\mu\mu - \sqrt{2}\lambda\nu\mu \\ &- \sqrt{2}\lambda\mu\nu - \varepsilon^2\sqrt{2}\nu\lambda\mu - \varepsilon^2\sqrt{2}\mu\mu\mu - \varepsilon^2\sqrt{2}\mu\lambda\nu \\ &- \varepsilon\sqrt{2}\nu\mu\lambda - \varepsilon\sqrt{2}\mu\nu\lambda - \varepsilon\sqrt{2}\mu\mu\mu) \\ &= \frac{1}{\sqrt{18}}((1-\varepsilon)\nu\mu\lambda + (1-\varepsilon^2)\nu\lambda\mu + (\varepsilon^2-\varepsilon)\mu\nu\lambda + (\varepsilon^2-1)\lambda\nu\mu \\ &+ (\varepsilon-\varepsilon^2)\mu\lambda\nu + (\varepsilon-1)\lambda\mu\nu - (1+\varepsilon^2+\varepsilon)\mu\mu\mu)\end{aligned} \tag{B.26}$$

Avec :

$$\begin{aligned}1+\varepsilon^2+\varepsilon &= 1 + \cos\frac{4\pi}{3} + \cos\frac{2\pi}{3} + i(\sin\frac{4\pi}{3} + \sin\frac{2\pi}{3}) \\ &= 1 + 2\cos\pi\cos\frac{\pi}{3} + 2i\sin\pi\cos\frac{2\pi}{3} \\ &= 0\end{aligned} \tag{B.27}$$

$$\begin{aligned}\varepsilon^2-\varepsilon &= \cos\frac{4\pi}{3} - \cos\frac{2\pi}{3} + i(\sin\frac{4\pi}{3} - \sin\frac{2\pi}{3}) \\ &= 2\sin\pi\sin\frac{\pi}{3} + 2i\cos\pi\sin\frac{\pi}{3} \\ &= -i\sqrt{3} \\ &= -(\varepsilon-\varepsilon^2)\end{aligned} \tag{B.28}$$

$$
\begin{aligned}
1-\varepsilon &= \cos 2\pi - \cos\frac{2\pi}{3} + i(\sin 2\pi - \sin\frac{2\pi}{3} \\
&= 2\sin\frac{4\pi}{3}\sin\frac{2\pi}{3} + 2i\cos\frac{4\pi}{3}\sin\frac{\pi}{3} \\
&= \frac{\sqrt{3}}{i}(-\cos\frac{4\pi}{3} + i\sin\frac{4\pi}{3}) \\
&= -\frac{\sqrt{3}}{i}(\cos -\frac{4\pi}{3} + i\sin -\frac{4\pi}{3}) \\
&= -\frac{\sqrt{3}}{i}(\cos\frac{2\pi}{3} + i\sin\frac{2\pi}{3}) \\
&= -\frac{\sqrt{3}}{i}\varepsilon \\
&= -(\varepsilon - 1)
\end{aligned}
\tag{B.29}
$$

$$
\begin{aligned}
1-\varepsilon^2 &= \cos 0 - \cos\frac{4\pi}{3} + i(\sin 2\pi - \sin\frac{4\pi}{3}) \\
&= 2\sin\frac{2\pi}{3}\sin -\frac{2\pi}{3} + 2i\cos\frac{2\pi}{3}\sin -\frac{2\pi}{3} \\
&= -\sqrt{3}(\sin\frac{2\pi}{3} + i\cos\frac{2\pi}{3}) \\
&= -\frac{\sqrt{3}}{i}(-\cos\frac{2\pi}{3} + i\sin\frac{2\pi}{3}) \\
&= \frac{\sqrt{3}}{i}(\cos -\frac{2\pi}{3} + i\sin -\frac{2\pi}{3}) \\
&= \frac{\sqrt{3}}{i}(\cos\frac{4\pi}{3} + i\sin\frac{4\pi}{3}) \\
&= \frac{\sqrt{3}}{i}\varepsilon^2 \\
&= -(\varepsilon^2 - 1)
\end{aligned}
\tag{B.30}
$$

Au final on a :

$$
\begin{aligned}
\mid 2\ 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}(-\frac{\varepsilon}{i}\nu\mu\lambda + \frac{\varepsilon^2}{i}\nu\lambda\mu - i\mu\nu\lambda - \frac{\varepsilon^2}{i}\lambda\nu\mu + i\mu\lambda\nu \\
&+ \frac{\varepsilon}{i}\lambda\mu\nu) \\
&= \frac{1}{i\sqrt{6}}(-\mu\lambda\nu + \varepsilon^2\nu\lambda\mu + \varepsilon\lambda\mu\nu - (-\mu\nu\lambda + \varepsilon^2\lambda\nu\mu \\
&+ \varepsilon\nu\mu\lambda))
\end{aligned}
\tag{B.31}
$$

$$
I_- \mid 2\ 0\rangle = \sqrt{6} \mid 2\ \ -1\rangle \tag{B.32}
$$

$$
\begin{aligned}
\mid 2 \ -1\rangle &= \frac{1}{i\sqrt{36}} I_-[-\mu\lambda\nu + \varepsilon^2\nu\lambda\mu + \varepsilon\lambda\mu\nu - (-\mu\nu\lambda + \varepsilon^2\lambda\nu\mu \\
&+ \varepsilon\nu\mu\lambda)] \\
&= \frac{1}{\sqrt{36}}(i\sqrt{2}\nu\lambda\nu + i\sqrt{2}\mu\mu\nu + \frac{\varepsilon^2}{i}\sqrt{2}\nu\mu\mu + \frac{\varepsilon^2}{i}\sqrt{2}\nu\lambda\nu \\
&+ \frac{\varepsilon}{i}\sqrt{2}\mu\mu\nu + \frac{\varepsilon}{i}\sqrt{2}\lambda\nu\nu - i\sqrt{2}\nu\nu\lambda - i\sqrt{2}\mu\nu\mu \\
&- \frac{\varepsilon^2}{i}\sqrt{2}\mu\nu\mu - \frac{\varepsilon^2}{i}\sqrt{2}\lambda\nu\nu - \frac{\varepsilon}{i}\sqrt{2}\nu\nu\lambda - \frac{\varepsilon}{i}\sqrt{2}\nu\mu\mu) \\
&= \frac{1}{\sqrt{18}}((i + \frac{\varepsilon^2}{i})\nu\lambda\nu + (i + \frac{\varepsilon}{i})\mu\mu\nu + (\frac{\varepsilon^2}{i} - \frac{\varepsilon}{i})\nu\mu\mu\rangle \\
&+ (\frac{\varepsilon}{i} - \frac{\varepsilon^2}{i})\lambda\nu\nu\rangle - (i + \frac{\varepsilon^2}{i})\mu\nu\mu - (i + \frac{\varepsilon}{i})\nu\nu\lambda
\end{aligned} \tag{B.33}
$$

Avec :

$$
\begin{aligned}
\frac{\varepsilon^2}{i} - \frac{\varepsilon}{i} &= \frac{1}{i}(\varepsilon^2 - \varepsilon) \\
&= -\sqrt{3} \\
&= -(\frac{\varepsilon}{i} - \frac{\varepsilon^2}{i})
\end{aligned} \tag{B.34}
$$

$$
\begin{aligned}
i + \frac{\varepsilon^2}{i} &= i - \varepsilon^2 i \\
&= i(1 - \varepsilon^2) \\
&= \sqrt{3}\varepsilon^2
\end{aligned} \tag{B.35}
$$

$$
\begin{aligned}
i + \frac{\varepsilon}{i} &= i - \varepsilon i \\
&= i(1 - \varepsilon) \\
&= -\sqrt{3}\varepsilon
\end{aligned} \tag{B.36}
$$

D'où :

$$
\begin{aligned}
\mid 2 \ -1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\varepsilon^2\nu\lambda\nu - \varepsilon\mu\mu\nu - \nu\mu\mu + \lambda\nu\nu - \varepsilon^2\mu\nu\mu \\
&+ \varepsilon\nu\nu\lambda) \\
&= \frac{1}{\sqrt{6}}(\lambda\nu\nu + \varepsilon^2\nu\lambda\nu + \varepsilon\nu\nu\lambda - (\nu\mu\mu + \varepsilon^2\mu\nu\mu \\
&+ \varepsilon\mu\mu\nu))
\end{aligned} \tag{B.37}
$$

$$
I_- \mid 2 \ -1\rangle = 2 \mid 2 \ -2\rangle \tag{B.38}
$$

$$\begin{aligned}
\mid 2\ \ -2\rangle &= \frac{1}{2\sqrt{6}} I_-(\lambda\nu\nu + \varepsilon^2\nu\lambda\nu + \varepsilon\nu\nu\lambda - (\nu\mu\mu + \varepsilon^2\mu\nu\mu \\
&+ \varepsilon\mu\mu\nu) \\
&= \frac{1}{2\sqrt{6}}(\sqrt{2}\mu\nu\nu + \sqrt{2}\varepsilon^2\nu\mu\nu + \sqrt{2}\varepsilon\nu\nu\mu - \sqrt{2}\nu\nu\mu \\
&- \sqrt{2}\nu\mu\nu\rangle - \sqrt{2}\varepsilon^2\nu\nu\mu - \sqrt{2}\varepsilon^2\mu\nu\nu - \sqrt{2}\varepsilon\nu\mu\nu \\
&- \sqrt{2}\varepsilon\mu\nu\nu) \\
&= \frac{1}{2\sqrt{3}}((1-\varepsilon^2-\varepsilon)\mu\nu\nu + (\varepsilon^2-1-\varepsilon)\nu\mu\nu + (\varepsilon-1-\varepsilon^2)\nu\nu\mu)
\end{aligned} \tag{B.39}$$

Comme :

$$\begin{aligned}
1-\varepsilon^2-\varepsilon &= 1-\cos\frac{4\pi}{3} - \cos\frac{2\pi}{3} - i(\sin\frac{4\pi}{3} + \sin\frac{2\pi}{3}) \\
&= 1 - 2\cos\pi\cos\frac{\pi}{3} - 2i\sin\pi\cos\frac{\pi}{3} \\
&= 2
\end{aligned} \tag{B.40}$$

$$\begin{aligned}
\varepsilon^2-1-\varepsilon &= \varepsilon^2-\varepsilon-1 \\
&= -i\sqrt{3}-1 \\
&= 2(\cos\frac{4\pi}{3} + i\sin\frac{4\pi}{3}) \\
&= 2\varepsilon^2
\end{aligned} \tag{B.41}$$

$$\begin{aligned}
\varepsilon-1-\varepsilon^2 &= \varepsilon-\varepsilon^2-1 \\
&= i\sqrt{3}-1 \\
&= 2(\cos\frac{2\pi}{3} + i\sin\frac{2\pi}{3}) \\
&= 2\varepsilon
\end{aligned} \tag{B.42}$$

D'où :

$$\begin{aligned}
\mid 2\ \ -2\rangle &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\mu\nu\nu + 2\varepsilon^2\nu\mu\nu + 2\varepsilon\nu\nu\mu) \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}2\mu\nu\nu + \varepsilon^2\nu\mu\nu + \varepsilon\nu\nu\mu)
\end{aligned} \tag{B.43}$$

Les 5 fonctions de spin $I = 2$ sont de symétrie E. On donne la première fonction de spin $I = 1$:

$$\mid 1\ 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(\nu\lambda\lambda + \varepsilon^2\lambda\nu\lambda + \varepsilon\lambda\lambda\nu + \lambda\mu\mu + \varepsilon^2\mu\lambda\mu + \varepsilon\mu\mu\lambda) \tag{B.44}$$

$$I_- \mid 1\ 1\rangle = \sqrt{2} \mid 1\ 0\rangle \tag{B.45}$$

$$
\begin{aligned}
\mid 1\ 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{12}} I_-(\nu\lambda\lambda + \varepsilon^2\lambda\nu\lambda + \varepsilon\lambda\lambda\nu + \lambda\mu\mu + \varepsilon^2\mu\lambda\mu + \varepsilon\mu\mu\lambda) \\
&= \frac{1}{\sqrt{12}}(\sqrt{2}\nu\mu\lambda + \sqrt{2}\nu\lambda\mu + \varepsilon^2\sqrt{2}\mu\nu\lambda + \varepsilon^2\sqrt{2}\lambda\nu\mu + \varepsilon\sqrt{2}\mu\lambda\nu \\
&+ \varepsilon\sqrt{2}\lambda\mu\nu + \sqrt{2}\mu\mu\mu + \sqrt{2}\lambda\nu\mu + \sqrt{2}\lambda\mu\nu + \varepsilon^2\sqrt{2}\nu\lambda\mu \\
&+ \varepsilon^2\sqrt{2}\mu\mu\mu + \varepsilon^2\sqrt{2}\mu\lambda\nu + \varepsilon\sqrt{2}\nu\mu\lambda + \varepsilon\sqrt{2}\mu\nu\lambda + \varepsilon\sqrt{2}\mu\mu\mu \\
&= \frac{1}{\sqrt{6}}((1+\varepsilon)\nu\mu\lambda + (1+\varepsilon^2)\nu\lambda\mu + (\varepsilon^2+\varepsilon)\mu\nu\lambda + (\varepsilon^2+1)\lambda\nu\mu \\
&+ (\varepsilon+\varepsilon^2)\mu\lambda\nu + (\varepsilon+1)\lambda\mu\nu + (1+\varepsilon^2+\varepsilon)\mu\mu\mu)
\end{aligned} \tag{B.46}
$$

D'après les relations déterminées précédemment, on en déduit :

$$
\mid 1\ 0\rangle = -\frac{1}{\sqrt{6}}(\mu\nu\lambda + \mu\lambda\nu + \varepsilon^2\nu\mu\lambda + \varepsilon^2\lambda\mu\nu + \varepsilon\nu\lambda\mu + \varepsilon\lambda\nu\mu) \tag{B.47}
$$

$$
I_- \mid 1\ 0\rangle = \sqrt{2} \mid 1\ -1\rangle \tag{B.48}
$$

$$
\begin{aligned}
\mid 1\ -1\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{12}} I_-(\mu\nu\lambda + \mu\lambda\nu + \varepsilon^2\nu\mu\lambda + \varepsilon^2\lambda\mu\nu + \varepsilon\nu\lambda\mu + \varepsilon\lambda\nu\mu) \\
&= -\frac{1}{\sqrt{12}}(\sqrt{2}\nu\nu\lambda + \sqrt{2}\mu\nu\mu + \sqrt{2}\nu\lambda\nu + \sqrt{2}\mu\mu\nu + \sqrt{2}\varepsilon^2\nu\nu\lambda + \sqrt{2}\varepsilon^2\nu\mu\mu \\
&+ \sqrt{2}\varepsilon^2\mu\mu\nu + \sqrt{2}\varepsilon^2\lambda\nu\nu + \sqrt{2}\varepsilon\nu\mu\mu + \sqrt{2}\varepsilon\nu\lambda\nu + \sqrt{2}\varepsilon\mu\nu\mu + \sqrt{2}\varepsilon\lambda\nu\nu) \\
&= -\frac{1}{\sqrt{6}}((1+\varepsilon^2)\nu\nu\lambda + (1+\varepsilon)\mu\nu\mu + (1+\varepsilon)\nu\lambda\nu + (1+\varepsilon^2)\mu\mu\nu \\
&+ (\varepsilon^2+\varepsilon)\nu\mu\mu + (\varepsilon^2+\varepsilon)\lambda\nu\nu) \\
&= \frac{1}{\sqrt{6}}(\lambda\nu\nu + \varepsilon^2\nu\lambda\nu + \varepsilon\nu\nu\lambda + \nu\mu\mu + \varepsilon^2\mu\nu\mu + \varepsilon\mu\mu\nu)
\end{aligned} \tag{B.49}
$$

Ces trois fonctions de spin $I = 1$ sont de symétrie E, mais il existe trois autres fonctions de spin $I = 1$ qui, elles, sont de symétrie A_1

$$
\mid 1\ 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{15}}[2(\nu\lambda\lambda + \lambda\nu\lambda + \lambda\lambda\nu) - (\lambda\mu\mu + \mu\lambda\mu + \mu\mu\lambda)] \tag{B.50}
$$

$$
I_- \mid 1\ 1\rangle = \sqrt{2} \mid 1\ 0\rangle \tag{B.51}
$$

$$
\begin{aligned}
\mid 1\ 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{30}} I_-(2(\nu\lambda\lambda + \lambda\nu\lambda + \lambda\lambda\nu) - (\lambda\mu\mu + \mu\lambda\mu + \mu\mu\lambda)) \\
&= \frac{1}{\sqrt{30}}(2\sqrt{2}(\nu\mu\lambda + \nu\lambda\mu + \mu\nu\lambda + \lambda\nu\mu + \mu\lambda\nu + \lambda\mu\nu) \\
&- (\mu\mu\mu + \lambda\nu\mu + \lambda\mu\nu + \nu\lambda\mu + \mu\mu\mu + \mu\lambda\nu + \nu\mu\lambda \\
&+ \mu\nu\lambda + \mu\mu\mu)) \\
&= \frac{1}{\sqrt{15}}(\nu\mu\lambda + \nu\lambda\mu + \mu\nu\lambda + \lambda\nu\mu + \mu\lambda\nu + \lambda\mu\nu - 3\mu\mu\mu)
\end{aligned}
\tag{B.52}
$$

$$
I_- \mid 1\ 0\rangle = \sqrt{2} \mid 1\ \ -1\rangle \tag{B.53}
$$

$$
\begin{aligned}
\mid 1\ \ -1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{30}} I_-(\nu\mu\lambda + \nu\lambda\mu + \mu\nu\lambda + \lambda\nu\mu + \mu\lambda\nu + \lambda\mu\nu - 3\mu\mu\mu) \\
&= \frac{1}{\sqrt{30}}(\sqrt{2}\nu\nu\lambda + \sqrt{2}\nu\mu\mu + \sqrt{2}\nu\mu\mu + \sqrt{2}\nu\lambda\nu \\
&+ \sqrt{2}\nu\nu\lambda + \sqrt{2}\mu\nu\mu + \sqrt{2}\mu\nu\mu + \sqrt{2}\lambda\nu\nu + \sqrt{2}\nu\lambda\nu \\
&+ \sqrt{2}\mu\mu\nu + \sqrt{2}\mu\mu\nu + \sqrt{2}\lambda\nu\nu - 3\sqrt{2}\nu\mu\mu - 3\sqrt{2}\mu\nu\mu \\
&- 3\sqrt{2}\mu\mu\nu) \\
&= \frac{1}{\sqrt{15}}(2(\lambda\nu\nu + \nu\lambda\nu + \nu\nu\lambda) - (\nu\mu\mu + \mu\nu\mu + \mu\mu\nu))
\end{aligned}
\tag{B.54}
$$

Enfin la fonction de spin $I = 0$ est la seule représentante de la symétrie A_2

$$
\mid 0\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(\lambda\mu\nu + \nu\lambda\mu + \mu\nu\lambda - \lambda\nu\mu - \mu\lambda\nu - \nu\mu\lambda) \tag{B.55}
$$

On retrouve donc la représentation : $10A_1 \oplus 1A_2 \oplus 8E$.

Annexe C

Les éléments de matrice du potentiel

Cette annexe a pour but de présenter dans les grandes lignes et avec un peu plus de détails le formalisme concernant l'expression de la surface de potentiel et de ses éléments de matrice dans le cas des collisions NH_3-H_2. Celui-ci permet de retrouver, par simplification, le formalisme pour les collisions des toupies symétriques avec un atome sans structure, c'est-à dire NH_3-He.

C.1 Description de la surface de potentiel intermoléculaire

C.1.1 Développement du potentiel

La surface de potentiel intermoéculaire représente l'interaction électrostatique entre toutes les charges du système (électrons et noyaux de NH_3 et H_2). Pour exprimer celle-ci, choisissons tout d'abord des référentiels qui vont nous permettre d'exprimer les coordonnées des divers "intervenants".
Il existe tout d'abord un repère de référence, qui est le repère (M) lié aux moments principaux d'inertie de la molécule NH_3 (Green 1980). L'axe z correspond à l'axe de symétrie ternaire (axe C_3) de la molécule est une des liaisons N-H se trouvent dans le plan xz). On note les coordonnées du vecteur intermoléculaire dans ce référentiel (R, θ_1, ϕ_1). On peut passer dans un autre repère mobile (B) dans lequel l'axe z est confondu avec l'axe intermoléculaire grâce à une rotation définie par les angles d'Euler $\Omega_{BM} = (\phi_1, \theta_1, 0)$. On repère la liaison de la molécule H_2 dans ce référentiel par les angles (θ_2, ϕ_2). On peut aussi se placer dans un répère lié à H_2 (H) par une rotation d'angle d'Euler $\Omega_{HB} = (\phi_2, \theta_2, 0)$. Ainsi les repères lié à NH_3, le repère mobile et le repère lié à H_2 sont reliés entre eux (Rist 1991). Il existe, enfin, un repère fixe dans l'espace (S) qui, lui, est relié au repère mobile par une rotation d'angle d'Euler Ω_{BS}, au repère de la molécule d'ammoniac par les angles Ω_{MS} et au repère de l'hydrogène moléculaire par les angles Ω_{HS}.
La surface de potentiel intermoléculaire se développe en fonction d'éléments de rotation dans le repère mobile sous la forme :

$$V = \sum_{\ell_1 \ell_2 m_1 m_2} v_{\ell_1 \ell_2 m_1 m_2}(R) \mathcal{D}^{\ell_1}_{m_1 m_2}(\Omega_{BM}) \mathcal{D}^{\ell_2}_{m_2 0}(\Omega_{HB}) \tag{C.1}$$

Si on veut réécrire ce développement dans le repère fixe dans l'espace, on exprime d'abord les éléments de matrice de rotation dans ce repère (Rist 1991) :

$$\begin{aligned}\mathcal{D}^{\ell_1}_{m_1m_2}(\Omega_{BM}) &= \mathcal{D}^{\ell_1}_{m_1m_2}(\Omega_{BS}\circ\Omega^{-1}_{MS})\\ &= \sum_{m'}\mathcal{D}^{\ell_1}_{m_1m'}(\Omega^{-1}_{MS})\mathcal{D}^{\ell_1}_{m'm_2}(\Omega_{BS})\\ &= \sum_{m'}\mathcal{D}^{\ell_1\star}_{m'm_1}(\Omega_{MS})\mathcal{D}^{\ell_1}_{m'm_2}(\Omega_{BS})\end{aligned} \tag{C.2}$$

et :

$$\begin{aligned}\mathcal{D}^{\ell_2}_{m_20}(\Omega_{HB}) &= \mathcal{D}^{\ell_2}_{m_20}(\Omega_{HS}\circ\Omega^{-1}_{BS})\\ &= \sum_{m''}\mathcal{D}^{\ell_2}_{m_2m''}(\Omega^{-1}_{BS})\mathcal{D}^{\ell_2}_{m''0}(\Omega_{HS})\\ &= \sum_{m''}\mathcal{D}^{\ell_2\star}_{m''m_2}(\Omega_{BS})\mathcal{D}^{\ell_2}_{m''0}(\Omega_{HS})\end{aligned} \tag{C.3}$$

En utilisant ces expressions, le développement de la surface de potentiel intermoléculaire devient, dans le repère fixe :

$$\begin{aligned}V(\vec{R},\Omega_{MS},\Omega_{HS})) = \sum_{\ell_1,ell_2,m_1} u_{\ell_1\ell_2\ell m_1}(R)\sum_{mm'm''}\sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}}\begin{pmatrix}\ell_1 & \ell_2 & \ell\\ m' & m'' & m\end{pmatrix}\\ \mathcal{D}^{\ell_1\star}_{m'm_1}(\Omega_{MS})\mathcal{D}^{\ell_2\star}_{m''0}(\Omega_{HS})Y_{\ell m}(\hat{R})\end{aligned} \tag{C.4}$$

C.1.2 Symétrie de la surface de potentiel intermoléculaire

Le potentiel doit posséder les mêmes propriétés de symétrie que le système étudié, en l'occurence NH_3-H_2, ce qui va imposer des conditions sur les coefficients $v_{\ell_1\ell_2m_1m_2}(R)$ et $u_{\ell_1\ell_2\ell m_1}(R)$. Nous résumons ici ces conditions.
L'invariance par parité, c'est-à-dire, l'invariance par l'inversion des coordonnées de toutes les particules aboutit aux deux conditions :

$$v_{\ell_1\ell_2m_1-m_2}(R) = v_{\ell_1\ell_2m_1m_2}(R) \tag{C.5}$$

$$(-1)^{\ell_1+\ell_2+\ell} = +1 \tag{C.6}$$

Cette seconde condition s'applique aux coefficients $u_{\ell_1\ell_2\ell m_1}(R)$. Une seconde propriété est la condition de réalité du potentiel. Par cette propriété, on a $V = V^\star$ ce qui impose :

$$v_{\ell_1\ell_2-m_1-m_2}(R) = (-1)^{m_1}v^\star_{\ell_1\ell_2m_1m_2}(R) \tag{C.7}$$

et

$$u^\star_{\ell_1\ell_2\ell m_1}(R) = (-1)^{m_1+\ell_1+\ell_2+\ell}u_{\ell_1\ell_2\ell-m_1}(R) \tag{C.8}$$

Il existe aussi une symétrie par rapport au plan de la liaison N-H de l'ammoniac, c'est-à-dire que H_2 peut être symétrisé par rapport a un plan contenant l'axe de symétrie ternaire et une des liaisons N-H. Dans ce cas, l'interaction reste inchangée. On aboutit à :

$$v_{\ell_1\ell_2m_1m_2}(R) = (-1)^{m_1} v_{\ell_1\ell_2-m_1-m_2}(R) \tag{C.9}$$

$$u_{\ell_1\ell_2\ell-m_1}(R) = (-1)^{m_1+\ell_1+\ell_2+\ell} u_{\ell_1\ell_2\ell m_1}(R) \tag{C.10}$$

Ces relations couplées aux relations C.7 et C.8 imposent :

$$v^{\star}_{\ell_1\ell_2m_1m_2}(R) = v_{\ell_1\ell_2m_1m_2}(R) \tag{C.11}$$

$$u^{\star}_{\ell_1\ell_2\ell m_1}(R) = u_{\ell_1\ell_2\ell m_1}(R) \tag{C.12}$$

On sait aussi qu'une rotation de $\frac{2\pi}{3}$ (symétrie ternaire) autour de l'axe z laisse le système inchangé et notamment le potentiel :

$$V(R, \theta_1, \phi_1 + \frac{2\pi}{3}, \theta_2, \phi_2) = V(R, \theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2) \tag{C.13}$$

On tire de cette relation la condition simple, où n est un entier :

$$m_1 = 3n \tag{C.14}$$

Cette relation signifie que tous les coefficients radiaux pour lesquels $m_1 \neq 3n$ sont nuls.
La dernière symétrie à prendre en compte est celle associée à l'échange des hydrogènes ce qui conduit au changement de coordonnées $(\theta_2, \phi_2, 0) \to (\phi_2 + \pi, \pi - \theta_2, 0)$ et donc :

$$V(R, \theta_1, \phi_1, \pi - \theta_2, \phi_2 + \pi) = V(R, \theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2) \tag{C.15}$$

Cette transformation invariante aboutit à la relation :

$$\ell_2 = 2m \tag{C.16}$$

C.1.3 Potentiel symétrisé

Les propriétés de symétrie et les conditions qu'elles impliquent permettent de réécrire le développement du potentiel que ce soit dans le repère mobile ou dans le repère fixe.
Dans le repère mobile, on peut limiter m_1 et m_2 à des valeurs positives ou nulles. Cette limitation des valeurs de m_1 et m_2 conduit à une simplification des éléments de matrice de rotation, ce qui donne (Rist 1991) :

$$\begin{aligned} V = \sum_{\ell_1, \ell_2 = 2m} \sum_{m_1 = 3n, m_2 \geq 0} & \frac{2v_{\ell_1\ell_2m_1m_2(R)}}{(1+\delta_{m_10})(1+\delta_{m_20})} d^{\ell_2}_{m_20}(\theta_2)[\cos m_1\phi_1 + m_2\phi_2 d^{\ell_1}_{m_1m_2}(\theta_1) \\ & + (-1)^{m_1} \cos m_1\phi_1 - m_2\phi_2 d^{\ell_1}_{-m_1m_2}(\theta_1)] \end{aligned} \tag{C.17}$$

De même, l'expression du développement du potentiel intermoléculaire peut être symétrisé dans le référentiel fixe dans l'espace :

$$V(\vec{R},\Omega_{MS},\Omega_{HS}) = \sum_{\ell_1,\ell_2=2m}\sum_{l,m_1=3n}\frac{u_{\ell_1\ell_2\ell m_1}(R)}{(1+\delta_{m_1 0})}\sum_{mm'm''}\begin{pmatrix}\ell_1 & \ell_2 & \ell\\ m' & m'' & m\end{pmatrix}\frac{4\pi}{2\ell+1}$$
$$[\mathcal{D}^{\ell_1\star}_{m'm_1}(\Omega_{MS})\mathcal{D}^{\ell_2\star}_{m''0}(\Omega_{HS})Y_{\ell m}(\hat{R})+\mathcal{D}^{\ell_1}_{m'm_1}(\Omega_{MS})\mathcal{D}^{\ell_2}_{m''0}(\Omega_{HS})Y^{\star}_{\ell m}(\hat{R})] \tag{C.18}$$

où les coefficients radiaux $u_{\ell_1\ell_2\ell m_1}(R)$ sont définis par :

$$u_{\ell_1\ell_2\ell m_1}(R) = \sum_{m_2\geq 0}\frac{2}{1+\delta_{m_2 0}}(-1)^{m_2}(2\ell+1)v_{\ell_1\ell_2 m_1 m_2}(R)\begin{pmatrix}\ell_1 & \ell_2 & \ell\\ m_2 & -m_2 & 0\end{pmatrix} \tag{C.19}$$

C.2 Eléments de matrice du potentiel

Maintenat que nous avons défini le développement du potentiel intermoléculaire dans les repères fixes et mobiles, nous allons pouvoir nous atteller aux problèmes du calcul des éléments de matrice de potentiel. Le formalisme de collision est écrit dans le repère fixe, nous allons donc partir de l'expression du développement du potentiel dans le repère fixe en changeant, toutefois, les notations des indices afin de pouvoir retrouver les notations que nous avons utilisé dans le corps de ce manuscrit et pour éviter toute confusion avec les nombres quantiques désignant les états rotationnels :

$$V(\vec{R},\Omega_{MS},\Omega_{HS}) = \sum_{\lambda_1,\lambda_2=2m,\lambda}\sum_{\mu_1=3n}\frac{u_{\lambda_1\lambda_2\lambda\mu_1}(R)}{(1+\delta_{\mu_1 0})}\sum_{\mu m'm''}\begin{pmatrix}\lambda_1 & \lambda_2 & \lambda\\ m' & m'' & \mu\end{pmatrix}\frac{4\pi}{2\ell+1}$$
$$[\mathcal{D}^{\lambda_1\star}_{m'\mu_1}(\Omega_{MS})\mathcal{D}^{\lambda_2\star}_{m''0}(\Omega_{HS})Y_{\lambda\mu}(\hat{R})+\mathcal{D}^{\lambda_1}_{m'\mu_1}(\Omega_{MS})\mathcal{D}^{\lambda_2}_{m''0}(\Omega_{HS})Y^{\star}_{\lambda\mu}(\hat{R})] \tag{C.20}$$

Afin de rendre les démarches calculatoires plus claires, on définit l'opérateur $W_{\lambda_1\lambda_2\lambda\mu_1}$ par :

$$W_{\lambda_1\lambda_2\lambda\mu_1} = \sum_{\mu m'm''}\begin{pmatrix}\lambda_1 & \lambda_2 & \lambda\\ m' & m'' & \mu\end{pmatrix}\mathcal{D}^{\lambda_1\star}_{m'\mu_1}(\Omega_{MS})\mathcal{D}^{\lambda_2\star}_{m''0}(\Omega_{HS})C_{\lambda\mu}(\hat{R}) \tag{C.21}$$

avec $C_{\lambda\mu}$ les harmoniques sphériques modifiées :

$$C_{\lambda\mu} = \sqrt{\frac{4\pi}{2\lambda+1}}Y_{\lambda\mu} \tag{C.22}$$

Du coup, le potentiel peut s'écrire de façon plus simple sous l'expression :

$$V(\vec{R},\Omega_{MS},\Omega_{HS}) = \sum_{\lambda_1,\lambda_2=2m,\lambda,\mu_1=3n}\frac{u_{\lambda_1\lambda_2\lambda\mu_1}(R)}{(1+\delta_{\mu_1 0})}(W_{\lambda_1\lambda_2\lambda\mu_1}+W^{\star}_{\lambda_1\lambda_2\lambda\mu_1}) \tag{C.23}$$

Dans le cas de NH_3-H_2, on forme des états résultants du couplage des états rotationnels de l'ammoniac, de l'hydrogène moléculaire et du mouvement orbital de ce dernier. C'est avec ces états qu'il faut calculer les éléments de matrice du potentiel. Ces états, qui représentent chaque état de collision, sont définis par un moment angulaire total J et sa projection M sur l'axe fixe z, mais aussi comme nous l'avons déjà dit par l'état rotationnel de NH_3 noté $\mid jkm\varepsilon\rangle$, par l'état rotationnel de H_2 noté j_2, par le moment orbital ℓ mais aussi par ce qu'on appelle le moment angulaire moléculaire qui est la somme des moments angulaires des deux molécules du système $\vec{j_{12}} = \vec{j_1} + \vec{j_2}$. Ainsi on a :

$$\mid JMj_1k\varepsilon j_2j_{12}\ell\rangle = \sum_{m_{12}m_\ell} \langle j_{12}m_{12}\ell m_\ell \mid JM\rangle \mid j_1km_1\varepsilon\rangle \mid j_2m_2\rangle \mid \ell m_\ell\rangle \tag{C.24}$$

On constate donc que les états couplés se décompose sur la base des états découplés $\mid j_1km_1\varepsilon\rangle\otimes \mid j_2m_2\rangle\otimes \mid \ell m_\ell\rangle$. Il va d'abord être plus simple de calculer les éléments de matrice dans la base découplée. En effet dans celle-ci, l'élément de matrice total est le produit des éléments de matrice calculés séparément pour les états rotationnels de l'ammoniac, de l'hydrogène moléculaire et du mouvement orbital.
Il faut donc commencer par définir les fonctions d'onde de chacun de ces états. Les fonctions d'onde rotationnelles de l'ammoniac sont :

$$\mid j_1km_1\rangle = \sqrt{\frac{2j_1+1}{8\pi^2}}\mathcal{D}^{j_1\star}_{m_1k}(\Omega_{MS}) \tag{C.25}$$

Les fonctions d'onde rotationnelle de H_2 sont fonctions des éléments de matrice de rotation $\mathcal{D}^{j_2\star}_{m_20}(\Omega_{HS})$, qui sont égales aux harmoniques sphériques modifiées $C_{j_2m_2}$, ce qui permet de les écrire sous la forme :

$$\mid j_2m_2\rangle = \sqrt{\frac{2j_2+1}{4\pi}}C_{j_2m_2}(\hat{r_2}) \tag{C.26}$$

$\hat{r_2}$ orientent la liaison H_2 dans le repère fixe. De même, les fonctions d'onde du mouvement orbital sont proportionnelles aux éléments de matrice de rotation $\mathcal{D}^{\ell\star}_{m_\ell 0}(\Omega_{BS})$ eux mêmes identiques aux harmoniques modifiées $C_{\ell m_\ell}$:

$$\mid \ell m_\ell\rangle = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}}C_{\ell m_\ell}(\hat{R}) \tag{C.27}$$

$\hat{R}$ orientent le vecteur intermoléculaire.
Ces trois fonctions d'ondes sont liés à trois intégrales différentes sur, respectivement, les angles Ω_{MS}, Ω_{HS} et Ω_{BS}. La première de ces intégrales est $\langle j_1'k'm_1'\varepsilon' \mid V \mid j_1km_1\varepsilon\rangle$ qui fait intervenir l'intégrale sur Ω_{MS} :

$$\begin{aligned}
\langle j_1'k'm_1'\varepsilon' \mid V \mid j_1km_1\varepsilon\rangle &= \frac{\sqrt{(2j_1+1)(2j_1'+1)}}{8\pi^2} \\
&\quad \int_{\Omega_{MS}} \mathcal{D}^{j_1'}_{m_1'k'}(\Omega_{MS})\mathcal{D}^{\lambda_1\star}_{m'\mu_1}(\Omega_{MS})\mathcal{D}^{j_1\star}_{m_1k}(\Omega_{MS})d\Omega_{MS} \\
&= \sqrt{(2j_1+1)(2j_1'+1)}(-1)^{m'+\mu_1+m_1+k}\begin{pmatrix} j_1' & \lambda_1 & j_1 \\ m_1' & -m'' & -m_1 \end{pmatrix} \\
&\times \begin{pmatrix} j_1' & \lambda_1 & j_1 \\ k' & -\mu_1 & -k \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

(C.28)

La deuxième intégrale est celle sur les angles Ω_{HS} et qui fait intervenir les fonctions d'ondes de l'hydrogène moléculaire :

$$\begin{aligned}\langle j_2'm_2' \mid V \mid j_2m_2\rangle &= \frac{\sqrt{(2j_2+1)(2j_2'+1)}}{4\pi}\int_{\Omega_{HS}} C^{\star}_{j_2'm_2'}(\hat{r_2})\mathcal{D}^{\lambda_2\star}_{m''0}(\Omega_{HS})C_{j_2m_2}(\hat{r_2})d\hat{r_2} \\ &= \sqrt{(2j_2+1)(2j_2'+1)}(-1)^{m_2'}\begin{pmatrix} j_2' & \lambda_2 & j_2 \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_2' & \lambda_2 & j_2 \\ -m_2' & m'' & m_2\end{pmatrix}\end{aligned} \tag{C.29}$$

Enfin la dernière intégrale sur les angles Ω_{BS} fait intervenir les fonctions du mouvement orbital de l'hydrogène moléculaire :

$$\begin{aligned}\langle \ell'm_\ell' \mid V \mid \ell m_\ell\rangle &= \frac{\sqrt{(2\ell+1)(2\ell'+1)}}{4\pi}\int_{\Omega_{BS}} C^{\star}_{\ell'm_\ell'}(\hat{R})C_{\lambda\mu}(\hat{R})C_{\ell m_\ell}(\hat{R})d\hat{R} \\ &= \sqrt{(2\ell+1)(2\ell'+1)}(-1)^{m_\ell'}\begin{pmatrix} \ell' & \lambda & \ell \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix} \ell' & \lambda_1 & \ell \\ -m_\ell' & \mu & m_\ell\end{pmatrix}\end{aligned} \tag{C.30}$$

Si on se place dans la base découplée, les éléments de matrice de $W_{\lambda_1\lambda_2\lambda\mu_1} quel'onnote I_{\lambda_1\lambda_2\lambda\mu_1}$ sont fonction des trois intégrales précédentes :

$$I_{\lambda_1\lambda_2\lambda\mu_1} = \sum_{m'm''\mu}\begin{pmatrix} \lambda_1 & \lambda_2 & \lambda \\ m' & m'' & \mu\end{pmatrix}\langle j_1'k'm_1'\varepsilon' \mid V \mid j_1km_1\varepsilon\rangle\langle j_2'm_2' \mid V \mid j_2m_2\rangle\langle \ell'm_\ell' \mid V \mid \ell m_\ell\rangle \tag{C.31}$$

Ce qui permet d'aboutir à l'expression :

$$\begin{aligned}\langle \ell'm_\ell' \mid V \mid \ell m_\ell\rangle =& \sqrt{(2j_1+1)(2j_1'+1)(2j_2+1)(2j_2'+1)(2\ell+1)(2\ell'+1)} \\ &\times (-1)^{m_\ell'+m_2'+m'+\mu_1+m_1+k}\sum_{\mu m'm''}\begin{pmatrix} \lambda_1 & \lambda_2 & \lambda \\ m' & m'' & \mu\end{pmatrix}\begin{pmatrix} \ell' & \lambda & \ell \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix} \\ &\times \begin{pmatrix} \ell' & \lambda & \ell \\ -m_\ell' & \mu & m_\ell\end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_2' & \lambda_2 & j_2 \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_2' & \lambda_2 & j_2 \\ -m_2' & m'' & m_2\end{pmatrix} \\ &\times \begin{pmatrix} j_1' & \lambda_1 & j_1 \\ m_1' & -m'' & -m_1\end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_1' & \lambda_1 & j_1 \\ k' & -\mu_1 & -k\end{pmatrix}\end{aligned} \tag{C.32}$$

Après avoir déterminé les éléments de matrice de l'opérateur $W_{\lambda_1\lambda_2\lambda\mu_1}$ dans la base découplée, il est possible de déterminer ces mêmes éléments dans la base des états couplés $\langle JMj_1'k'j_2'j_{12}'\ell' \mid W_{\lambda_1\lambda_2\lambda\mu} \mid JMj_1kj_2j_{12}\ell\rangle$. On note ces éléments $J_{\lambda_1\lambda_2\lambda\mu}$ Afin de les calculer, il est nécessaire de faire une sommation sur les projections des moments angulaires :

$$\begin{aligned}J_{\lambda_1\lambda_2\lambda\mu_1} = &\sum_{\substack{m_{12}m_\ell m_1m_2 \\ m_{12}'m_\ell'm_1'm_2'}}\langle j_{12}m_{12}\ell m_\ell \mid JM\rangle\langle j_1m_1j_2m_2 \mid j_{12}m_{12}\rangle I_{\lambda_1\lambda_2\lambda\mu_1} \\ &\times \langle j_{12}'m_{12}'\ell'm_\ell' \mid JM\rangle\langle j_1'm_1'j_2'm_2' \mid j_{12}'m_{12}'\rangle\end{aligned} \tag{C.33}$$

On constate dans l'expression de $I_{\lambda_1\lambda_2\lambda\mu_1}$ que certains membres sont indépendants des projections angulaires, c'est pourquoi on obtient l'expression :

$$\begin{aligned}
J_{\lambda_1\lambda_2\lambda\mu_1} =& \sqrt{(2j_1+1)(2j_1'+1)(2j_2+1)(2j_2'+1)(2\ell+1)(2\ell'+1)}(-1)^{\mu_1+k} \\
&\times \begin{pmatrix} \ell' & \lambda & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2' & \lambda_2 & j_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1' & \lambda_1 & j_1 \\ k' & -\mu_1 & -k \end{pmatrix} \\
&\times \sum_{\substack{m_{12}m_\ell m_1 m_2 \\ m_{12}'m_\ell' m_1' m_2'}} \sum_{\mu m' m''} \Bigg[(-1)^{m_\ell'+m_2'+m'+m_1} \begin{pmatrix} \lambda_1 & \lambda_2 & \lambda \\ m' & m'' & \mu \end{pmatrix} \\
&\begin{pmatrix} \ell' & \lambda & \ell \\ -m_\ell' & \mu & m_\ell \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2' & \lambda_2 & j_2 \\ -m_2' & m'' & m_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1' & \lambda_1 & j_1 \\ m_1' & -m'' & -m_1 \end{pmatrix} \\
&\langle j_{12}'m_{12}'\ell'm_\ell' \mid JM\rangle\langle j_1'm_1'j_2'm_2' \mid j_{12}'m_{12}'\rangle\langle j_{12}m_{12}\ell m_\ell \mid JM\rangle\langle j_1m_1j_2m_2 \mid j_{12}m_{12}\rangle \Bigg]
\end{aligned} \tag{C.34}$$

La sommation sur les projections de tous les moments angulaires est notée $S_{\lambda_1\lambda_2\lambda\mu_1}$. Le résultat de cette sommation est le produit d'un coefficient 6-j et d'un coefficient 9-j :

$$S_{\lambda_1\lambda_2\lambda\mu_1} = (-1)^J \begin{Bmatrix} j_{12} & \ell & J \\ \ell' & j_{12}' & \lambda \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \lambda_1 & j_1 & j_1' \\ \lambda_2 & j_2 & j_2' \\ \lambda & j_{12} & j_{12}' \end{Bmatrix} \tag{C.35}$$

De là, on peut déduire l'expression finale des éléments de matrice de $W_{\lambda_1\lambda_2\lambda\mu_1}$ dans la base couplée :

$$\begin{aligned}
J_{\lambda_1\lambda_2\lambda\mu_1} =& \sqrt{(2j_1+1)(2j_1'+1)(2j_2+1)(2j_2'+1)(2\ell+1)(2\ell'+1)}(-1)^{J+\mu_1+k} \\
&\begin{pmatrix} \ell' & \lambda & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2' & \lambda_2 & j_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1' & \lambda_1 & j_1 \\ k' & -\mu_1 & -k \end{pmatrix} \\
&\begin{Bmatrix} j_{12} & \ell & J \\ \ell' & j_{12}' & \lambda \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \lambda_1 & j_1 & j_1' \\ \lambda_2 & j_2 & j_2' \\ \lambda & j_{12} & j_{12}' \end{Bmatrix}
\end{aligned} \tag{C.36}$$

De cette expression, on peut déduire les éléments de matrice pour les $W^\star_{\lambda_1\lambda_2 lambda\mu_1}$ grâce à la propriété d'invariance par parité $(-1)^{l ambda_1+\lambda_2+\lambda} = 1$ soit :

$$\langle JMj_1'k'j_{12}'\ell' \mid W^\star_{\lambda_1\lambda_2\lambda\mu_1} \mid JMj_1kj_2j_{12}\ell\rangle = (-1)^{\mu_1} J_{\lambda_1\lambda_2\lambda-\mu_1} \tag{C.37}$$

Les éléments de matrice du potentiel dans la base couplée sont fonction de la somme des éléments de matrice $\langle JMj_1'k'j_{12}'\ell' \mid W_{\lambda_1\lambda_2\lambda\mu_1} \mid JMj_1kj_2j_{12}\ell\rangle$ et $\langle JMj_1'k'j_{12}'\ell' \mid W^\star_{\lambda_1\lambda_2\lambda\mu_1} \mid JMj_1kj_2j_{12}\ell\rangle$. On obtient alors au final pour les éléments de matrice du potentiel :

$$\langle JMj_1'k'j_2'j_{12}'\ell' \mid V \mid JMj_1kj_2j_{12}\ell\rangle = \sum_{\substack{\lambda_1,\lambda_2=2m\\ \lambda,\mu_1=3n}} u_{\lambda_1\lambda_2\lambda\mu_1}(R)(-1)^{J+\mu_1+k} \times \frac{\sqrt{(2j_1+1)(2j_1'+1)(2j_2+1)(2j_2'+1)(2\ell+1)(2\ell'+1)}}{1+\delta_{\mu_1 0}} \times \begin{pmatrix} \ell' & \lambda & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2' & \lambda_2 & j_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \left[\begin{pmatrix} j_1' & \lambda_1 & j_1 \\ k' & -\mu_1 & -k \end{pmatrix} + (-1)^{\mu_1} \begin{pmatrix} j_1' & \lambda_1 & j_1 \\ k' & \mu_1 & -k \end{pmatrix} \right] \times \begin{Bmatrix} j_{12} & \ell & J \\ \ell' & j_{12}' & \lambda \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \lambda_1 & j_1 & j_1' \\ \lambda_2 & j_2 & j_2' \\ \lambda & j_{12} & j_{12}' \end{Bmatrix} \tag{C.38}$$

On peut facilement retrouver les éléments de matrice du potentiel dans le cas des collisions NH_3-He à partir de ce qui précède. En effet dans le cas de NH_3-He, on $j_2 = 0$ et donc m_2. Cela implique que $j_12 = j_1$. En utilisant les propriétés des coefficients 3-j et 9-j il vient dans la cas de NH_3-He :

$$\langle JMj_1'k'\ell' \mid V \mid JMj_1k\ell\rangle = \sum_{\mu=3n} v_{\lambda\mu}(R)(-1)^{J+\mu+k} \times \frac{\sqrt{(2j_1+1)(2j_1'+1)(2j_2+1)(2j_2'+1)(2\ell+1)(2\ell'+1)}}{1+\delta_{\mu_1 0}} \times \begin{pmatrix} \ell' & \lambda & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} j_1 & \ell & J \\ \ell' & j_1' & \lambda \end{Bmatrix} \times \left[\begin{pmatrix} j_1' & \lambda_1 & j_1 \\ k' & -\mu_1 & -k \end{pmatrix} + (-1)^{\mu_1} \begin{pmatrix} j_1' & \lambda & j_1 \\ k' & \mu & -k \end{pmatrix} \right] \tag{C.39}$$

Annexe D

Articles dans des revues à comité de lecture

Cette annexe regroupe les articles publiés, acceptés ou soumis traitant du sujet de cette thèse. Les trois articles sont, dans l'ordre :

– *Rotational excitation and de-excitation of interstellar ammonia in collisions with helium*, L. Machin & E. Roueff, Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics, 2005, **38**, 1519-1534

– *Collisional excitation of monodeuterated ammonia* NH_2D *by helium*, L. Machin & E. Roueff, Astronomy & Astrophysics, 2006, **460**, 953-958

– *Collisional excitation of doubly deuterated ammonia* ND_2H *by helium*, L. Machin & E. Roueff, Astronomy & Astrophysics, accepté le 27 septembre 2006

INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING JOURNAL OF PHYSICS B: ATOMIC, MOLECULAR AND OPTICAL PHYSICS

J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **38** (2005) 1519–1534 doi:10.1088/0953-4075/38/10/010

Rotational excitation and de-excitation of interstellar ammonia in collisions with helium

Léandre Machin and Evelyne Roueff

LUTh and UMR 8102, Observatoire de Meudon, 5 Place Jules Janssen, F-92195 Meudon, France

E-mail: leandre.machin@obspm.fr

Received 26 January 2005
Published 3 May 2005
Online at stacks.iop.org/JPhysB/38/1519

Abstract
We present quantal close coupling (CC) calculations of rotational excitation rate coefficients of ammonia NH_3 by collision with He. Calculations have been performed with the new accurate interaction potential energy surface of Hodges and Wheatley (2001 *J. Chem. Phys.* **114** 8836). Comparison with previous theoretical and experimental studies is performed. The MOLSCAT molecular collision code of Hutson and Green has been used at two different levels of approximation. We find that the coupled states (CS) approximation gives results for the rotational excitation collision cross sections which are consistent with CC calculations. The sensitivity to the potential energy surface is emphasized.

1. Introduction

Ammonia NH_3 is the first polyatomic molecule discovered in the interstellar medium (Cheung *et al* 1968) by means of its $j = 1, k = 1$ inversion transition at 23 694.5 MHz in the direction of the galactic centre. Its significance for astrophysical diagnostics has been recognized rapidly as the inversion frequencies are very close for different rotational levels and allow us to detect NH_3 with the same radiotelescope within different rotational levels in a variety of astrophysical environments (dark and cold clouds, star formation regions, circumstellar envelopes, planetary atmospheres, etc) within a wide range of temperatures. Inversion transitions are easily observable from the ground. But recently, Liseau *et al* (2003) and Larsson *et al* (2003) reported the first detection of the $1_0 \rightarrow 0_0$ transition of NH_3 at 572.5 GHz with the space submillimetre telescope ODIN towards the low mass interstellar cloud core ρ Oph A and the Orion bar. The general features of the spectroscopy and astrophysical relevance of ammonia are extensively described in Ho and Townes (1983).

We present new calculations of the rotational excitation rate coefficients of NH_3 due to collisions with He atoms obtained with a new accurate intermolecular potential surface by Hodges and Wheatley (2001), as present computer capabilities allow us to perform 'exact' close coupling calculations on a large range of energies. Several theoretical and experimental results are available and allow us to perform detailed comparisons. This system was studied by Green (1976, 1979, 1980, 1981), Billing *et al* (1985), Meyer *et al* (1986), van der Sanden *et al* (1995, 1996) and Chen and Zhang (1997). Different potential energy surfaces (PES) as well as different approximations of the dynamics have been performed in these previous studies. Green (1976) used essentially the coupled states (CS) approximation and a potential derived from the electron gas potential of Gordon and Kim (1972). Davis *et al* (1979) introduced a new potential surface which is a combination of a Hartree–Fock calculation and semi-empirical long-range induction and dispersion terms. Billing *et al* (1985) performed semi-classical calculations and used a potential which is the sum of the self-consistent field (SCF) energy and the correlation energy. Van der Sanden *et al* (1995, 1996) used a full close coupling (CC) treatment and their PES was obtained from supermolecule SCF calculations supplemented by multipole-expanded dispersion and second-order terms. Finally, Chen and Zhang (1997) used the same PES as Billing *et al* (1985) but performed coupled states approximation calculations using the R-matrix propagator. Few experimental studies are available for specific cross sections at specific energies and have been derived by Seeleman *et al* (1988), Schleipen and ter Meulen (1991) in crossed molecular beam experiments and by Meyer (1995) from a counterpropagating beam scattering experiment.

The spherical harmonics expansion of the new PES calculated by Hodges and Wheatley (2001) is discussed in section 2. The collision formalism relevant to the atom-rigid symmetric rotor (Green 1976, 1980) is described in section 3. We report our calculations of the different cross sections in section 4 and compare our results with previous works. Finally we have calculated the corresponding thermal collision rate coefficients which are given in section 5.

2. Potential energy surface

The PES of Hodges and Wheatley (2001) is given in a Cartesian coordinate system which is centred on the nitrogen atom and the z_N axis is collinear to the axis of symmetry of the molecule (C_3) perpendicular to the plane of the three hydrogen atoms. Hodges and Wheatley (2001) give the PES as a function of the umbrella angle α and x_N, y_N and z_N coordinates. For the purpose of the collisional treatment, it is more convenient to introduce coordinates centred on the centre of mass of the ammonia molecule with the z' axis collinear to the C_3 axis (we call it the body-fixed frame). The relation between the two reference frames is displayed in figure 1. There is a simple relation between the coordinates of the two systems. The coordinates of atoms in $Ox'y'z'$ reference frame are (in bohr radius a_0): N (0, 0, 0.1280), H_1 (1.7721, 0, −0.5930), H_2 (−0.8860, 1.5347, −0.5930) and H_3 (−0.8860, −1.5347, −0.5930). These coordinates are calculated for an umbrella angle (which is the angle between the z' axis and any N–H bond) $\alpha_e = 112.14°$ and for the length of the N–H bond $r_e = 1.9132\, a_0$. These values correspond to the experimental equilibrium geometry given by Benedict *et al* (1957) and reported in Hodges and Wheatley (2001). z'_N is the z' coordinate of the nitrogen atom in the body-fixed frame. Then:

$$R_N = \left(R'^2 - 2z'_N R' \cos\theta' + z'^2_N\right)^{\frac{1}{2}} \tag{1}$$

$$\cos\theta_N = \frac{R'\cos\theta' - z'_N}{\left(R'^2 - 2z'_N R'\cos\theta' + z'^2_N\right)^{\frac{1}{2}}} \tag{2}$$

$$\phi_N = \phi' \tag{3}$$

where R_N, θ_N and ϕ_N are the spherical coordinates in the reference frame centred on the nitrogen atom and R', θ' and ϕ' the body-fixed coordinates.

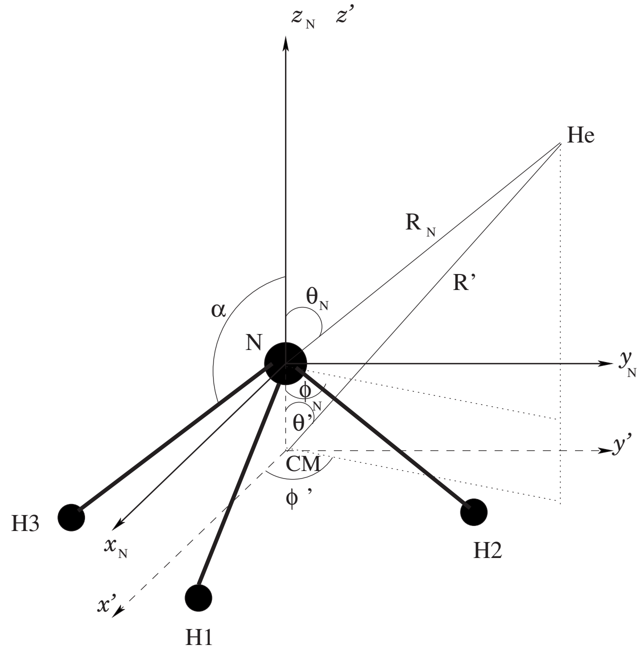

Figure 1. Representation of the body-fixed frame (dashed lines) and the frame of Hodges and Wheatley (2001) centred on the nitrogen atom N (solid lines). CM denotes the centre of mass of the ammonia molecule. R_N, θ_N and ϕ_N are the spherical coordinates of the helium atom in the frame centred on the nitrogen atom, R', θ' and ϕ' are the spherical coordinates of helium in the body-fixed system. α is the umbrella angle.

We expand the PES in the body-fixed coordinates as

$$V(R', \theta', \phi') = \sum_{\lambda\mu} v_{\lambda\mu}(R') Y_{\lambda\mu}(\theta', \phi'). \tag{4}$$

Only $v_{\lambda\mu}(R')$ with $\mu = 3n$ (n an integer) are non-zero because of the C_{3v} symmetry. We have included $v_{\lambda\mu}(R')$ with λ from 0 to 7 with $\mu = 0, 3, 6$: v_{00}, v_{10}, v_{20}, v_{30}, v_{33}, v_{40}, v_{43}, v_{50}, v_{53}, v_{60}, v_{63}, v_{66}, v_{70}, v_{73}, v_{76}. Some values of $\log(|v_{\lambda\mu}|)$, with $v_{\lambda\mu}$ expressed in reciprocal centimetres, are displayed in figure 2 as a function of R' until $\lambda = 7$ in order to highlight the respective variations. As expected, the values of $v_{\lambda\mu}(R')$ are decreasing when λ increases. We have checked that we can stop the expansion of the PES over spherical harmonics at values of $\lambda > 7$ for the purpose of calculating collisional rotational excitation of ammonia by helium. In order to compare our results with those of Green (1981), we display in table 1 the coefficients v_{00}, v_{10} and v_{20} at different values of R' for the PES of Hodges and Wheatley (2001) and the PES of Davis *et al* (1979) which was used in Green's calculations. Whereas values of the $v_{\lambda\mu}(R')$ are close at short intermolecular distances, significant discrepancies arise when R' becomes larger than $5a_0$. Table 2 shows the relative differences between the two PES which become critical when R' increases. There are even differences in the signs for some values of R'. Davis *et al* (1979) mentioned the dependence of the electron gas interaction energies on the basis set used to describe the molecular charge density. On the other hand, the long-range values of the recent PES of Hodges and Wheatley (2001) consist in induction and dispersion terms which have been carefully obtained by random phase approximation and scaled to fit

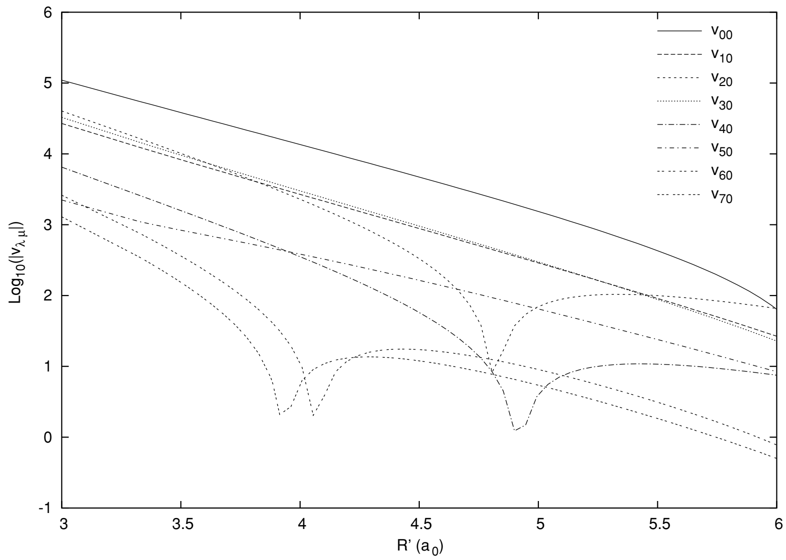

Figure 2. Decimal logarithm of the absolute values of the radial coefficients v_{00}, v_{10}, v_{20}, v_{30}, v_{40}, v_{50}, v_{60}, v_{70} of the PES expansion.

Table 1. Comparison of radial coefficients v_{00}, v_{10} and v_{20} for two different PES. PES 1 is the one of Hodges and Wheatley (2001) that we have used and PES 2 is Davis *et al* (1979) used in Green (1981). $v_{\lambda\mu}$ are given in cm^{-1}.

	v_{00}		v_{10}		v_{20}	
$R'(a_0)$	PES 1	PES 2	PES 1	PES 2	PES 1	PES 2
3	109 766.9	94 199.5	−26 855.6	−12 316.1	−40 277.8	−13 659.0
4	13 316.1	15 307.8	−2630.8	−2270.8	−2225.0	−1531.8
5	1561.1	2221.7	−292.9	−392.4	68.0	−133.8
6	54.9	278.5	−25.0	−62.8	63.9	−12.3
7	−58.2	27.1	−0.7	−11.5	17.2	−4.7
8	−39.5	0.9	0.7	−2.2	3.7	−1.5

Table 2. Relative differences of radial coefficients v_{00}, v_{10} and v_{20} between the PES of Hodges and Wheatley (2001) and Davis *et al* (1979).

$R'(a_0)$	v_{00} (%)	v_{10} (%)	v_{20} (%)
3	14	54	66
4	15	13	32
5	42	34	297
6	407	151	119
7	145	1542	127
8	102	414	141

their accurately known long-range limits. We are thus confident that the presently used PES is indeed reliable.

3. Collision treatment

3.1. Hamiltonian and rigid rotor's wavefunctions

We consider the ammonia molecule as a rigid rotor. The expression of the Hamiltonian in space-fixed coordinates with the origin at the centre of mass is:

$$H = H_{\mathrm{rot}}(\widehat{\Omega}) + T(\vec{R}) + V(\widehat{\Omega}, \vec{R}) \tag{5}$$

where $H_{\mathrm{rot}}(\widehat{\Omega})$ stands for the rigid rotor's Hamiltonian. $T(\vec{R})$ is the kinetic energy operator and $V(\widehat{\Omega}, \vec{R})$ expresses the PES describing the interaction between He and NH_3. $\widehat{\Omega} = (\alpha\beta\gamma)$ are the Euler angles which describe the rotation of the space-fixed reference frame into the body-fixed reference frame defined by the principal moments of inertia of the rigid rotor. The origin of the two reference frames is taken at the centre of mass of NH_3. $\vec{R}$ defines the vector pointing from the centre of mass of the rigid rotor to the atomic perturber in spherical coordinates. NH_3 is an oblate symmetric top. The corresponding Hamiltonian is:

$$H_{\mathrm{rot}} = \frac{j^2}{2I_b} + \left(\frac{1}{2I_c} - \frac{1}{2I_b}\right) j_c^2 \tag{6}$$

where the rotational quantum number j satisfies $j^2 = j_a^2 + j_b^2 + j_c^2$ where a, b and c are the principal moments of inertia (which are in the case of a symmetric top equivalent respectively to the x', y' and z' axes of the body-fixed frame). Here $I_a = I_b < I_c$. The eigenvalues corresponding to energies of the levels $|jkm\rangle$ where k is the projection of j on the c-axis of the body-fixed reference frame and m its projection on the z-axis of the space-fixed reference frame are:

$$E_{jk} = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I_b} + \hbar^2 k^2 \left(\frac{1}{2I_c} - \frac{1}{2I_b}\right). \tag{7}$$

Rotational eigenfunctions are functions of matrix elements of the rotation operator defined as in Edmonds (1957):

$$|jkm\rangle = \left(\frac{2j+1}{8\pi^2}\right)^{\frac{1}{2}} \mathcal{D}^j_{km}(\alpha\beta\gamma). \tag{8}$$

We neglect the inversion motion of the nitrogen atom so that the rotational levels are degenerate for eigenfunctions $|jkm\rangle$ and $|j-km\rangle$. A linear combination of these two functions is still an eigenfunction with the same energy E_{jk}. One chooses symmetric and antisymmetric combinations to obtain states of definite parity index ε:

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

with $k \geqslant 0$ and $\varepsilon = \pm 1$ except for $k = 0$ where $\varepsilon = 1$. This parity index ε should not be confused with the parity of the total wavefunction.

3.2. Nuclear spin functions and ortho- and para-NH_3

NH_3 is a symmetric top and the rotational states are split into two groups: *ortho*-NH_3 and *para*-NH_3 due to the three equivalent hydrogen atoms corresponding to A_1 or A_2 and E symmetry of the C_{3v} symmetry group respectively. In order to have proper eigenfunctions, it is necessary to consider nuclear spin functions and the rotational functions as described in Townes and Schawlow (1975). We build linear combinations for which the permutation operations (23), (12) and (13) are independent of the spin functions. Following Green (1980), who does not use the same axis conventions as Townes and Schawlow (1975), we consider the geometric operations which interchange the various hydrogen nuclei involved:

$$(23)\ |jkm\rangle = (-1)^j |j-km\rangle \tag{10}$$

$$(12)\ |jkm\rangle = (-1)^j \exp\left(\frac{2\mathrm{i}\pi k}{3}\right)|j-km\rangle \tag{11}$$

$$(13)\ |jkm\rangle = (-1)^j \exp\left(\frac{4\mathrm{i}\pi k}{3}\right)|j-km\rangle. \tag{12}$$

The three hydrogen nuclei have a $\frac{1}{2}$ nuclear spin and the corresponding wavefunctions are $\left|\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\right\rangle$. Here $\left|\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right\rangle$ will be denoted as α and $\left|\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right\rangle$ will be denoted as β. There are 8 spin functions: $\alpha\alpha\alpha$, $\alpha\alpha\beta$, $\alpha\beta\alpha$, $\beta\alpha\alpha$, $\beta\beta\alpha$, $\beta\alpha\beta$, $\alpha\beta\beta$ and $\beta\beta\beta$. If we couple the three hydrogen nuclear spins, we have a total nuclear spin $I = \frac{3}{2}$ or $I = \frac{1}{2}$. For $I = \frac{3}{2}$, corresponding to *ortho*-NH_3, there are four spin projections m_I and the total wavefunctions including spin and rotation become:

$$|jkm\varepsilon\rangle\left|\tfrac{3}{2}\tfrac{3}{2}\right\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}(|jkm\rangle + \varepsilon|j-km\rangle)\alpha\alpha\alpha \tag{13}$$

$$|jkm\varepsilon\rangle\left|\tfrac{3}{2}-\tfrac{3}{2}\right\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}(|jkm\rangle + \varepsilon|j-km\rangle)\beta\beta\beta \tag{14}$$

and

$$|jkm\varepsilon\rangle\left|\tfrac{3}{2}\tfrac{1}{2}\right\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{6}}[|jkm\rangle + \varepsilon|j-km\rangle](\beta\alpha\alpha + \alpha\beta\alpha + \alpha\alpha\beta) \tag{15}$$

$$|jkm\varepsilon\rangle\left|\tfrac{3}{2}-\tfrac{1}{2}\right\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{6}}[|jkm\rangle + \varepsilon|j-km\rangle](\alpha\beta\beta + \beta\alpha\beta + \beta\beta\alpha). \tag{16}$$

We can easily see that under permutations (23), (12) and (13), these functions are invariant if $k = 3n$ (exponential factors in permutation are equal to unity in this case).

There are two ways to obtain a total nuclear spin value $I = \frac{1}{2}$, which leads to four spin functions. The first two are obtained by the coupling of spin-$\frac{1}{2}$ and a spin-1:

$$\left|p_\alpha \tfrac{1}{2}\right\rangle = -\tfrac{1}{\sqrt{6}}(2\beta\alpha\alpha - \alpha\beta\alpha - \alpha\alpha\beta) \tag{17}$$

$$\left|p_\alpha - \tfrac{1}{2}\right\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{6}}(2\alpha\beta\beta - \beta\alpha\beta - \beta\beta\alpha). \tag{18}$$

The alternative is the coupling of spin-$\frac{1}{2}$ and spin-0 which leads to the two nuclear spin wavefunctions:

$$\left|p_\beta \tfrac{1}{2}\right\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha) \tag{19}$$

$$\left|p_\beta - \tfrac{1}{2}\right\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}(\beta\alpha\beta - \beta\beta\alpha). \tag{20}$$

These spin functions have no specific properties respective to the exchange of nuclei. Following Bahloul (1997), we introduce functions which are obtained by linear combinations of (17) and (19) corresponding to $m_I = \frac{1}{2}$ and (18) and (20) for $m_I = -\frac{1}{2}$. The coupling between nuclear spin and rotation is anticipated in these expressions.

$$\begin{aligned}\left|p_k \frac{1}{2}\right\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|p_\alpha \frac{1}{2}\right\rangle + \mathrm{i}q\left|p_\beta \frac{1}{2}\right\rangle\right)\\ &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\beta\alpha\alpha + \alpha\beta\alpha \exp\left(\frac{2\mathrm{i}\pi k}{3}\right) + \alpha\alpha\beta \exp\left(\frac{4\mathrm{i}\pi k}{3}\right)\right)\end{aligned} \tag{21}$$

$$\left|p_k - \frac{1}{2}\right\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|p_\alpha - \frac{1}{2}\right\rangle + \mathrm{i}q\left|p_\beta - \frac{1}{2}\right\rangle\right)$$
$$= -\frac{1}{\sqrt{3}}\left(\alpha\beta\beta + \beta\alpha\beta\exp\left(\frac{2\mathrm{i}\pi k}{3}\right) + \beta\beta\alpha\exp\left(\frac{4\mathrm{i}\pi k}{3}\right)\right) \tag{22}$$

with $k = 3n + q$ and $q = \frac{-2\mathrm{i}\left(\frac{1}{2}+\exp\left(\frac{2\mathrm{i}\pi k}{3}\right)\right)}{\sqrt{3}} = \pm 1$. Then $|jkm\rangle$ and $|j-km\rangle$ are multiplied separately by the nuclear spin functions (for $|j-km\rangle$ the sign in the exponential is $-$). Finally we have the linear combinations:

$$|jkm\varepsilon\rangle\left|p_k\frac{1}{2}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}\left[|jkm\rangle\left(\beta\alpha\alpha + \alpha\beta\alpha\exp\left(\frac{2\mathrm{i}\pi k}{3}\right) + \alpha\alpha\beta\exp\left(\frac{4\mathrm{i}\pi k}{3}\right)\right)\right.$$
$$\left.+\varepsilon|j-km\rangle\left(\beta\alpha\alpha + \alpha\beta\alpha\exp\left(\frac{-2\mathrm{i}\pi k}{3}\right) + \alpha\alpha\beta\exp\left(\frac{-4\mathrm{i}\pi k}{3}\right)\right)\right] \tag{23}$$

$$|jkm\varepsilon\rangle\left|p_k - \frac{1}{2}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}\left[|jkm\rangle\left(\alpha\beta\beta + \beta\alpha\beta\exp\left(\frac{2\mathrm{i}\pi k}{3}\right) + \beta\beta\alpha\exp\left(\frac{4\mathrm{i}\pi k}{3}\right)\right)\right.$$
$$\left.+\varepsilon|j-km\rangle\left(\alpha\beta\beta + \beta\alpha\beta\exp\left(\frac{-2\mathrm{i}\pi k}{3}\right) + \beta\beta\alpha\exp\left(\frac{-4\mathrm{i}\pi k}{3}\right)\right)\right] \tag{24}$$

where $k = 3n \pm 1$. Radiative transitions between *ortho*- and *para*-NH_3 states are forbidden. We verify that these functions are eigenfunctions of the permutation operator between any hydrogen nuclei from equations (10) to (12).

3.3. Close coupling treatment

The total wavefunction of the system is obtained by expanding on:

- the eigenfunctions of rotor
- the spherical harmonics (partial waves)
- the radial functions $u(R)$ of the nuclear motion.

Close coupled equations are derived in the representation where the total angular momentum is obtained via the coupling of the relative angular momentum ℓ and the rotational angular momentum j:

$$|JMjk\varepsilon\ell\rangle = \sum_{mm_\ell}\langle jm\ell m_\ell|JM\rangle|jk\varepsilon m\rangle|\ell m_\ell\rangle \tag{25}$$

where $\langle jmlm_l|JM\rangle$ are Clebsch–Gordan coefficients and $|\ell m_\ell\rangle$ are partial waves $Y_{\ell m_\ell}(\theta,\phi)$ of the relative motion expressed in the space-fixed reference frame. The wavefunction corresponding to total angular momentum J and its projection on z, M satisfies the Schrödinger equation:

$$\left[H_{\mathrm{rot}} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_R^2 + V - E - E_{jk}\right]\Psi^{JM}_{jk\varepsilon\ell} = 0. \tag{26}$$

E is the relative kinetic energy and E_{jk} is the eigenvalue of $|jkm\rangle$. μ is the reduced mass of the system. We write:

$$\Psi^{JM}_{jk\varepsilon\ell} = \sum_{j'k'\varepsilon'\ell'}\frac{1}{R}u^{JMjk\varepsilon\ell}_{j'k'\varepsilon'\ell'}(R)|JMj'k'\varepsilon'\ell'\rangle \tag{27}$$

Table 3. Propagation parameters used in present calculations. The definition is given in the documentation of the MOLSCAT (Hutson and Green 1995) code.

INTFLG = 6	STEPS = 6	RMIN = 3.0	RMAX = 60.0
DTOL = 0.3	OTOL = 0.005	$A = B = 9.9402\ \mathrm{cm}^{-1}$	$C = 6.3044\ \mathrm{cm}^{-1}$

and obtain the coupled second-order differential equations of radial functions:

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}R^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{R^2} + \kappa^2_{j'k'jk}\right] u^{JMjk\varepsilon\ell}_{j'k'\varepsilon'\ell'}(R) = \frac{2\mu}{\hbar^2} \sum_{j''k''\varepsilon''\ell''} \langle JMj''k''\varepsilon''\ell''|V|JMj'k'\varepsilon'\ell'\rangle u^{JMjk\varepsilon\ell}_{j''k''\varepsilon''\ell''}(R). \tag{28}$$

The wavenumber κ is given by

$$\kappa^2_{j'k'jk} = \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)(E + E_{jk} - E_{j'k'}). \tag{29}$$

The evaluation of the coupling matrix $\langle JMj''k''\varepsilon''\ell''|V|JMj'k'\varepsilon'\ell'\rangle$ depends on the approximation performed for the coupling of the different angular momenta. The state-to-state integral cross sections are given by:

$$\sigma_{jk\varepsilon\to j'k'\varepsilon'} = \frac{\pi}{\kappa^2_{jkjk}(2j+1)} \sum_{JM\ell\ell'} (2J+1) \times \left|T^{JM}_{jk\varepsilon\to j'k'\varepsilon'}\right|^2 \tag{30}$$

where $T^{JM}_{jk\varepsilon\to j'k'\varepsilon'}$ is the transmission matrix. These equations are solved thanks to the quantum collision code MOLSCAT (Hutson and Green 1995).

3.4. Coupled states approximation

The coupled states (CS) approximation was introduced by McGuire and Kouri (1974). The scattering equations are written in the body-fixed reference frame which is rotating. In the CS approximation, the z'-axis lies along the collisional coordinate R', so the projection of the orbital angular momentum on R' is $m_\ell = 0$. The total angular momentum expansion basis is now labelled $|JMjk\overline{m}\rangle$, where $\overline{m}$ is the projection of j on R'. The interaction potential matrix is diagonal in $\overline{m}$ and independent of ℓ in the body-fixed system, but ℓ^2 is no more diagonal as it is in the space-fixed system. It connects states with different $\overline{m}$ corresponding to 'Coriolis forces' in the rotating frame. McGuire and Kouri (1974) in the CS approximation neglected the off-diagonal matrix elements of ℓ^2 in the body-fixed system and approximated the diagonal ones. The corresponding equations are implemented in the MOLSCAT code.

4. Cross sections and comparison with previous works

The MOLSCAT (Hutson and Green 1995) code has been used both in the full CC treatment and CS approximation. The correctly converged parameters are displayed in table 3. The NH_3 molecule is described by the molecular constants used by Green, given in the documentation of the MOLSCAT code and reported in table 3. A reduced mass of 3.24 a.m.u is taken. *Ortho*- and *para*-NH_3 symmetries are treated separately. The basis includes 54 vectors for *para*-NH_3, which corresponds to a maximum value of $j = 8$. The basis set increases faster with j than for *ortho*-NH_3 (48 vectors until $j = 11$). We only report results until $j = 4$ for *para*-NH_3 and $j = 7$ for *ortho*-NH_3 to preserve the convergence.

We reproduce successfully the values of the cross sections relative to *para*-NH_3 at a total energy of 120.445 cm^{-1} given in Green (1980), by using the PES of Davis *et al* and the CS approximation which had been used in this work.

Table 4. Comparison between experimental cross sections (Å^2) for *ortho*-NH_3 transitions $00+ \rightarrow jk\varepsilon$ at a relative kinetic energy of 436 cm^{-1} of Schleipen and ter Meulen (1991) and theoretical results obtained by van der Sanden *et al* (1995) and in the present paper. CC B48 and CS B48 refer respectively to close coupling and coupled states calculations performed with a basis of 48 vectors.

$jk\varepsilon$	Schleipen and ter Meulen (1991)	van der Sanden *et al* (1995)	CC B48	CS B48
10+	2.00	0.615	2.37	2.32
20+	4.53	3.182	6.98	6.98
30+	1.29	1.509	0.65	0.58
33+	1.30	0.002	0.009	–
33−	4.11	7.894	7.85	8.37
40+	0.53	0.083	0.32	0.29
43+	0.62	0.001	0.02	–
43−	3.46	2.248	2.62	2.69
50+	–	0.037	0.02	0.02
53+	–	0.003	0.005	–
53−	–	0.076	0.20	0.14
60+	0.38	0.002	0.0005	0.0004
63+	–	0.000	0.00002	–
63−	–	0.004	0.003	0.002
66+	0.59	0.412	0.43	0.38

Table 5. Comparison between experimental cross sections (Å^2) for *para*-transitions $11- \rightarrow jk\varepsilon$ at a relative kinetic energy of 436 cm^{-1} of Schleipen and ter Meulen (1991) and theoretical results obtained by van der Sanden *et al* (1995) and in the present paper. CC B54 and CS B54 refer respectively to present close coupling calculations with a basis of 54 vectors and coupled states results with a basis of 54 vectors.

$jk\varepsilon$	Schleipen and ter Meulen (1991)	van der Sanden *et al* (1995)	CC B54	CS B54
21+	2.72	1.757	4.11	4.46
21−	2.62	0.668	1.36	1.35
22+	2.55	3.465	3.37	3.72
22−	0.59	0.001	0.004	0.001
31+	0.86	0.932	0.43	0.42
31−	1.62	0.869	1.97	1.76
32+	1.34	1.044	1.21	1.27
32−	1.00	0.963	0.88	0.86
41+	0.31[a]	0.042	0.20	0.19
41−	0.69	0.323	0.14	0.11
42+	–	0.135	0.24	0.21
42−	0.69[a]	0.335	0.37	0.35
44+	2.27	3.077	3.02	3.00
44−	0.65	0.262	0.32	0.32
54+	0.83	0.563	0.66	0.68
54−	0.38[a]	0.023	0.09	0.08
55+	0.21[a]	0.003	0.004	0.004
55−	0.45[a]	0.495	0.52	0.52

[a] Values with an error of ±20% according to the authors.

4.1. Comparison with previous works at specific energies

We have performed calculations at specific energies in order to compare our results with former experimental and theoretical cross sections. Tables 4 and 5 display the experimental cross sections of Schleipen and ter Meulen (1991), the theoretical cross sections of van der Sanden

Table 6. Comparison of final states parity-averaged experimental cross sections (Å^2) for transitions $11- \rightarrow jk$ at a relative kinetic energy of 436 cm^{-1} of Schleipen and ter Meulen (1991) and theoretical results obtained by van der Sanden *et al* (1995) and in the present work.

jk	Schleipen and ter Meulen (1991)	van der Sanden *et al* (1995)	CC B54
21	2.67	1.21	2.74
22	1.56	1.73	1.69
31	1.24	0.90	1.20
32	1.17	1.00	1.05
41	0.50	0.18	0.17
42	0.69	0.24	0.31
44	1.46	1.67	1.67
54	0.61	0.29	0.38
55	0.33	0.25	0.26

et al (1995) and our present results at a relative kinetic energy of 436 cm^{-1} for *ortho*-NH_3 and *para*-NH_3 (which corresponds to the experimental energy of 54 meV reported in Schleipen and ter Meulen (1991)). The experimental data are obtained in a crossed molecular beam experiment and the authors report an accuracy of $\pm 10\%$ except for values with a superscript a. Theoretical results of van der Sanden *et al* are obtained with their own PES resulting from SCF calculations augmented by a multipole-expanded dispersion energy and in the close coupling treatment, using the HIBRIDON inelastic scattering code of Alexander *et al*. The differences between the theoretical results are due to the different PES values. The discrepancy with the experimental cross sections of Schleipen and ter Meulen (1991) for the transitions towards levels with $K = 3$ and positive parity index remains significant for any theoretical result reported. Theoretical works give very low cross sections (even identically zero for CS) compared to the experiments. This has been interpreted by van der Sanden *et al* (1995) as due to the inversion motion which is neglected in the theoretical treatments. However, Seeleman *et al* (1988) argue that these large experimental cross sections are real and are not an artefact of secondary collisions.

The difficulty to define a specific initial and/or final state in the experimental setup has also been emphasized. It can then be more relevant to compare final state parity-averaged cross sections as reported in table 6. These parity-averaged cross-sections are defined by Meyer (1995) as:

$$\sigma_{jk \rightarrow j'k'} = \frac{\sigma_{jk\varepsilon \rightarrow j'k'+} + \sigma_{jk\varepsilon \rightarrow j'k'-}}{2}. \tag{31}$$

In this latter case, the agreement between experimental results and our present calculations is fair.

Another important point, already emphasized by several authors, is that CS calculations are in good qualitative and quantitative agreement with the full CC treatment. It means that for high collision energies where CC calculations are time consuming, we can use CS with a large basis set.

Figure 3 shows the energy dependence of the $00+ \rightarrow 10+$ cross sections and the corresponding resonance structure arising both in CC and CS calculations. A small energy step is indeed required to obtain the resonances. However, as the resonances occur at relatively low energies, the computations are not too time consuming.

4.2. *Influence of the PES*

An extensive data set of collision rate coefficients is provided in Green (1981) and the corresponding values are introduced in the astrophysical models to interpret ammonia

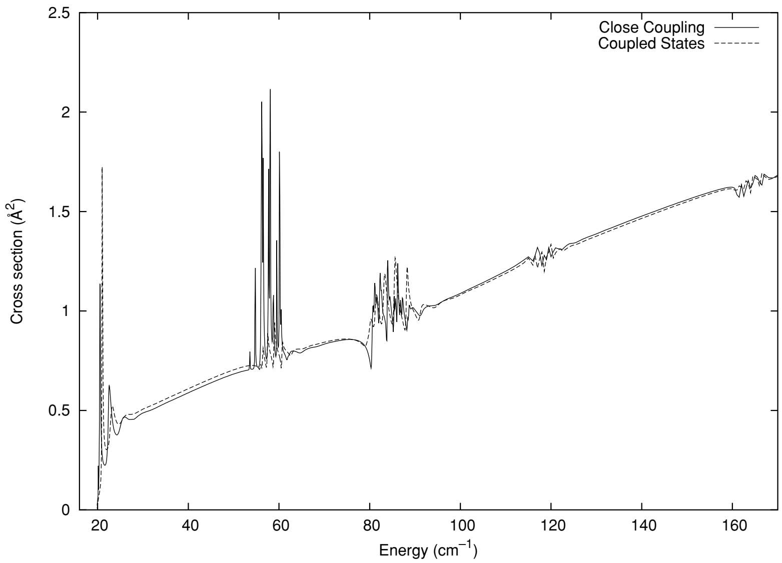

Figure 3. Energy dependence of the 00+ $\rightarrow$ 10+ cross section.

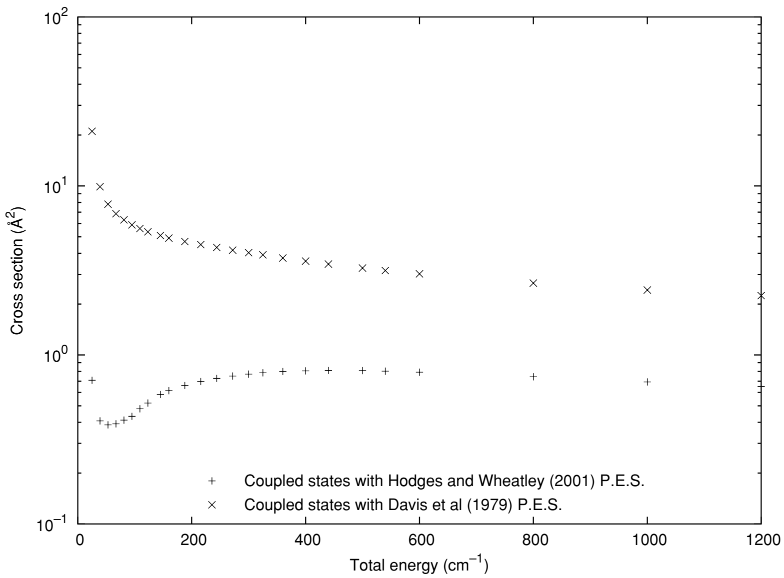

Figure 4. Comparison between cross sections calculated with the PES of Davis *et al* (1979) on one hand and with the PES of Hodges and Wheatley (2001) on the other hand.

observations. We test the role of the PES by performing coupled states calculations both with the PES of Hodges and Wheatley (2001) and of Davis *et al* (1979). Significant discrepancies are obtained for the cross sections, especially at low energies as seen in figure 4 for the

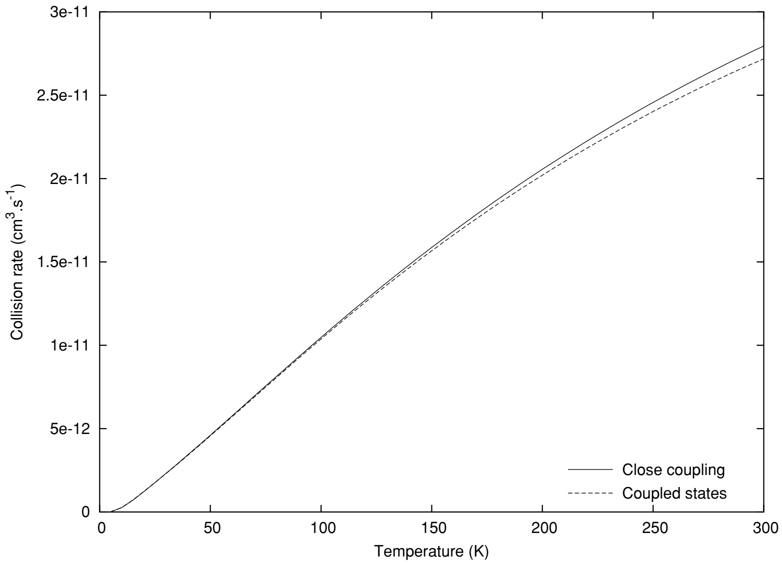

Figure 5. Comparison of collision rate coefficients from 5 K to 300 K for the transition 00+ $\rightarrow$ 10+. The solid line cross sections are calculated with a full close coupling treatment and the dotted lines correspond to coupled states approximation.

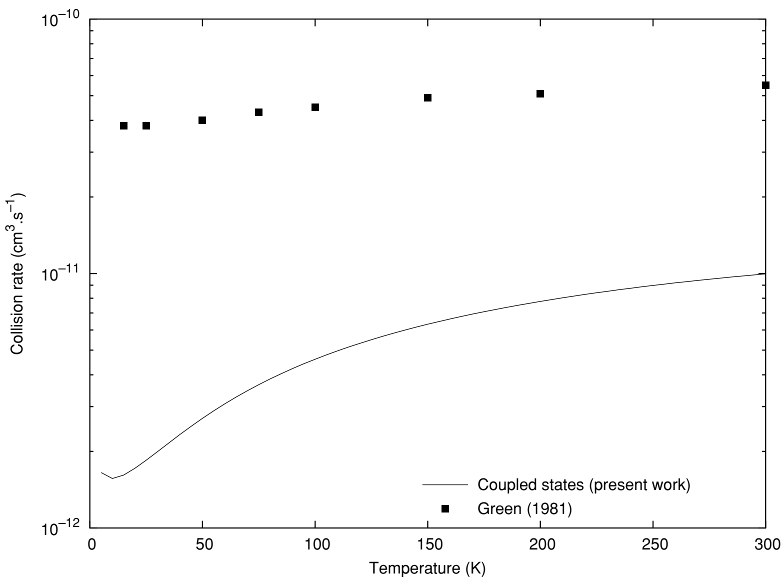

Figure 6. Comparison of collision rate coefficients from 5 K to 300 K for the transition 10+ $\rightarrow$ 00+ with the results of Green (1981).

10+ $\rightarrow$ 00+ fundamental transition. Similar trends are obtained for the other transitions. The need for accurate PES is emphasized.

Table 7. Comparison of our collision rate coefficients in $cm^3\ s^{-1}$ for *para*-NH_3 at 300 K with Green (1981) and Chen and Zhang (1997). Numbers in parentheses indicate the powers of ten.

Initial	Final	This work	Green (1981)	Chen and Zhang (1997)
11+	11−	1.41(−11)	8.7(−11)	4.44(−11)
	21+	1.58(−11)	6.2(−11)	3.63(−11)
	21−	5.94(−11)	1.1(−11)	5.80(−11)
	22+	0.67(−13)	4.1(−13)	1.31(−13)
	22−	4.49(−11)	2.7(−11)	2.45(−11)
	31+	2.05(−11)	0.24(−11)	0.92(−11)
	31−	0.45(−11)	1.0(−11)	0.55(−11)
	32+	9.09(−12)	5.8(−12)	4.30(−12)
	32−	1.24(−11)	1.7(−11)	0.84(−11)
	41+	1.61(−12)	1.8(−12)	2.23(−12)
	41−	2.56(−12)	0.47(−12)	0.36(−12)
	42+	4.11(−12)	4.3(−12)	2.29(−11)
	42−	2.22(−12)	1.3(−12)	1.28(−12)
	44+	3.33(−12)	2.6(−12)	3.51(−12)
	44−	2.92(−11)	1.1(−11)	1.54(−11)
22+	21+	2.19(−11)	1.7(−11)	1.12(−11)
	21−	0.77(−11)	1.4(−11)	0.73(−11)
	22−	0.20(−10)	1.2(−10)	0.70(−10)
	31+	0.82(−11)	1.3(−11)	0.55(−11)
	31−	7.92(−12)	6.7(−12)	4.05(−12)
	32+	1.46(−11)	4.0(−11)	2.56(−11)
	32−	4.90(−11)	0.74(−11)	3.43(−11)
	41+	2.19(−12)	1.1(−12)	1.31(−12)
	41−	3.13(−12)	3.8(−12)	1.76(−12)
	42+	7.45(−12)	1.3(−12)	1.11(−12)
	42−	3.42(−12)	4.6(−12)	4.11(−12)
	44+	7.41(−12)	3.5(−12)	2.61(−12)
	44−	0.44(−13)	1.8(−13)	0.66(−13)

5. Collision rate coefficients

The cross sections are integrated over the Maxwell–Boltzmann distribution of collision velocities in order to obtain the collision rate coefficients:

$$K_{jk\varepsilon\to j'k'\varepsilon'}(T) = \left(\frac{8k_BT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \int_o^\infty \sigma_{jk\varepsilon\to j'k'\varepsilon'}(E_T) E \exp\left(-\frac{E}{k_BT}\right) \frac{\mathrm{d}E}{(k_BT)^2} \tag{32}$$

where E is the relative kinetic energy; so $E = E_T - E_{jk}$ with E_T the total energy of the collision. k_B is the Boltzmann constant. Calculations were performed both in close coupling and coupled states approximation. For *ortho*-NH_3 and *para*-NH_3, the energy step is 0.1 cm^{-1} from 16 to 40 cm^{-1}, 0.2 cm^{-1} from 40 to 100 cm^{-1}, 1 cm^{-1} from 100 to 400 cm^{-1}, 20 from 400 to 600 cm^{-1} and 50 cm^{-1} from 600 to 1500 cm^{-1}. At very low energies, an energy step as low as 0.1 cm^{-1} is required to take into account resonances. We have calculated the rate coefficients from 5 K to 300 K with a temperature step of 5 K. Figure 5 shows the very good agreement between coupled states and close coupling results. We compare our values of the collision rate coefficients at 300 K for *para*-NH_3 with those of Green (1981) and Chen and Zhang (1997) in table 7. Significant differences are obtained but the orders of magnitude are consistent. Figures 6, 7 and 8 compare our coupled states results with those of Green (1981) for transitions between *ortho*-NH_3. As discussed before, we infer that the discrepancies are

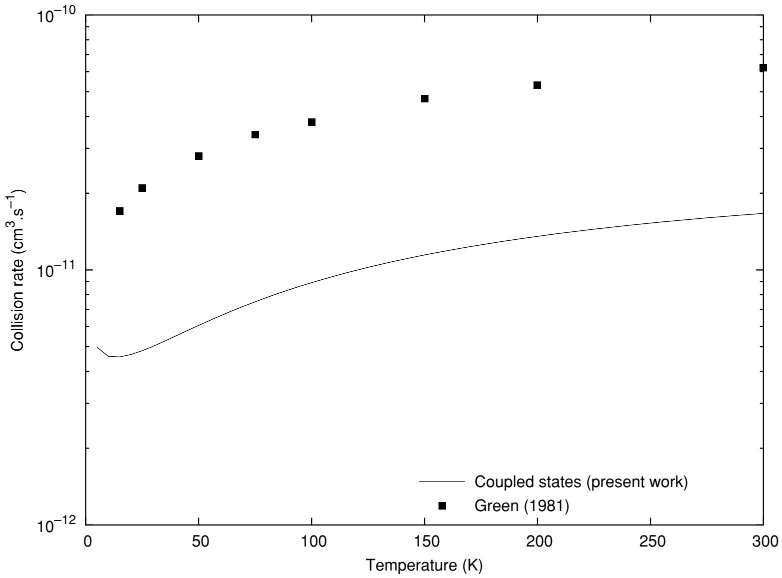

Figure 7. Comparison of collision rate coefficients from 5 K to 300 K for the transition 20+ → 10+ with the results of Green (1981).

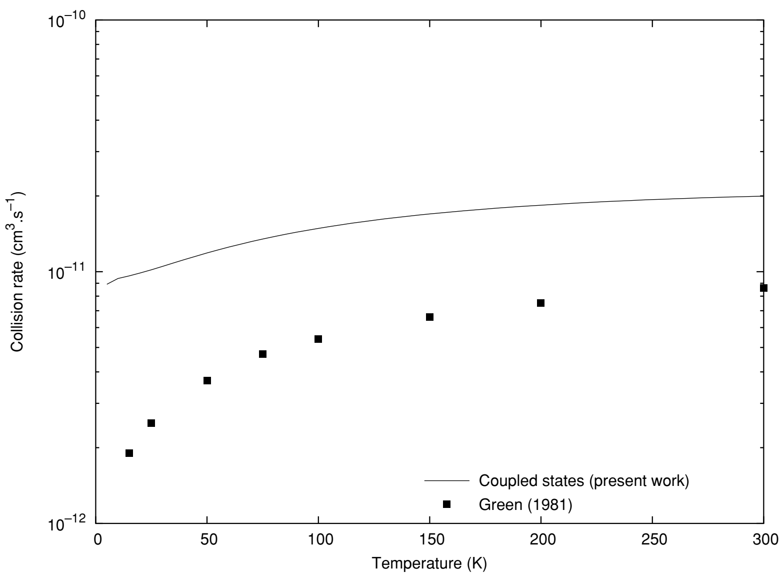

Figure 8. Comparison of collision rate coefficients from 5 K to 300 K for the transition 33− → 00+ with the results of Green (1981).

due to the differences in the PES. In addition, we have included a larger basis and expect a better convergence. Values for these collision rate coefficients are available on request.

We have also checked the influence of the resonances on the results by increasing the energy step in the Maxwellian average. We have found that discrepancies up to 10% can be obtained in the rate coefficients at temperatures below 60 K. The effect at higher temperatures is negligible.

6. Conclusion

Rotational excitation cross sections of NH_3 due to collisions with He have been calculated from 16 to 1500 cm^{-1} with a full close coupling treatment and using the most recent and accurate PES of Hodges and Wheatley (2001).

Cross sections are compared with previous experimental and theoretical results at specific collision energies. The differences between the theoretical results are shown to be due to the PES and present results should be considered as most reliable. We have also found, as previously shown, that results obtained within the CS approximation are in qualitative and quantitative agreement with those obtained with the full close coupling treatment. The effect of resonances has been emphasized.

The difference between experiment and theory for the $jk\varepsilon \rightarrow j'3+$ collisional excitation remains serious with the new PES and may be due to the neglect of the inversion motion in all different calculations. As the PES of Hodges and Wheatley (2001) includes the dependence on the inversion coordinate, we plan to include this effect in future calculations. The difficulty to assign specific initial and/or final states in the experimental setups may also lead to dubious results. The agreement between experimental and present theoretical values of parity averaged cross sections is promising.

Acknowledgments

We are grateful to Pierre Valiron from Laboratoire d'Astrophysique de l'Observatoire de Grenoble, Jean Cosléou from Université de Lille and Franck Thibault from PALMS, Université de Rennes 1 for useful discussions. We are grateful too to Khaled Bahloul for enlightening us about the coupling of the rotation and the nuclear spin functions.

References

Alexander M H, Manolopoulos D E, Werner H J and Follmeg B 1996 *HIBRIDON code* with contributions by Vohralik P F, Lemoine D, Corey G, Johnson B, Orlikowski T, Berning A, Degli-Esposti A, Rist C, Dagdigian P and Pouilly B

Bahloul K 1997 Des interactions hyperfines et de la conversion des isomères de spin nucléaire de CH_3F, Université Denis Diderot Paris VII, Paris *PhD Thesis*

Benedict W S, Gailar N and Plyler E K 1957 *Can. J. Phys.* **35** 1235

Billing G D, Poulsen L L and Diercksen G H F 1985 *Chem. Phys.* **98** 397

Chen J and Zhang Y H 1997 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **30** 347

Cheung A C, Rank D M, Townes C H, Thornton D D and Welch W J 1968 *Phys. Rev. Lett.* **21** 1701

Davis S L, Boggs J E and Mehrotra S C 1979 *J. Chem. Phys.* **71** 1418

Edmonds A R 1957 *Angular Momentum in Quantum Mechanics* (Princeton: Princeton University Press)

Gordon R G and Kim Y S 1972 *J. Chem. Phys.* **56** 3122

Green S 1976 *J. Chem. Phys.* **64** 3463

Green S 1979 *J. Chem. Phys.* **70** 816

Green S 1980 *J. Chem. Phys.* **73** 2740

Green S 1981 *NASA Technical Memorandum* 83869

Ho P T P and Townes C H 1983 *Ann. Rev. Astron. Astrophys.* **21** 239

Hodges M P and Wheatley R J 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 8836

Hutson J M and Green S 1995 *MOLSCAT Version 14* (Distributed by Collaborative Computational Project 6, Daresbury Laboratory, Warrington, UK)
Larsson B *et al* 2003 *Astron. Astrophys.* **402** L69
Liseau R *et al* 2003 *Astron. Astrophys.* **402** L73
McGuire P and Kouri D J 1974 *J. Chem. Phys.* **60** 2488
Meyer H 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 1101
Meyer H, Buck U, Schinke R and Diercksen G H F 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 4976
Schleipen J and ter Meulen J J 1991 *Chem. Phys.* **156** 479
Seelemann T, Andresen P, Schleipen J, Beyer B and ter Meulen J J 1988 *Chem. Phys.* **126** 27
Townes C H and Schawlow A L 1975 *Microwave Spectroscopy* (New York: Dover)
van der Sanden G C M, Wormer P E S and van der Avoird A 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 3079
van der Sanden G C M, Wormer P E S, van der Avoird A, Schleipen J and ter Meulen J J 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 10001

Astronomy & Astrophysics manuscript no. 6033
September 15, 2006

Collisional excitation of monodeuterated ammonia NH_2D by helium

L. Machin[1] and E. Roueff[1]

[1] Laboratoire Univers et Théories and UMR 8102, Observatoire de Paris-Meudon, 5 Place Jules Janssen, F-92195 Meudon
e-mail: leandre.machin@obspm.fr and evelyne.roueff@obspm.fr

Received ; accepted

ABSTRACT

Context. Observations of deuterated molecules are useful probes of the physical and chemical conditions in star-forming regions. However their detailed interpretation is hampered by the lack of knowledge of the corresponding collisional rate coefficients.
Aims. We extend our previous study of ammonia collisional excitation by helium to monodeuterated ammonia NH_2D, which has been found to be abundant in a variety of environments.
Methods. We introduce the principal isotopic effects in the collisional equations by calculating the relevant angular dependence of the intermolecular potential energy surface.
Results. Cross sections are calculated in the coupled states approximation, and collisional rate coefficients are given from 5 to 100 K, a range of temperatures that is relevant in the interstellar medium.
Conclusions. These results allow to include justifiable collisional excitation rate coefficients of NH_2D by He in the analysis of the emitted radiation for the first time

Key words. ISM: general - ISM: molecules - Molecular data - Molecular processes - Scattering

1. Introduction

Ammonia NH_3 is the first polyatomic molecule observed in the interstellar medium via centimetric transitions arising within its 1_1 inversion doublet (Cheung et al. 1968). Pure rotational transitions of ammonia that arise in the submillimeter region are not observable from the ground, and the fundamental rotational $1_0 \rightarrow 0_0$ transition of NH_3 at 572.5 GHz was first detected by Liseau et al. (2003) and Larsson et al. (2003) with the space submillimeter telescope ODIN toward the low-mass interstellar cloud core ρ Oph A and the Orion bar. Deuterated isotopomers of ammonia are interesting because, due to their higher reduced mass, the rotational levels become closer in energy and cover a lower frequency domain. Consequently, the rotational transitions of these deuterated forms are in a range of frequencies that is not absorbed by the Earth's atmosphere. Mono-deuterated ammonia NH_2D was first observed by Turner et al. (1978) in the molecular cloud Sgr B2 by means of its 1_{11}-1_{01} *ortho* transition at 85.9 GHz. This transition and its associated *para* transition at 110.1 GHz were more recently observed by Tiné et al. (2000) in the dark clouds TMC1 and L134N. Simultaneously, Saito et al. (2000) reported the observations of the *para* transition at 110.1 GHz in several cloud cores. Finally Shah & Wootten (2001) reported a survey of these two lines toward protostellar cores in low-mass star formation regions of the Galaxy.
These observations created a need for collision rate coefficients in order to correctly interpret the different lines and compute kinetic temperature and densities of the molecular component of the ISM via an appropriate treatment of the radiative transfer. Moreover, the future infrared and submillimeter spatial telescope HERSCHEL and the construction of ALMA (Atacama Large Millimeter Array) in Chile increase the need for these detailed molecular data.
The new accurate intermolecular potential energy surface (PES) for NH_3-He of Hodges & Wheatley (2001) has been used to reevaluate the collisional excitation of NH_3 by He (Machin & Roueff 2005). As long as the Born-Oppenheimer approximation can be applied, the same PES can be used for any isotopic substitution of the nuclei because the electrostatic interaction depends only on the relative positions of the electrons and the nuclear charges. However, the center of mass reference frame is modified and the expansion coefficients of the PES over the spherical harmonics, $v_{\lambda\mu}$, are changed accordingly, as shown in Sect. 2. As NH_2D is no longer a symmetric top like NH_3, the formalism of the collision with He is also different and is presented in Sect. 3. The cross sections and the corresponding reaction rate coefficients of the NH_2D-He system are given respectively in Sects. 4 and 5. We present our conclusion in Sect. 6.

Send offprint requests to: L. Machin or E. Roueff

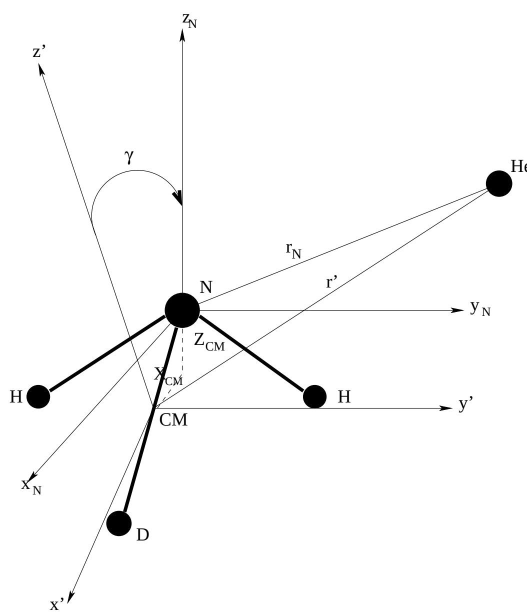

Fig. 1. Relation between the center of mass reference frame (x', y', z') of NH_2D and the reference frame used by Hodges & Wheatley (2001) for their NH_3-He PES (x_N, y_N, z_N). X_{CM} and Z_{CM} are the coordinates of the center of mass of NH_2D in the PES reference frame. γ is the angle between the z_N and the z' axis. CM indicates the center of mass and N the nitrogen atom.

2. Potential energy surface

We use the MOLSCAT code version 14 of J. M. Hutson and S. Green to compute the quantal excitation cross sections of NH_2D by He. The electronic potential that describes the interaction between NH_2D and He depends only on the relative positions of electronic and nuclear charges involved in the system. The nuclear charges are the same for any isotopic substitution. Then, the PES describing the NH_3-He system can be used when non adiabatic coupling between electronic and nuclear motion can be neglected (Born-Oppenheimer approximation). We use the recent accurate PES for NH_3-He of Hodges & Wheatley (2001) as in our previous work on NH_3-He (Machin & Roueff 2005). This PES is given in a Cartesian coordinate system (x_N, y_N, z_N) centered on the nitrogen atom, and the z axis is collinear to the axis of symmetry (C_3) of the NH_3 molecule. This axis is perpendicular to the plane of the three hydrogen atoms. However, the collisional equations to be solved in the MOLSCAT program are written in the center of mass system of the molecule (NH_2D) with axes equal to those of the principal inertia momenta noted (x', y', z'). Fig. 1 illustrates the relation between the two reference frames.

We express the PES of Hodges & Wheatley (2001) in the MOLSCAT coordinate system. For NH_2D, the transformation

Table 1. Values of γ, X_{CM}, and Z_{CM} for NH_2D in the PES. reference frame.

Parameter	NH_2D
γ (in degrees)	-8.57
X_{CM} (a_0)	0.0988
Z_{CM} (a_0)	-0.1611

is the following:

$$x_N = x' \cos(\gamma) - z' \sin(\gamma) + X_{CM} \quad (1)$$

$$y_N = y' \quad (2)$$

$$z_N = x' \sin(\gamma) + z' \sin(\gamma) + Z_{CM} , \quad (3)$$

where γ is the angle between the z_N and the z' axes and X_{CM} and Z_{CM} are the coordinates of the center of mass of NH_2D in the PES reference frame (x_N, y_N, z_N). The values of γ, X_{CM}, and Z_{CM} are given in Table 1. γ is taken from Cohen & Pickett (1982). X_{CM} and Z_{CM} are calculated for an umbrella angle $\alpha_e = 112.14°$ and for the length of the N-H bond $r_e = 1.9132\ a_0$. These values correspond to the experimental equilibrium geometry given by Benedict et al. (1957) and reported in Hodges & Wheatley (2001). We expand the PES in the body-fixed coordinates as:

$$V(r', \theta', \phi') = \sum_{\lambda\mu} v_{\lambda\mu}(r') Y_{\lambda\mu}(\theta', \phi'). \quad (4)$$

In the case of NH_3, only $v_{\lambda\mu}(r')$ with $\mu = 3n$ are non-zero due to the C_{3v} symmetry. For NH_2D, this symmetry is broken, so all the $v_{\lambda\mu}(r')$ have to be included. We use the "VRTP" procedure in the MOLSCAT program, which provides the expansion coefficients $v_{\lambda\mu}(r')$ of the PES. Decimal logarithms of the absolute values corresponding to $\lambda = 3$ coefficients are displayed in Fig. 2. The cusps in the figure correspond to a change of sign as the coefficients become negative at large distances. We see that for $v_{3\mu}$ with $\mu = 1$ and $\mu = 2$ coefficients are not negligible compared with the $v_{3\mu}(r')$ with $\mu = 0$ and $\mu = 3$. In the present calculations, we have included $v_{\lambda\mu}(r')$ until $\lambda = 10$, which allows a satisfactory representation of the PES.

3. Collisional treatment

NH_2D is an asymmetric top and is treated as a rigid rotator. The relevant formalism of collisional excitation of asymmetric tops is described in Garrison et al. (1976), Garrison & Lester (1977), and Palma & Green (1987). Two different reference frames are introduced: the body-fixed (BF) frame (x', y', z'), which corresponds to the principal moments of inertia axes system, and the space-fixed (SF) frame (x, y, z), which both have their origin at the center of mass of the molecule. The BF axes are connected to the SF axes by a rotation involving the Euler angles $(\alpha\beta\gamma)$. The rotational Hamiltonian introduced in MOLSCAT is taken as:

$$H_{\text{asymtop}} = AJ_{x'}^2 + BJ_{y'}^2 + CJ_{z'}^2 - D_{jj}J^4 - D_{jk}J^2J_{z'}^2 - D_{kk}J_{z'}^4. \quad (5)$$

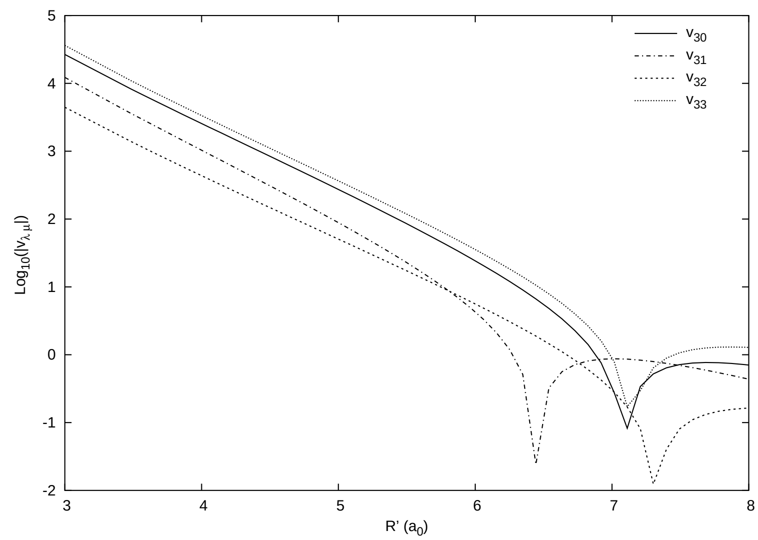

Fig. 2. $v_{\lambda\mu}$ radial coefficients for $\lambda = 3$ of the PES expansion for NH_2D. The decimal logarithms of the absolute value of the coefficients, expressed in reciprocal centimeters, are displayed.

Table 2. Values of the rotational constants A, B, and C, and of the centrifugal distortion constants D_{jj}, D_{jk}, and D_{kk} for NH_2D used in this work in units of cm^{-1}.

A	9.6759
B	6.4103
C	4.6968
D_{jj}	$5.2772.10^{-4}$
D_{jk}	$-7.9872.10^{-4}$
D_{kk}	$3.6537.10^{-4}$

$J_{x',y',z'}$ represents the components of the rotational angular momentum in the BF reference frame oriented along the principal moments of inertia of the molecule ($I_{x',y',z'}$). The rotational constants are given by $A = \hbar^2/2I_{x'}$, $B = \hbar^2/2I_{y'}$, and $C = \hbar^2/2I_{z'}$, and only the first three distorsion terms are included. The numerical values are displayed in Table 2. The rotational constants are from CDMS (Müller et al. 2001) and the distorsion terms from Coudert et al. (1986). The derived energy term values of the ten first rotational levels are displayed in Table 3.

To solve the nuclear rotational Schrödinger's equation, it is convenient to expand the asymmetric top wave functions on the symmetric top wave functions.

$$| j\tau m\rangle = \sum_{k=-j}^{j} a^j_{k\tau} \mid jkm\rangle, \tag{6}$$

where $| jkm\rangle$ are defined as in Green (1976):

$$| jkm\rangle = \sqrt{\frac{2j+1}{8\pi^2}}\mathcal{D}^j_{km}(\alpha\beta\gamma), \tag{7}$$

Table 3. Energy term values of the rotational levels of NH_2D calculated by MOLSCAT with the rotational and distortion constants of Table 2.

Rotational level	Energy (cm^{-1})
0_{00}	0.0000
1_{01}	11.1062
1_{11}	14.3718
1_{10}	16.0841
2_{02}	32.7961
2_{12}	34.8677
2_{11}	39.9993
2_{21}	49.7961
2_{20}	50.3112
3_{03}	64.2795

where j, k, and m are, respectively, the eigenvalues of J^2, $J_{z'}$, and J_z. The $a^j_{k\tau}$ are the expansion coefficients that are calculated in the MOLSCAT program for the value ITYPE = 6. τ is an index that labels the asymmetric top rotational states. The ortho and para character of NH_2D levels arises when one takes the overall symmetry of the wavefunction under the exchange of the two protons into account. The result is a removal of the degeneracy without including the inversion operation. However, the corresponding level energies are very close (see, for example, the values summarized in Coudert and Roueff (2006)). We do not include the corresponding terms in the Hamiltonian. So, the ortho and para levels are degenerate in our treatment and the corresponding excitation probabilities within the ortho and para symmetry will be identical. In addition, the ortho-para excitation is strictly forbidden. The total Hamiltonian of the system is expressed as:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2_{\boldsymbol{r}} + H_{\rm asymtop}(\hat{R}') + V(\boldsymbol{r}, \hat{R}'), \tag{8}$$

where the first term is the kinetic energy operator, the second is the asymmetric top Hamiltonian, and the third the PES. μ is the reduced mass of the system NH_2D-He. The value of μ is taken as 3.2754 amu. $\boldsymbol{r} = (r, \theta, \phi)$ is the position of the helium atom in the SF frame, and $\hat{R}' = (\alpha\beta\gamma)$ is the orientation of the NH_2D molecule in the SF frame. The position of He in the BF frame is given by $\boldsymbol{r'} = (r', \theta', \phi')$ with $r' = r$. Then we have to solve the Schrödinger's equation:

$$H\Psi = E_{\rm tot}\Psi, \tag{9}$$

where $E_{\rm tot}$ is the total collision energy and Ψ the total eigenfunction that includes the coupling of the rotational angular momentum $\boldsymbol{j}$ and the relative orbital angular momentum $\boldsymbol{\ell}$ of the helium atom to obtain the total angular momentum $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{j} + \boldsymbol{\ell}$. Ψ is defined by:

$$\Psi^{JM}_{j\ell\tau}(\boldsymbol{r}, \hat{R}') = \sum_{j'\ell'\tau'} \frac{1}{r} u^{Jj\ell\tau}_{j'\ell'\tau'}(r) \mid JMj'\ell'\tau'\rangle, \tag{10}$$

$u^{Jj\ell\tau}_{j'\ell'\tau'}(r)$ is the radial part of the wavefunctions, and $\mid JMj'\ell'\tau'\rangle$ the angular part given by:

$$\mid JMj\ell\tau\rangle = \sum_{mm_\ell} \langle jm\ell m_\ell \mid JM\rangle \mid j\tau m\rangle \mid \ell m_\ell\rangle. \tag{11}$$

Introducing Eq. 10 in Eq. 8, we have to solve second-order coupled differential equations for the radial part of the wavefunctions:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\ell'(\ell'+1)}{r^2} + \kappa^2_{j'\tau'}\right] u^{Jj\tau\ell}_{j'\tau'\ell'}(r) = \frac{2\mu}{\hbar^2}\times \sum_{j''\tau''\ell''} \langle Jj'\tau'\ell' \mid V \mid JMj''\tau''\ell''\rangle u^{JMj\tau\ell}_{j''\tau''\ell''}(r), \tag{12}$$

where $\kappa^2_{j'\tau'} = \frac{2\mu}{\hbar^2}(E_{\rm tot} - E_{j'\tau'})$. With the determination of these radial functions and knowing the asymptotic form of these functions, we can define the scattering matrix S^J by:

$$u^{Jj\tau\ell}_{j'\tau'\ell'}(r) \sim \delta_{jj'}\delta_{\tau\tau'}\delta_{\ell\ell'} \exp[-i(k_{j\tau}r - \frac{\ell\pi}{2})] - \left(\frac{k_{j\tau}}{k_{j'\tau'}}\right)^{\frac{1}{2}} S^J_{j\tau\ell\to j'\tau'\ell'} \exp[i(k_{j\tau}r - \frac{\ell\pi}{2})]. \tag{13}$$

Then the integral cross sections for the transition $j\tau \to j'\tau'$ are given by:

$$\sigma_{j\tau\to j'\tau'} = \frac{\pi}{(2j+1)k^2_{j\tau}} \sum_{J=0}^{\infty}(2J+1) \sum_{\ell=|J-j|}^{J+j} \sum_{\ell'=|J-j'|}^{J+j'} \mid T^J_{j\tau\ell\to j'\tau'\ell'} \mid^2 \tag{14}$$

with $T^J_{j\tau\ell\to j'\tau'\ell'} = \delta_{jj'}\delta_{\tau\tau'}\delta_{\ell\ell'} - S^J_{j\tau\ell\to j'\tau'\ell'}$. The detailed balance is verified:

$$\sigma_{j'\tau'\to j\tau} = \frac{(2j+1)k^2_{j\tau}}{(2j'+1)k^2_{j'\tau}} \sigma_{j\tau\to j'\tau'}. \tag{15}$$

Table 4. Values of the cross sections (in 10^{-16} cm^2) for some transitions of NH_2D at a total energy of 100 cm^{-1} with an increasing value of the number rotational states included in the basis. For example B36 indicates a basis of 36 states.

Transition	B36	B49	B64	B81	B100
$0_{00} \to 1_{01}$	0.6599	0.6565	0.6587	0.6584	0.6583
$0_{00} \to 1_{10}$	0.9464	0.9375	0.9358	0.9363	0.9361
$0_{00} \to 2_{02}$	1.0361	1.0366	1.0394	1.0396	1.0397
$1_{01} \to 0_{00}$	0.2474	0.2462	0.2470	0.2469	0.2469
$1_{01} \to 1_{11}$	0.4594	0.4619	0.4608	0.4615	0.4614
$1_{01} \to 1_{10}$	0.4310	0.4365	0.4392	0.4394	0.4395
$1_{01} \to 2_{02}$	3.6718	3.6777	3.6859	3.6889	3.6891
$1_{11} \to 1_{01}$	0.4770	0.4795	0.4783	0.4791	0.4790
$1_{11} \to 1_{10}$	0.2954	0.2906	0.2902	0.2899	0.2899
$1_{11} \to 2_{02}$	0.4333	0.4314	0.4401	0.4405	0.4406

This approach, known as the "close-coupling" method can be considered as exact, if one includes all the possible channels (open and closed). In practice one has to limit the number of channels, and it is important to check the convergence of such calculations and include a sufficient number of levels in the expansion. Other collision treatments are implemented in MOLSCAT, such as the coupled-states approximation introduced by McGuire & Kouri (1974). In this approximation, scattering equations are written in the BF frame, which is rotating. Then the projection of the orbital angular momentum is restricted to the value $m_\ell = 0$. This method gives satisfactory results as shown in Machin & Roueff 2005 for the NH_3-He system and is much less expensive in CPU time. As the reduced mass of NH_2D is larger than the reduced mass of NH_3, more energy levels than in the NH_3-He case have to be included for a given total collision energy. We used the coupled states approximation for data production after checking the validity of the approximation at some specific energies. The resulting uncertainty should not exceed a few percent on the computed collision rates.

4. Calculations of the cross sections

We carefully checked the convergence of the S matrix for different collision parameters defined in MOLSCAT. The size of the basis set in the PES expansion, i.e., the number of $v_{\lambda\mu}$ included in the calculations has been chosen to be 45 and includes terms up to $\lambda = 8$ for energies up to 100 cm^{-1}. At higher energies, 66 expansion coefficients have been introduced and include terms up to $\lambda = 10$. To illustrate this point we display some convergence tests for a total collision energy of 100 cm^{-1} in Tables 4 and 5. On the other hand, 100 (144) rotational states have been included in the basis function for an energy of 100 (400) cm^{-1} corresponding to a maximum energy of 830 (1224) cm^{-1}.

We display the chosen input parameters used in MOLSCAT in Table 6. JTOTU = -1 means that MOLSCAT is checking itself for the convergence regarding the maximum J taken into account. Calculations have been performed for a total energy

Table 5. Values of the cross sections (in 10^{-16} cm^2) for some transitions of NH_2D at a total energy of 100 cm^{-1} with an increasing value of the number of radial coefficients $v_{\lambda\mu}$ included in the expansion of the PES. For example L45 means that 45 $v_{\lambda\mu}$ were taken into account in the expansion.

Transition	L28	L45	L55
$0_{00} \rightarrow 1_{01}$	0.6545	0.6583	0.6580
$0_{00} \rightarrow 1_{10}$	0.9298	0.9361	0.9365
$0_{00} \rightarrow 2_{02}$	1.0392	1.0397	1.0396
$1_{01} \rightarrow 0_{00}$	0.2454	0.2469	0.2467
$1_{01} \rightarrow 1_{11}$	0.4581	0.4614	0.4616
$1_{01} \rightarrow 1_{10}$	0.4390	0.4395	0.4395
$1_{01} \rightarrow 2_{02}$	3.6837	3.6892	3.6928
$1_{11} \rightarrow 1_{01}$	0.4756	0.4790	0.4792
$1_{11} \rightarrow 1_{10}$	0.2883	0.2899	0.2897
$1_{11} \rightarrow 2_{02}$	0.4403	0.4406	0.4405

Table 6. Values of input parameters of MOLSCAT using in our calculations.

Parameter	Value
RMIN	3.0
INTFLG	6
STEPS	10.0
JTOTU	-1
NPTS	14,14

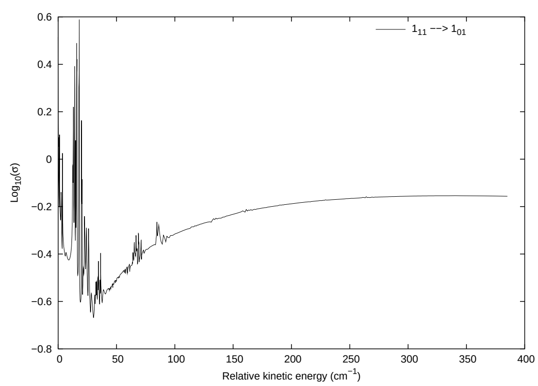

Fig. 3. Decimal logarithm of the cross section σ (in 10^{-16} cm^2) as a function of the relative kinetic energy for the transition $1_{11} \rightarrow 1_{01}$ of NH_2D.

range between 11.1 cm^{-1} and 400 cm^{-1}. The energy step has been varied with increasing collision energy. It is 0.1 cm^{-1} for a total energy range between 11.1 cm^{-1} and 100 cm^{-1}, 1 cm^{-1} between 100 cm^{-1} and 340 cm^{-1}, and 5 cm^{-1} between 340 cm^{-1} and 400 cm^{-1}.

Fig. 3 illustrates the dependence of the $1_{11} \rightarrow 1_{01}$ cross section as a function of the relative kinetic energy between NH_2D and He. This transition at 85 GHz was first detected by Turner et al. (1978). A resonance structure is found at low

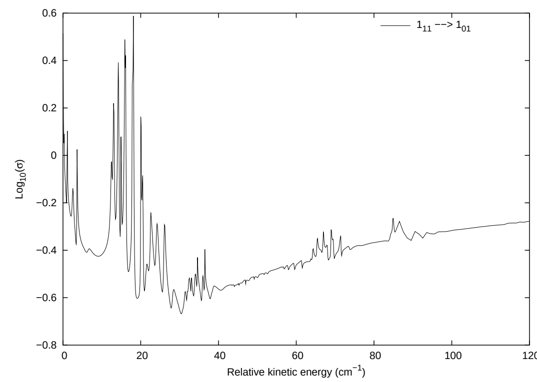

Fig. 4. Resonance structure in the cross section σ of the $1_{11} \rightarrow 1_{01}$ transition. Decimal logarithm of σ (in 10^{-16} cm^2) in function of the relative kinetic energy of NH_2D and He.

energies. The peaks are due to the opening of new collision channels and correspond to so-called Feshbach resonances. Fig. 4 displays a zoom of Fig. 3 in the energy range between 0 and 120 wavenumbers where the resonances appear. A small energy step is required in the calculations to fully account for the energy dependence of the cross sections that may affect the results for the rate coefficients at very low temperatures.

5. Rate coefficients for NH_2D-He

The collisional (de)excitation rate coefficients in function of the temperature T are obtained via a Maxwellian average of the cross sections times relative velocity. The integration formula is recalled below :

$$K_{j\tau \rightarrow j'\tau'}(T) = \left(\frac{8k_BT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{k_BT}\right)^2 \times \int_o^{\infty} \sigma_{j\tau \rightarrow j'\tau'}(E_{\mathrm{tot}})\, E\, \exp\left(-\frac{E}{k_BT}\right) dE, \quad (16)$$

where E is the relative kinetic energy, k_B is the Boltzmann constant, and μ is the reduced mass of the NH_2D-He system. As the integration should be performed until an infinite value of the relative kinetic energy, actual calculations introduce a maximum value that should be significantly larger than the mean thermal energy given approximately by k_BT, where the decreasing exponential brings a negligible contribution. As cross sections have only been computed until 400 cm^{-1}, we have calculated the rate coefficients for temperatures between 5 K and 100 K that are relevant for the interstellar medium. We show in the effect of the energy cut-off on the computed rate coefficients Fig. 5. In this figure, we see that the rate coefficients of the $1_{11} \rightarrow 1_{01}$ transition are identical for temperatures between 5 and 20K, whatever value is used for the energy cut-off. However, the situation is somewhat different for higher temperatures where the values obtained for the rate coefficients are quite different for a low value of the cut-off. We estimate that the convergence is attained at 100K when we integrate Eq. (16)

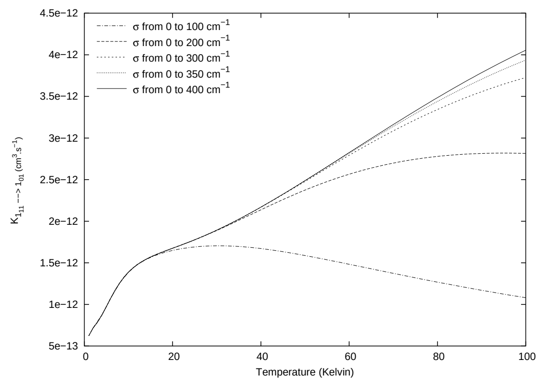

Fig. 5. Rate coefficients $K_{1_{11}\to 1_{01}}$ (cm^3 s^{-1}) of the transition $1_{11} \to 1_{01}$ in function of the temperature obtained for different values of the maximum total energy in the integration performed in Eq. (16): 100 cm^{-1}, 200 cm^{-1}, 300 cm^{-1}, 350 cm^{-1}, and 400 cm^{-1}.

until E = 400 cm^{-1}, as the differences between the rate coefficients become quite close for maximum energy values of 300, 350, and 400 cm^{-1}. We estimate that the resulting error is of the order of 3%.

We have also checked the detailed balance via independent integrations of the excitation and de-excitation cross-sections to validate our results. The detailed balance conditions on the rate coefficients are then verified with an error that does not exceed 1 % at the lower temperatures and 0.1 % at the higher temperatures. We display the values of the rate coefficients corresponding to transitions of NH_2D induced by He collisions, involving the lowest energy levels for temperatures between 5 and 100K in Table 7. The temperature variation is smooth, as one can see from the values displayed in Table 7, and collisional de-excitation rate coefficients slightly increase with temperature.

Molecular hydrogen is the main constituent of interstellar molecular clouds and the interpretation of astrophysical spectra requires knowledge of collision rates of molecules with molecular hydrogen. Helium is often considered as a prototype of molecular hydrogen in its para form, $j = 0$, which is probably the most abundant populated level in cold dark interstellar clouds. Then, rate coefficients for NH_2D-para-H_2 can be tentatively deduced from those involving He, if one assumes that the collision probabilities are identical. The values of the rate coefficients of NH_2D-H_2 may then be estimated as the product of the rate coefficients for NH_2D-He by the square root of the ratio of the reduced masses (here 1.3441).

Astrophysicists define a critical density corresponding to a specific transition as the ratio between the Einstein coefficients A_{if} and the rate coefficients K_{if} for a specific collider. This value sets the limit of the perturber density above which the transitions are thermalized. Table 8 displays the estimated values of the critical densities of H_2 thus derived for some specific transitions. We see that the critical density corresponding to the 85 GHz transition ($1_{10} \to 1_{11}$) is of the order of 2 10^4 cm^{-3}, whereas those corresponding to higher frequency transitions involving the ground rotational level attain values larger than 10^6 cm^{-3}.

Table 8. Critical density for some *ortho* and *para* transitions of NH_2D with H_2. Collision rate coefficients for NH_2D-H_2 are those for NH_2D-He multiplied by the reduced masses ratio of 1.3441. Densities are in cm^{-3}.

Transition	Critical density (cm^{-3})	
	ortho	*para*
$1_{01} \to 0_{00}$	7.51 10^6	7.00 10^6
$1_{11} \to 1_{01}$	4.19 10^6	8.85 10^6
$1_{10} \to 0_{00}$	6.47 10^8	7.51 10^8
$1_{10} \to 1_{11}$	2.30 10^4	2.14 10^4
$2_{02} \to 1_{10}$	3.64 10^8	3.13 10^8
$2_{12} \to 2_{02}$	8.93 10^5	2.92 10^6
$2_{11} \to 1_{01}$	2.19 10^9	2.38 10^9
$2_{11} \to 1_{10}$	4.47 10^7	4.87 10^7
$2_{11} \to 2_{12}$	5.86 10^4	9.08 10^4
$2_{21} \to 2_{11}$	6.76 10^7	5.27 10^7
$2_{20} \to 2_{12}$	1.54 10^8	1.32 10^8
$2_{20} \to 2_{21}$	4.48 10^2	4.67 10^2

6. Conclusions

Rotational excitation cross sections of NH_2D induced by He collisions are presented for the first time. Calculations have been performed in the quantal CS approximation by including the couplings arising from the change of the reference frame from the NH_3-He system. The total collision energy range is extending from 11.1 cm^{-1} to 400 cm^{-1}. Collision rate coefficients have been derived for temperatures relevant to interstellar conditions, from 5 K to 100 K. Deuteration fractionation processes may take place in low temperature conditions where deuterated isotopologs are detected. The values of the rate coefficients are available on request to the authors and will be part of the Basecol database[1]. Similar computations are performed for ND_2H perturbed by He. These values may also be used as a first guess to derive NH_2D rotational excitation due to para-H_2 in astrophysical applications by using the weighting factor 1.3441 deduced from reduced mass effects. Calculations involving the appropriate PES are under way.

Acknowledgements. We are grateful to Marie-Lise Dubernet of LERMA-Meudon and Pierre Valiron of the Laboratoire d'Astrophysique de Grenoble for useful discussions. This work is one of the tasks defined in the European FP6 network "The Molecular Universe".

References

Benedict W. S., Gailar N. & Plyler E. K. 1957, Can. J. Phys., 35, 1235
Cheung A. C., Rank D. M., Townes C. H., Thornton D. D., & Welch W. J. 1968, Phys. Rev. Lett., 21, 1701
Cohen A. E. & Pickett H. M. 1982, J. Mol. Spectrosc., 93, 83
Coudert L., Valentin A., & Henry L. 1986, J. Mol. Spectrosc., 120, 185
Coudert L., Roueff, E. 2006, Astron. & Astrophys., 449, 855

[1] Basecol, http://amdpo.obspm.fr/basecol

Table 7. Einstein coefficients and rate coefficients for NH_2D-He for different temperatures. Only de-excitation transitions are considered. Numbers in parentheses correspond to the power of ten. Einstein coefficients are taken from the CDMS database (Müller et al. 2001) and are given for the *ortho* and *para* transitions.

Transition	Einstein coefficients A_{if} (s^{-1})		Rate coefficients K_{if} ($cm^3.s^{-1}$)					
	ortho	*para*	5 K	10 K	25 K	50 K	75 K	100 K
$1_{01} \rightarrow 0_{00}$	7.82(-6)	7.29(-6)	7.56(-13)	7.75(-13)	1.04(-12)	1.41(-12)	1.70(-12)	1.90(-12)
$1_{11} \rightarrow 1_{01}$	7.82(-6)	1.65(-5)	9.74(-13)	1.39(-12)	1.78(-12)	2.49(-12)	3.33(-12)	4.06(-12)
$1_{10} \rightarrow 0_{00}$	8.55(-4)	9.95(-4)	9.56(-13)	9.83(-13)	1.29(-12)	1.94(-12)	2.58(-12)	3.09(-12)
$1_{10} \rightarrow 1_{01}$	-	-	4.47(-12)	3.95(-12)	3.50(-12)	3.48(-12)	3.60(-12)	3.72(-12)
$1_{10} \rightarrow 1_{11}$	4.36(-8)	4.05(-8)	1.42(-12)	1.41(-12)	1.48(-12)	1.82(-12)	2.16(-12)	2.43(-12)
$2_{02} \rightarrow 0_{00}$	-	-	2.42(-12)	2.34(-12)	2.17(-12)	2.23(-12)	2.39(-12)	2.52(-12)
$2_{02} \rightarrow 1_{01}$	-	-	1.51(-11)	1.51(-11)	1.61(-11)	1.92(-11)	2.18(-11)	2.36(-11)
$2_{02} \rightarrow 1_{11}$	-	-	2.45(-12)	2.37(-12)	2.28(-12)	2.34(-12)	2.46(-12)	2.56(-12)
$2_{02} \rightarrow 1_{10}$	1.57(-4)	1.35(-4)	2.72(-13)	3.21(-13)	3.31(-13)	3.60(-13)	4.26(-13)	4.89(-13)
$2_{12} \rightarrow 1_{01}$	-	-	1.22(-12)	1.11(-12)	9.63(-13)	9.67(-13)	1.03(-12)	1.10(-12)
$2_{12} \rightarrow 1_{11}$	-	-	1.51(-11)	1.39(-11)	1.41(-11)	1.68(-11)	1.93(-11)	2.11(-11)
$2_{12} \rightarrow 1_{10}$	-	-	4.68(-14)	7.87(-14)	1.48(-13)	2.40(-13)	3.81(-13)	5.26(-13)
$2_{12} \rightarrow 2_{02}$	1.81(-6)	5.92(-6)	1.38(-12)	1.51(-12)	2.06(-12)	3.07(-12)	4.09(-12)	4.92(-12)
$2_{11} \rightarrow 0_{00}$	-	-	1.02(-12)	1.01(-12)	1.06(-12)	1.25(-12)	1.46(-12)	1.63(-12)
$2_{11} \rightarrow 1_{01}$	4.62(-3)	5.02(-3)	1.58(-12)	1.57(-12)	1.79(-12)	2.39(-12)	2.97(-12)	3.43(-12)
$2_{11} \rightarrow 1_{11}$	-	-	3.50(-11)	3.57(-11)	3.64(-11)	3.83(-11)	3.95(-11)	3.98(-11)
$2_{11} \rightarrow 1_{10}$	6.49(-5)	7.07(-5)	1.07(-12)	1.08(-12)	1.29(-12)	1.80(-12)	2.30(-12)	2.68(-12)
$2_{11} \rightarrow 2_{02}$	-	-	3.01(-12)	2.82(-12)	2.31(-12)	2.23(-12)	2.38(-12)	2.56(-12)
$2_{11} \rightarrow 2_{12}$	4.16(-7)	6.42(-7)	4.48(-12)	5.28(-12)	8.09(-12)	1.21(-11)	1.52(-11)	1.74(-11)
$2_{21} \rightarrow 1_{01}$	-	-	2.59(-11)	2.65(-11)	2.78(-11)	3.01(-11)	3.18(-11)	3.27(-11)
$2_{21} \rightarrow 1_{11}$	-	-	2.89(-12)	2.85(-12)	3.09(-12)	3.69(-12)	4.29(-12)	4.73(-12)
$2_{21} \rightarrow 1_{10}$	-	-	8.32(-13)	8.46(-13)	8.48(-13)	9.09(-13)	9.85(-13)	1.05(-12)
$2_{21} \rightarrow 2_{02}$	-	-	4.96(-12)	5.23(-12)	6.35(-12)	8.25(-12)	9.85(-12)	1.10(-11)
$2_{21} \rightarrow 2_{12}$	-	-	3.57(-12)	3.54(-12)	3.60(-12)	4.14(-12)	4.89(-12)	5.55(-12)
$2_{21} \rightarrow 2_{11}$	1.18(-4)	9.22(-5)	1.20(-12)	1.30(-12)	1.59(-12)	2.13(-12)	2.66(-12)	3.06(-12)
$2_{20} \rightarrow 0_{00}$	-	-	9.52(-12)	9.51(-12)	1.01(-11)	1.17(-11)	1.30(-11)	1.38(-11)
$2_{20} \rightarrow 1_{01}$	-	-	9.54(-13)	1.00(-12)	1.24(-12)	1.61(-12)	1.91(-12)	2.12(-12)
$2_{20} \rightarrow 1_{11}$	-	-	1.06(-12)	1.09(-12)	1.19(-12)	1.35(-12)	1.50(-12)	1.60(-12)
$2_{20} \rightarrow 1_{10}$	-	-	3.38(-12)	3.30(-12)	3.51(-12)	4.28(-12)	5.04(-12)	5.61(-12)
$2_{20} \rightarrow 2_{02}$	-	-	2.18(-11)	2.13(-11)	1.97(-11)	1.90(-11)	1.89(-11)	1.87(-11)
$2_{20} \rightarrow 2_{12}$	2.09(-4)	1.79(-4)	9.86(-13)	1.01(-12)	9.74(-13)	1.10(-12)	1.27(-12)	1.41(-12)
$2_{20} \rightarrow 2_{11}$	-	-	2.68(-12)	2.67(-12)	2.66(-12)	2.93(-12)	3.33(-12)	3.68(-12)
$2_{20} \rightarrow 2_{21}$	1.46(-9)	1.52(-9)	2.42(-12)	2.42(-12)	2.44(-12)	2.97(-12)	3.62(-12)	4.15(-12)

Garrison B. J., Lester W. A., Miller W. H. 1976, J. Chem. Phys., 65, 2193
Garrison B. J. & Lester W. A. 1977 J. Chem. Phys., 66, 531
Green S. 1976, J. Chem. Phys., 64, 3463
Hodges M. P. & Wheatley R. J. 2001, J. Chem. Phys., 114, 8836
Larsson B., Liseau R., Bergman P. et al. 2003, A&A, 402, L69
Liseau, R., Larsson, B., Brandeker, A. et al. 2003, A&A, 402, L73
Machin L., Roueff E. 2005, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 38, 1519
McGuire P., Kouri D. J. 1974, J. Chem. Phys., 60, 2488
Hutson J. M. & Green S. 1995, MOLSCAT computer code, version 14, distibuted by collaborative computational project n6 of the Science and Engineering Research Council (UK)
Müller H. S. P., Thorwirth S., Roth D. A. & Winnewisser G. 2001, A&A, 370, L49
Palma A. & Green S. 1987, ApJ, 316, 83
Saito S., Ozeki H., Ohishi M. & Yamamoto S. 2000 ApJ, 535, 227
Shah R. Y. & Wootten A. 2001, ApJ, 554, 933
Tiné S., Roueff E., Falgarone E., Gerin M. & Pineau des Forêts G. 2000, A&A, 356, 1039
Townes C. H. & Schawlow A. L. 1975, Microwave Spectroscopy, ed. Dover Publications, New York
Turner B. E., Zuckerman B., Morris M., & Palmer P. 1978, ApJ, 219, L43

Astronomy & Astrophysics manuscript no. nd2h˙paper˙rev˙v3
September 15, 2006

Collisional excitation of doubly deuterated ammonia ND_2H by Helium

L. Machin[1] and E. Roueff[1,]

Laboratoire Univers et Théories and UMR 8102, Observatoire de Paris-Meudon, 5 Place Jules Janssen, F-92195 Meudon
e-mail: `leandre.machin@obspm.fr and evelyne.roueff@obspm.fr`

Received ; accepted

ABSTRACT

Context. Doubly deuterated ammonia has been found in various dense interstellar environments.
Aims. We extend our previous study of singly deuterated ammonia NH_2D collisional excitation by Helium to doubly deuterated ammonia ND_2H.
Methods. The presence of two deuterium atoms in the system modifies the symmetry and the expansion coefficients of the intermolecular potential energy surface. We establish the corresponding collision equations.
Results. Cross sections are calculated in the coupled states (CS) approximation and collisional rate coefficients are given between 5 and 100 K, a range of temperatures which is relevant to interstellar conditions.
Conclusions. These results may be used to interpret both millimeter and submillimeter available observations of ND_2H.

Key words. ISM: general - ISM: molecules - ISM: deuterium - Molecular data - Molecular processes - Scattering

1. Introduction

Doubly deuterated ammonia has been detected for the first time by Roueff et al. 2000 towards the dark cloud L 134N via its 1_{10}-1_{01} ortho and para transitions at 110 GHz and subsequently in the protostellar environment L 1689N by Loinard et al. 2001. The submillimeter fundamental transitions have then been searched and found at the Caltech Submillimeter Observatory (CSO) by Roueff et al. 2005, Lis et al. 2006 and on the APEX antenna in Chile by Gerin et al. 2006 towards the Barnard 1 molecular cloud and L 1689N and shown to be sensitive tracers of the physical conditions of this star forming region . However, a proper analysis of the observations requires to introduce the appropriate (de)excitation collisional rate coefficients in the statistical equilibrium equations describing the rotational levels of the molecule.

The new accurate intermolecular potential energy surface (P.E.S) for NH_3-He (Hodges & Wheatley 2001) has been used to reevaluate the collisional excitation of NH_3 and NH_2D by He (Machin & Roueff 2005, Machin & Roueff 2006). In the present paper, we introduce as well the modifications brought up by the presence of two deuterons in the system and we describe the parameters relative to the ND_2H-He system in section 2, both for the evaluation of the P.E.S. and the collisional treatment. The cross sections and the corresponding reaction rate coefficients of the ND_2H-He system are given in section 3. We derive the astrophysical implications in Section 4

2. Potential energy surface and collisional treatment

We use the MOLSCAT code version 14 of J. M. Hutson and S. Green to compute the quantal excitation cross sections of ND_2H by He. The present treatment is very similar to what has been done for NH_2D -He (Machin & Roueff 2006) and we refer to the latter paper for describing the potential surface and the collision equations. We only point out the significant changes compared to NH_2D. Figure 1 displays the two reference frames involved: N, x_N, y_N, z_N, r_N used to compute the potential energy surface by Hodges & Wheatley 2001 and the cartesian frame used in the MOLSCAT code where the origin is centered on the center of mass of the ND_2H molecule.

$$x_N = x' \cos(\gamma) - z' \sin(\gamma) + X_{CM} \quad (1)$$

$$y_N = y' \quad (2)$$

$$z_N = x' \sin(\gamma) + z' \sin(\gamma) + Z_{CM} \quad (3)$$

where γ is the angle between the z_N and the z' axes and X_{CM} and Z_{CM} are the coordinates of the center of mass of

Send offprint requests to: L. Machin or E. Roueff

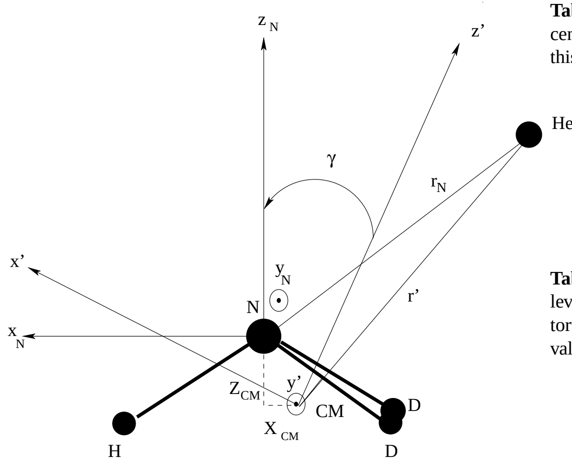

Fig. 1. Relationship between the center of mass reference frame (x', y', z') of ND_2H and the reference frame used by Hodges & Wheatley 2001 for their NH_3-He P.E.S (x_N, y_N, z_N). X_{CM} and Z_{CM} are the coordinates of the center of mass of ND_2H in the P.E.S reference frame. γ is the angle between the z_N and the z' axis. CM indicates the center of mass and N the nitrogen atom.

Table 1. Values of γ, X_{CM} and Z_{CM} for ND_2H in the P.E.S. reference frame (x_N, y_N, z_N).

Parameter	ND_2H
γ (in degrees)	+11.30
X_{CM} (a_0)	-0.0936
Z_{CM} (a_0)	-0.1906

ND_2H in the P.E.S reference frame (x_N, y_N, z_N). The values of γ, X_{CM} and Z_{CM} are given in table 1. γ is taken from Cohen & Pickett 1982. X_{CM} and Z_{CM} are calculated for an umbrella angle $\alpha_e = 112.14°$ and for the length of the N-H bond $r_e = 1.9132\ a_0$. These values correspond to the experimental equilibrium geometry given by Benedict et al. 1957 and reported in Hodges & Wheatley 2001. We may see that in the case of ND_2H-He system, the Oy' axis is now perpendicular to the plane of the figure due to the conventions used in the MOLSCAT program.

As for NH_2D-He, we use the "VRTP" procedure in the MOLSCAT program which provides the expansion coefficients $v_{\lambda\mu}(r')$ of the P.E.S. in the body fixed coordinates:

$$V(r', \theta', \phi') = \sum_{\lambda\mu} v_{\lambda\mu}(r') Y_{\lambda\mu}(\theta', \phi') \quad (4)$$

The break of the C_{3V} symmetry, relevant to NH_3-He, suppresses the restrictions in the μ values of the $v_{\lambda\mu}(r')$ coefficients. In the present calculations, we have included $v_{\lambda\mu}(r')$ until $\lambda = 10$ and all possible values of μ (from 0 to λ) , which allows a satisfactory representation of the P.E.S.

The numerical values of the molecular constants required to represent the ND_2H asymmetric top in MOLSCAT are displayed in Table 2 and taken from CDMS (Müller et al. 2001) and Coudert et al. 1986. The $\mathcal{A}$, $\mathcal{B}$ and $\mathcal{C}$ values correspond here respectively to the x', y' and z' axis used in the potential expansion and are different from the A, B and C defined in spectroscopy which are in descending order of magnitude. The derived energy term values of the ten first rotational levels are displayed in Table 3 together with the values computed with a sophisticated hamiltonian by Coudert and Roueff 2006. The agreement is seen to be satisfactory and equal to about 0.01 % .

Table 2. Values of the rotational constants $\mathcal{A}$, $\mathcal{B}$ and $\mathcal{C}$ and of the centrifugal distortion constants D_{jj}, D_{jk} and D_{kk} for ND_2H used in this work in units of cm^{-1}.

$\mathcal{A}$	5.3412
$\mathcal{B}$	7.4447
$\mathcal{C}$	3.7533
D_{jj}	$3.346\ 10^{-4}$
D_{jk}	$-4.931\ 10^{-4}$
D_{kk}	$2.164\ 10^{-4}$

Table 3. Comparison between the energy term values of the rotational levels of ND_2H calculated by MOLSCAT with the rotational and distortion constants of Table 2 and the mean value of ortho and para term values from Coudert & Roueff 2006

Rotational level	Energy (cm^{-1})	
	MOLSCAT	Coudert & Roueff 2006
0_{00}	0.0000	0.0000
1_{01}	9.0939	9.0970
1_{11}	11.1974	11.1904
1_{10}	12.7845	12.7947
2_{02}	26.6595	26.6564
2_{12}	27.7954	27.7788
2_{11}	32.5535	32.5895
2_{21}	38.8640	38.8638
2_{20}	39.4815	39.4967

We do not distinguish ortho and para levels in the hamiltonian. So, ortho and para levels are degenerate in the present treatment and the corresponding collisional excitation probabilities within ortho and para symmetry are identical. We recall that ortho-para transitions are strictly forbidden in such non-reactive collisions.

As the reduced mass of ND_2H is larger than the reduced mass of NH_2D, more energy levels than in the NH_3 and NH_2D - He case have to be included for a given total collision energy. The value of the reduced mass μ is taken as 3.3071 amu. We have used the coupled states approximation for data production, as for the NH_2D-He system (Machin & Roueff 2006), after checking the validity of the approximation at some specific energies. We display in Table 4 the chosen input parameters used in MOLSCAT. JTOTU = -1 means that MOLSCAT is checking itself for the convergence regarding the maximum J taking into account.

We carefully checked the convergence of the S matrix for different collision parameters defined in MOLSCAT. The size of the basis set in the P.E.S expansion, i.e. the number of $v_{\lambda\mu}$ in-

Table 4. Values of input parameters of MOLSCAT using in our calculations.

Parameter	Value
RMIN	3.0
INTFLG	6
STEPS	20.0
JTOTU	-1
NPTS	14,14

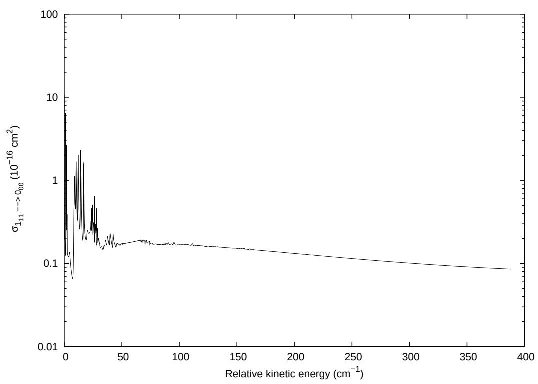

Fig. 2. Collisional deexcitation cross section σ (in 10^{-16} cm^2) as a function of the relative kinetic energy for the transition $1_{11} \rightarrow 0_{00}$ of ND_2H.

cluded in the calculations includes terms up to $\lambda = 8$ for energies up to 100 cm^{-1}, which corresponds to 45 $v_{\lambda\mu}$ coefficients. At higher energies, terms up to $\lambda = 10$ have been included so that 66 $v_{\lambda\mu}$ coefficients are effectively used in the basis set. 100 (121) rotational states have been included in the basis function for a collision energy of 100 (400) cm^{-1} corresponding to a maximum energy of 642 (787) cm^{-1} respectively. A compromise has to be found between the choice of these parameters and the duration of the calculations. Calculations have been performed for a total energy range between 10 cm^{-1} and 400 cm^{-1}. The energy step has been varied with increasing collision energy. It is 0.1 cm^{-1} for a total energy range between 10 cm^{-1} and 100 cm^{-1}, 1 cm^{-1} between 100 cm^{-1} and 310 cm^{-1}, 5 cm^{-1} between 310 cm^{-1} and 360 cm^{-1} and 10 cm^{-1} between 360 cm^{-1} and 400 cm^{-1}.

3. Cross sections and rate coefficients

Figures 2, 3 display the dependence of the collisional deexcitation cross sections corresponding to the fundamental transitions $1_{11} \rightarrow 0_{00}$ and $1_{10} \rightarrow 0_{00}$ as a function of the relative kinetic energy between ND_2H and He.

The sharp maxima are due to the opening of new collision channels and correspond to so-called Feshbach resonances. A small energy step is required in the calculations in order to fully account the energy dependence of the cross sections which may affect the results for the rate coefficients at very low temperatures.

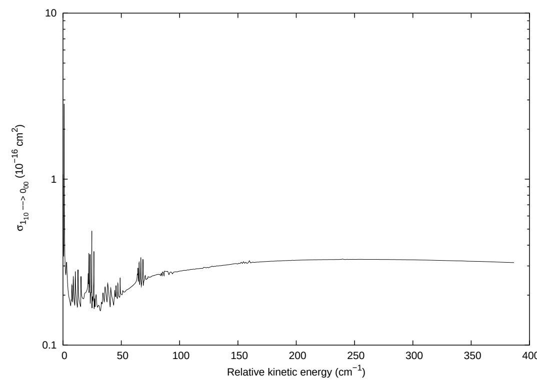

Fig. 3. Collisional deexcitation cross section σ (in 10^{-16} cm^2) as a function of the relative kinetic energy for the transition $1_{10} \rightarrow 0_{00}$ of ND_2H.

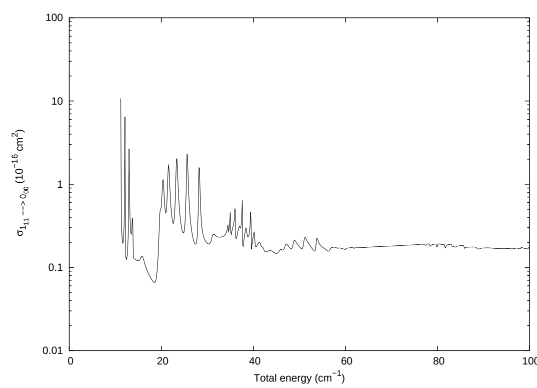

Fig. 4. Resonance structure in the cross section σ of the $1_{11} \rightarrow 0_{00}$ transition.

The collisional (de)excitation rate coefficients are then obtained in function of the temperature T via a maxwellian average of the cross sections times relative velocity.

$$K_{j\tau \rightarrow j'\tau'}(T) = \left(\frac{8k_BT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{k_BT}\right)^2 \times \int_o^{\infty} \sigma_{j\tau \rightarrow j'\tau'}(E_{\rm tot})\, E\, \exp\left(-\frac{E}{k_BT}\right) dE \quad (5)$$

where E is the relative kinetic energy. k_B is the Boltzmann constant and μ is the reduced mass of the ND_2H - He system. As the integration should be performed until an infinite value of the relative kinetic energy, actual calculations introduce a maximum value which should be significantly larger than the thermal energy given approximately by k_BT so that the decreasing exponential appends a negligible contribution . As cross sections have only been computed until 400 cm^{-1}, we have calculated the rate coefficients for temperatures between 5 K and 100 K which are relevant for the cold prestellar cores where these transitions are observed. We have checked the detailed balance via independent integrations of the excitation

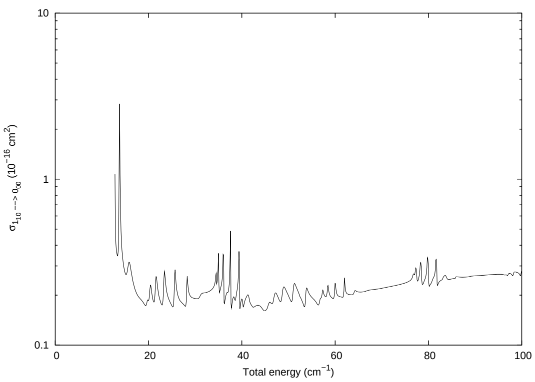

Fig. 5. Resonance structure in the cross section σ of the $1_{10} \rightarrow 0_{00}$ transition.

and de-excitation cross-sections in order to validate our results. The detailed balance conditions on the rate coefficients are then verified with an error which does not exceed 0.6 %..

We display in Table 5 the values of the rate coefficients corresponding to transitions of ND_2H induced by He collisions, involving the lowest energy levels for temperatures between 5 and 100K . The temperature variation is smooth as one can see from the values displayed in Table 5 and collisional de-excitation rate coefficients are increasing slightly with temperature.

4. Astrophysical implications

Molecular hydrogen is the main constituent of interstellar molecular clouds and the interpretation of astrophysical spectra requires the knowledge of collision rates of molecules with molecular hydrogen. Helium is often considered as a prototype of molecular hydrogen in its para form, j = 0, which is probably the most abundant populated level in cold dark interstellar clouds. Then, rate coefficients for ND_2H-para-H_2 can be tentatively estimated from those involving He as the product of the rate coefficients for ND_2H-He by the square root of the ratio of the reduced masses (here 1.3469).

Astrophysicists introduce the concept of a critical density for a specific transition as the ratio between the Einstein coefficients A_{if} and the rate coefficients K_{if} for a specific collider. This value sets the limit of the perturber density above which the transitions may be thermalized. Table 6 displays the estimated values of the critical densities of H_2 thus derived for some specific transitions. We see that the critical densities corresponding to the two fundamental transitions ($1_{11} \rightarrow 0_{00}$ and $1_{10} \rightarrow 0_{00}$) are different by a factor of about 60 at 10K, which is about a factor of 2 times the ratio of the Einstein coefficients. Such differences may have profound consequences on the interpretation of these two transitions which are both observable from the ground (Lis et al. 2006, Gerin et al. 2006) at 335 and 389 GHz respectively, as the corresponding upper levels may not be accounted for by a same excitation temperature. We also

Table 6. Estimated critical density for some *ortho* and *para* transitions of ND_2H with H_2 at 10 K.

Transition	Critical density (cm^{-3})	
	ortho	*para*
$1_{11} \rightarrow 0_{00}$	$9.69\ 10^6$	$1.11\ 10^7$
$1_{11} \rightarrow 1_{01}$	$1.35\ 10^6$	$2.18\ 10^6$
$1_{10} \rightarrow 0_{00}$	$6.39\ 10^8$	$5.87\ 10^8$
$1_{10} \rightarrow 1_{01}$	$6.07\ 10^5$	$6.95\ 10^5$
$2_{02} \rightarrow 1_{11}$	$1.17\ 10^6$	$1.25\ 10^6$
$2_{02} \rightarrow 1_{10}$	$1.01\ 10^8$	$1.08\ 10^8$
$2_{12} \rightarrow 2_{02}$	$3.96\ 10^5$	$1.59\ 10^5$
$2_{11} \rightarrow 1_{01}$	$1.75\ 10^9$	$1.82\ 10^9$
$2_{11} \rightarrow 1_{10}$	$2.94\ 10^7$	$3.20\ 10^7$
$2_{11} \rightarrow 2_{02}$	$2.75\ 10^5$	$2.58\ 10^5$
$2_{21} \rightarrow 1_{11}$	$1.56\ 10^9$	$1.55\ 10^9$
$2_{21} \rightarrow 1_{10}$	$1.48\ 10^8$	$6.29\ 10^7$
$2_{21} \rightarrow 2_{12}$	$1.15\ 10^6$	$8.29\ 10^5$
$2_{21} \rightarrow 2_{11}$	$2.32\ 10^7$	$2.06\ 10^7$
$2_{20} \rightarrow 1_{11}$	$2.48\ 10^8$	$9.67\ 10^7$
$2_{20} \rightarrow 1_{10}$	$1.49\ 10^9$	$1.51\ 10^2$
$2_{20} \rightarrow 2_{12}$	$4.31\ 10^7$	$4.911\ 10^7$
$2_{20} \rightarrow 2_{11}$	$2.06\ 10^6$	$1.29\ 10^6$

note that the critical density derived for the 110 GHz transitions is about 6×10^5 cm^{-3}, a value close to the derived density of L134N where this transition has been detected for the first time.

The values of the rate coefficients are available on request to the authors and will be part of the Basecol database [1] operated at the Observatoire de Paris by M.L. Dubernet.

Acknowledgements. We are grateful to Marie-Lise Dubernet from LERMA, Observatoire de Paris and Pierre Valiron from Laboratoire d'Astrophysique de Grenoble for useful discussions. This work is part of the tasks defined in the european FP6 network "The Molecular Universe". Support from the National Program "PCMI" is gratefully acknowledged.

References

Benedict W. S., Gailar N. & Plyler E. K., 1957, Can. J. Phys., 35, 1235
Cohen A. E. & Pickett H. M., 1982, J. Mol. Spectrosc., 93, 83
Coudert L., Valentin A., & Henry L., 1986, J. Mol. Spectrosc., 120, 185
Coudert L., Roueff, E., 2006, Astron. & Astrophys., 449, 855
Gerin, M., Lis, D. C., Philipp, S., Guesten, R., Roueff, E., Reveret, V., 2006, A&A, 454, L63
Hodges M. P. & Wheatley R. J., 2001, J. Chem. Phys., 114, 8836
Lis, D. C., Gerin, M., Roueff, E., Vastel, C., Phillips, T.G., 2006, ApJ, 636, 916
Loinard, L., Castets, A., Ceccarelli, C., Caux, E., Tielens, A.G.G.M., 2001, ApJ, 552, L163
Machin L., Roueff E., 2005, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 38, 1519
Machin L., Roueff E., 2006, A&A, in press
Hutson J. M. & Green S., 1995, MOLSCAT computer code, version 14, distibuted by collaborative computational project n6 of the Science and Engineering Research Council (UK)

[1] Basecol, http://amdpo.obspm.fr/basecol/

Table 5. Einstein coefficients and rate coefficients for ND_2H-He for different temperatures. Only de-excitation transitions are considered. Numbers in parentheses correspond to the power of ten. Einstein coefficients are taken from the CDMS database (Müller et al. 2001) and are given for the *ortho* and *para* transitions.

Transition	Einstein coefficients A_{if} (s^{-1})		Rate coefficients K_{if} ($cm^3.s^{-1}$)					
	ortho	*para*	5 K	10 K	25 K	50 K	75 K	100 K
$1_{11} \to 0_{00}$	1.29(-5)	1.47(-5)	6.67(-13)	9.88(-13)	1.14(-12)	1.21(-12)	1.27(-12)	1.32(-12)
$1_{11} \to 1_{01}$	2.36(-6)	3.82(-6)	9.49(-13)	1.30(-12)	1.49(-12)	1.98(-12)	2.55(-12)	3.03(-12)
$1_{10} \to 0_{00}$	4.82(-4)	4.43(-4)	4.67(-13)	5.60(-13)	8.59(-13)	1.36(-12)	1.82(-12)	2.17(-12)
$1_{10} \to 1_{01}$	6.96(-7)	7.96(-7)	5.94(-13)	8.51(-13)	1.20(-12)	1.48(-12)	1.65(-12)	1.76(-12)
$1_{10} \to 1_{11}$	-	-	7.99(-12)	7.07(-12)	6.09(-12)	5.78(-12)	5.75(-12)	5.75(-12)
$2_{02} \to 0_{00}$	-	-	1.96(-12)	2.19(-12)	2.28(-12)	2.55(-12)	2.83(-12)	3.05(-12)
$2_{02} \to 1_{01}$	-	-	6.76(-13)	6.90(-13)	5.25(-13)	4.35(-13)	4.11(-13)	4.00(-13)
$2_{02} \to 1_{11}$	1.94(-5)	2.07(-5)	1.37(-11)	1.23(-11)	1.24(-11)	1.46(-11)	1.66(-11)	1.79(-11)
$2_{02} \to 1_{10}$	5.97(-5)	6.34(-5)	3.97(-13)	4.38(-13)	4.14(-13)	4.19(-13)	4.72(-13)	5.32(-13)
$2_{12} \to 1_{01}$	-	-	1.69(-11)	1.61(-11)	1.64(-11)	1.88(-11)	2.10(-11)	2.24(-11)
$2_{12} \to 1_{11}$	-	-	2.08(-12)	1.81(-12)	1.62(-12)	1.61(-12)	1.64(-12)	1.66(-12)
$2_{12} \to 1_{10}$	-	-	2.72(-13)	3.42(-13)	4.52(-13)	5.79(-13)	7.60(-13)	9.37(-13)
$2_{12} \to 2_{02}$	8.69(-7)	3.49(-7)	1.93(-12)	1.63(-12)	1.74(-12)	2.42(-12)	3.15(-12)	3.75(-12)
$2_{11} \to 1_{01}$	2.52(-3)	2.63(-3)	1.17(-12)	1.07(-12)	1.21(-12)	1.68(-12)	2.14(-12)	2.51(-12)
$2_{11} \to 1_{11}$	-	-	3.79(-11)	3.89(-11)	3.94(-11)	4.04(-11)	4.10(-11)	4.09(-11)
$2_{11} \to 1_{10}$	6.49(-5)	7.07(-5)	1.67(-12)	1.64(-12)	1.59(-12)	1.65(-12)	1.72(-12)	1.76(-12)
$2_{11} \to 2_{02}$	2.27(-6)	2.13(-6)	5.41(-12)	6.14(-12)	8.83(-12)	1.22(-11)	1.46(-11)	1.61(-11)
$2_{11} \to 2_{12}$	-	-	6.30(-12)	5.77(-12)	5.11(-12)	5.00(-12)	5.19(-12)	5.41(-12)
$2_{21} \to 0_{00}$	-	-	1.67(-12)	1.65(-12)	1.75(-12)	2.04(-12)	2.30(-12)	2.48(-12)
$2_{21} \to 1_{01}$	-	-	2.85(-11)	2.90(-11)	2.92(-11)	3.02(-11)	3.08(-11)	3.09(-11)
$2_{21} \to 1_{11}$	4.20(-3)	4.18(-3)	1.97(-12)	2.00(-12)	2.24(-12)	2.74(-12)	3.19(-12)	3.51(-12)
$2_{21} \to 1_{10}$	2.47(-4)	1.05(-4)	1.20(-12)	1.24(-12)	1.43(-12)	1.83(-12)	2.20(-12)	2.48(-12)
$2_{21} \to 2_{02}$	-	-	7.39(-12)	6.78(-12)	6.05(-12)	6.02(-12)	6.34(-12)	6.64(-12)
$2_{21} \to 2_{12}$	8.15(-6)	5.86(-6)	4.49(-12)	5.25(-12)	6.67(-12)	8.46(-12)	1.00(-11)	1.11(-11)
$2_{21} \to 2_{11}$	2.87(-5)	2.55(-5)	8.29(-13)	9.17(-13)	1.23(-12)	1.68(-12)	2.07(-12)	2.37(-12)
$2_{20} \to 0_{00}$	-	-	1.21(-11)	1.18(-11)	1.21(-11)	1.34(-11)	1.44(-11)	1.50(-11)
$2_{20} \to 1_{01}$	-	-	4.56(-12)	4.58(-12)	4.69(-12)	5.09(-12)	5.46(-12)	5.70(-12)
$2_{20} \to 1_{11}$	2.36(-4)	9.21(-5)	6.42(-13)	7.07(-13)	9.59(-13)	1.36(-12)	1.68(-12)	1.92(-12)
$2_{20} \to 1_{10}$	4.42(-3)	4.47(-3)	2.23(-12)	2.20(-12)	2.40(-12)	3.01(-12)	3.58(-12)	4.00(-12)
$2_{20} \to 2_{02}$	-	-	1.51(-11)	1.45(-11)	1.31(-11)	1.23(-11)	1.21(-11)	1.18(-11)
$2_{20} \to 2_{12}$	5.76(-5)	6.57(-5)	9.00(-13)	9.93(-13)	9.98(-13)	1.12(-12)	1.27(-12)	1.39(-12)
$2_{20} \to 2_{11}$	3.93(-6)	2.46(-6)	1.24(-12)	1.42(-12)	1.98(-12)	2.87(-12)	3.64(-12)	4.22(-12)
$2_{20} \to 2_{21}$	-	-	1.44(-12)	1.33(-12)	1.35(-12)	1.73(-12)	2.16(-12)	2.50(-12)

Müller H. S. P., Thorwirth S., Roth D. A. & Winnewisser G., 2001, A&A, 370, L49

Roueff E., Tiné S., Coudert, L.H., Pineau des Forêts G., Falgarone E., Gerin M., 2000, A&A, 354, 63

Roueff E., Lis, D.C., van der Tak F.F.S, Gerin M., Golsmith, P.F., 2005, A&A, 438, 585

Bibliographie

[Adams 1941] Adams W. S., *Some results with the Coudé spectrograph of the Mount Wilson Observatory*, ApJ, 1941, **93**, 11-27

[Arthurs & Dalgarno 1960] Arthurs A. M. & Dalgarno A., *The theory of scattering by a rigid rotor*, Proc. Roy. Soc. Lond., 1960, **A256**, 540-551

[Bahloul 1997] Bahloul K., *Des interactions hyperfines et de la conversion des isomères de spin nucléaire de CH_3F*, Thèse présentée à l'Université Denis Diderot Paris VII, 1997

[Benedict et al. 1957] Benedict W. S., Gailar N. & Plyler E. K., Can. J. Phys., 1957, 35, 1235

[Billing & Diercksen 1985] Billing G. D. & Diercksen G. H. F., *Cross sections for rotational excitation of ammonia colliding with helium and hydrogen*, Chem. Phys. Lett., 1985, **121**, 94-99

[Billing et al. 1985] Billing G. D., Poulsen L. L. & Diercksen G. H. F., *Rate constants for rotational excitation of ortho- and para-NH_3 colliding with ^4He on an ab initio potential energy surface*, Chem. Phys., 1985, **98**, 397-408

[Bransden & Joachain 2003] Bransden B. H. & Joachain C. J., *Physics of atoms and molecules*, Pearson Education, 2003

[Burgdorf et al. 2004] Burgdorf M. J., Orton G. S., Encrenaz T., Davis G. R., Sidher S. D., Lellouch E. & Swinyard B. M., *The far-infrared spectra of Jupiter and Saturn*, Plan. & Spac. Sci., 2004, **52**, 379-383

[Carruthers 1970] Carruthers G. R., *Rocket observations of interstellar molecular hydrogen*, ApJ, 1970, **161**, L81-L85

[CDMS] The Cologne Database for Molecular Spectroscopy, Base de spectroscopie moléculaire, `http://www.ph1.uni-koeln.de/vorhersagen/`

[Cederberg 1972] Cederberg J. W., *Application of Racah Algebra to Molecular Point Groups*, Am. J. Phys., 1972, **40**, 159-172

[Chen & Zhang 1997] Chen J. & Zhang Y.-H., *Cross sections and rate constants for the rotational excitation of NH_3 colliding with He by calculation of the R-matrix propagation method*, J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys., 1997, **30**, 347-352

[Chen et al. 1998] Chen J., Zhang Y.-H., Zeng Q. & Pei C.-C., *The hyperfine transitions of interstellar ortho- and para-NH_3 molecules colliding with He*, J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys., 1998, **31**, 1259-1266

[Cheung et al. 1968] Cheung A. C., Rank D. M., Townes C. H., Thornton D. D. & Welch W. J., *Detection of NH_3 Molecules in the interstellar Medium by their microwave emission*, Phys. Rev. Lett., 1968, **21**, 1701

[Cheung et al. 1969] Cheung A. C., Rank D. M., Townes C. H., Thornton D. D. & Welch W. J., *Detection of water in interstellar regions by its microwave radiation*, Nature, 1969, 221, 626-628

[Cohen & Pickett 1982] Cohen E. A. & Pickett H. M., *The rotation-inversion spectra and vibration-rotation interaction in NH_2D*, J. Mol. Spec, **93**, 83-100

[Cohen et al. 1983] Cohen E. A., Weber W. H., Poynter R. L. & Margolis J. S., *Observation of forbidden transitions in the ν_4 band of NH_3 corrections to the ground state $\Delta K = 3$ intervals*, Mol. Phys., 1983, 50, 727-732

[Cotton 1990] Cotton F. A., *Chemical applications of group theory, Third edition*, John Wiley and Sons, 1990

[Coudert et al. 1986] Coudert L., Valentin A. & Henry L., *Inversion doubling in the ν_2 vibration-rotation band of NH_2D and ND_2H*, J. Mol. Spec., 1986, **120**, 185-204

[Coudert & Roueff 2006] Coudert L. H. & Roueff E., Linelists for NH_3, NH_2D, ND_2H and ND_3 with quadrupole coupling hyperfine components, A & A, 2006, **449**, 855-859

[Dalgarno 1974] Dalgarno A., in Proceedings of the first NATO Conference on ion-molecule interactions, Biarritz, France, 24 juin-6 juillet, 1974

[Daly & Oka 1970] Daly P. W., Oka T., *Microwave studies of collision-induced transitions between rotational levels. VII. Collisions between NH_3 and nonpolar molecules*, J. Chem. Phys., 1970, **53**, 3272-3278

[Danby et al. 1986] Danby G., Flower D. R., Kochanski E., Kurdi E., Valiron P. & Diercksen G. H. F., *Rotational excitation of ortho-NH_3 by para-H_2*, J. Phys. B : At. Mol. Phys., 1986, **19**, 2891-2906

[Danby et al. 1987] Danby G., Flower D. R., Valiron P., Kochanski E., Kurdi E. & Diercksen G. H. F., *Rotational excitation of para-NH_3 by para-H_2*, J. Phys. B : At. Mol. Phys., 1987, **20**, 1039-1058

[Danby & Valiron 1989] G. Danby & Valiron P., *Microwave double resonance as a diagnostic probe of ab initio NH_3-H_2 potentials*, Chem. Phys. Let., 1989, **163**, 75-80

[Danielis et al. 1975] Danielis V., Papoušek D., Špirko V. & Hokák M., *Vibration-inversion-rotation spectra of ammonia - A vibration-inversion-rotation Hamiltonian for NH_2D et ND_2H*, J. Mol. Spec., 1975, **54**, 339-349

[Davis 1985] Davis S. L., *M-preserving propensities for rotationally inelastic NH_3-He collisions in the kinematic Apse frame*, Chem. Phys., 1985, **95**, 411-416

[Davis & Boggs 1978] Davis S. L. & Boggs J. E., *Rate constants for rotational excitation in NH_3-He collisions*, J. Chem. Phys., 1978, **69**, 2355-2366

[Davis et al. 1979] Davis S. L., Boggs J. E. & Mehrotra S. C., *Counterpoise-corrected SCF and Gordon-Kim electron gas interaction potentials for NH_3-He*, J. Chem. Phys., 1979, **71**, 1418-1425

[Davis & Boggs 1981] Davis S. L. & Boggs J. E., *The vibrational dependence of an intercation potential for a bending mode : NH_3-He and the inversion motion*, J. Chem. Phys., 1981, **75**, 3937-3943

[De Lucia & Helminger 1975] De Lucia F. C. & Helminger P., *Millimeter- and submillimeter-wave length spectrum of the partially deuterated ammonias ; A study of inversion, centrifugal distortion, and rotation-inversion interactions*, J. Mol. Spec., 1975, **54**, 200-214

[Di Lonardo & Trombetti 1981] Di Lonardo G. & Trombetti A., *Dipole moment of the $\nu_2 = 1$ state of ND_3 by saturation laser Stark spectroscopy*, Chem. Phys. Lett., 1981, **84**, 327-330

[Douglas & Herzberg 1941] Douglas A. E., Herzberg G., *CH^+ in interstellar space and in the laboratory*, ApJ, 1941, **94**, 381

[Dowling 1968] Dowling J. M., The rotation-inversion spectrum of ammonia, J. Mol. Spec., 1968, **27**, 527-538

[Dunham 1937] Dunham T., *Interstellar neutral potassium and neutral calcium*, Pub. Astr. Soc. Pac., 1937, **49**, 26-28

[Dunham & Adams 1941] Dunham T. & Adams W. S., *Iron as an interstellar gas*, Pub. Astr. Soc. Pac., 1941, **53**, 341-342

[Ebel et al. 1990] Ebel G., Krohne R., Meyer H., Buck U., Schinke R., Seeleman T., Andresen P., Schleipen J., ter Meulen J. J. & Diercksen G. H. F., *Rotationally inelastic scaterring of NH_3 with H_2 : Molecular-beam experiments and quantum calculations*, J. Chem. Phys., 1990, **93**, 6419-6432

[Eddington 1937] Eddington A. S., *Interstellar matter*, The Observatory, 1937, **60**, 99-103

[Edmonds 1957] Edmonds A. R., *Angular momentum in quantum mechanics*, Princeton University Press, 1957

[Ehrenfreund & Charnley 2000] Ehrenfreund P. & Charnley S. B., *Organic molecules in the interstellar medium, comets, and meteorites : A voyage from dark clouds to the early Earth*, Annu. Rev. Astron. Astrop., 2000, 38, 427-483

[Erlandsson & Gordy 1957] Erlandsson G. & Gordy W., *Submillimeter wave spectroscopy : rotation-inversion transitions in* ND_3, Phys. Rev., 1957, **106**, 513-515

[Fabris & Oka 1972] Fabris A. R. & Oka T., *Observation of* $\Delta k = \pm 3$ *transitions in* NH_3-H_2 *collisions*, J. Chem. Phys., 1972, **56**, 3168-3169

[Flower 1990] Flower D., *Molecular collisions in the interstellar medium*, Cambridge University press, 1990

[Furuya & Saito 2005] Furuya T. & Saito S., *Laboratory measurement of the* $J, K = 1, 0^- - 0, 0^+$ *transition of ortho-*D_3O^+, A&A, 2005, **441**, 1039-1041

[Fusina et al. 1985] Fusina L., Di Lonardo G. & Johns J. W. C., *Inversion-rotation spectrum and spectroscopic parameters of* $^{14}ND_3$ *in the ground state*, J. Mol. Spec., 1985, **112**, 211-221

[Fusina et al. 1988] Fusina L., Di Lonardo G., Johns J. W. C. & Halonen L., *Far-infrared spectra and spectroscopic parameters of* NH_2D *and* ND_2H *in the ground state*, J. Mol. Spec, 1988, **127**, 240-254

[Fusina et al. 1991] Fusina L., Carlotti M., Di Lonardo G., Murzin S. N. & Stepanov O. N., *Pure inversion and inversion-rotation spectra of* $^{15}ND_3$ *in the ground state*, J. Mol. Spec, 1991, **147**, 71-83

[Fusina & Murzin 1994] Fusina L. & Murzin S. N., *Inversion spectrum and ground state spectroscopic parameters of* $^{14}ND_3$, J. Mol. Spec., 1994, **167**, 464-467

[Galloway & Herbst 1989] Galloway E. T. & Herbst E., *A refined study of the rate of the* $N^+ + H_2 \rightarrow NH^+ + H$ *reaction under interstellar conditions : implications for* NH_3 *production*, A & A, 1989, **211**, 413-418

[Garrison et al. 1976] Garrison B. J., Lester Jr W. A., & Miller W. H., *Coupled-channel study of rotational excitation of a rigid asymmetric top by atom impact : (*H_2CO*,He) at interstellar temperatures*, J. Chem Phys., 1976, **65**, 2193-2200

[Garrison & Lester 1977] Garrison B. J. & Lester Jr W. A., *Coupled states cross sections for rotational excitation of* H_2CO *by He impact at interstellar temperatures*, J. Chem. Phys., 1977, **66**, 531-536

[Garvey et al. 1976] Garvey R. M., De Lucia F. C. & Cederberg J. W., *Beam maser spectrum of the* $1_{11} \rightarrow 1_{01}$ *transition of* ND_2H *and the hyperfine structure of the ammonia molecule*, Mol. Phys., 1976, **31**, 265-287

[Geballe & Oka 1996] Geballe T. R. & Oka T., *Detection of* H_3^+ *in interstellar space*, Nature, 1996, **384**, 334-335

[Gerin et al. 2006] Gerin M., Lis D. C., Phillips S., Güsten R., Roueff E. & Reveret V., *The distribution of ND_2H in LDN 1689N*, A & A, 2006, **454**, L63-L66

[Green 1976] Green S., *Rotational excitation of symmetric top molecules by collisions with atoms : Close coupling, coupled states, and effective potential calculations for NH_3-He*, J. Chem. Phys., 1976, **64**, 3463-3473

[Green 1979] Green, S., *Rotational excitation of symmetric top molecules by collisions with atoms : II. Infinite order sudden approximation*, J. Chem. Phys., 1979, **70**, 816-829

[Green 1980] Green S., *Energy transfer in NH_3-He collisions*, J. Chem. Phys., 1980, **73**, 2740-2750

[Green 1981a] Green S., *Interstellar chemistry : Exotic molecules in space*, Annu. Rev. Phys. Chem., 1981, **32**, 103-138

[Green 1981b] Green S., *Collisional excitation of interstellar molecules : Ammonia*, NASA technical memorandum **83869**, 1981

[Green 1995] Green S., *Comment on symmetry of the interaction between an asymmetric rigid rotor and a linear rigid rotor*, J. Chem. Phys., 1995, **103**, 1035-1042

[Hatchell 2005] Hatchell J., Bird M. K., van der Tak F. F. S. & Sherwood W. A., *Recent searches for the radio lines of NH_3 in comets*, A & A, 2005, **439**, 777-784

[Hébrard 2000] Hébrard G., *L'abondance du deutérium de l'ultraviolet au visible*, Thèse présentée à l'Université Denis Diderot Paris VII, 2000

[Helminger et al. 1971] Helminger P., De Lucia F. C. & Gordy W., *Rotational spectra of NH_3 and ND_3 in the 0.5-mm wavelength region*, J. Mol. Spec., 1971, 39, 94-97

[Helminger & Gordy 1969] Helminger P. & Gordy W., Submillimeter-wave spectra of ammonia and phosphine, Phys. Rev., 1969, **188**, 100-108

[Herbst 1995] Herbst E., *Chemistry in the interstellar medium*, Annu. Rev. Phys. Chem., 1995, **46**, 27-53

[Herbst 2001] Herbst E., *The chemistry of interstellar space*, Chem. Soc. Rev, 2001, **30**, 168-176

[Herbst 2005] Herbst E., *The chemistry of star-forming regions*, J. Phys. Chem. A, 2005, **109**, 4017-4029

[Herbst & Klemperer 1973] Herbst E. & Klemperer W., *The formation and depletion of molecules in dense interstellar clouds*, Ap J, 1973, **185**, 505-533

[Herbst et al. 1987] Herbst E., DeFrees D. J. & McLean A. D., *A detailed investigation of proposed gas-phase syntheses of ammonia in dense interstellar clouds*, Ap J., 1987, **321**, 898-906

[Herrmann 1958] Herrmann G., *Ground-state inversion spectrum of* $N^{14}D_3$, J. Chem. Phys., 1958, **29**, 875-879

[Ho et al. 1977] Ho P. T. P., Martin R. N., Myers P. C. & Barrett A. H., *Gas temperature and motion in the Taurus dark cloud*, Ap J., 1977, **215**, L29-L33

[Ho et al. 1978] Ho P. T. P., Martin R. N. & Barrett A. H., *Ammonia survey of small dark clouds*, Ap J. L., 1978, **221**, L117-L120

[Ho & Barrett 1980] Ho P. T. P. & Barrett A. H., Observations of Herbig-Haro objects and their surrounding dark clouds, Ap J., 1980, **237**, 38-54

[Ho et al. 1981] Ho P. T. P., Martin R. N. & Barrett A. H., *Molecular clouds associated with compact H II regions. I. General properties*, Ap J., 1981, **246**, 761-787

[Ho & Townes 1983] Ho P. T. P., & Townes C. H., *Interstellar ammonia*, Annu. Rev. Astron. Astrop., 1983, **21**, 239

[Hodges & Wheatley 2001] Hodges M. P. & Wheatley R. J., *Intermolecular potential for the interaction of helium with ammonia*, J. Chem. Phys., 2001, **114**, 8836

[Hollenbach & Salpeter 1971] Hollenbach D. & Salpeter E. E., *Surface recombination of hydrogen molecules*, Ap J., 1971, **163**, 155-164

[JPL Molecular Spectroscopy] Catalogue de spectroscopie moléculaire dans le domaine infrarouge et microonde, `http://spec.jpl.nasa.gov/`

[Keene et al. 1983] Keene J., Blake G. A., Phillips T. G., *First detection of the ground-state J(K)=1(0)-0(0) submillimeter transition of interstellar ammonia*, Ap J. L., 1983, **271**, L27-L30

[Kukolich 1967] Kukolich S. G., *Measurement of ammonia hyperfine structure with a two-cavity maser*, Phys. Rev., 1967, **156**, 83-92

[Kukolich 1968] Kukolich S. G., *Hyperfine structure of* $N^{15}H_3$, Phys. Rev., 1968, **172**, 59-63

[Kukolich & Wofsy 1970] Kukolich S. G. & Wofsy S. C., $^{14}NH_3$ *hyperfine structure and quadrupole coupling*, J. Chem. Phys., 1970, **52**, 5477-5481

[Lang & Willson 1980] Lang K. R. & Willson R. F., *The NGC 2264 molecular cloud : ammonia and OH observations*, Ap J., 1980, **238**, 867-873

[Larsson et al. 2003] Larsson B., Liseau R. et 34 co-auteurs, *First* NH_3 *detection of the Orion Bar*, A & A, 2003, **402**, L69-L72

[Le Bourlot 1991] Le Bourlot J., *Ammonia formation and the ortho-to-para ration of* H_2 *in dark clouds*, A & A, 1991, **242**, 235-240

[Lequeux et al. 2002] Lequeux J., Falgarone E. & Ryter C., *Le milieu interstellaire*, EDP Sciences - CNRS, 2002

[Lichtenstein et al. 1964] Lichtenstein M., Gallagher J. J. & Derr V. E., *Spectroscopic investigations of the deutero-ammonias in the millimeter region*, J. Mol. Spec, 1964, **12**, 87-97

[Lis et al. 2002] Lis D. C., Roueff E., Gerin M., Phillips T. G., Coudert L. H., van der Tak F. F. S. & Schilke P., *Detection of triply deuterated ammonia in the Barnard 1 cloud*, Ap J. L., 2002, **571**, L55-L58

[Lis et al. 2006] Lis D. C., Gerin M., Roueff E., Vastel C. & Phillips T. G., *Ground state rotational lines of doubly deuterated ammonia as tracers of the physical conditions and chemistry of cold interstellar medium*, Ap J., 2006, **636**, 916-922

[Liseau et al. 2003] Liseau R., Larsson B. et 36 co-auteurs, *First detection of NH_3 ($1_0 \rightarrow 0_0$) from a low mass cloud core*, A & A, 2003, **402**, L73-L76

[Lovas et al. 2006] Lovas F. J., Hollis J. M., Remijan A. J. & Jewell P. R., *Detection of ketenimine (CH_2CNH) in Sagitarrius B2(N) hot cores*, Ap J., 2006, **645**, L137-L140

[Machin & Roueff 2005] Machin L. & Roueff E., *Rotational excitation and de-excitation of interstellar ammonia in collisions with helium*, J. Phys. B. : At. Mol. Opt. Phys., 2005, **38**, 1519-1534

[Manolopoulos 1986] Manolopoulos D. E., *An improved log derivative method for inelastic scattering*, J. Chem. Phys., 1986, **85**, 6425-6429

[Marquette et al. 1988] Marquette J. B., Rebrion C. & Rowe B. R., *Reactions of $N^+(^3P)$ ions with normal, para, and deuterated hydrogens at low temperatures*, J. Chem. Phys., 1988, **89**, 2041-2047

[Martin & Ho 1979] Martin R. N. & Ho P. T. P., *Detection of extragalactic ammonia*, A & A, 1979, **74**, L7-L9

[Martin et al. 1982] Martin R. N., Ho P. T. P. & Ruf K., *A new thermometer for external galaxies*, Nature, 1982, **296**, 632-633

[McGuire & Kouri 1974] McGuire P. & Kouri D. J., *Quantum mechanical close coupling approach to molecular collisions. j_z-conserving coupled states approximation*, J. Chem. Phys., 1974, **60**, 2488-2499

[McKee & Ostriker 1977] McKee C. F. & Ostriker J. P., *A theory of the interstellar medium : three components regulated by supernova explosions in an inhomogeneous substrate*, Ap J, 1977, **218**, 148

[McKellar 1941] McKellar A., *Evidence for the molecular origin of some hitherto unidentified interstellar line*, Pub. Astr. Soc. Pac., 1940, **52**, 187-192

[McLaren & Betz 1980] McLaren R. A. & Betz A. L., *Infrared observations of circumstellar ammonia in OH/IR supergiants*, Ap J. L., 1980, **240**, L159-L163

[Meyer 1995] Meyer H., *State-resolved cross sections and collision-induced alignment from counterpropagating beam scaterring of NH_3 + He*, J. Phys. Chem., 1995, **99**, 1101-1114

[Meyer et al. 1986] Meyer H., Buck U., Schinke R. & Diercksen G. H. F., *Rotationally inelastic scattering and potential calculation for NH_3-He*, J. Chem. Phys., 1986, **84**, 4976-4987

[Millar 2005] Millar T. J., *Deuterium in interstellar space*, Astron. & Geophys., 2005, **46**, 2.29-2.32

[Millard 1982] Millard H. A., *Propensity rules for rotationally inelastic collisions of symmetric top molecules or linear polyatomic molecules with structureless atoms*, J. Chem. Phys., 1982, **77**, 1855-1865

[Murzin 1985] Murzin S. N., *Inversion spectrum of $^{14}ND_3$*, Opt. Spectrosc., 1985, **59**, 438-439

[Neufeld et al. 2006] Neufeld D. A., Schilke P., Menten K. M., Wolfire M. G., Black J. H., Schuller F., Müller H. S. P., Thorwirth S., Güsten R. & Philipp S., **Discovery of interstellar CF^+**, A & A, 2006, **454**, L37-L40

[Offer & Flower 1989] Offer A. & Flower D. R., *Propensity rules in NH_3-H_2 collisions*, J. Phys. B : At. Mol. Phys., 1989, **22**, L439-L443

[Oka 1967] Oka T., *Microwave studies of collision-induced transitions between rotational levels. III. Observation of preferred quadrupole-type transitions in NH_3-He collision*, J. Chem. Phys., 1967, **47**, 4852-4853

[Oka 1968a] Oka T., *Microwave studies of collision-induced transitions between rotational levels. IV. Steady-states measurements in NH_3*, J. Chem. Phys., 1968, **48**, 4919-4928

[Oka 1968b] Oka T., *Microwave studies of collision-induced transitions between rotational levels. V. "Selection rules" in NH_3 Rare-gas collisions*, J. Chem. Phys., **49**, 3135-3145

[Oka 1973] Oka T., *Collision-induced transitions between rotational levels*, Adv. At. Mol. Phys., 1973, **9**, 127-206

[Palma & Green 1987] Palma A. & Green S., *Collisional excitation of an asymmetric rotor, silicon dicarbide*, Ap J., 1987, **316**, 830-835

[Papoušek et al. 1973] Papoušek D., Stone J. M. R. & Špirko V., *Vibration-inversion-rotation spectra of ammonia. A vibration-inversion-rotation hamilotnian for NH_3*, J. Mol. Spec., 1973, **48**, 17-37

[Poynter & Kakar 1975] Poynter R. L. & Kakar R. K., *The microwave frequencies, line parameters, and spectral constants for $^{14}NH_3$*, Ap J S. S., 1975, **29**, 87-96

[Poynter & Margolis 1983] Poynter R. L. & Margolise J. S., *The ground state far infrared spectrum of NH_3*, Mol. Phys., 1983, 48, 401-418

[Poynter & Margolis 1984] Poynter R. L. & Margolise J. S., *The ν_2 spectrum of NH_3*, Mol. Phys., 1984, 51, 393-412

[Rist 1991] Rist C., *Excitation rotationnelle de l'ammoniac interstellaire : problèmes théoriques et perspectives*, Thèse présentée à l'Université Joseph Fourier Grenoble I, 1991

[Rist 1993] Rist C., Millard H. A. & Valiron P., *Scattering of NH_3 by ortho- and para-H_2 : Expansion of the potential and collisional propensity rules*, J. Chem. Phys., 1993, **98**, 4662-4671

[Roberts & Millar 2000] Roberts H. & Millar T. J., *Gas-phase formation of doubly deuterated species*, A & A, 2000, **364**, 780-784

[Roberts et al. 2002] Roberts H., Herbst E. & Millar T. J., *The importance of new rate coefficients for deuterium fractionation reactions in interstellar chemistry*, Mon. Not. R. Astron. Soc., 2002, **336**, 283-290

[Roberts et al. 2003] Roberts H., Herbst E. & Millar T. J., *Enhanced deuterium fractionation in dense interstellar cores resulting from multiply deuterated H_3^+*, Ap J, 2003, **591**, L41-L44

[Roberts et al. 2004] Roberts H., Herbst E. & Millar T. J., *The chemistry of multiply deuterated species in cold, dense interstellar cores*, A & A, 2004, **424**, 905-917

[Rodriguez Kuiper et al. 1978] Rodriguez Kuiper E. N., Zuckerman B. & Kuiper T. B. H., *Deuterated Ammonia toward the Orion nebula*, Ap J., 1978, **219**, L49-L53

[Rohlfs & Wilson 2003] Rohlfs K. & Wilson T. L., *Tools of Radio Astronomy*, Springer Verlag, 2003

[Rose 1957] Rose M. E., *Elementary theory of angular momentum*, John Wiley & Sons, 1957

[Roueff : Preparatory work] Roueff E., *Preparatory work for the HERSCHEL space observatory*

[Roueff et al. 2000] Roueff E., Tiné S., Coudert L. H., G. Pineau des Forêts, Falgarone E. & Gerin M., *Detection of doubly deuterated ammonia in L134N*, A & A, 2000, **354**, L63-L66

[Roueff 2005] Roueff E., *Microphysics and astrophysical observations : the molecular perspective*, J. of Phys : Conf. Ser., 2005, **4**, 1-9

[Roueff & Gerin 2003] Roueff E. & Gerin M., *Deuterium in molecules of the interstellar medium*, Space Sci. Rev., 2003, **106**, 61-72

[Roueff et al. 2005] Roueff E., Lis D. C., van der Tak F. F. S., Gerin M. & Goldsmith P. F., *Interstellar deuterated ammonia : from NH_3 to ND_3*, A & A, 2005, **438**, 585-598

[Rydbeck et al. 1977] Rydbeck O. E. H., Sume A., Hjalmarson Å., Elldér J., Rönnäng B. O. & Kollberg E., *Hyperfine structure of interstellar ammonia in dark clouds*, Ap J., 1977, **215**, L35-L40

[Schleipen & ter Meulen 1991] Schleipen J. & ter Meulen J. J., *State-to-state cross sections for rotational excitation of ortho- and para-NH_3 by He and H_2*, Chem. Phys., 1991, **156**, 479-496

[Seelemann et al. 1988] Seelemann T., Andresen P., Schleipen J., Beyer B. & ter Meulen J. J., *State-to-state collisional excitation of NH_3 by He and H_2 studied in a laser crossed molecular beam experiment*, Chem. Phys., 1988, **126**, 27-45

[Sinha & Smith 1980] Sinha B. V. & Smith P. D. P., *New microwave inversion lines of $^{14}NH_3$ in the ground state*, J. Mol. Spec., 80, 231-232

[Špirko et al. 1973] Špirko V., Stone J. M. R. & Papoušek D., *Vibration-inversion-rotation spectra of ammonia. The "inverse" eigenvalue problem for the one-dimensional Schrödinger equation*, J. Mol. Spec, 1973, **48**, 38-46

[Špirko et al. 1976] Špirko V., Stone J. M. R. & Papoušek D., *Vibration-inversion-rotation spectra of ammonia : centrifugal distortion, Coriolis interactions, and force field in $^{14}NH_3$, $^{15}NH_3$, $^{14}ND_3$, and $^{14}NT_3$*, J. Mol. Spec., 1976, **60**, 159-178

[Stark et al. 1999] Stark R., van der Tak F. F. S. & van Dishoek E. F., *Detection of interstellar H_2D^+ emission*, Ap J, 1999, **521**, L67-L70

[Tielens 2005] Tielens A. G. G. M., *The physics and chemistry of the interstellar medium*, Cambridge University Press, 2005

[Townes & Schawlow 1975] Townes C. H. & Schawlow A. L., *Microwave Spectroscopy*, Dover, New York, 1975

[Trumpler 1930] Trumpler R. J., *Preliminary results on the distances, dimensions and space distribution of open star clusters*, Lick Obs. Bulletin, 1930, **14**, 154-188

[Turner et al. 1978] Turner B. E., Zuckerman B., Morris M., Palmer P., *Microwave detection of interstellar deuterated ammonia*, Ap J., 1978, **219**, L43-L47

[van der Sanden et al. 1995] van der Sanden G. C. M., Wormer P. E. S., van der Avoird A., Schleipen J. & ter Meulen J. J., *On the propensity rules for inelastic NH_3 rare gas collisions*, J. Chem. Phys., 1995, **103**, 10001-10004

[van der Sanden et al. 1996] van der Sanden G. C. M., Wormer P. E. S. & van der Avoird A., *Differential cross sections for rotational excitation of NH_3 by collisions with Ar and He : close coupling results and comparison with experiment*, J. Chem. Phys., 1996, **105**, 3079-3088 [van der Tak et al. 2002] van der Tak F. F. S., Schilke P., Müller H. S. P., Lis D. C., Phillips T. G., Gerin M. & Roueff E., *Triply deuterated ammonia in NGC 1333*, A & A, 2002, **388**, L53-L56

[van Veldhoven et al. 2002] van Veldhoven J., Jongma R. T., Sartakov B., Bongers W. A. & Meijer G., *Hyperfine structure of* ND_3, Phys. Rev. A, 2002, **66**, 032501-1 - 032501-9

[van Veldhoven et al. 2004] van Veldhoven J., Küpper J., Bethlem H. L., Sartakov B., van Roij A. J. A. & Meijer G., *Decelerated molecular beams for high-resolution spectroscopy - The hyperfine structure of* $^{15}ND_3$, Eur. Phys. J. D, **31**, 337-349

[Vastel et al. 2004] Vastel C., Phillips T. G. & Yoshida H., *Detection of* D_2H^+ *in the dense interstellar medium*, Ap J, 2004, **606**, L127-L130

[Watson 1976] Watson W. D., *Interstellar molecule reactions*, Rev. Mod. Phys., 1976, **48**, 513-552

[Weinreb et al. 1963] Weinreb S., Barrett A. H., Meeks M. L. & Henry J. C., *Radio observations of OH in the interstellar medium*, Nature, 1963, **200**, 829-831

[Weiss & Strandberg 1951] Weiss M. T. & Strandberg M. W. P., *The microwave spectra of the deutero-ammonias*, Phys. Rev., 1951, **83**, 567-575

[Williams et al. 1995] Williams H. L., Mas E. M., Szalewicz K. & Jeziorski B., *On the effectiveness of monomer-, dimer-, bond-centered basis functions in calculations of intermolecular interaction energies*, J. Chem. Phys., 1995, **103**, 7374

[Wilson et al. 1970] Wilson R. W., Jefferts K. B. & Penzias A. A., *Carbon monoxide in the Orion nebula*, Ap J, 1970, **161**, L43-L44

[Wright & Randall 1933] Wright N. & Randall H. M., *The far infrared absorption spectra of ammonia and phosphine gases under high resolving power*, Phys. Rev., 1933, 44, 391-398

[Yurchenko et al. 2005] Yurchenko S. N., Carvajal M., Jensen P., Lin H., Zheng J. & Thiel W., *Rotation-vibration motion of pyramidal* XY_3 *molecules described in the Eckart frame : Theory and application to* NH_3, Mol. Phys., 2005, **103**, 359-378