



THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DU HAVRE

par
Mathieu LANZA

Sujet de la thèse :

*Collisions inélastiques et réactives pour les milieux
astrophysiques et pour les plasmas froids : Théorie et
modélisation*

École doctorale Sciences Physiques, Mathématiques et de l'Information pour l'Ingénieur

Soutenue le 21 octobre 2014 au Laboratoire Ondes et Milieux Complexes

devant le jury composé de :

M. Octavio RUNCERO	Rapporteur
M. Thierry STOECKLIN	Rapporteur
M. Emmanuel CAUX	Examinateur
M. Alexandre FAURE	Examinateur
Mme Evelyn ROUEFF	Examinatrice
M. François LIQUE	Directeur de thèse
M. Ioan SCHNEIDER	Co-Directeur de thèse



Thèse préparée à
UFR Sciences et techniques
Laboratoire Ondes et Milieux Complexes
(UMR 6294), Bât. Prony
Université du Havre
76058, Le Havre



Remerciements

La thèse n'est pas un travail qu'il est possible d'effectuer seul, et c'est pourquoi je voudrais remercier tout ceux qui ont pris part au bon déroulement de cette thèse. Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse, François Lique et Ioan Schneider, pour avoir élaboré ce sujet de thèse et m'avoir choisis pour le mener à bien. Je les remercie pour leur soutien, leur patience et leur grande disponibilité tout au long de ma thèse. Je remercie l'ensemble des membres de mon jury Octavio Roncero et Thierry Stoecklin pour avoir accepté la tâche de rapporteur, et Emmanuel Caux, Alexandre Faure et Evelyne Roueff d'avoir accepté de juger mon travail de thèse et d'être présent à la soutenance. Merci à Innocent Mutabazi, directeur du Laboratoire Ondes et Milieux Complexes de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

J'ai eu la chance de pouvoir effectuer plusieurs séjours à Grenoble dans le cadre de collaborations pour le système HCl-H₂, où j'ai toujours été très bien accueilli. Je remercie particulièrement Laurent Wiesenfeld, avec qui j'ai eu de nombreux échanges constructifs et qui m'a notamment donné accès aux ressources informatiques du Laboratoire IPAG. Je remercie également Alexandre Faure qui a pris le temps de m'expliquer le transfert radiatif.

Merci à Fabien Dumouchel d'avoir accepté d'être mon tuteur pédagogique lors de ma mission d'enseignement. Merci à Yulia Kalugina, post-doctorante au laboratoire, avec qui j'ai pu collaboré pendant ma thèse. Je remercie l'ensemble des membres du laboratoire, notamment Carole, Valérie, Grégoire puis Sébastien pour de nombreux services rendus que ce soit sur le plan administratif, logistique ou informatique. Ce laboratoire multidisciplinaire m'a permis d'avoir un aperçu de recherches bien différentes des miennes, ce qui fut très enrichissant.

Je voudrais également remercier les doctorants et doctorantes du laboratoire que j'ai pu rencontrer au cours de ma thèse et qui contribuent à l'ambiance agréable du laboratoire, tout d'abord ceux avec qui j'ai partagé le bureau Anthony, Aurélie, Bouchra, Céline, Hind, Marine, Mouna, Sébastien, Sylvain, ... et plus récemment Jean-Baptiste et Nezha. Ainsi que ceux des bureaux voisins Adrien, Amal, Borja, Benoît, Clément, Cristopher, Guillaume, Joanna, Kamal, Mario, Paul, Raounak, Sébastien, Simon, Xue Zhou...

Enfin, je voudrais remercier l'ensemble de ma famille et mes amis pour leur soutien tout au long de mes études et les bons moments passés ensemble.

Résumé

Les milieux énergétiques tels que ceux que nous pouvons trouver dans le milieu interstellaire ou dans des plasmas présentent des conditions physiques extrêmes (températures pouvant être proche de 0 Kelvin ou de centaines de milliers de Kelvin, des densités très faibles). Ces conditions peuvent être très difficiles à reproduire en laboratoire et c'est pourquoi les études théoriques de ces milieux sont particulièrement importantes. Parmi les études théoriques qui peuvent être menées sur ces milieux, les études de cinétique ont un intérêt particulier. Plus précisément, ce travail de thèse comprend l'étude de deux types de collisions moléculaires. Les collisions entre deux espèces neutres et les collisions entre des ions moléculaires et des électrons : ces deux types de collisions impliquent des approches théoriques différentes, c'est pourquoi cette thèse comporte deux parties.

Notre connaissance des milieux astrophysiques reposent principalement sur des spectres d'absorption et d'émission. L'analyse de ces spectres nous permet de déterminer les conditions physiques (température, densité de gaz, abondance moléculaire) des nuages moléculaires. Afin de modéliser ces spectres, nous avons besoin de déterminer les taux de collisions des molécules avec les espèces les plus abondantes dans le milieu interstellaire : H, He et H₂. En effet les processus collisionnels sont en compétition avec les processus radiatifs pour le peuplement des niveaux de ro-vibrationnels des molécules interstellaires, et les spectres observés dépendent de ce peuplement.

Les premiers spectres de l'observatoire spatial HERSCHEL montrent un grand nombre de raies qui ont été attribuées à des hydrures moléculaires (CH, NH, OH⁺, OH, H₂O, etc). Malheureusement, il n'existe que peu de données fiables pour effectuer l'analyse de ces spectres. Parmi les hydrures moléculaires, la molécule HCl a un intérêt particulier car elle est un traceur des régions denses. Dans cette thèse, j'ai réalisé une étude collisionnelle théorique impliquant l'acide chlorhydrique et He et H₂, afin de fournir des données collisionnelles pour interpréter les observations de HCl. Dans ce but, des calculs de chimie quantique et de dynamique quantique ont été effectués afin d'obtenir des sections efficaces inélastiques et les taux de collisions.

Deux nouvelles surfaces d'énergie potentielle précises ont été obtenues pour les systèmes HCl-He et HCl-H₂. C'est le premier calcul impliquant HCl qui tient compte de la structure rotationnelle de H₂. Des sections efficaces inélastiques pour l'excitation rotationnelle de HCl ont été calculées en utilisant la méthode des équations couplées et en utilisant une approche de recouplage pour l'excitation hyperfine. Comme les calculs de recouplage peuvent prendre beaucoup de temps, il est intéressant de développer des méthodes approchées. Dans cette thèse, des méthodes approchées basées sur l'approximation soudaine ont été étendues au cas des collisions entre deux molécules diatomiques. Cette approche a été testée pour le système HCl-H₂ et il a été montré qu'une telle approximation peut être utilisée pour para-H₂, mais seulement à haute température pour ortho-H₂.

Les taux de collisions actuellement utilisés pour la modélisation astrophysique des émissions de HCl sont ceux de Neufeld & Green (1994), qui sont en fait des taux HCl-He multiplié par un facteur 1.38, afin de simuler les taux de collisions de HCl-H₂. Ces taux de collisions ont été comparés avec les nouveaux taux de collisions directement calculés pour le système HCl-H₂. Des différences allant jusqu'à un ordre de grandeur ont été observées. Une série de calculs de transfert radiatif a été effectuées pour des conditions physiques typiques des milieux où HCl est observé. Grâce à ces nouveaux taux de collisions, les intensités des raies simulées sont significativement augmentées par rapport aux précédentes. En conséquence, l'abondance de HCl dérivée des observations sera considérablement réduite par l'utilisation des nouveaux taux de collisions, mettant en doute le fait que HCl est l'un des principaux porteur de chlore dans le milieu interstellaire. Ces nouvelles données devraient permettre d'avoir une meilleure connaissance de la chimie du chlore dans le milieu interstellaire.

La deuxième partie de cette thèse porte sur les collisions ion-électron et plus particulièrement l'étude de la recombinaison dissociative. Ce type de processus est particulièrement important dans les plasmas où la densité électronique est élevée. J'ai effectué une comparaison de la recombinaison dissociative de BeH⁺ et de son isotopologue BeD⁺. Il apparaît que les taux de collisions des deux isotopologues diffèrent, ce qui conduit à la conclusion que la modélisation du comportement du plasma, doit tenir compte des taux de collisions des deux isotopologues. Ensuite, le système d'intérêt astrophysique H₂⁺ + e⁻ a été étudié. Jusqu'à présent, les calculs pour ce système ont été effectués en utilisant seulement 5 courbes dissociatives. Afin d'avoir une meilleure description de la dissociation de H₂⁺ par collisions avec des électrons, les 20 courbes dissociatives suivantes ont été extrapolées jusqu'à 26.5 bohr.

Abstract

Energetic media such as those we can find in the interstellar medium or in plasma environments exhibit extreme physical conditions (temperatures that could be closed to 0 Kelvin or hundred thousands Kelvin, very low densities). These conditions can be very difficult to reproduce in laboratory and this is why theoretical studies of these media are particularly interesting. Among the theoretical studies that can be done on such media, the kinetic studies are of particular interest. In particular, this PhD work includes the study of two kind of molecular collisions : the collisions between two neutral species and the collisions between molecular ions and electrons. These two kind of collisions involving different theoretical approach so that this thesis has two parts.

Our knowledge of astrophysical media rely mainly on absorption and emission spectra. The analysis of such spectra allows us to derive the physical conditions (temperature, gas density, molecular abundance) of molecular clouds. In order to model these spectra, we need to determine the collisional rate coefficients of molecules in collision with the most abundant interstellar species : H, He and H₂. Indeed collisional processes compete with radiative processes for the population of excited ro-vibrational levels of interstellar species, and the observed spectra depend of this population.

The first spectra from the HERSCHEL space observatory show lines that were attributed to molecular hydrides (CH, NH, OH⁺, OH, H₂O, etc.). Unfortunately, there are only few reliable data set to perform the analysis of the hydrides spectra. Among the molecular hydrides, the HCl molecule has a special interest since it is a tracer of dense region. In this thesis, I have performed a theoretical study of collisions involving chlorine hydride and He and H₂ in order to provide collisional data for interpreting HCl observations. For this purpose, quantum chemistry and quantum dynamical calculations have been performed to obtain inelastic cross sections and corresponding rates coefficients.

New accurate potential energy surfaces for the HCl-He and HCl-H₂ complex were calculated. It is the first calculation involving HCl that take into account the H₂ rotational structure. Inelastic cross sections for the rotational excitation of HCl have been computed using a close coupling method and using a recoupling approach for the hyperfine excitation. Since recoupling calculations can be very CPU consuming, it is interesting to explore approximate methods. In this thesis, approximate method based on the sudden approximation have been extended to the case of collisions of two diatomic molecules. These approaches have been tested for the HCl-H₂ system and it has been shown that such an approximation can be used for para-H₂ but only at high temperature for ortho-H₂.

The rate coefficients currently used for astrophysical modelling of HCl emission are those of Neufeld & Green (1994), that are actually HCl-He rates scaled by a factor 1.38, in order to approximate the HCl-H₂ rate coefficients. These rates have been compared with the new rate coefficients directly computed for the HCl-H₂ system. Differences up to an order of magnitude are found. As a first application, a set of radiative transfer calculations have been performed for typical physical conditions where HCl is observed. Using the new rate coefficients, the simulated line intensities are significantly increased in comparison to the previous ones. As a consequence, HCl abundance derived from the observations will be significantly reduced by the use of the new rate coefficients questioning the fact that HCl is one of the main chlorine carrier in the interstellar medium. The new data will allow to have a better knowledge of chlorine chemistry in the interstellar medium.

The second part of this thesis is about ion-electron collisions and more specifically about the study of dissociative recombination. These kind of processes are particularly important for plasmas applications where there is an important electronic density. I have performed a comparison of the dissociative recombination of BeH⁺ and its isotopologue BeD⁺. It appears that the cross sections for the two isotopologues exhibit differences, leading to the conclusion that modelling the plasmas behaviour that contains these species needs to take into account of rate coefficients of both isotopologues. Then, the H₂⁺+e⁻ system of astrophysical interest was studied. Until now, calculations for this system were performed using only 5 dissociatives curves. In order to have a better description of the dissociation of H₂⁺ due to electronic collisions, the next 20 dissociatives curves have been extrapolated until 26.5 bohr.

Table des matières

Table des matières	7
Introduction générale	9
I Collisions inélastiques	11
1 Introduction	13
1.1 État de l'art	13
1.2 Intérêt astrophysique	17
1.3 HCl, un cas test	20
1.4 Objectifs de la thèse	23
2 Chimie quantique : théorie	25
2.1 L'hamiltonien moléculaire	25
2.2 Approximation de Born-Oppenheimer	26
2.3 Notions de chimie quantique	27
2.4 Méthode Hartree-Fock	29
2.5 Méthode post-Hartree-Fock	32
2.6 Surface d'énergie potentielle	35
3 Théorie des collisions	39
3.1 Généralités	39
3.2 Cas des collisions : molécule diatomique $^1\Sigma$ et atome sans structure 1S . . .	39
3.3 Cas des collisions : molécule diatomique $^1\Sigma$ et molécule diatomique $^1\Sigma$. . .	44
3.4 Approximations	47
3.5 Calculs de dynamique	48
4 Excitation rotationnelle et hyperfine de HCl par He	51
4.1 Introduction	51
4.2 Article : Collisional excitation of interstellar HCl by He	52
5 Excitation rotationnelle de HCl par H_2 et applications astrophysiques	61
5.1 Introduction	61
5.2 Article : Near-resonant rotational energy transfer in HCl- H_2 inelastic collisions	61
5.3 Article : New insights on the HCl abundance in the interstellar medium . . .	73
6 Excitation hyperfine de HCl par H_2	83
6.1 Introduction	83
6.2 Article : Hyperfine excitation of linear molecules by para- and ortho- H_2 : Application to the HCl- H_2 system	84

7 Conclusion et perspectives	97
7.1 Conclusion	97
7.2 Perspectives	98
 II Collisions réactives électron-cation moléculaire : La recombinaison dissociative	 101
8 La recombinaison dissociative	103
8.1 Introduction	103
8.2 Approche théorique	106
8.3 Résultats	110
8.4 Conclusion et perspectives :	119
 9 Annexes	 121
A Article : On the accuracy of explicitly correlated methods to generate potential energy surfaces for scattering calculations and clustering : application to the HCl–He complex	123
B Article : Depletion of chlorine into HCl ice in a protostellar core The CHESS spectral survey of OMC-2 FIR 4	133
 Bibliographie	 147

Introduction générale

Les interactions entre particules au niveau microscopique sont à l'origine des propriétés macroscopiques de la matière. Par exemple, la température d'un système tient son origine dans les transferts d'énergie entre particules. Il est donc crucial, pour déterminer les conditions physico-chimiques régnant dans un milieu, de connaître et de modéliser l'ensemble des processus microscopiques s'y produisant. Les milieux énergétiques, généralement difficiles à modéliser, regroupent l'ensemble des milieux dans lesquels se produisent des échanges d'énergies. Parmi eux, cette thèse s'intéresse particulièrement aux milieux interstellaires et aux plasmas froids. En effet, comprendre comment les molécules se forment et se complexifient au sein des milieux interstellaires apporte un éclairage sur la façon dont on aboutit à la formation d'une planète comme la Terre, portant la vie. De même, l'étude des plasmas permet de pouvoir faire de grandes avancées dans le domaine énergétique, par exemple en améliorant les systèmes de combustion ou en permettant la mise au point de réacteurs nucléaires de fusion (Notamment avec l'International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER)).

Bien souvent, les informations spectroscopiques sont le seul moyen dont nous disposons, pour sonder ces milieux qui peuvent être neutres ou ioniques. C'est notamment le cas des milieux interstellaires, qui nécessitent l'utilisation de télescopes, comme le Herschel Space Observatory ou l'interféromètre ALMA, par exemple, afin de capter la lumière en provenance de l'Univers (Cernicharo, 2012).

Lorsque deux particules entrent en collision, elles peuvent se transférer de l'énergie sous forme d'énergie cinétique ou interne (par changement de niveau ro-vibrationnel ou transition électronique), on parle alors de collisions inélastiques. Dans certains cas, la collision de deux espèces peut aboutir à la rupture de liaisons chimiques et à la formation de nouvelles, on parle alors de collisions réactives. C'est le cas des réactions cations-électrons. Ce type de réactions est notamment important dans les plasmas.

Dans les milieux interstellaires, les niveaux moléculaires peuvent être peuplés par des processus radiatifs (excitation et désexcitation induite par un photon incident ou désexcitation spontanée) ou des processus collisionnels (Lequeux & Roueff, 1991). En se relaxant, ces molécules sont à l'origine de spectres d'émission observables. Les spectres fournis permettent de sonder ces milieux et nous donnent des informations précieuses sur les caractéristiques de ces derniers, comme la composition chimique (une molécule possède un spectre ro-vibrationnel qui lui est propre), l'abondance moléculaire (par l'intensité des raies spectrales), ainsi que les propriétés internes (état ro-vibrationnel / électronique) de ces éléments qui sont en relation avec les comportements macroscopiques de ces milieux (Herbst & van Dishoeck, 2009).

Afin de modéliser correctement ces émissions, il faut connaître avec suffisamment de précision les taux d'excitation collisionnelle permettant de déterminer le peuplement des niveaux moléculaires. Les partenaires de collisions à prendre en compte sont les éléments les plus abondants dans le milieu interstellaire, à savoir H_2 , H , He et e^- (Roueff & Lique, 2013).

La connaissance de la cinétique d'un milieu requiert le calcul de vitesses de réaction. À partir de ces dernières, il est possible de comprendre l'évolution au cours du temps de la composition chimique d'un milieu, tant en abondance qu'en nature des éléments présents.

Dans les milieux interstellaires règnent des conditions physiques extrêmes, comme des températures pouvant être proches du zéro absolu ou bien des milliers de Kelvin et des densités pouvant atteindre quelques particules par cm^3 (Lequeux, 2004). Les plasmas de fusion peuvent atteindre des températures de plusieurs millions de Kelvin (Zhang & Ye, 2014). Reproduire en laboratoire de telles conditions physico-chimiques peut s'avérer difficile et coûteux. C'est pourquoi la réalisation de calculs théoriques présente un réel intérêt, notamment dans les cas où il n'y a pas encore de résultats expérimentaux (Roueff & Lique, 2013).

Que ce soit pour les collisions inélastiques ou réactives, l'enjeu de cette thèse est d'obtenir par des méthodes quantiques des sections efficaces puis des taux de collisions ou des vitesses de réaction pour des systèmes d'intérêt pour les milieux énergétiques. Ces données permettent de déterminer la composition physico-chimique et donc de retracer l'évolution du milieu étudié.

Dans cette thèse une attention particulière a été portée aux collisions inélastiques neutre-neutre et aux collisions réactives ion-électron. Ces deux types de collisions nécessitant l'utilisation d'approches théoriques différentes, la thèse comporte donc deux parties distinctes. La première partie concerne l'étude des collisions inélastiques et la deuxième partie s'intéresse aux collisions réactives et plus particulièrement à la recombinaison dissociative.

La première partie de la thèse portera sur l'étude des collisions inélastiques molécule-atome et molécule-molécule.

Le premier chapitre établira le contexte scientifique dans lequel se place cette étude.

Le deuxième chapitre présentera les méthodes de chimie quantique, permettant d'aboutir à l'élaboration d'une surface d'énergie potentielle. Les différentes étapes d'obtention d'une surface d'énergie potentielle seront ensuite détaillées.

Le troisième chapitre portera sur la théorie des collisions. Les différentes méthodes permettant d'obtenir les sections efficaces de collisions d'un système seront décrites.

La présentation des résultats obtenus au cours de cette thèse commencera avec le chapitre 4. Dans ce chapitre l'étude du système collisionnel HCl-He , de l'obtention de la surface d'énergie potentielle aux taux de collisions rotationnels et hyperfins, sera développée.

L'étude du système collisionnel suivant, HCl-H_2 , sera exposée sur deux chapitres. Le cinquième chapitre traitera de la surface d'énergie potentielle et des sections de collisions rotationnelles. Et le chapitre 6 portera sur l'obtention de taux hyperfins, en détaillant les méthodes utilisées.

La deuxième partie concernera les collisions ion-électron. En particulier la recombinaison dissociative sera exposée en commençant par introduire le contexte de l'étude et le mécanisme de recombinaison dissociative. Puis une présentation des outils théoriques utilisés sera faite. La partie résultats débutera par une étude comparative de la recombinaison dissociative de BeH^+ et de son isotopologue BeD^+ . La deuxième partie des résultats portera sur le système H_2^+ . Le nombre de courbes dissociatives disponibles pour ce système a été augmenté à 25.

Première partie

Collisions inélastiques

Chapitre 1

Introduction

Ce chapitre ouvre la première partie de cette thèse consacrée à l'étude des collisions inélastiques impliquant la molécule HCl. Dans ce chapitre nous allons présenter l'historique des développements des méthodes théoriques et expérimentales permettant l'étude des collisions inélastiques. Le contexte astrophysique dans lequel se place cette thèse sera ensuite décrit. Enfin, HCl, la molécule qui est l'objet de cette partie de mon travail de thèse sera présentée et son intérêt pour l'étude des milieux astrophysiques sera précisé.

1.1 État de l'art

Les calculs de collisions inélastiques nécessitent deux étapes : l'élaboration d'une surface d'énergie potentielle et un calcul de dynamique collisionnelle. Pour les deux étapes, nous disposons d'une grande variété de méthodes se basant sur les concepts de la mécanique quantique développés au cours du siècle dernier.

Commençons d'abord par décrire l'évolution des méthodes permettant d'obtenir une surface d'énergie potentielle. Ces méthodes font appel à la chimie quantique, c'est-à-dire l'étude de la structure électronique d'atomes et de molécules en utilisant les principes de la mécanique quantique.

Schrödinger a formalisé sous la forme d'un hamiltonien moléculaire, l'équation qui porte maintenant son nom (Schrödinger, 1926). Cette équation a ouvert la voie aux calculs de chimie quantique. Il faut cependant recourir à des approximations dès lors que l'on s'intéresse à un système plus complexe que l'hydrogène. Une approximation fondamentale est l'approximation de Born-Oppenheimer (Born & Oppenheimer, 1927). En traitant séparément le mouvement des noyaux et celui des électrons d'un système moléculaire, cette approximation a permis de grandement simplifier l'équation de Schrödinger.

La méthode Hartree-Fock dite de "Self Consistent Field" est la méthode *ab initio* la plus simple. Elle a été initiée par les travaux de Hartree (1928). Par *ab initio*, on entend toute méthode qui n'utilise aucun paramètre expérimental pour aboutir à la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette méthode consiste à considérer que chaque électron est indépendant, et qu'il baigne dans le champ électrostatique moyen produit par les autres électrons. Ce faisant, la corrélation électronique n'est que partiellement décrite. En effet, les électrons portant une charge négative, ils se repoussent, c'est ce que l'on appelle le trou de Coulomb. De plus, les particules de même spin se repoussent, c'est ce que l'on appelle le trou de Fermi. La prise en compte explicite de ces répulsions, simultanément pour chaque électron, donne la corrélation électronique. La corrélation électronique permet de tenir compte du fait que la position d'un électron influence celle des autres électrons.

Cette méthode donne environ 99% de l'énergie d'un système moléculaire, toutefois la part manquante de l'énergie est suffisante pour affecter les propriétés des électrons de

valences qui entre en jeu dans les liaisons moléculaires et les réactions chimiques. Sachant qu’une mauvaise description de ces électrons peut faire aboutir à une description physique incorrecte, il est souvent nécessaire d’aller au delà de cette méthode.

La méthode Electron Gas développé par Gordon & Kim (1972) a été très vite utilisée pour calculer des potentiels d’interaction. Elle s’applique aux molécules à couches fermées, elle ne peut donc pas être utilisée pour les radicaux. Dans ce cas, c’est Hartree-Fock qui est utilisé (Green, 1975b). Son succès s’explique par le fait qu’elle pouvait reproduire au moins de manière qualitative une surface de type Hartree-Fock pour un temps de calcul moindre. Toutefois, son manque de précision quantitative et les améliorations de la puissance de calcul l’ont rendue obsolète.

Les méthodes d’interaction de configuration (acronyme anglais CI) ont été introduites afin de pouvoir prendre en compte l’excitation électronique (voir Shavitt (1998) pour une revue du CI). Cela permet de récupérer une bonne part de la corrélation électronique absente des calculs utilisant la méthode Hartree-Fock. Toutefois, prendre en compte l’ensemble des excitations possibles (pour un jeu d’orbitales moléculaires données) devient vite prohibitif. Seules de petites molécules peuvent bénéficier de ce niveau de calcul. Bien souvent, il est nécessaire de se limiter à certaines excitations électroniques seulement (par exemple les simples et les doubles : CISD) lorsque la taille du système augmente. Ces méthodes sont bien adaptées à la description de systèmes à couches ouvertes.

Afin de réduire les temps de calcul, la méthode CAS-SCF (pour Complete Active Space-SCF) a été développée comme une alternative aux méthodes CI. Elle consiste, à partir du déterminant de Hartree-Fock, à garder fixée l’occupation électronique de certaines orbitales (doublement occupées ou vides) et à faire varier l’occupation électronique d’un nombre restreint d’orbitales. Les orbitales à occupation variables forment l’espace actif. Cet espace actif peut par exemple correspondre aux orbitales de valences et à quelques orbitales inoccupées. Cela revient à réaliser un calcul CI complet (toutes les excitations possibles) pour un nombre restreint d’orbitales.

Une autre grande catégorie de méthodes, mise au point par Møller & Plesset (1934), est celle qui traite la corrélation électronique de manière perturbative. Le travail de Binkley & Pople (1975) a permis d’appliquer cette théorie à des systèmes moléculaires. En pratique un opérateur de perturbation est ajouté au hamiltonien de Hartree-Fock. Ce terme correctif a pour raison d’être de prendre en compte l’excitation électronique. Il s’agit donc d’un formalisme différent des méthodes CI mais ayant le même objectif. Les méthodes de perturbations de Møller et Plesset (MP) sont couramment utilisées notamment la méthode de perturbation à l’ordre 2 (MP2). Cette méthode est mono-référentielle. Dans le cas où les orbitales occupées et virtuelles sont proches énergétiquement un calcul multi-référentiel devient nécessaire. Il existe par exemple la méthode CAS-PT2 permettant un traitement perturbatif de la corrélation électronique dans l’espace actif (Andersson et al., 1990).

Développée dans les années 60 par Coester & Kümmel (1960), la méthode des Clusters Couplés a été appliquée aux problèmes moléculaires par Čížek (1966). Elle consiste à faire agir sur un déterminant Hartree-Fock, un opérateur qui va produire à partir de ce déterminant les configurations excitées. Comme pour les méthodes CI il faut souvent se limiter à certains types d’excitations, mais il est également possible de traiter certaines excitations de manière perturbative. Cette méthode est très adaptée au traitement de système mono-configurationnel, tels que les complexes de van der Waals qui font l’objet de cette thèse. Ce sera donc la méthode retenue pour mener à bien nos calculs de surface d’énergie potentielle.

L’utilisation de ces différentes méthodes est étroitement liée à la puissance informatique

disponible. Il convient donc de prendre en compte le fait qu'un calcul précis est bien souvent couteux en temps de calcul et qu'un compromis doit donc être trouvé pour obtenir un équilibre entre une précision suffisante et un temps de calcul raisonnable. Cela explique le fait que jusque dans les années 90, les chercheurs calculant des taux de collisions ont bien souvent dû se contenter de surface d'énergie potentielle peu précise.

Les méthodes théoriques et leurs différentes approximations seront présentées plus en détail au chapitre suivant.

La précision de la surface a une influence sur la précision des taux de collisions obtenus après la dynamique. Par exemple, pour le système SiO-He, des taux de collisions obtenus avec une surface Electron-Gas et une surface Clusters Couplés sont différents d'un facteur 2.5 à 5 (Dayou & Balança, 2006). De même l'utilisation d'une surface Clusters Couplés a permis l'amélioration des taux de collisions de CO-H₂ d'un facteur pouvant aller jusqu'à 50% à basse énergie par rapport à une surface SAPT (Symmetry Adapted Perturbation Theory) (Wernli et al., 2006). Ce type de vérification met en évidence l'importance de la qualité de la surface d'énergie, avant même de commencer à réfléchir aux calculs de dynamique que l'on souhaite réaliser.

Une fois la surface d'énergie potentielle obtenue, il faut passer à la deuxième étape, le calcul de dynamique, qui donnera les taux de collisions. L'étude des collisions est récente (seconde moitié du XX^{ème} siècle). Le développement de méthodes quantiques a permis de réaliser ces études de façon précises.

La théorie décrivant de manière quantique les collisions entre une molécule et un atome sans structure a été formalisée par Arthurs & Dalgarno (1960), c'est la méthode Close Coupling (CC).

C'est la méthode la plus exacte dont nous disposons pour résoudre les équations couplées. Cette méthode a d'abord été introduite pour le traitement des collisions bâton-atome sans structure. Cependant dès que l'on augmente la taille du système ou l'énergie de collision, cette méthode devient rapidement prohibitive en terme de temps de calcul.

Ces temps de calcul prohibitifs ont abouti à recourir à des "contournements" comme l'utilisation de taux de collisions calculés pour une molécule et aussi utilisés pour une autre molécule à la structure similaire. Par exemple, Green a suggéré que les taux calculés pour NH₂⁺ pouvaient être utilisés pour HCO⁺ (Green, 1975b). Sur le même principe l'utilisation de taux He pour simuler les taux H₂ est envisagée dès les années 70 (Green, 1974).

En parallèle et dans le but de réduire l'effort numérique, des méthodes approchées ont été développées. Elles consistent à réaliser des approximations pour le calcul de certains termes de la méthode CC. La méthode Coupled states (CS) introduite par McGuire & Kouri (1974), est la première d'entre-elles. Cette approximation consiste à négliger le couplage entre le moment angulaire de rotation j et le moment angulaire orbital l permettant ainsi de réduire de manière non négligeable les temps de calcul. Cette méthode a toutefois du mal à obtenir des sections efficaces précises à basse énergie. C'est pourquoi, elle est souvent utilisée en complément du CC. Il existe de nombreux calculs réalisés à basse énergie en CC et à plus haute énergie en CS, (par exemple Green et al. (1993), Toboła et al. (2007), Wiesenfeld & Faure (2013)). Cette méthode est bien adaptée aux molécules lourdes, sauf à basse énergie ($< 50\text{-}100\text{ cm}^{-1}$) où les taux de collisions peuvent présenter des écarts de 30% par rapport à des taux de collisions obtenus avec une méthode CC, comme on peut le voir par exemple pour le système SiS-H₂ (Lique & Klos, 2008).

En 1974, Pack développe l'approximation soudaine (Infinite Order Sudden (IOS) en anglais) (Pack, 1974). Celle-ci est une approximation plus drastique que l'approximation CS. Elle néglige la rotation des molécules durant la collision. L'angle d'approche entre les deux molécules est alors considéré constant au cours de la collision. Cette approximation

est principalement valable quand les partenaires de collision ont une énergie cinétique suffisamment importante par rapport à leur énergie de rotation ou dans le cas d'une molécule ayant une faible constante de rotation. Il a été montré que l'IOS donnait souvent des résultats similaires au CS notamment à haute énergie (pour un temps de calcul moindre). Toutefois, pour des systèmes ayant un grand espacement entre les niveaux d'énergie tel que HCl, la méthode IOS ne parvient pas à reproduire des résultats CS même si une tendance à l'amélioration s'observe lorsque l'énergie augmente (Green et al., 1977; Chapman & Green, 1984). Un aspect intéressant de la méthode IOS est le fait que l'ensemble des taux de collisions puisse être obtenu à partir seulement des taux du niveau fondamental vers tous les autres ($0 \rightarrow j$) (Green & Chapman, 1983).

C'est en 1975 que Green traite le cas H_2 en collision avec H_2 et donne le formalisme permettant d'appliquer la théorie des collisions au cas diatome-diatome (Green, 1975a). Il ouvre ainsi la voie à l'étude des collisions avec H_2 , qui sont d'un intérêt majeur pour l'astrophysique. Le traitement d'une collision diatome-diatome par la méthode CS est décrit par Heil et al. (1978).

Afin de pouvoir traiter des molécules plus complexes que les diatomiques, le cas des molécules de type toupie symétrique en collision avec un atome sans structure a été décrit par Green (1976) pour le formalisme CC et CS et par Green (1979) pour le formalisme IOS. Le système qui a servi de cas d'étude pour ces développements est NH_3 -He. Actuellement, les taux pour NH_3 sont disponibles au niveau CC avec He (Machin & Roueff, 2005) et $H_2(j=0)$ (Maret et al., 2009).

Le traitement collisionnel de systèmes à couches ouvertes a nécessité le développement de formalismes spécifiques. Pour le cas des molécules de symétries $^2\Sigma^+$, l'approche CC des collisions avec un atome sans structure a été introduite par Alexander (1982). Cette approche a été utilisée, par exemple pour obtenir les taux des systèmes CN-He (Lique et al., 2010) et C_2H (Spielfiedel et al., 2012). Le cas des molécules $^2\Pi$ a été développé par Alexander (1982), et appliquée par exemple aux systèmes SH-He (Kłos et al., 2009) et NO-He (Kłos et al., 2008).

À l'heure actuelle, les méthodes théoriques n'ont pas fondamentalement changé. Ce sont les progrès dans le domaine informatique qui, en donnant accès à plus de puissance de calcul, permettent d'envisager des calculs sur des systèmes plus complexes. Il est alors possible de réaliser des calculs avec un pas en énergie plus petit, et on s'assure ainsi de ne pas passer à côté de brusques variations de la section efficace (telles que les résonances), comme récemment illustré par l'étude collisionnelle du système O_2 - H_2 (Chefdeville et al., 2013). De plus, les calculs à haute énergie, nécessitant la prise en compte de nombreux niveaux rotationnels, peuvent être réalisés.

Les collisions impliquant une molécule diatomique et un atome sans structure sont aujourd'hui considérées comme pouvant être étudiées avec une très bonne précision, en prenant en compte la structure fine/hyperfine (Faure & Lique, 2012) si nécessaire. Ce type de collisions peut être traité sans difficulté comme cela a été fait par exemple pour CO (Cecchi-Pestellini et al., 2002), OH (Kłos et al., 2007) et O_2 (Lique, 2010) en collisions avec He. Les calculs de collisions avec H_2 sont de plus en plus accessibles avec l'augmentation des moyens informatiques, et donnent donc des résultats de plus en plus précis pour des temps de calcul raisonnables. Dans ce cas, le Close Coupling est tout à fait envisageable pour le calcul de transitions rotationnelles, comme on peut le voir pour les trois systèmes suivant CO (Flower, 2012), SiS (Kłos & Lique, 2008) et O_2 (Kalugina et al., 2012) en collisions avec para et ortho- H_2 . Pour les molécules linéaires triatomiques des calculs rotationnels ont été menés pour HNC (Dumouchel et al., 2011) et HCN (Vera et al., 2014), également en collision avec para et ortho- H_2 .

Cependant, obtenir des sections efficaces hyperfines peut demander des temps de calculs très importants. Le seul exemple d'un calcul prenant en compte à la fois la structure hyperfine et la structure de H_2 est celui sur le système OH- H_2 (Offer et al., 1994). Des méthodes approchées, plus rapide, peuvent alors permettre de réaliser des calculs dans un délai raisonnable, sans trop sacrifier sur la précision notamment à haute énergie.

Les sections efficaces de collisions peuvent être obtenues avec des codes en libre accès tels que MOLSCAT (Hutson & Green, 1994) ou HIBRIDON (Hibridon, 2014).

Du point de vue expérimental, atteindre les conditions physiques des milieux astrophysiques peut se révéler impossible. Par exemple, le meilleur vide réalisable en laboratoire a du mal à atteindre les densités des nuages denses ($n \sim 10^4 - 10^8 \text{ cm}^{-3}$). De plus, refroidir un système à des températures proches du zéro absolu est difficilement réalisable. Les montages expérimentaux de type CRESU (pour Cinétique de Réaction en Écoulement Supersonique Uniforme, voir Sims & Smith (1995) pour une revue du développement de la technique) permettent d'étudier des collisions inélastiques et d'obtenir des taux de collisions pour de basses températures. Aujourd'hui, il est possible d'atteindre des températures de l'ordre de la dizaine de Kelvin, comme pour NO en collision avec He, Ar et N_2 (James et al., 1998). Cela permet d'avoir des données expérimentales pour des molécules d'intérêts astrophysiques tel que CO en collision avec He (Carty et al., 2004). Toutefois il reste difficile de balayer une gamme de température et les taux de collisions sont obtenues pour quelques températures. Les expériences de jets moléculaires croisés permettent de faire interagir, sous un angle précis, deux jets contenant chacun l'un des partenaires de la collision étudiée. Toute la difficulté de ces expériences consiste à maîtriser l'état ro-vibrationnel initial de chaque partenaire et une fois que la collision a eu lieu, il faut pouvoir détecter les transitions induites. Pour des exemples d'expérience de jets moléculaires croisés, on peut citer par exemple les études sur les systèmes suivant : CsF en collisions avec différents partenaires (Borkenhagen et al., 1979), H_2O-H_2 (Yang et al., 2011) et CO- H_2 (Chefdeville et al., 2012).

Il est à noter que pour une expérience donnée, seuls certains niveaux rotationnels sont accessibles. De plus, les partenaires principaux dans les expériences de collisions sont Ar, Ne et N_2 , ce qui limite l'intérêt astrophysique (voir section suivante), bien que comme on vient de le voir des études expérimentales avec He ou H_2 soit possible. Cela explique pourquoi les taux utilisés par les astrophysiciens proviennent dans leur grande majorité de résultats théoriques.

1.2 Intérêt astrophysique

C'est en 1926 que la présence de molécules dans le milieu interstellaire est suggérée pour la première fois (Eddington, 1926). À l'époque, il semblait difficile de penser que des molécules puissent exister dans un environnement aussi extrême que le milieu interstellaire. C'est pourtant l'hypothèse d'une absorption d'origine moléculaire qui apparaissait comme la plus crédible pour expliquer l'opacité des nébuleuses sombres. En 1935, Russell suggéra que les raies d'origines inconnues, observées par Merrill (1934), pouvaient bien être d'origine moléculaire (Russell, 1935). C'est en 1940 que des raies observées sont formellement attribuées à des molécules (CH, CN, CH^+) (McKellar, 1940).

Mais ce n'est qu'à partir des années 60 que l'observation de molécules interstellaires prit un réel essor avec la radioastronomie, permettant d'observer les transitions rotationnelles des molécules (Wiklind, 2004). De nombreuses molécules furent alors découvertes et pas seulement des molécules diatomiques. Le nombre de molécules détectées dans les milieux interstellaires ne cesse d'augmenter. Actuellement, ce nombre est d'environ 200 (voir par

exemple la liste maintenue à jour par l'université de Cologne : *Molecules in Space* (2014)).

Le satellite *Herschel Space Observatory* a été lancé le 14 mai 2009 par l'Agence Spatiale Européenne (Herschel, 2014)). À son bord se trouve notamment le *Heterodyne Instrument for the Far-Infrared* (HIFI) (de Graauw et al., 2010). Cet instrument permet de détecter la lumière dans l'infrarouge lointain, ce qui correspond aux fréquences auxquelles émettent les molécules légères lors de leurs transitions rotationnelles. De plus le satellite *Herschel* possède une très grande résolution spectrale. Le satellite *Herschel* a terminé sa mission le 29 avril 2013, lorsque sa réserve d'Hélium servant au refroidissement de ces instruments a été épuisée. Durant ces quatre années de campagne d'observations *Herschel* a permis de détecter de nombreux hydrures, dans un grand nombre de régions de l'espace. Parmi les nouveaux hydrures détectés, on trouve, par exemple, HCl^+ (Luca et al., 2012), H_2Cl^+ (Lis et al., 2010), OH^+ (Wyrowski et al., 2010) et H_2O^+ (Gerin et al., 2010).

L'Atacama Large Millimeter/submillimeter Array (ALMA) est un interféromètre situé sur un plateau du désert chilien (Plus d'information sur le site internet ALMA (2014)). ALMA est composé de plus de soixante antennes fonctionnant en interférométrie. Ce dernier prend le relais d'*Herschel* et va permettre de nouvelles observations des nuages moléculaires avec une précision jusque là inégalée. ALMA observera dans la gamme du millimétrique et du sub-millimétrique ce qui le rend complémentaire du satellite *Herschel* (infrarouge lointain). ALMA devrait permettre de détecter des molécules lourdes telles que des molécules organiques et des chaînes carbonées. L'interféromètre du projet NOEMA au plateau de Bure scrutera quant à lui le ciel dans le domaine millimétrique (NOEMA Project, 2014).

Les observations astronomiques, récoltées par les radiotélescopes, fournissent des données spectroscopiques correspondant à des transitions rotationnelles, vibrationnelles et électroniques. Pour les milieux étudiés dans cette thèse, à savoir les nuages moléculaires, seules les transitions ro-vibrationnelles seront prises en compte. En effet, les températures de ces milieux ne sont pas assez élevées pour que les molécules puissent être excitées électroniquement. Pour les molécules diatomiques comme HCl , seules les transitions rotationnelles sont accessibles.

Les raies émises dépendent du peuplement des niveaux moléculaires, il est important pour les astrophysiciens de connaître ce peuplement, afin de pouvoir interpréter les spectres observés. Pour ce faire, il faut prendre en compte les différents mécanismes de peuplement des niveaux. Le peuplement peut se faire par processus radiatif et par processus collisionnel. La connaissance des processus collisionnels passe par l'obtention de taux de collisions. Les taux de collisions sont utilisés pour déterminer la probabilité de changement de niveau rotationnel lors d'une collision avec un partenaire donné. Les milieux astrophysiques présentent des conditions physiques variées, et les processus dominant ces milieux sont également variés. Par exemple, les conditions physiques d'un milieu donné seront d'autant moins sensibles aux collisions entre les particules le composant que ce milieu est peu dense. Dans ce cas, les processus radiatifs prédomineront dans l'évolution d'un tel système. À l'inverse, plus le système est dense et plus les collisions joueront un rôle important dans ce système, pouvant aller jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique.

Pour les milieux d'intérêt astrophysique, les collisions à prendre en compte prioritairement sont celles impliquant les espèces les plus abondantes dans les milieux interstellaires, à savoir He , H , H_2 et e^- . Pour la plupart des molécules diatomiques seuls les taux avec He sont disponibles, parfois les taux para- H_2 sont disponibles et plus rarement pour ortho- H_2 . En l'absence de taux avec H_2 , les taux avec He sont utilisés avec un facteur correctif pour modéliser les taux avec H_2 . Toutefois, une telle approximation est à prendre avec précaution, et peut aboutir à des conclusions incorrectes, comme nous le verrons plus loin

dans cette thèse. Les modèles de transfert radiatif étant très sensibles à la précision des taux (Daniel et al., 2006; Lique et al., 2006; Sarrasin et al., 2010), il est indispensable d'obtenir des taux de collisions calculés directement avec H_2 comme partenaire de collision. Des bases de données accessible en ligne recensent les taux de collisions disponibles pour des systèmes astrophysiques, notamment LAMBDA (Schöier et al., 2005) et Basecol (Dubernet et al., 2013).

Dans les milieux interstellaires règnent des conditions particulières, à savoir des densités extrêmement faibles (nuage diffus $n \sim 10^{1-2} \text{cm}^{-3}$ et nuage dense $n \sim 10^{4-8} \text{cm}^{-3}$ (Tennyson, 2003)) par rapport à la densité de l'atmosphère terrestre $n \sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$. Les nuages diffus ont des températures de l'ordre de 100 K, les nuages denses contenant plus de molécules ont des températures de l'ordre de 10 K, car les transitions rotationnelles des molécules permettent de refroidir le milieu (Tielens, 2005). Les processus en phase gazeuse impliquant trois partenaires de collisions simultanés sont quant à eux négligeables compte tenu des densités régnant dans les milieux interstellaires.

On vient de voir que les taux de collisions permettent de peupler les niveaux des molécules. On peut alors se demander, s'il est toujours nécessaire d'utiliser des taux de collisions pour interpréter les observations astrophysiques.

Lorsque la densité d'un milieu est suffisamment importante, on se trouve à l'équilibre thermodynamique et le peuplement des niveaux suit alors une distribution de Boltzmann en fonction de la température du milieu et les taux de collisions ne sont pas nécessaires. Les milieux interstellaires présentant souvent des densités très faibles, l'équilibre thermodynamique n'est que rarement atteint. Dans ce cas, il faut déterminer la densité critique ($n_{crit}(j)$) d'une espèce chimique donnée, pour savoir si les taux de collisions sont nécessaires.

La densité critique (en cm^{-3}) d'un niveau j d'une molécule est :

$$n_{crit}(j) = \frac{A_{j \rightarrow j-1}}{\sum_{i < j} k_{j \rightarrow i}} \quad (1.1)$$

$A_{j \rightarrow i}$ est le coefficient d'émission spontanée définie ci-dessous et $k_{j \rightarrow i}$ est un taux de collisions. Si la densité d'un milieu donné est faible devant la densité critique, alors le peuplement des niveaux de la molécule en question ne se fera que par des processus radiatifs. Si à l'inverse la densité du milieu est plus grande que la densité critique alors les collisions dominent et on se retrouve dans le cas d'une distribution de Boltzmann. Lorsque la densité est proche de la densité critique (à deux ou trois ordre de grandeur près) la connaissance des taux de collisions est nécessaire car dans ce cas il y a compétition entre les processus radiatifs et collisionnels (Wernli, 2006). Il faut donc également prendre en compte les coefficients d'Einstein décrivant les propriétés radiatives des molécules. Ces coefficients donnent la probabilité des trois processus radiatifs suivant :

- L'émission spontanée, qui donne la probabilité de désexcitation d'un électron d'une molécule en l'absence d'influence extérieure :

$$A_{ji} = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3hc^3} |\langle \psi_j | \mu | \psi_i \rangle|^2 \frac{J+1}{2J+3}$$

- L'émission stimulée, qui donne la probabilité de désexcitation d'un électron provoquée par un photon incident : $B_{ji} = \frac{c^2}{2h\nu^3} A_{ji}$

- L'absorption, qui donne la probabilité d'exciter un électron par absorption d'un photon :

$$B_{ij} = \frac{g_j}{g_i} B_{ji}$$

avec i et j des niveaux rotationnels, tel que $E(i) < E(j)$, ψ_i et ψ_j leurs fonctions d'onde respectives, et g_i et g_j leurs dégénérescence respectives. ν est la fréquence de transition entre les deux niveaux d'énergie i et j . μ est l'opérateur moment dipolaire.

De nombreuses espèces détectées restent en attente de taux de collisions utilisables pour la modélisation du transfert radiatif. Pour une liste des espèces détectées disposant de taux voir par exemple Roueff & Lique (2013). Le constat est que moins d'un tiers des molécules détectées a fait l'objet d'une étude visant à obtenir des taux de collisions. Il y a donc un fort besoin en calcul de taux de collisions pour la communauté astrophysique. Ce besoin est d'autant plus important qu'une partie des taux de collisions disponibles sont peu précis et doivent être améliorés.

1.3 HCl, un cas test

Parmi les molécules contenant du chlore, la plus simple est la molécule diatomique d'acide chlorhydrique, HCl. Nous pouvons donc supposer que cette molécule puisse être un réservoir de chlore moléculaire dans le milieu interstellaire.

La première détection de HCl dans le milieu interstellaire date de 1985 (voir Figure 1.1) (Blake et al., 1985). Cette observation avait été effectuée dans le nuage moléculaire OMC-1. On peut noter que la structure hyperfine (les trois composantes) de la transition rotationnelle 1-0 était déjà résolue. Depuis les observations du satellite Herschel ont permis d'affiner la résolution des composantes hyperfines de HCl (voir Figure 1.2). Comme H_2 est difficilement détectable dans le milieu interstellaire, les astronomes doivent avoir recours à l'observation d'autres molécules bien que beaucoup moins abondantes, dans le but de pouvoir tracer les milieux denses. Dans cette optique, Schilke et al. (1995) ont observés à nouveau le nuage OMC-1. Ils ont alors conclu que HCl pouvait servir de traceurs des milieux denses. Cela donne à cette molécule un intérêt propre à l'astrophysique.

Depuis plusieurs autres observations sont venues confirmer la présence de HCl dans différents milieux. HCl a été observé dans un autre nuage moléculaire Sagittarius B2 (Zmuidzinas et al., 1995). Herschel a aussi mis en évidence la présence des deux isotopes du chlore (^{35}Cl et ^{37}Cl) dans l'étoile carbonée IRC+10216 (Cernicharo et al., 2010; Agúndez et al., 2011). HCl a également été détecté dans une région de choc protostellaire (L1157-B1, Codella et al. (2012)). Dans les milieux diffus, HCl a été détecté dans une région de formation d'étoile (W31C) grâce au satellite Herschel (Monje et al., 2013). Ces observations montrent que HCl est formé dans des milieux possédant des conditions physiques très différentes.

La chimie du chlore

La chimie du chlore interstellaire dépend des conditions physiques des différents milieux dans lesquels le chlore peut se trouver.

Les nuages diffus sont affectés même en profondeur par le champ de rayonnement interstellaire. Comme le chlore présente un potentiel de première ionisation de 12.97 eV qui est inférieur à celui de l'hydrogène (13.6 eV) (Lide, 2008), cela implique que le chlore n'est pas protégé des rayons cosmiques par l'hydrogène. Il se trouve donc dans ce cas sous forme ionique, Cl^+ . La réaction entre Cl^+ et H_2 est exothermique. Cela est dû au fait que l'énergie de dissociation de HCl^+ (4.64 eV à 0 K) est supérieure à celle de H_2 (4.48 eV

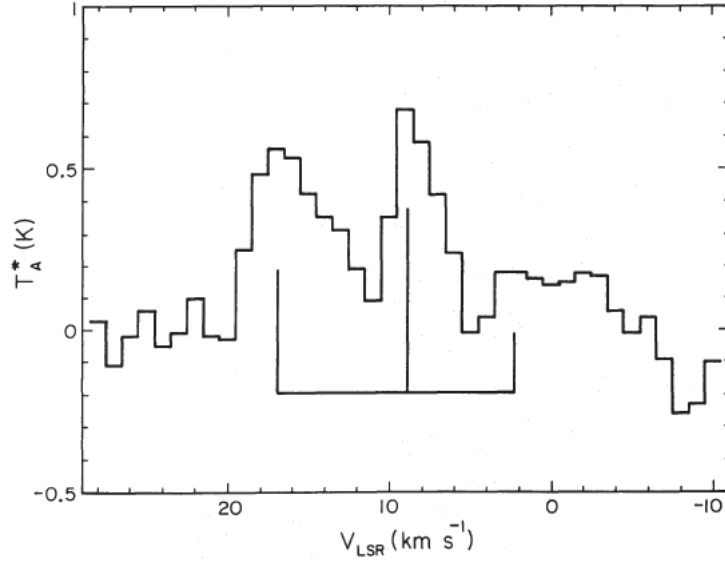


FIGURE 1.1: Spectre de la première détection de HCl dans le nuage moléculaire OMC-1 en 1985. (Figure de Blake et al. (1985))

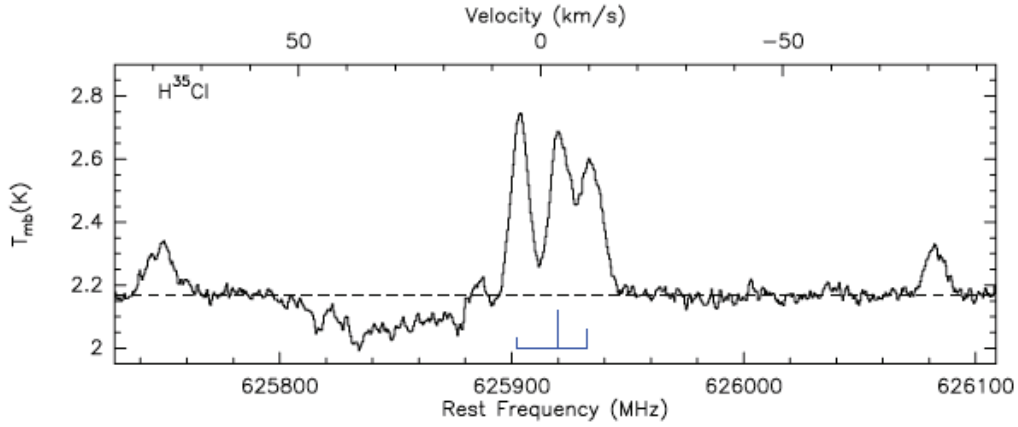


FIGURE 1.2: Spectre de HCl dans un nuage moléculaire diffus. (Figure de Monje et al. (2013))

à 0 K) (Lide, 2008). Elle a donc lieu dans les milieux interstellaires riche en hydrogène moléculaire. La réaction est la suivante :



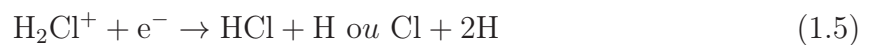
Il y a donc formation de l'ion HCl^+ , qui peut alors soit être détruit par recombinaison dissociative en redonnant le chlore neutre (Novotný et al., 2013) :



soit réagir à son tour avec H_2 , suivant la réaction :



Il s'ensuit alors la formation de HCl par recombinaison dissociative :



Toutefois, la possibilité de former HCl ne serait que de 10%, la voie de dissociation préférentielle aboutissant au retour au Cl neutre, d'après des mesures expérimentales sur D_2Cl^+ (Novotný et al., 2012). On constate que trois réactions successives doivent avoir lieu pour aboutir à HCl et que les ions chlorés intermédiaires peuvent tout aussi bien reconduire au Chlore neutre. HCl ne se forme donc pas facilement dans les nuages diffus en comparaison avec un autre hydruure HF qui lui peut se former directement par collision du fluor atomique avec H_2 . Pour une revue plus détaillée de la chimie du chlore voir par exemple Neufeld & Wolfire (2009) et Monje et al. (2013).

Dans les nuages moléculaires denses, la chimie du chlore dépend de la profondeur à laquelle on se trouve dans le nuage. Cela est dû au fait que les rayons cosmiques ont plus de mal à pénétrer au sein de ces nuages à cause de leur densité. Seule la surface des nuages denses est donc exposée au champ de radiation interstellaire. À la surface de ces nuages (extinction visuelle $A_v < 2$ mag) chlore est donc majoritairement sous forme ionique Cl^+ . Puis, plus en profondeur la réaction $Cl^+ + H_2$ a lieu, formant HCl^+ . Ce dernier n'a pas le temps de réagir aussi avec H_2 , car la présence en abondance suffisante d'électrons aboutie à sa dissociation. Faisant ainsi de Cl le principal réservoir de chlore dans ces conditions. Plus en profondeur dans le nuage ($A_v > 4$ mag), là où les rayonnements cosmiques ne parviennent plus à ioniser Cl, ce dernier peut réagir avec H_3^+ selon deux processus :



Dans le cas où HCl^+ a été formé, il peut ensuite réagir avec H_2 pour donner H_2Cl^+ , dans la mesure où, à l'intérieur du nuage il y a trop peu d'électrons pour détruire les ions. Une fois H_2Cl^+ formé, il peut réagir en cédant un proton à une molécule neutre telle que CO par exemple, et ainsi aboutir à la formation de HCl. Comme dit plus haut, à cette profondeur HCl ne peut être détruit par le rayonnement cosmique ce qui augmente sa stabilité.

L'abondance de HCl, dans les différents milieux où il est observé, n'est pas encore clairement résolu. Jusqu'alors les astrophysiciens pensaient que le chlore moléculaire se trouvait principalement dans HCl. Mais les nouvelles observations ont abouti à des estimations de l'abondance de HCl, laissant penser que le chlore pourrait se trouver autre part ou alors que HCl dans certains milieux se trouve piégé dans les glaces à la surface de grains (Codella et al., 2012).

Étude collisionnelle de HCl

Jusqu'alors seuls les taux de collisions HCl-He étaient disponibles (Neufeld & Green, 1994). Le potentiel utilisé a été conçu pour DCl et adapté à HCl par Neufeld & Green (1994). Ce potentiel d'interaction est composé d'un terme, prenant en compte les interactions à courte portées, sommé à un terme d'interactions à longue portées. De plus, ce potentiel a été modifié pour correspondre à des données expérimentales (voir Willey et al. (1992) pour plus de détails). Ce potentiel a ensuite été utilisé pour obtenir des taux rotationnels en Close Coupling de 10 à 300 K. Des taux hyperfins ont également été obtenus avec une méthode se servant de taux IOS rotationnels et hyperfins.

Ces taux avec He étaient utilisés pour approximer ceux avec H_2 . Les taux H_2 étaient donc les taux He multipliés d'un facteur 1.38. Cette approximation vient du fait que les sections efficaces de para- $H_2(j=0)$ sont considérées égales à celles avec He. La différence dans les taux n'est alors dû qu'à la différence de masse réduite μ du système, indui-

sant l'utilisation d'un facteur correctif (Schöier et al., 2005). Les taux avec para-H₂($j=0$) s'obtiennent alors par la relation suivante :

$$k_{X-H_2}(T) = k_{X-He}(T) \times \left(\frac{\mu_{X-He}}{\mu_{X-H_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.7)$$

Actuellement, il est tout à fait faisable de traiter un système collisionnel diatome-atome au niveau Close Coupling en prenant en compte la structure hyperfine. C'est pourquoi cette thèse a débuté par l'amélioration de la précision des taux HCl-He.

Cette thèse se place donc dans le cadre d'une étude d'intérêt astrophysique dont le but est d'améliorer notre connaissance du chlore dans les milieux interstellaires.

1.4 Objectifs de la thèse

Cette thèse se place dans le cadre du projet ANR Hydrures (projet ANR de janvier 2013 à décembre 2016). Ce projet réunit quatre laboratoires, comportant des équipes de théoriciens et d'expérimentateurs. L'objectif de ce projet est d'étudier les processus collisionnels des hydrides interstellaires (dont HCl fait partie) afin de mieux comprendre la chimie de ces hydrides dans les milieux interstellaires.

Le premier objectif de cette thèse est de calculer de nouveaux de taux de collisions hyperfins pour la molécule HCl avec pour partenaire de collisions He et H₂. Cela pour fournir aux astrophysiciens des taux bien plus précis que ceux actuellement disponibles.

La méthode la plus précise pour obtenir des taux de collisions hyperfins est une méthode de recouplage à partir d'un calcul Close Coupling rotationnel (Alexander & Dagdigan, 1985). Pour HCl-H₂, l'objectif est d'obtenir des taux de collisions en prenant en compte à la fois la structure rotationnelle de H₂ et la structure hyperfine de HCl. Pour ce type de calcul, la méthode de recouplage s'avère lourde en temps de calcul, ce qui explique qu'on ne trouve qu'un seul exemple de ce type de calcul dans la littérature pour le système OH-H₂ (Offer et al., 1994). J'ai donc été amené à développer une méthode approchée pour le cas diatome-H₂. La validité de cette approche a ensuite été évaluée à l'aide de calculs plus précis. Les calculs effectués m'ont permis de pouvoir fournir les premiers taux de collisions de HCl directement calculés avec para-H₂ et ortho-H₂.

La suite logique, une fois ces nouveaux taux de collisions obtenus, a été de réaliser une première évaluation de leur impact sur les modèles de transfert radiatif. J'ai donc pu utiliser le code de transfert radiatif Radex (van der Tak et al., 2007). Il a ainsi été possible de discuter de l'effet des nouveaux taux de collisions sur les estimations de l'abondance de HCl dans différents milieux interstellaires.

Chapitre 2

Chimie quantique : théorie

2.1 L'hamiltonien moléculaire

L'hamiltonien décrivant un système moléculaire isolé composé de N noyaux et n électrons s'écrit sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \underbrace{-\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2}_{\hat{T}_N} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}}_{\hat{V}_{ee}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_A|}}_{\hat{V}_{eN}} \\ & + \underbrace{\sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_A - r_B|}}_{\hat{V}_{NN}} \end{aligned} \quad (2.1)$$

$\hat{T}_e$ est l'opérateur énergie cinétique des électrons, $\hat{T}_N$ celui des noyaux, $\hat{V}_{ee}$ est l'opérateur d'énergie potentielle répulsive entre électrons, $\hat{V}_{eN}$ est l'opérateur d'énergie potentielle attractive entre électrons et noyaux et $\hat{V}_{NN}$ est l'opérateur d'énergie potentielle répulsive entre noyaux. Les indices en minuscules (i, j) font référence aux électrons et ceux en majuscules (A, B) aux noyaux, m_e est la masse de l'électron et M_A celle du noyau A . r_i et r_A représentent respectivement les coordonnées spatiales d'un électron et du noyau A . e et Z_A sont les charges d'un électron et du noyau A .

En notant $r_{ij} = |r_i - r_j|$ et en passant en coordonnées atomiques ($\hbar = m_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$), l'hamiltonien peut être réécrit sous forme réduite (forme qui sera utilisée par la suite) :

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.2)$$

Cet hamiltonien est indépendant du temps et prend en compte uniquement les interactions coulombiennes (répulsives et attractives) ainsi que l'énergie cinétique des particules. Les effets relativistes, interactions spin-orbite et spin-spin, sont négligés.

La fonction d'onde Ψ décrivant un tel système s'obtient alors en résolvant l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\Psi(r_A; r_i) = E_T \Psi(r_A; r_i) \quad (2.3)$$

Avec E_T la valeur propre associée à Ψ , elle représente l'énergie totale du système.

Toutefois cette équation n'est soluble analytiquement que pour l'hydrogène (soit l'interaction entre deux particules, un proton et un électron) et pour l'ion H_2^+ qui ne possède qu'un seul électron. Il convient alors de réaliser différentes approximations afin de rendre l'équation solvable.

2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer (Born & Oppenheimer, 1927) est fondamentale en chimie quantique, car elle simplifie grandement l'équation de Schrödinger. Cette approximation découle du fait que les électrons sont bien plus légers que les protons et neutrons constituant les noyaux (le rapport de masse proton/électron étant de 1836). Cela implique que les électrons se déplacent bien plus rapidement que les noyaux. Il est donc possible de considérer que les électrons vont s'adapter instantanément aux déplacements des noyaux. Les mouvements des noyaux et des électrons se trouvent ainsi découplés. La fonction d'onde totale peut alors être écrite comme le produit d'une fonction d'onde nucléaire (dépendante des coordonnées des noyaux r_A) et d'une fonction d'onde électronique (dépendante des coordonnées des électrons r_i) :

$$\Psi(r_A; r_i) = \Phi_N(r_A)\Phi_e(r_i) \quad (2.4)$$

Nous pouvons donc résoudre dans un premier temps la partie électronique de l'hamiltonien pour des positions fixes des noyaux.

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.5)$$

L'énergie électronique s'obtient alors en résolvant :

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (2.6)$$

Les noyaux étant fixes, leurs énergies cinétiques sont nulles et l'énergie de répulsion nucléaire, qui ne dépend que de la position des noyaux, est constante. Pour retrouver l'énergie totale pour des noyaux fixes, il faut donc rajouter à l'énergie électronique, la constante de répulsion nucléaire :

$$E_{tot} = E_e + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.7)$$

Il faut ensuite calculer cette énergie totale pour les différentes positions des noyaux que l'on souhaite étudier. E_{tot} dépend donc paramétriquement des coordonnées des noyaux : $E_{tot}\{r_A\}$. Comme nous allons le voir un peu plus loin cette procédure permet d'obtenir une surface d'énergie potentielle.

Pour traiter le mouvement des noyaux, on exprime ensuite l'hamiltonien nucléaire en fonction du champ moyen des électrons ($E_{tot}\{r_A\}$) :

$$\hat{H}_N = - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{tot}\{r_A\} \quad (2.8)$$

La résolution du hamiltonien nucléaire aboutie à l'obtention de la fonction d'onde $\Phi_N(r_A)$ décrivant les propriétés de translations, de vibrations et de rotations d'une molé-

cule. Il est également possible de rendre compte de la collision entre deux systèmes non liés.

2.3 Notions de chimie quantique

Je vais maintenant présenter les différentes notions qu'il est nécessaire de connaître lorsque l'on veut réaliser des calculs de chimie quantique. Toutes ces approximations se placent dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer décrite ci-dessus.

Approximation orbitale

La fonction d'onde de l'hamiltonien de l'équation 2.6 s'exprime en fonction des coordonnées spatiales des électrons du système considéré. Les électrons possédant un spin pouvant prendre deux valeurs $+\frac{1}{2}$ (spin up) ou $-\frac{1}{2}$ (spin down), on définit donc deux fonctions de spin telles que :

- $\alpha(\omega) = 1$ si $\omega = +\frac{1}{2}$ et $\alpha(\omega) = 0$ si $\omega = -\frac{1}{2}$
- $\beta(\omega) = 1$ si $\omega = -\frac{1}{2}$ et $\beta(\omega) = 0$ si $\omega = +\frac{1}{2}$

Les coordonnées d'un électron $\mathbf{x}$ de la fonction d'onde multi-électroniques sont donc exprimées par une partie spatiale r et une partie de spin ω , soit $\mathbf{x} = (r, \omega)$.

L'approximation orbitale consiste à exprimer la fonction d'onde multi-électroniques comme un produit de fonctions mono-électronique soit :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = \phi_1(\mathbf{x}_1)\phi_2(\mathbf{x}_2)\dots\phi_n(\mathbf{x}_n) \quad (2.9)$$

Une fonction d'onde mono-électronique s'exprime donc comme le produit d'une fonction des coordonnées spatiales de l'électron et d'une fonction de spin : $\phi_1(\mathbf{x}_1) = \varphi_1(r)\alpha(\omega)$ ou $\varphi_1(r)\beta(\omega)$. Ce type de fonction se nomme spin-orbitale.

Approximation LCAO

La méthode LCAO (pour Linear Combinaison of Atomic Orbital) consiste à exprimer les orbitales moléculaires comme étant des combinaisons linéaires des orbitales des atomes composant la molécule.

$$\phi_i = \sum_{k=1}^{N_b} c_{ik} \chi_k \quad (2.10)$$

Avec ϕ_i l'orbitale moléculaire, c_{ik} le coefficient d'expansion de l'orbitale atomique χ_k et N_b le nombre d'orbitales atomiques utilisées pour représenter l'orbitale moléculaire. Les orbitales atomiques étant, elles, exprimées avec des fonctions de bases, introduites ci-dessous.

Bases d'orbitales atomiques

Une base est un ensemble de fonctions servant à construire les orbitales atomiques. Ce sont des fonctions analytiques centrées sur les atomes. Dans l'idéal, une base doit être de taille infinie pour décrire complètement les orbitales moléculaires. En pratique, une base est de taille finie, plus la base sera de grande taille plus les orbitales seront correctement décrites mais plus l'effort de calcul sera grand. Il y a donc un compromis à trouver pour

obtenir la meilleure précision possible dans un temps de calcul raisonnable (Davidson & Feller, 1986).

Ces fonctions sont le produit d'une partie angulaire et d'une partie radiale. La partie angulaire peut s'exprimer soit en coordonnées sphériques $NY_{l,m}$, ou cartésiennes $Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}$, la somme $l_x+l_y+l_z$ déterminant la nature de l'orbitale (elle est égale à 0 pour une orbitale de type s par exemple). N est un coefficient de normalisation et $Y_{l,m}$ est une harmonique sphérique.

La partie radiale de ces orbitales atomiques peut être obtenue à partir de fonctions de Slater (Slater, 1930) de la forme :

$$r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (2.11)$$

Avec n le nombre quantique principal de la couche électronique et ζ le coefficient d'expansion radiale.

Les fonctions de Slater décrivent bien le comportement des orbitales lorsque r tend vers 0. Mais lors du calcul de l'énergie totale d'un système, on est amené à résoudre des intégrales bi-électroniques (opérateur V_{ee} de l'hamiltonien 2.1), qui sont des intégrales à plusieurs centres. Le produit de fonctions de Slater ne pouvant pas être exprimé de manière simple par une seule fonction, la résolution des intégrales bi-électroniques est impossible analytiquement lorsque l'on utilise des fonctions de Slater. Les fonctions gaussiennes présentent l'avantage qu'un produit de fonctions gaussiennes est une fonction gaussienne. La résolution analytique d'intégrales bi-électroniques est donc possible avec de telles fonctions. C'est la raison pour laquelle les bases sont généralement exprimées par des fonctions gaussiennes, qui bien que moins précises, ont l'avantage de rendre le calcul analytique possible (Boys, 1950). Elles sont de la forme :

$$e^{-\alpha r^2} \quad (2.12)$$

Avec α le coefficient d'expansion radiale.

Pour améliorer la qualité d'une base décrite à l'aide de fonctions gaussiennes, il est possible d'utiliser une fonction provenant d'une combinaison linéaire de plusieurs fonctions gaussiennes. Ce type de fonction appelée gaussienne contractée est actuellement le type de fonction le plus utilisé pour des calculs de chimie quantique.

Pour décrire les orbitales d'un atome, il faut au minimum une base possédant une fonction de base pour chaque orbitale atomique. Pour donner une plus grande flexibilité aux orbitales, il faut exprimer chaque orbitale par plusieurs fonctions de bases, chacune de ces fonctions de bases pouvant être décrites par plusieurs fonctions gaussiennes. Une base employant deux fonctions de bases par orbitale atomique se nomme double-zeta (DZ), triple-zeta (TZ) pour 3 fonctions de bases, quadruple-zeta (QZ) pour quatre fonctions base. Au-delà, le nombre de fonctions de bases est directement écrit (5Z,6Z,...). Un exemple de ce type de base est la base double-zeta développée par Dunning (1970).

Cette flexibilité est notamment importante pour les orbitales de valences qui peuvent former des orbitales moléculaires. C'est pourquoi des bases dites "à valences séparées" ont été développées, afin de porter l'effort du calcul uniquement sur la description des orbitales de valences.

Il existe une grande variété de ce type de bases, celles utilisées dans cette thèse sont les bases aug-cc-pVXZ développées par Dunning (1989). aug signifie "augmented" pour l'ajout de fonctions diffuses, cc-p "correlation-consistent polarized" pour l'ajout de fonctions de polarisations et VXZ "Valence-X-Zeta" (où X est un nombre entier) signifie

l'emploi de X gaussiennes contractées pour les orbitales de valences. Ce type de bases traite donc plus précisément les orbitales de valences que celles de cœurs, ce choix est justifié par le fait que les orbitales de cœurs n'interagissent pas avec l'environnement extérieur. Elles sont donc peu déformées lors de la formation de liaisons et elles n'ont donc pas besoin de la même flexibilité que les orbitales de valences.

Pour prendre en compte la déformation des orbitales atomiques dans une molécule, des fonctions de polarisation peuvent être ajoutées. Ce sont des fonctions possédant un moment angulaire plus élevé que les fonctions d'un atome donné. Par exemple, pour l'hydrogène une orbitale p est ajoutée comme fonction de polarisation de l'orbitale s .

D'autres fonctions, dites diffuses, s'étendent loin du noyau et sont caractérisées par un coefficient d'expansion radial faible. Elles servent à décrire les électrons éloignés comme dans le cas des anions ou des liaisons hydrogènes par exemple.

Approximation base complète

Pour améliorer la limitation provenant de la taille finie de la base, il est possible d'extrapoler une base infinie en se servant de calculs pour trois bases de taille de plus en plus grande (Peterson et al., 1994; Feller & Sordo, 2000). On obtient alors un jeu de trois équations à trois inconnues (E_{CBS} , A et B) de la forme :

$$E_X = E_{CBS} + Ae^{-(X-1)} + Be^{-(X-1)^2} \quad (2.13)$$

où X est le chiffre correspondant à X -Zeta, A et B sont des paramètres ajustables et E_{CBS} est l'énergie approchée de la base complète que l'on cherche à connaître.

Erreur de superposition de base

Cette erreur provient du fait que lorsque deux systèmes A et B interagissent, les fonctions de bases de l'un peuvent être utilisées par l'autre améliorant ainsi sa description. Or une telle amélioration n'est pas possible pour chaque système isolé. L'énergie du complexe AB sera donc trouver plus basse que ce qu'elle aurait été en prenant en compte seulement les interactions entre A et B (sans amélioration de la base). Cela entraîne artificiellement une surestimation de l'énergie du complexe AB . Afin de corriger cette erreur Boys & Bernardi (1970) ont développé la procédure de contre-poids :

On note " a " et " b " les bases respectives des systèmes A et B . Une fois le potentiel d'interaction entre A et B calculé, on retire les énergies des systèmes A et B isolés mais calculées avec la même base que le système A - B .

$$V = E_{A-B(a+b)} - E_{A(a+b)} - E_{B(a+b)} \quad (2.14)$$

Cela permet de grandement réduire les erreurs dues à la superposition des bases de A et B .

2.4 Méthode Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock (Hartree, 1928; Fock, 1930) a été développée pour résoudre la partie électronique de l'équation de Schrödinger en traitant les électrons comme des particules indépendantes qui se déplacent dans un champ électrostatique moyen produit par les noyaux et les autres électrons.

Le principe d'exclusion de Pauli stipule que deux électrons ne peuvent se trouver dans la même orbitale s'ils sont de même spin. Pour respecter ce principe, la fonction d'onde doit être anti-symétrique par rapport à l'échange de deux orbitales électroniques.

L'écriture de la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater (Slater, 1929) permet de lui donner cette propriété. Un déterminant de Slater est de la forme :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \sqrt{\frac{1}{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \dots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \dots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \dots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.15)$$

L'énergie correspondante est :

$$E_{HF} = \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle \quad (2.16)$$

où l'hamiltonien $\hat{H}_e$ est défini comme suit :

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^n \hat{h}(i) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \hat{V}_{NN} \quad (2.17)$$

$\hat{h}$ est l'opérateur mono-électronique (énergie cinétique de l'électron et potentiel d'attraction nucléaire) :

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N N \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.18)$$

L'énergie peut alors s'écrire :

$$E = \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n (J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (2.19)$$

avec

$$\hat{J}_{ij} = \int \chi_i^*(x_1) \chi_j^*(x_2) \frac{1}{r_{ij}} \chi_i(x_1) \chi_j(x_2) dr_1 dr_2 \quad (2.20)$$

$\hat{J}_{ij}$ est l'intégrale de Coulomb rendant compte de la répulsion entre deux électrons et

$$\hat{K}_{ij} = \int \chi_j^*(x_1) \chi_i^*(x_2) \frac{1}{r_{ij}} \chi_i(x_1) \chi_j(x_2) dr_1 dr_2 \quad (2.21)$$

$\hat{K}_{ij}$ est l'intégrale d'échange qui vient de la nécessité de respecter le principe de Pauli et donc l'anti-symétrie de la fonction d'onde lors de l'échange de deux électrons.

Les spin-orbitales $\chi_i(x_1)$ sont des fonctions propres de l'opérateur mono-électronique de Fock $\hat{f}$ et forment un système d'équation :

$$\hat{f}(\chi_i(x_1)) = \epsilon_i \chi_i(x_1) \quad (2.22)$$

avec l'opérateur de Fock :

$$\hat{f} = \hat{h} + \sum_j^n \hat{J}_j - \hat{K}_j \quad (2.23)$$

$\hat{J}_j$ est l'opérateur de Coulomb qui est le potentiel électrostatique moyen dû aux autres électrons :

$$\hat{J}_j \chi_i(x_1) = \int \chi_j^*(x_1) \frac{1}{r_{ij}} \chi_j(x_1) \chi_i(x_1) dr_2 \quad (2.24)$$

$\hat{K}_j$ est l'opérateur d'échange dû à l'anti-symétrie :

$$\hat{K}_j \chi_i(x_1) = \int \chi_j^*(x_1) \frac{1}{r_{ij}} \chi_i(x_2) \chi_j(x_1) dr_2 \quad (2.25)$$

Les spin-orbitales sont exprimables comme étant des combinaisons linéaires des fonctions de bases atomiques, ce qui permet de réécrire le système d'équation Hartree-Fock comme :

$$\hat{f} \sum_{k=1}^n c_{ik} \chi_k = \epsilon_i \sum_{k=1}^n c_{ik} \chi_k \quad (2.26)$$

Lors d'un calcul Hartree-Fock, on choisit une base d'orbitales atomiques (χ_k), et le but est alors de résoudre l'équation en trouvant les coefficients c_{ik} qui minimisent l'énergie du système.

Pour un système à couches fermées cela revient à résoudre l'équation de Roothaan-Hall (Roothaan, 1951; Hall, 1951), qui est sous sa forme matricielle :

$$FC = SC\epsilon \quad (2.27)$$

avec F l'opérateur de Fock sous forme matricielle

C la matrice contenant les coefficients des orbitales à optimiser

S la matrice de recouvrement de la base d'orbitales atomiques

ϵ la matrice diagonale contenant les énergies des orbitales

L'opérateur de Fock dépend donc des spin-orbitales. En pratique, on part d'un jeu de spin-orbitales d'essai, l'opérateur de Fock est calculé puis l'équation 2.27 est résolue donnant un nouveau jeu de spin-orbitales. On procède alors par itération jusqu'à ce que les coefficients c_{ik} convergent vers la solution minimisant l'énergie pour la base d'orbitales atomiques employée. Ce processus itératif est rendu possible par le principe variationnel, qui stipule que l'énergie Hartree-Fock exacte est un minimum vers lequel on peut tendre sans le dépasser.

Pour les systèmes à couches ouvertes, on utilise le formalisme UHF (pour Unrestricted Hartree-Fock) (Pople & Nesbet, 1954). Dans ce formalisme, le déterminant de Slater est composé de deux ensembles d'orbitales, un pour chaque état spin électronique (α et β). On obtient alors deux équations de Roothaan-Hall :

$$\begin{aligned} F^\alpha C^\alpha &= SC^\alpha \epsilon^\alpha \\ F^\beta C^\beta &= SC^\beta \epsilon^\beta \end{aligned} \quad (2.28)$$

Toutefois, la méthode Hartree-Fock ne prenant pas en compte la corrélation électronique, il est nécessaire d'aller au-delà de cette méthode. En effet, la méthode Hartree-Fock ne prend en compte que le trou de Fermi (répulsion entre électrons de même spin) et pas le trou de Coulomb (répulsion entre électrons). Les méthodes post-Hartree-Fock ont pour but d'obtenir cette énergie de corrélation.

2.5 Méthode post-Hartree-Fock

Interactions de configuration

Un calcul de type Hartree-Fock sert souvent le point de départ pour des calculs plus élaborés. C'est le cas pour les méthodes d'interaction de configuration (Shavitt, 1977). Cette méthode repose également sur le principe variationnel.

En partant du déterminant de Hartree-Fock, on génère des déterminants excités. La fonction d'onde prend alors la forme d'une combinaison linéaire des différents déterminants excités :

$$\Psi_{CI} = a_0\Phi_0 + \sum_S a_S\Phi_S + \sum_D a_D\Phi_D + \sum_T a_T\Phi_T + \dots + \sum_{N=0} a_N\Phi_N \quad (2.29)$$

Le premier terme étant le déterminant de Hartree-Fock, le second terme correspond à tous les déterminants décrivant les excitations mono-électroniques dans une base donnée, le suivant aux déterminants doublement excités, et ainsi de suite jusqu'aux déterminants prenant en compte l'excitation simultanée de tous les électrons du système étudié. Les orbitales de tous ces déterminants sont ceux optimisés par la méthode Hartree-Fock et seules leurs occupations électroniques varient d'un déterminant à l'autre. Pour une base donnée, un tel calcul s'appelle Full-CI. De plus, si la base pouvait être de taille infinie, on aurait alors la résolution la plus exacte possible avec pour seule approximation celle de Born-Oppenheimer.

Par définition, l'énergie de corrélation est la différence d'énergie entre un calcul exact (Full-CI) et un calcul Hartree-Fock, soit :

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF} \quad (2.30)$$

On voit vite qu'un calcul Full-CI nécessite un nombre de déterminant trop important pour pouvoir être utilisable autrement que sur de très petits systèmes. Il existe donc des méthodes de CI tronquées, ne prenant en compte que certain type d'excitation. Par exemple, la méthode CISD ne prend en compte, en plus du déterminant de Hartree-Fock, que les déterminants simplement et doublement excités.

Il convient de noter que les méthodes de CI tronquées possèdent un problème dit de size-consistency. Normalement, l'énergie d'un système A-B doit être égal à la somme des énergies des systèmes A et B suffisamment loin pour ne plus interagir :

$$E_{A+B} = E_A + E_B \quad (2.31)$$

Ce n'est pas le cas lors d'une CI tronquée. Cela conduit à une mauvaise description de la fonction d'onde notamment dans les interactions à longue distance. Il est toutefois possible de corriger cette erreur par la correction de Langhoff & Davidson (1974).

MC-SCF

La méthode MC-SCF (pour Multi-Configuration Self Consistent Field) (Wahl & Das, 1977; Knowles & Werner, 1985; Schmidt & Gordon, 1998) utilise plusieurs déterminants

pour décrire la fonction d'onde. Cette dernière est alors exprimée comme une combinaison linéaire de fonctions d'état de configuration :

$$\Psi_{MCSCF} = \sum_i a_i \Phi_i \quad (2.32)$$

Le point clé de la méthode est que ces déterminants ne restent pas ceux de la méthode de départ. Ils sont optimisés au cours du calcul variationnel. Ce qui permet un gain non-négligeable de précision.

Un cas particulier des méthodes MC-SCF est la méthode CAS-SCF (pour Complete Active Space - SCF) développée par Roos et al. (1980). Dans cette dernière, il convient de sélectionner un ensemble d'orbitales qui vont former l'espace actif. Les orbitales d'énergie inférieure seront gardées doublement occupées et les orbitales supérieures resteront inoccupées au cours du calcul. A l'intérieur de l'espace actif, un calcul Full-CI est réalisé. L'idée est donc de réaliser un calcul le plus précis possible sur un nombre limité d'orbitales, le choix de ces orbitales est donc crucial pour la précision du calcul. L'espace actif est bien souvent composé des orbitales de valences d'un système car ces dernières sont responsables de la chimie d'un système.

MR-CI

Afin d'améliorer la précision des résultats obtenus par un calcul CI, il est possible de remplacer le déterminant de référence Hartree-Fock par une fonction d'onde multi-configurationnelle, provenant d'une des méthodes décrites ci-dessus. Un tel calcul est appelé MR-CI (pour Multi-Reference Configuration Interaction). La fonction d'onde MR-CI prend la forme suivante :

$$\Psi_{MRCI} = a_0 \Psi_{REF} + \sum_S a_S \Psi_{REF}^a + \sum_D a_D \Psi_{REF}^{ab} + \dots \quad (2.33)$$

Ce type de calcul faisant intervenir un grand nombre de déterminants, il est possible de limiter l'effort numérique, par exemple en fixant les coefficients des configurations décrivant les doubles excitations (Werner & Knowles, 1988).

Les méthodes de type interaction de configurations sont les méthodes les plus exactes que nous possédons pour résoudre l'équation de Schrödinger. Mais comme on vient de le voir, leur coût numérique est souvent trop élevé pour rendre ce type de calcul envisageable.

Clusters Couplés

Une alternative très populaire est la méthode des Clusters Couplés (CC)¹ (Coester & Kümmel, 1960; Čížek, 1966). C'est d'ailleurs la méthode que nous avons retenue pour les calculs présentés dans cette thèse. Le principe de cette méthode consiste à introduire les différentes excitations électroniques à travers un opérateur de clusters. La fonction d'onde dans ce formalisme est :

$$\Psi_{CC} = e^T \Phi_0 \quad (2.34)$$

avec :

$$e^T = 1 + T + \frac{T^2}{2} + \frac{T^3}{6} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{T^k}{k!} \quad (2.35)$$

¹ Il est à noter que CC est également utilisé comme acronyme de Close Coupling dans cette thèse. Toutefois à l'exception du présent chapitre, CC fait toujours référence au Close Coupling et lorsque qu'il s'agit de la méthode des Clusters Couplés, l'acronyme est toujours complété pour indiquer de quelle variante de la méthode Clusters Couplés il s'agit, par exemple CCSD.

T est l'opérateur de cluster qui agit sur la fonction d'onde de référence pour générer les déterminants de Slater correspondant aux différentes excitations (simple T_1 , double T_2 ,...). Il se développe donc comme :

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots T_N \quad (2.36)$$

Les opérateurs T_1 et T_2 génèrent les déterminants simplement et doublement excités respectivement.

$$T_1 \Phi_0 = \sum_i \sum_a t_i^a \Phi_i^a r \quad (2.37)$$

$$T_2 \Phi_0 = \sum_{i < j} \sum_{a < b} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (2.38)$$

Les déterminants d'excitations supérieures s'expriment sur le même principe. Les coefficients t sont nommés amplitudes du cluster.

Il est possible d'exprimer directement e^T en fonction des opérateurs $T_1, T_2, \dots, T_N$:

$$\begin{aligned} e^T = & 1 + T_1 + \left(T_2 + \frac{T_1^2}{2}\right) + \left(T_3 + T_2 T_1 + \frac{T_1^3}{6}\right) \\ & + \left(T_4 + T_3 T_1 + \frac{T_2^2}{2} + \frac{T_2 T_1^2}{2} + \frac{T_1^4}{24}\right) + \dots \end{aligned} \quad (2.39)$$

En reprenant l'équation 2.34, on peut exprimer Ψ_{CC} comme

$$\begin{aligned} \Psi_{CC} = e^T \Phi_0 = & \Phi_0 + T_1 \Phi_0 + \left(T_2 + \frac{T_1^2}{2}\right) \Phi_0 + \left(T_3 + T_2 T_1 + \frac{T_1^3}{6}\right) \Phi_0 \\ & + \left(T_4 + T_3 T_1 + \frac{T_2^2}{2} + \frac{T_2 T_1^2}{2} + \frac{T_1^4}{24}\right) \Phi_0 + \dots \end{aligned} \quad (2.40)$$

Le premier terme laisse inchangé la fonction de référence, le second génère tous les déterminants simplement excités, le suivant tous les déterminants doublement excités, et ainsi de suite.

L'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}_e e^T \Phi_0 = E e^T \Phi_0 \quad (2.41)$$

Ce qui conduit à une énergie :

$$\begin{aligned} E_{CC} &= \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H}_e e^T | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | e^T \Phi_0 \rangle} \\ &= \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H}_e e^T | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | 1 + T_1 + T_2 + T_3 + \dots | \Phi_0 \rangle} \\ &= \langle \Phi_0 | \hat{H}_e e^T | \Phi_0 \rangle \end{aligned} \quad (2.42)$$

L'hamiltonien ne contenant que des opérateurs mono et bi-électroniques, seuls les opérateurs T_1 et T_2 interviennent dans le calcul de l'énergie CC :

$$\begin{aligned}
E_{CC} &= \langle \Phi_0 | \hat{H}_e | \left(1 + T_1 + T_2 + \frac{T_1^2}{2} \right) \Phi_0 \rangle \\
&= E_0 + \sum_i \sum_a t_i^a \langle \Phi_0 | \hat{H}_e | \Phi_i^a \rangle + \sum_{i < j} \sum_{a < b} \left(t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a \right) \langle \Phi_0 | \hat{H}_e | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \quad (2.43)
\end{aligned}$$

Si l'on prend dans la fonction d'onde toutes les excitations possibles, on se retrouve avec une méthode équivalente au Full-CI. Comme pour les méthodes CI, il est possible, afin d'obtenir un calcul plus raisonnable en terme de temps de calcul, de ne prendre en compte que les excitations simple et double par exemple (CCSD). On peut encore traiter les excitations triples par une méthode perturbative, pour aboutir au CCSD(T) (Pople et al., 1987; Raghavachari et al., 1989) qui est la méthode utilisée dans cette thèse. Cette méthode, de par sa précision et ses temps de calcul raisonnables (pour quelques dizaines d'électrons), est considérée comme une méthode de référence en chimie quantique. En effet, cette méthode permet d'obtenir presque toute l'énergie de corrélation d'un système. Si la fonction d'onde de référence n'est pas un état (quasi)-dégénéré avec un ou plusieurs autres états alors les méthodes CC sont size-consistent contrairement aux méthodes CI tronquées. Les méthodes CC sont donc malheureusement limitées dans leurs applications aux seuls systèmes pouvant être bien décrits par une unique configuration. Cela est dû à la nature mono-configurationnelle de la fonction de référence. Les méthodes CC s'appliquent préférentiellement aux seuls états fondamentaux et ne sont donc pas adaptées à la description d'états excités sauf s'il s'agit de l'état le plus bas en énergie pour une symétrie donnée. Les méthodes CC sont donc bien adaptées à la description des complexes de van der Waals, car ils sont décrits par un état mono-configurationnel. Voir par exemple Rohwedder & Schneider (2013) pour une discussion détaillée de la précision des méthodes de Cluster couplés.

Afin d'augmenter la vitesse de convergence de l'énergie de corrélation électronique, l'approximation F12 a été introduite. Ce type de méthodes consiste à utiliser des fonctions d'onde dépendant explicitement des distances inter-électroniques, la corrélation électronique est donc explicitement prise en compte. Il est ainsi possible d'utiliser une base plus petite tout en gardant une bonne précision (Adler et al., 2007).

2.6 Surface d'énergie potentielle

Maintenant que les différentes méthodes à notre disposition ont été décrites, je vais présenter les étapes successives qui conduisent à l'obtention d'une surface d'énergie potentielle. Comme nous allons le voir, l'obtention d'une surface potentielle consiste bien souvent à réaliser des compromis entre précision et temps de calculs.

Il existe de nombreux logiciels permettant de réaliser des calculs de chimie quantique, parmi les plus utilisés on peut citer GAUSSIAN (Frisch et al., 2009) et MOLPRO (Werner et al., 2010) (utilisé dans cette thèse).

Le premier choix à effectuer est celui de la méthode de calcul de que l'on veut utiliser pour mener à bien nos calculs. Il s'agit de faire un compromis entre le temps de calcul nécessaire et la précision souhaitée. Comme on vient de le voir plus haut, certaines méthodes sont également mieux adaptées pour décrire certains systèmes moléculaires.

Le choix suivant concerne la taille de la base décrivant les orbitales du système étudié. Ce choix est très lié au choix de la méthode de calcul dans le sens où plus la méthode employée est gourmande en temps de calcul plus on sera limité à une base de petite taille.

Il existe des fonctions de liaisons, qui ne sont pas centrées sur les atomes mais entre les atomes. Ce type de fonctions est utile notamment pour la description de deux systèmes

(molécules ou atomes) en interaction (Tao & Pan, 1992). Elles sont généralement placées à mi-distance entre les centres de masses des deux systèmes. Ce faisant, elles facilitent le recouvrement entre les orbitales des deux systèmes permettant ainsi de d'améliorer l'énergie de corrélation. Ce type de fonctions bien que n'ayant pas de sens physique permet de réduire la taille de la base utilisée tout en gardant une précision équivalente (voir par exemple Williams et al. (1995)).

Il convient ensuite de déterminer le système de coordonnées dans lequel on va faire varier la position des différents atomes composant le système. Les coordonnées de Jacobi sont particulièrement bien adaptées à la description de la position des atomes les uns par rapport aux autres, quand on s'intéresse à un calcul d'excitation collisionnelle (Voir figures 2.1 et 2.2 pour HCl-He et HCl-H₂).

Les points *ab initio* sont ensuite calculés pour une grille de coordonnées. C'est à dire que l'on fait varier chaque paramètre du système de coordonnées (angles et distances), entre une valeur minimale et une valeur maximale. Le pas entre deux points de calcul peut être variable. Par exemple, lorsque l'on traite deux systèmes interagissant l'un avec l'autre, une coordonnée importante est la distance entre les deux systèmes. À longue distance, l'énergie d'interaction ne varie pas beaucoup et l'on peut se contenter d'un plus grand pas entre chaque point (pour le cas HCl-H₂ variation en R^{-8} pour $R > 12$ bohr (Lanza et al., 2014)). Mais à courte distance, il convient de réduire suffisamment le pas pour que l'on puisse avoir accès en détail à toutes les variations de la surface d'énergie potentielle.

Une fois que tous les points *ab initio* ont été obtenus, il faut alors réaliser une représentation analytique de ces derniers, pour rendre la surface utilisable par un code de dynamique tel que Molscat (Hutson & Green, 1994). Afin de valider l'expression analytique, il faut donc s'assurer que l'écart entre les points *ab initio* et la représentation analytique soit le plus faible possible. Généralement, on parvient à des écarts inférieurs à 1%, ce qui permet d'obtenir une représentation analytique qui ne fait pas perdre en précision par rapport aux calculs *ab initio*.

Pour les complexes de van der Waals, la représentation analytique du potentielle est le plus souvent réalisée par une fonction qui est un produit de la partie radiale et de la partie angulaire du potentiel. On utilise généralement des polynômes de Legendre pour décrire la partie angulaire du potentiel d'interaction.

Il existe, par exemple, les développements analytiques suivantes avec les systèmes de coordonnées de Jacobi pour les systèmes traités dans cette thèse :

Pour les interactions diatome-atome, on peut utiliser l'expression développée par Werner et al. (1989). Cette expansion permet de rendre compte de la vibration de la molécule en incluant des calculs *ab initio* pour plusieurs distances de liaisons autour de la position d'équilibre. Dans ce cas, le potentiel analytique s'exprime de la façon suivante :

$$V_I(r, R, \theta) = \sum_{n=1}^{N_{max}} \sum_{l=1}^{L_{max}} d_{m,0}^{l+m-1} (\cos \theta) A_{ln}(R) (r - r_e)^{n-1} \quad (2.44)$$

Avec $d_{m,0}^{l+m-1}$ les éléments de la matrice de rotation de Wigner. N_{max} est le nombre de distances de liaisons de la diatomique et L_{max} est le nombre d'angles utilisés pour le développement de la forme analytique du potentiel. r_e la distance d'équilibre de la diatomique. $A_{ln}(R)$ est l'ensemble des fonctions paramétrant la dépendance en R (la distance entre l'atome et la molécule).

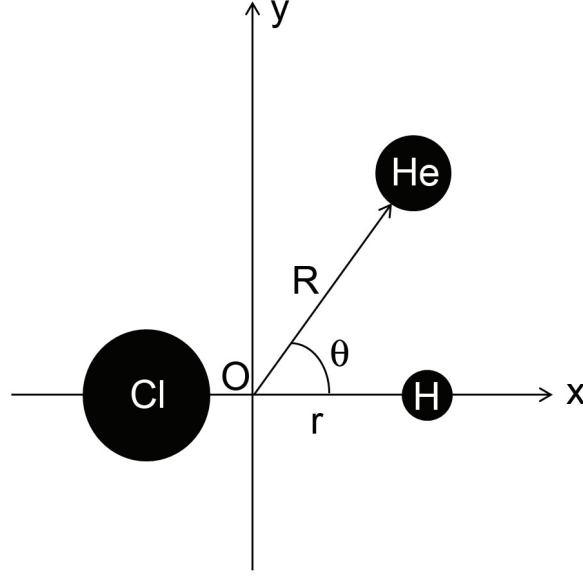
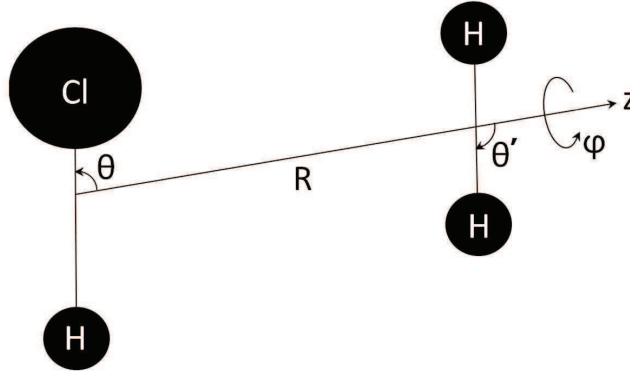


FIGURE 2.1: Coordonnées de Jacobi du système HCl-He

FIGURE 2.2: Coordonnées de Jacobi du système HCl - H₂

Pour les interactions diatome-diatome, dans le cas où les distances de liaisons des molécules ont été fixées à leur distance d'équilibre (afin de réduire les temps de calcul), le développement analytique du potentiel peut se faire selon l'expansion de Green (1975a) :

$$V(R, \theta, \theta', \phi) = \sum_{l_1, l_2, l} v_{l_1, l_2, l}(R) A_{l_1, l_2, l}(\theta, \theta', \phi) \quad (2.45)$$

Les indices l_1, l_2 sont associés aux moments des deux molécules. Les fonctions $A_{l_1, l_2, l}(\theta, \theta', \phi)$ représentent la partie angulaire de l'expansion du potentiel. Elles sont de la forme suivantes :

$$\begin{aligned} A_{l_1, l_2, l}(\theta, \theta', \phi) = & \sqrt{\frac{2l_1 + 1}{4\pi}} \{ \langle l_1 0 l_2 0 \mid l_1 l_2 l 0 \rangle P_{l_1 0}(\theta) P_{l_2 0}(\theta') \\ & + 2 \sum_m (-1)^m \langle l_1 m l_2 - m \mid l_1 l_2 l 0 \rangle \\ & P_{l_1 m}(\theta) P_{l_2 m}(\theta') \cos(m\phi) \} \end{aligned} \quad (2.46)$$

où $\langle \dots | \dots \rangle$ est un coefficient de Clebsch-Gordan et les $P(l, m)$ sont des polynômes de Legendre.

La représentation analytique de la partie radiale $v_{l_1, l_2, l}(R)$ est divisée en plusieurs parties pour tenir compte des spécificités du potentiel en fonction de R . Dans le cas de HCl, $v_{l_1, l_2, l}(R)$ est scindé en trois parties. Ces trois parties sont les suivantes :

$$v_{l_1, l_2, l}(R) = \begin{cases} \sum_{n=2}^{12} a_n(l_1, l_2, l)/R^n, \text{ for } R < R_1 \\ \sum_{n=4}^7 b_n(l_1, l_2, l)/R^n, \text{ for } R_1 \leq R \leq R_2 \\ \sum_{n=4}^8 c_n(l_1, l_2, l)/R^n, \text{ for } R > R_2 \end{cases} \quad (2.47)$$

Les coefficients a_n et c_n sont optimisés par la méthode des moindres carrés par rapport aux points *ab initio*. Les coefficients b_n sont obtenus de façon à ce que les dérivées premières des fonctions à gauche et à droite de chaque point R_1 et R_2 soient égales (avec $R_1 = 10$ bohr et $R_2 = 14$ bohr dans le cas de HCl).

Une fois l'expression analytique obtenue, la surface d'énergie potentielle peut être utilisée pour des calculs de dynamiques et l'on pourra alors obtenir les sections efficaces du système étudié ainsi que les taux de collisions. C'est ce que nous allons voir au chapitre suivant.

Chapitre 3

Théorie des collisions

3.1 Généralités

Lors d'une collision entre deux partenaires (atomique ou moléculaire), il se produit une interaction entre les deux pouvant aboutir à un transfert d'énergie de l'un à l'autre. Au cours de cette collision, l'énergie cinétique ainsi que l'énergie interne des partenaires est susceptible de varier. On parle de collision inélastique lorsque l'énergie interne d'au moins un des partenaires varie, et de collision élastique dans le cas où les énergies internes ne varient pas. Lors d'une collision, l'énergie totale reste constante. Elle est définie comme la somme des énergies internes des partenaires de collisions et de leur énergie cinétique relative.

Pour rendre compte de ces processus d'excitation ou de dé-excitation des niveaux moléculaires, on calcule des sections efficaces. Ces dernières permettent de déterminer quelles transitions seront les plus probables pour un système donné en fonction de l'énergie cinétique.

Dans ce chapitre, la théorie est décrite pour les transitions purement rotationnelles, les transitions hyperfines seront traitées au chapitre 4 pour les collisions avec les atomes sans structure et au chapitre 6 pour les collisions avec une molécule diatomique. Dans les cas étudiés pour cette thèse, l'approximation de Born-Oppenheimer est utilisée pour résoudre les problèmes collisionnels.

Dans les développements qui vont suivre, l'excitation vibrationnelle n'est pas prise en compte. Dans notre cas, ce choix est justifié par la nature de HCl, la molécule étudiée. En effet, les températures des milieux astrophysiques étudiés sont généralement suffisamment basses pour que seul le niveau vibrationnel fondamental soit peuplé.

Le traitement quantique des collisions a été initialement développé par Arthurs & Dalgarno (1960). Ils ont développé les équations de collisions dans une base "Space-Fixed" (SF). Ce type de base se prête bien aux calculs collisionnels car les conditions aux limites, dans ce repère, permettent d'exprimer directement la matrice S de diffusion. La matrice S contient toutes les informations sur la collision permettant d'obtenir les sections efficaces. Toutefois, il existe également un système de base dit "Body-Fixed", qui se base sur les coordonnées internes du système collisionnel. Cette base est donc plus naturelle d'utilisation pour la description du potentiel d'interaction. Les équations de collisions vont être développées dans la base BF (Curtiss & Adler, 1952; Pack, 1974) et je renvoie à Flower (2007) pour le développement dans le repère SF.

3.2 Cas des collisions : molécule diatomique $^1\Sigma$ et atome sans structure 1S

Le cas le plus simple à traiter est celui de la collision entre un atome A sans structure de symétrie électronique 1S et une molécule diatomique BC à couche fermée de symétrie

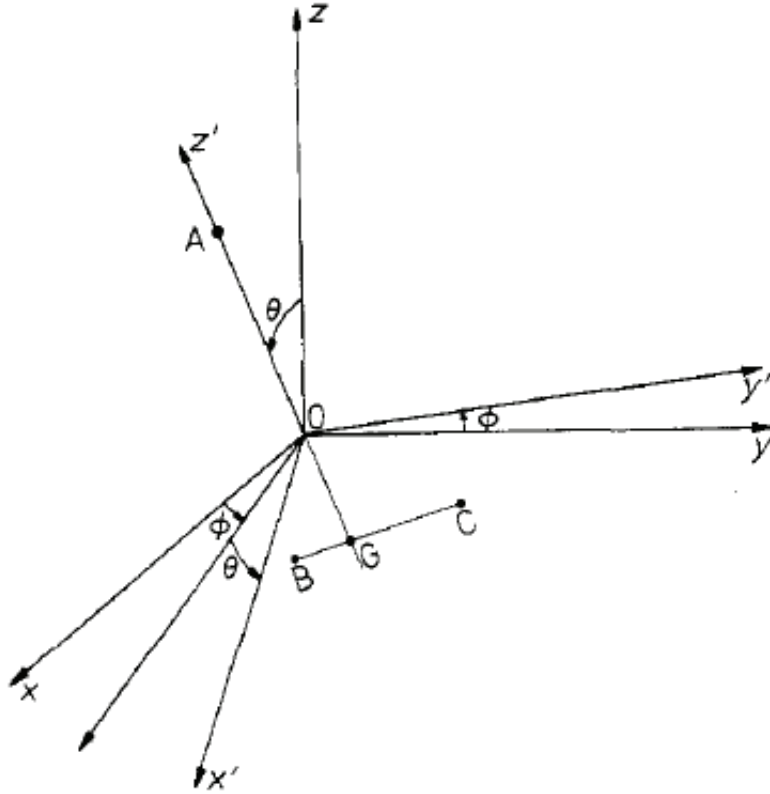


FIGURE 3.1: Système de coordonnées SF (O, x, y, z) et BF (O, x', y', z'), l'origine O est le centre de masse du système, et les angles d'Euler $(\phi, \theta, 0)$ définissent le passage d'un système à l'autre. Figure de Launay (1976).

électronique $^1\Sigma$. Dans le repère BF, ce cas a été traité par Launay (1976) et le développement qui suit le présente.

Système de coordonnées

La figure 3.1 présente les repères SF (O, x, y, z) et BF (O, x', y', z'), servant à décrire la collision entre un atome et une molécule diatomique. L'origine du repère O est le centre de masse du système. On note r la distance internucléaire de BC et on note $\mathbf{r} = \overrightarrow{BC}$ et on définit le vecteur unitaire donnant l'orientation de BC comme $\hat{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{r}}{r}$. $R = GA$ est la distance entre l'atome A et le centre de masse G de BC . On note $\mathbf{R} = \overrightarrow{GA}$. On donne également le vecteur unitaire orientant A par rapport à BC : $\hat{\mathbf{R}} = \frac{\mathbf{R}}{R}$. Le repère BF est défini de façon à ce que $\hat{\mathbf{R}}$ soit colinéaire à l'axe z' . Les angles d'Euler $(\phi, \theta, 0)$ permettant le passage d'un repère à l'autre sont représentés sur la figure 3.1. Les coordonnées polaires de $\overrightarrow{BC}$ sont (r, Θ, Φ) dans le repère SF et (r, Θ', Φ') dans le repère BF. Les coordonnées polaires de $\mathbf{R}$ dans le repère SF sont (R, θ, ϕ) . L'angle entre $\hat{\mathbf{r}}$ et $\hat{\mathbf{R}}$ est Θ' .

Hamiltonien collisionnel

L'atome étant considéré sans structure, cela signifie qu'il n'a pas de niveau d'énergie, son énergie interne est donc constante. L'hamiltonien collisionnel s'écrit alors comme suit :

$$\hat{H} = \hat{H}_{BC}(\hat{\mathbf{r}}) + V(\mathbf{R}, \hat{\mathbf{r}}) - \frac{p^2}{2\mu} \quad (3.1)$$

avec $\hat{H}_{BC}(\hat{\mathbf{r}}) = \mathbf{j}^2/2I$ où $\mathbf{j}$ et I sont l'opérateur de moment angulaire et le moment d'inertie respectivement. μ est la masse réduite du système défini comme suit :

$$\mu = \frac{m_A m_{BC}}{m_A + m_{BC}} \quad (3.2)$$

Avec m_A la masse de A et m_{BC} la masse de BC.

La fonction d'onde totale du système est solution de l'équation de Schrödinger suivante :

$$\hat{H}\psi(\mathbf{R}, \hat{\mathbf{r}}) = E\psi(\mathbf{R}, \hat{\mathbf{r}}) \quad (3.3)$$

Le potentiel d'interaction $V_{\mathbf{R}, \hat{\mathbf{r}}}$ étant invariant par rapport à la rotation du système, le moment angulaire total J se conserve au cours de la collision. M est la projection de J sur l'axe z' (voir figure 3.1). J est défini comme la somme du moment angulaire de la molécule j et du moment angulaire relatif l entre la molécule et l'atome ($J = j + l$). On définit ϵ la parité totale, comme étant les valeurs propres de l'opérateur d'inversion Π par rapport au centre de masse du système. Le potentiel d'interaction est aussi invariant par rapport à l'action de Π , donc ϵ est également conservé durant la collision. Il est alors possible d'écrire la fonction d'onde totale comme une combinaison linéaire de fonctions d'ondes. Chacune dépendant d'un unique couple J, M et de la parité totale ϵ . On obtient alors l'expression suivante pour la fonction d'onde totale :

$$\psi(\mathbf{R}, \hat{\mathbf{r}}) = \sum_{JM\epsilon} C_{JM\epsilon} \psi^{JM\epsilon}(\mathbf{R}, \hat{\mathbf{r}}) \quad (3.4)$$

Les coefficients $C_{JM\epsilon}$ permettent de s'assurer que les conditions aux limites de $\psi(\mathbf{R}, \hat{\mathbf{r}})$ telles que définies par Arthurs & Dalgarno (1960) sont respectées.

On cherche maintenant à développer les $\psi^{JM\epsilon}(\mathbf{R}, \hat{\mathbf{r}})$ sur une base complète de fonctions propres de J^2 , J_z , Π , j^2 et j_z (Pour plus de détail voir Curtiss & Adler (1952)). On obtient les fonctions angulaires de la forme suivante :

$$Y_{j\Omega}^{JM}(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}}) = \left(\frac{2J+1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} D_{M\Omega}^{J*}(\theta, \phi, 0) Y_{j\Omega}^M(\Theta', \Phi') \quad (3.5)$$

$D_{M\Omega}^{J*}(\Theta, \Phi, 0)$ est une matrice de rotation permettant de passer du repère SF au BF (Rose, 1957). Ω est la projection de j sur l'axe z' .

Pour obtenir les fonctions angulaires pour une parité totale donnée, il faut les exprimer comme étant une combinaison linéaire des composantes $+\Omega$ et $-\Omega$. Ces fonctions angulaires deviennent alors des fonctions propres de $|j_{z'}|$ (au lieu de j_z) et on note $\bar{\Omega} = |\Omega|$. Elles prennent alors la forme suivante :

$$Y_{j\bar{\Omega}}^{JM\epsilon}(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}}) = \frac{Y_{j\bar{\Omega}}^{JM}(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}}) + \epsilon(-1)^J Y_{j-\bar{\Omega}}^{JM}(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}})}{(2(1 + \delta_{\bar{\Omega}0}))^{\frac{1}{2}}} \quad (3.6)$$

La fonction d'onde $\psi^{JM\epsilon}(\mathbf{R}, \hat{\mathbf{r}})$ peut alors être développée comme suit :

$$\psi^{JM\epsilon}(\mathbf{R}, \hat{\mathbf{r}}) = \sum_{j\bar{\Omega}} \frac{1}{R} G_{j\bar{\Omega}}^{J\epsilon}(R) Y_{j\bar{\Omega}}^{JM\epsilon}(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}}) \quad (3.7)$$

Avec $G_{j\bar{\Omega}}^{J\epsilon}(R)$ la partie radiale de la fonction d'onde et $Y_{j\bar{\Omega}}^{JM\epsilon}(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}})$ sa partie angulaire.

Si l'on explicite le terme p^2 de l'hamiltonien de l'équation 3.1 comme :

$$p^2 = \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\mathbf{l}^2}{R^2} \quad (3.8)$$

et que l'on introduit $\psi^{JM\epsilon}(\mathbf{R}, \hat{\mathbf{r}})$ dans l'hamiltonien 3.1, on obtient les équations couplées les plus exactes possible à résoudre afin de modéliser la collision : c'est la méthode Close-Coupling (CC). Le système d'équations couplées prend alors la forme suivante :

$$\frac{d^2}{dR^2} G_{j\bar{\Omega}}^{J\epsilon}(R) + \sum_{j'\bar{\Omega}'} (\delta_{jj'} \delta_{\bar{\Omega}\bar{\Omega}'} k_j^2 - \frac{1}{R^2} \langle Y_{j\bar{\Omega}}^{JM\epsilon} | \mathbf{l}^2 | Y_{j'\bar{\Omega}'}^{JM\epsilon} \rangle - 2\mu \langle Y_{j\bar{\Omega}}^{JM\epsilon} | V | Y_{j'\bar{\Omega}'}^{JM\epsilon} \rangle) G_{j'\bar{\Omega}'}^{J\epsilon}(R) = 0 \quad (3.9)$$

Avec k_j^2 le nombre d'onde du canal considéré, définie tel que :

$$k_j^2 = 2\mu (E - E_j) \quad (3.10)$$

Où E est l'énergie totale et E_j est l'énergie du niveau rotationnel j .

On exprime le potentiel effectif comme :

$$V_{eff} = -\frac{1}{R^2} \langle Y_{j\bar{\Omega}}^{JM\epsilon} | \mathbf{l}^2 | Y_{j'\bar{\Omega}'}^{JM\epsilon} \rangle - 2\mu \langle Y_{j\bar{\Omega}}^{JM\epsilon} | V | Y_{j'\bar{\Omega}'}^{JM\epsilon} \rangle \quad (3.11)$$

Avec $\langle Y_{j\bar{\Omega}}^{JM\epsilon} | \mathbf{l}^2 | Y_{j'\bar{\Omega}'}^{JM\epsilon} \rangle$ le potentiel centrifuge provenant de l'expression des équations couplées dans le repère BF. Ce potentiel permet de prendre en compte les forces de Coriolis provenant du déplacement de la molécule dans un référentiel en rotation. $\langle Y_{j\bar{\Omega}}^{JM\epsilon} | V | Y_{j'\bar{\Omega}'}^{JM\epsilon} \rangle$ est le potentiel d'interaction entre les deux partenaires de collisions.

Pour résoudre ces équations, il faut exprimer ces deux termes du potentiel effectif. Le potentiel centrifuge couple les canaux $j\bar{\Omega}$ avec $j'\bar{\Omega}'$ avec $j' = j$ et $\bar{\Omega}' = \bar{\Omega} - 1, \bar{\Omega}, \bar{\Omega} + 1$ est donné par :

$$\langle Y_{j\bar{\Omega}}^{JM\epsilon} | \mathbf{l}^2 | Y_{j\bar{\Omega}}^{JM\epsilon} \rangle = J(J+1) + j(j+1) - 2\bar{\Omega}^2 \quad (3.12)$$

et :

$$\langle Y_{j\bar{\Omega}}^{JM\epsilon} | \mathbf{l}^2 | Y_{j\bar{\Omega}\pm 1}^{JM\epsilon} \rangle = -(1 + \delta_{\bar{\Omega}0})^{\frac{1}{2}} [(J(J+1) - \bar{\Omega}(\bar{\Omega} \pm 1))(j(j+1) - \bar{\Omega}(\bar{\Omega} \pm 1))]^{\frac{1}{2}} \quad (3.13)$$

Le potentiel d'interaction est développé sous la forme :

$$V(\mathbf{R}, \hat{\mathbf{r}}) = \sum_{\lambda} v_{\lambda}(R) P_{\lambda}(\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{r}}) \quad (3.14)$$

Avec $P_{\lambda}(\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{r}})$ un polynôme de Legendre (Abramowitz & Stegun, 1964). $\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{r}} = \cos(\Theta')$ où Θ' est l'angle entre $\vec{BC}$ et $\vec{GA}$. Le potentiel d'interaction ne couple que les canaux $j\bar{\Omega}$ avec $j'\bar{\Omega}$ car le potentiel est invariant par rapport à la rotation de l'axe z' . Cela est dû au fait que le potentiel d'interaction soit indépendant de l'angle Φ' . Le potentiel d'interaction ne peut donc pas modifier la projection du moment angulaire sur l'axe z' . On peut alors exprimer le potentiel d'interaction comme suit :

$$\langle Y_{j\bar{\Omega}}^{JM\epsilon} | V | Y_{j'\bar{\Omega}'}^{JM\epsilon} \rangle = \delta_{\bar{\Omega}\bar{\Omega}'} \sum_{\lambda=0}^{\lambda_{max}} (-1)^{\bar{\Omega}} [(2j+1)(2j'+1)]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j & j' & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & j' & \lambda \\ \bar{\Omega} & -\bar{\Omega} & 0 \end{pmatrix} v_{\lambda}(R) \quad (3.15)$$

Où :

$$\begin{pmatrix} A & B & C \\ D & E & F \end{pmatrix}$$

est un symbole $3-j$ (Appel, 1968).

Une fois les solutions $G_{j\bar{\Omega}}^{J\epsilon}(R)$ des équations couplées calculées, on cherche à extraire la matrice S puis les sections efficaces. Pour cela, on doit exprimer les conditions limites de la fonction radiale $G(R)$. Or dans le repère BF, la fonction radiale $G(R)$ atteint des conditions asymptotiques pour des R très grand, obligeant à intégrer les équations sur un intervalle de R trop important pour être envisageable numériquement. La solution consiste donc à exprimer $G(R)$ dans le repère SF, où les conditions asymptotiques sont plus facilement atteintes. On passe d'un repère à l'autre à l'aide de la matrice de transformation unitaire $P_{l\bar{\Omega}}^J$, dont l'expression est :

$$P_{l\bar{\Omega}}^{JM\epsilon;j} = (-1)^{J+\bar{\Omega}} \left(\frac{2(2l+1)}{1+\delta_{\bar{\Omega}0}} \right)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j & J & l \\ \bar{\Omega} & -\bar{\Omega} & 0 \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

Lorsque l'on applique P aux fonctions $G(R)$, on obtient les fonctions $F(R)$ correspondantes dans le repère SF :

$$F^J(R) = \sum_{\bar{\Omega}} P_{l\bar{\Omega}}^J G^J(R) \quad (3.17)$$

On peut alors utiliser les conditions aux limites des fonctions $F_{jl;j'l'}^J(R)$:

$$\lim_{R \rightarrow 0} F_{jl;j'l'}^J(R) = 0 \quad (3.18)$$

et

$$\lim_{R \rightarrow \infty} F_{jl;j'l'}^J(R) = \delta_{jj'} \delta_{ll'} e^{-i(k_j R - \frac{l\pi}{2})} - \left(\frac{k_j}{k_{j'}} \right)^{\frac{1}{2}} S^J(jl;j'l') e^{i(k_{j'} R - \frac{l'\pi}{2})} \quad (3.19)$$

Ces conditions aux limites nous donnent accès à la matrice S de diffusion.

Sections efficaces

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

$$T^J(jl;j'l') = \delta_{jj'} \delta_{ll'} - S^J(jl;j'l') \quad (3.20)$$

On exprime ensuite la section efficace totale pour une transition entre niveau rotationnel ($j \rightarrow j'$) par l'expression suivante :

$$\sigma(j \rightarrow j') = \frac{\pi}{k_j^2} \sum_J (2J+1) P^J(j \rightarrow j') \quad (3.21)$$

Avec $P^J(j \rightarrow j')$ les fonctions d'opacité (également appelées sections efficaces partielles) :

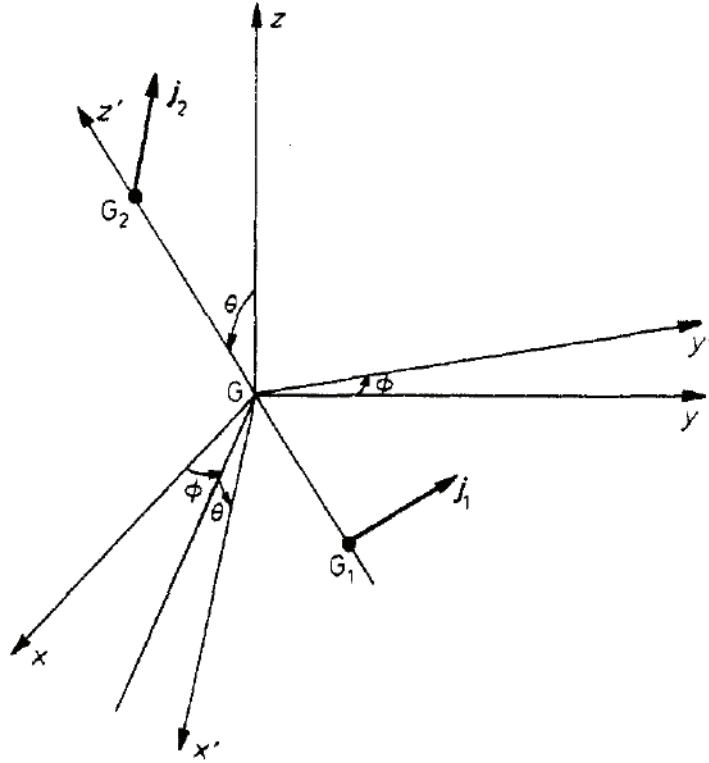


FIGURE 3.2: Système de coordonnées SF (G, x, y, z) et BF (G, x', y', z'), l'origine G est le centre de masse du système, et les angles d'Euler $(\phi, \theta, 0)$ définissent le passage d'un système à l'autre. Figure de Launay (1977)

$$P^J(j \rightarrow j') = \frac{1}{2j+1} \sum_l \sum_{l'} |T^J(jl; j'l')|^2 \quad (3.22)$$

On a donc une somme sur le moment angulaire total J . Un calcul exact doit prendre en compte une infinité de J , ce qui est impossible en pratique. Toutefois, la contribution des fonctions d'opacité diminue lorsque J augmente. Il convient d'arrêter le calcul pour un J où la section efficace est suffisamment convergée.

3.3 Cas des collisions : molécule diatomique $^1\Sigma$ et molécule diatomique $^1\Sigma$

Le cas de la collision de deux molécules diatomiques de symétrie $^1\Sigma$ va maintenant être présenté. Ce cas a été développé par Green (1975a) dans le repère SF et par Launay (1977) dans le repère BF. Par rapport au cas atome-diatome, on ajoute de la complexité au système par le fait que maintenant les orientations des deux partenaires de collisions doivent être prises en compte, et que le moment angulaire du second partenaire entre en jeu.

Système de coordonnées

La figure 3.2 présente les repères SF (G, x, y, z) et BF (G, x', y', z'), servant à décrire la collision entre deux molécules diatomiques. L'origine du repère G est le centre de masse du système. On différencie les molécules par le label i , qui prend la valeur 1 pour une molécule et 2 pour l'autre. Les points G_i sont les centres de masse de chaque molécule.

$R = G_1 G_2$ est la distance entre les centres de masses des deux molécules. Le repère BF est défini de façon à ce que $\mathbf{R} = \overrightarrow{G_1 G_2}$ soit colinéaire à l'axe z' . On définit le vecteur unitaire correspondant comme $\hat{\mathbf{R}} = \frac{\mathbf{R}}{R}$.

Pour chaque molécule, on note r_i la distance intermoléculaire et on définit les vecteurs donnant l'orientation angulaire de chacune des molécules comme $\hat{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{r}_i}{r_i}$. Les r_i sont gardées constantes, fixés à la distance d'équilibre. Cela permet de retirer deux degrés de liberté et ainsi de faciliter le calcul.

Les coordonnées polaires de $\mathbf{R}$ sont (r, θ, ϕ) dans le repère SF. On retrouve les angles d'Euler $(\phi, \theta, 0)$ permettant le passage d'un repère à l'autre, présentés sur la figure 3.2.

Hamiltonien collisionnel

Le hamiltonien décrivant la collision de deux molécules s'écrit sous la forme suivante :

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + V_{int} - \frac{\nabla_R^2}{2\mu} \quad (3.23)$$

avec $\hat{H}_1$ et $\hat{H}_2$ les hamiltoniens isolés de chaque molécule, V_{int} l'énergie d'interaction entre les deux molécules et $\frac{\nabla_R^2}{2\mu}$ leur énergie cinétique relative. L'équation de Schrödinger associée à ce système est :

$$\hat{H}\psi(\mathbf{R}, \hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) = E\psi(\mathbf{R}, \hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) \quad (3.24)$$

On note $j_{12} = j_1 + j_2$ et le moment angulaire total $J = j_{12} + l$ (l étant le moment angulaire orbital total du système). Le développement des équations aboutissant aux équations couplées est analogue à celui du cas atome-molécule diatomique. Les différences viennent de la prise en compte du couplage entre j_1 et j_2 . La parité totale est définie comme $\epsilon = \epsilon_{j_1} \epsilon_{j_2} (-1)^l$. On adopte la notation de Launay pour alléger l'écriture : $\gamma = j_1, j_2$.

De la même façon que pour le cas atome-molécule, on peut écrire la fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger $\psi(\mathbf{R}, \hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2)$ comme une combinaison linéaire de fonctions d'ondes $\psi^{JM\epsilon}(\mathbf{R}, \hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2)$ (voir équation 3.4).

On cherche également à développer les $\psi^{JM\epsilon}(\mathbf{R}, \hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2)$ sur une base complète de fonctions propres de J^2 , J_z , Π , j_{12}^2 et j_{12z}' . En reprenant l'équation 3.5, on obtient les fonctions angulaires de la forme suivantes :

$$Y_{\gamma j_{12}\Omega}^{JM}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) = \left(\frac{2J+1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} D_{M\Omega}^{J*}(\theta, \phi, 0) Y_{\gamma j_{12}\Omega}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) \quad (3.25)$$

On introduit ensuite la parité totale dans ces fonctions angulaires, de la même manière que l'équation 3.6. On obtient ainsi des fonctions angulaires de la forme suivante :

$$Y_{\gamma j_{12}\Omega}^{JM\epsilon}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) = \frac{Y_{\gamma j_{12}\Omega}^{JM}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) + \epsilon q Y_{\gamma j_{12}-\Omega}^{JM}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2)}{(2(1 + \epsilon q \delta_{\Omega 0}))^{\frac{1}{2}}} \quad (3.26)$$

Avec :

$$q = \epsilon_{j_1} \epsilon_{j_2} (-1)^{J-j_{12}} \quad (3.27)$$

On procède ensuite à l'écriture de la fonction d'onde $\psi^{JM\epsilon}(\mathbf{R}, \hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2)$ en séparant la partie radiale de la partie angulaire :

$$\psi^{JM\epsilon}(\mathbf{R}, \hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) = \sum_{\gamma j_{12} \bar{\Omega}} \frac{1}{R} G_{\gamma j_{12} \bar{\Omega}}^{J\epsilon}(R) Y_{\gamma j_{12} \bar{\Omega}}^{JM\epsilon}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) \quad (3.28)$$

Avec $G_{\gamma j_{12} \bar{\Omega}}^{J\epsilon}(R)$ la partie radiale de la fonction d'onde et $Y_{\gamma j_{12} \bar{\Omega}}^{JM\epsilon}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2)$ sa partie angulaire.

En reprenant l'expression de p^2 donnée par l'équation 3.8 et en introduisant $\psi^{JM\epsilon}(\mathbf{R}, \hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2)$ dans l'hamiltonien 3.23, on établie le système d'équations couplées (CC) suivant :

$$\begin{aligned} & \frac{d^2}{dR^2} G_{\gamma j_{12} \bar{\Omega}}^{J\epsilon}(R) \\ & + \sum_{\gamma' j'_{12} \bar{\Omega}'} (\delta_{\gamma'} \delta_{j'_{12} j_{12}} \delta_{\bar{\Omega}' \bar{\Omega}} k_\gamma^2 - \frac{1}{R^2} \langle Y_{\gamma j_{12} \bar{\Omega}}^{JM\epsilon} | \mathbf{l}^2 | Y_{\gamma' j'_{12} \bar{\Omega}'}^{JM\epsilon} \rangle - 2\mu \langle Y_{\gamma j_{12} \bar{\Omega}}^{JM\epsilon} | V | Y_{\gamma' j'_{12} \bar{\Omega}'}^{JM\epsilon} \rangle) G_{\gamma' j'_{12} \bar{\Omega}'}^{J\epsilon}(R) = 0 \end{aligned} \quad (3.29)$$

Avec k_γ^2 le nombre d'onde du canal considéré, définie tel que :

$$k_\gamma^2 = 2\mu (E - E_{j_1} - E_{j_2}) \quad (3.30)$$

Où E est l'énergie totale et E_{j_i} est l'énergie d'un niveau rotationnel j_i .

De la même façon que pour le cas atome-diatome, on exprime le potentiel effectif $V_{eff} = \mathbf{l}^2 - V$. Les éléments de matrice obtenus par l'action de l'opérateur $\mathbf{l}^2$ sont données par :

$$\langle Y_{\gamma j_{12} \bar{\Omega}}^{JM\epsilon} | \mathbf{l}^2 | Y_{\gamma j_{12} \bar{\Omega} \pm 1}^{JM\epsilon} \rangle = -(1 + \epsilon q \delta_{\bar{\Omega} 0})^{\frac{1}{2}} [(J(J+1) - \bar{\Omega}(\bar{\Omega} \pm 1))(j_{12}(j_{12}+1) - \bar{\Omega}(\bar{\Omega} \pm 1))]^{\frac{1}{2}} \quad (3.31)$$

et :

$$\begin{aligned} \langle Y_{\gamma j_{12} \bar{\Omega}}^{JM\epsilon} | \mathbf{l}^2 | Y_{\gamma j_{12} \bar{\Omega}}^{JM\epsilon} \rangle &= [J(J+1) + j_{12}(j_{12}+1) - 2\bar{\Omega}^2] \\ &\quad - \epsilon q \delta_{\bar{\Omega} \frac{1}{2}} [(J(J+1) - \bar{\Omega}(\bar{\Omega}-1))(j_{12}(j_{12}+1) - \bar{\Omega}(\bar{\Omega}-1))]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (3.32)$$

Le potentiel d'interaction est développé sous la forme Green (1975a) :

$$V(\mathbf{R}, \hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) = \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda} v_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda}(R) Y_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) \quad (3.33)$$

Avec λ_1 et λ_2 associés au moment de rotation de chaque molécule. λ est défini tel que $0 \leq \lambda \leq \min(\lambda_1, \lambda_2)$

Et les éléments de matrice obtenus par l'action de l'opérateur V sont donnés par (Heil et al., 1978) :

$$\begin{aligned} \langle Y_{\gamma' j'_{12} \bar{\Omega}'}^{JM\epsilon} | V | Y_{\gamma j_{12} \bar{\Omega}}^{JM\epsilon} \rangle &= (4\pi)^{-\frac{3}{2}} \delta_{\bar{\Omega}' \bar{\Omega}} \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda} (-1)^{j'_1 + j'_2 + j'_{12} + \bar{\Omega}} (2\lambda + 1) [(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)(2j_{12} + 1) \\ &\quad \times (2j'_1 + 1)(2j'_2 + 1)(2j'_{12} + 1)(2\lambda_1 + 1)(2\lambda_2 + 1)]^{\frac{1}{2}} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} j_1 & \lambda_1 & j'_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2 & \lambda_2 & j'_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j'_{12} & \lambda & j_{12} \\ \bar{\Omega}' & 0 & -\bar{\Omega} \end{pmatrix} \\ &\quad \times \left\{ \begin{matrix} j_{12} & j_2 & j_1 \\ j'_{12} & j'_2 & j'_1 \\ \lambda & \lambda_2 & \lambda_1 \end{matrix} \right\} v_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda}(R) \end{aligned} \quad (3.34)$$

Une fois les équations couplées résolues, il faut passer au repère SF pour les mêmes raisons données plus haut pour le cas atome-molécule. La matrice de transformation unitaire $P_{l\bar{\Omega}}^{\gamma j_{12}\epsilon:J\epsilon}$ permettant d'exprimer les solutions des équations couplées dans le repère SF est dans ce cas de la forme suivante :

$$P_{l\bar{\Omega}}^{\gamma j_{12}\epsilon:J\epsilon} = \left(\frac{2(2l+1)}{1 + \epsilon q \delta_{\bar{\Omega}0}(2J+1)} \right)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j_{12} & J & l \\ \bar{\Omega} & \bar{\Omega} & 0 \end{pmatrix} \quad (3.35)$$

Lorsque l'on applique P aux fonctions $G(R)$, on obtient les fonctions $F(R)$ correspondantes dans le repère SF :

$$F^J(R) = \sum_{\bar{\Omega}} P_{l\bar{\Omega}}^J G^J(R) P_{l\bar{\Omega}}^{J\dagger} \quad (3.36)$$

Sections efficaces

On obtient alors la matrice S en exprimant les conditions aux limites, puis la matrice T comme dans le cas de la collision atome-molécule. La relation donnant les sections efficaces est :

$$\sigma(\gamma \rightarrow \gamma') = \frac{\pi}{k_{j_1 j_2}^2} \sum_J (2J+1) P^J(\gamma \rightarrow \gamma') \quad (3.37)$$

Avec :

$$P^J(\gamma \rightarrow \gamma') = \frac{1}{(2j_1+1)(2j_2+1)} \sum_l \sum_{l'} |T^J(\gamma j_{12}l; \gamma' j'_{12}l')|^2 \quad (3.38)$$

3.4 Approximations

Un calcul de type CC malgré la troncature du nombre de J et la prise en compte d'un nombre limité de niveau rotationnel peut être très lourd. C'est pourquoi des approximations sur les équations couplées ont été introduites.

Le Coupled states

L'approximation Coupled states (CS) a été introduite par McGuire & Kouri (1974). Le repère BF est utilisé, car il permet de faire apparaître le potentiel centrifuge dans les équations couplées sous la forme suivante (voir équations 3.1 et 3.29) :

$$-\frac{1}{R^2} < Y_{\alpha}^{JM\epsilon} | \mathbf{I}^2 | Y_{\alpha'}^{JM\epsilon} > \quad (3.39)$$

Avec α et α' décrivant l'état dans lequel se trouve les particules, respectivement avant et après la collision.

Le principe de cette approximation est de remplacer l'opérateur $\mathbf{I}^2$ directement par ses valeurs propres $l(l+1)$, malgré le fait que les fonctions d'ondes dans le repère BF ne sont pas fonctions propres de $\mathbf{I}^2$. Ce faisant, on a découplé j et l . En effet $\mathbf{I}^2 = (\mathbf{J} - \mathbf{j})^2$ et en approximant cet opérateur, on vient donc de retirer la dépendance de $\mathbf{I}^2$ en $\mathbf{J}$ et $\mathbf{j}$. Cela revient à dire que l'on approxime le couplage de Coriolis entre le moment cinétique orbital et rotation propre de la molécule. La non-prise en compte de façon exacte de ce couplage permet une réduction du nombre d'équations couplées à résoudre, entraînant une réduction non négligeable des temps de calcul (jusqu'à un facteur 10) rendant possible le traitement d'un plus grand nombre de canaux. Cette méthode marche mieux à haute

énergie car la sensibilité à la surface d'énergie potentielle (et donc au couplage entre j et l) diminue mais aussi pour les molécules lourdes. À noter qu'il existe également un formalisme CS qui consiste à remplacer $l(l+1)$ par $J(J+1)$ (Pack, 1974).

L'Infinite Order Sudden

L'approximation Infinite Order Sudden (IOS), développé par Pack (1974), reprend la méthode CS et rajoute des approximations plus importantes. Dans ce cas, la rotation des molécules pendant la collision est négligée. Le ou les angles de rotations sont donc des constantes. Cette approximation marchera d'autant mieux que les molécules impliquées dans la collision auront une faible constante de rotation.

Les énergies des niveaux rotationnels sont négligées, amenant une expression approximée du nombre d'onde : $k^2 = 2\mu E$. Cela explique pourquoi l'IOS marche mieux pour des énergies de collisions grandes devant l'écart entre niveaux rotationnels. On obtient donc un jeu d'équations non-couplées qu'il faut résoudre pour chaque distance R et l'ensemble des angles nécessaire à la description du système. La méthode IOS se trouve dans Secrest (1975) et Goldflam et al. (1977). Cette méthode est donc intéressante lorsque l'on doit étudier un système possédant de nombreux niveaux rotationnels.

3.5 Calculs de dynamique

Un calcul de dynamique collisionnelle s'appuie sur le calcul d'un potentiel d'interaction, dont l'obtention est décrite au chapitre précédent. Tout comme lors de l'obtention du potentiel, il convient de suivre différentes étapes pour aboutir aux sections efficaces. Le programme utilisé pour réaliser les calculs de dynamique est MOLSCAT (Hutson & Green, 1994). Le propagateur log-derivative de Manolopoulos (1986) inclus dans MOLSCAT est utilisé pour résoudre les équations couplées.

Une fois la méthode choisie (CC, CS ou IOS), il faut définir le nombre de niveaux rotationnels que l'on va prendre en compte dans un calcul. Il ne suffit pas de prendre en compte seulement les canaux ouverts (niveaux rotationnels accessible énergétiquement) pour converger les sections efficaces. L'importance de la prise en compte de canaux fermés (niveaux rotationnels non accessible énergétiquement) a été montré par Miller (1971) pour les rotateurs rigides. Il faut donc déterminer le nombre de canaux qu'il va être nécessaire d'inclure dans le calcul afin que les sections efficaces soient suffisamment convergées. Comme l'ajout de canaux augmente les temps de calcul, il faut optimiser le nombre de canaux à prendre en compte. De plus, le nombre de canaux à prendre en compte dépend de l'énergie à laquelle se fait le calcul. Les tests doivent donc être réalisés pour différentes énergies.

La grille en énergie est également à définir, généralement la présence à basse énergie de résonances (due au puits de potentiel) conduit à utiliser une grille avec un pas très petit à basse énergie. À plus haute énergie, où les calculs sont plus coûteux en temps, on peut toutefois se permettre de calculer moins de points. En effet, bien souvent les sections efficaces varient de manière plus douces à hautes énergies.

Le moment angulaire total maximum à prendre en compte pour assurer la convergence des sections efficaces peut être testé. Mais, (et c'est le cas dans cette thèse), on laisse généralement MOLSCAT se charger de déterminer quand la convergence est atteinte en lui donnant des critères de convergences. Ces critères sont "DTOL" qui contrôle la convergence des sections efficaces élastiques et "OTOL" qui contrôle la convergence des sections inélastiques. Lorsque l'on augmente le moment angulaire total et que toutes les sections

efficaces varient moins que les valeurs fixées par DTOL et OTOL, on considère que les sections efficaces sont convergées et la boucle sur le moment angulaire total s'arrête.

Le pas p pour l'intégration de la fonction radiale est donnée par :

$$p = \frac{\pi}{2\sqrt{2\mu E_c/\hbar} \times STEPS} \quad (3.40)$$

Où le paramètre "STEPS" est à tester (plus STEPS est grand plus le pas est petit). Le paramètre STEPS doit être testé en fonction de l'énergie car plus l'énergie augmente plus le pas diminue, on peut donc diminuer la valeur de STEPS à haute énergie. Enfin, on détermine les bornes de l'intégration en R : R_{min} et R_{max} . Le potentiel doit être bien décrit entre ces deux valeurs et R_{max} suffisamment grand pour assurer la convergence.

Une fois les sections efficaces d'un système obtenues, il est possible de calculer les taux de collisions correspondants pour chaque transition à une température T en réalisant une moyenne sur les énergies cinétiques de collision E_c :

$$k_{\alpha \rightarrow \alpha'}(T) = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^2 \int_0^\infty \sigma_{\alpha \rightarrow \alpha'}(E_c) E_c e^{\frac{-E_c}{k_B T}} dE_c \quad (3.41)$$

Avec μ la masse réduite et k_B la constante de Boltzmann. Pour une transition donnée α représente le niveau de départ, qui peut être un niveau rotationnel j ou un niveau hyperfin j, F . α' représente le niveau d'arrivée après la collision. Ce sont ces taux de collisions qui seront utilisés dans les modèles astrophysiques de transfert radiatif. Ils permettront notamment de déterminer l'abondance des espèces interstellaires.

Chapitre 4

Excitation rotationnelle et hyperfine de HCl par He

4.1 Introduction

Ce chapitre présente l'étude du système HCl-He. Ce système a été étudié en premier dans cette thèse car il s'agit d'une collision atome-molécule diatomique à couche fermée et c'est le cas le plus simple que l'on puisse traiter pour un calcul de collision. L'étude de ce système m'a permis de me familiariser avec les différents logiciels et techniques nécessaires pour mener à bien une étude collisionnelle simple sans la structure hyperfine. Dans un deuxième temps, j'ai effectué des calculs plus complexes prenant en compte la structure hyperfine. L'article sur HCl-He (Lanza & Lique, 2012) présente l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette thèse pour ce système. On peut toutefois apporter la précision suivante :

Ce travail a nécessité dans un premier temps le calcul d'une nouvelle surface d'énergie potentielle, présentée en détail dans l'article. J'ai réalisé un calcul en utilisant une méthode *ab initio* de référence (à savoir CCSD(T) et extrapolation à une base complète) particulièrement bien adapté aux systèmes de van der Waals. Ce calcul peut donc servir de référence pour l'évaluation de la précision d'autres méthodes. Il a donc fallu réaliser un test pour choisir la base. Les résultats de ce test sont présentés dans le tableau 4.1. Trois angles d'approche θ ont été testés (voir schéma des coordonnées sur la figure 1 de l'article présent dans ce chapitre). Pour chaque angle θ le tableau 4.1 présente, pour des bases de plus en plus grandes, la valeur minimale du potentiel d'interaction ainsi que la distance à laquelle cette valeur est atteinte. On constate que plus on augmente la taille de la base plus l'énergie d'interaction diminue et se rapproche de l'énergie limite que l'on obtiendrait si l'on pouvait utiliser une base de taille infinie. La méthode d'extrapolation à la base complète CBS donne des résultats similaires à la base aV6Z, pour un temps de calcul bien moindre. C'est pourquoi nous utiliserons la base CBS formée à partir des bases aVTZ, aVQZ et aV5Z. La surface d'énergie potentielle ainsi obtenue, a servi de référence pour le développement méthodologique de calcul de surface d'énergie potentielle pour les systèmes de van der Waals (voir article Ajili et al. (2013) en annexe).

Base	$\theta = 0^\circ$ (He-HCl)		$\theta = 90^\circ$		$\theta = 180^\circ$ (He-ClH)	
	R	V	R	V	R	V
aVTZ	6.47	-26.36	7.33	-13.37	7.3	-27.85
aVQZ	6.38	-29.56	7.22	-15.16	7.24	-30.17
aV5Z	6.34	-31.04	7.18	-16.16	7.22	-30.87
aV6Z	6.25	-31.74	7.25	-16.62	7.25	-31.18
CBS(aVXZ,X=T,Q,5)	6.33	-31.99	7.15	-16.77	7.22	-31.23

TABLE 4.1: Comparaison de l'énergie d'interaction V (en cm^{-1}) de HCl-He en fonction de la base utilisée, pour trois géométries. R est la distance entre HCl et He (en Bohr). Tests réalisés pour $r_{\text{HCl}}=2.41$ Bohr.

L'intérêt porté au système HCl-He provient du fait que la molécule HCl possède de grands écarts d'énergie entre ses niveaux rotationnels. Ce qui en fait une molécule de choix pour des expériences de collisions. En effet ces grands écarts permettent une résolution aisée de ces transitions rotationnelles par les dispositifs expérimentaux. Ce qui fait de HCl-He un système benchmark pour l'étude des collisions inélastiques entre petites molécules et gaz rares.

D'un point de vue astrophysique, l'étude de la collision avec He a souvent servi de modèle pour les collisions avec H_2 . En effet, les calculs impliquant H_2 sont plus difficiles à mener. C'est le cas du système HCl-He pour lequel les taux de collisions calculés par Neufeld & Green (1994) ont été utilisés pour modéliser H_2 . Le but de cette première étude avec He est donc de recalculer des taux He aussi précisément que possible. Dans un premier temps cela permettrait de proposer un nouveau jeu de taux de collisions en remplacement de celui de Neufeld & Green (1994). Ces taux seront utilisés dans le chapitre sur HCl- H_2 , pour évaluer la validité de l'approximation consistant à se servir de taux de collisions avec He à la place de taux collisions avec H_2 .

4.2 Article : Collisional excitation of interstellar HCl by He



Collisional excitation of interstellar HCl by He

Mathieu Lanza and François Lique[★]

LOMC – UMR 6294, CNRS-Université du Havre, 25 rue Philippe Lebon, BP 540, 76058 Le Havre, France

Accepted 2012 May 14. Received 2012 May 13; in original form 2012 April 12

ABSTRACT

Modelling of molecular emission from interstellar clouds requires the calculation of rate coefficients for excitation by collisions with the most abundant species. This paper deals with the determination of rate coefficients for the rotational and hyperfine excitation of the HCl molecule in its ground vibrational state due to collisions with He. Calculations of pure rotational (de-)excitation cross-sections of HCl by He were performed using the essentially exact close-coupling method. The calculations are based on a new potential energy surface obtained from highly correlated *ab initio* calculations. Cross-sections for transitions among the 11 first rotational levels of HCl were calculated for total energies up to 3000 cm⁻¹. The hyperfine cross-sections are then obtained using a recoupling technique. The rotational and hyperfine cross-sections are used to determine collisional rate coefficients for temperatures ranging from 5 to 300 K. A clear propensity rule in favour of odd Δj rotational transitions is observed. The usual $\Delta j = \Delta F$ propensity rule is observed for the hyperfine transitions. The new rate coefficients are compared with the previous results obtained for the HCl molecule. Significant differences are found, mainly due to the use of a new potential energy surface. The new rate coefficients will significantly help in interpreting HCl emission lines observed with current and future telescopes.

Key words: molecular data – molecular processes – scattering.

1 INTRODUCTION

Molecular hydrides play a central role in interstellar chemistry as significant reservoirs of heavy elements (elements beyond helium in the periodic table). Because hydrogen is much more abundant than any other element in the interstellar medium (ISM), hydrides are the first molecules to be formed. Observation and modelling of interstellar hydrides are hence crucial to the progress of our understanding of astrochemistry.

The low-lying rotational lines of hydrides usually lie at far-infrared wavelengths, and hence it was, up to recently, difficult to observe molecular hydrides in cold molecular clouds. However, the very recent opening of the far-infrared and submillimetre wavelength domains by the *Herschel* Space Observatory, launched in 2009, has thus provided a unique opportunity for a comprehensive study of hydrides in the ISM. In addition to expected species, new hydrides like OH⁺, H₂O⁺ or H₂Cl⁺ have been identified for the first time with unexpected large abundances (Bruderer et al. 2010; Gerin et al. 2010; Lis et al. 2010; Ossenkopf et al. 2010; Wyrowski et al. 2010). In order to interpret the emission spectra of interstellar hydrides in terms of physical conditions and relative abundances, detailed radiative transfer modelling is therefore necessary, which

in turn requires very good knowledge of rate coefficients for collisional excitation and de-excitation.

Among the molecular hydrides, the hydrogen chloride (HCl) molecule is of particular interest. HCl was first identified by Blake, Keene & Phillips (1985) in Orion Molecular Cloud 1, and the HCl lines can be used to trace very dense gas (Schilke, Phillips & Wang 1995). Recently, HCl was observed in a protostellar shock with the Heterodyne Instrument for the Far Infrared (HIFI) spectrometer (Codella et al. 2012) leading this molecule as a possible tracer of such a region. In addition, most of the interstellar chlorine is contained in the HCl molecule and accurate knowledge of the chlorine chemistry in the ISM requires accurate knowledge of the abundance and distribution of the HCl molecule. Hence, accurate knowledge of HCl abundance in dense molecular clouds and that of chlorine chemistry in the ISM rely on accurate collisional rate coefficients.

The calculation of collisional data for the HCl molecule has been the object of several studies (Green & Monchick 1975; Collins & Lane 1976; Willey, Choong & de Lucia 1992). The most recent and accurate study is the one of Neufeld & Green (1994). HCl–He collisional rate coefficients have been computed for temperatures ranging from 10 to 300 K. The calculations were based on a potential energy surface (PES) determined by Willey et al. (1992). The rotational excitation was studied using the almost exact close-coupling (CC) method, whereas the hyperfine excitation was studied using an approach based on the infinite-order sudden (IOS) approximation. In this study, both the PES and the dynamical treatment to consider

[★]E-mail: francois.lique@univ-lehavre.fr

1262 *M. Lanza and F. Lique*

the hyperfine structure of HCl do not correspond to the present state-of-the-art approach, and one could expect that the accuracy of the results of Neufeld & Green (1994) does not meet the actual need of astrophysical modelling. Hence, it is important to obtain new accurate rate coefficients of HCl in collision with He (as a model for H₂).

In this work, we focus on the calculations of rotational and hyperfine (de-)excitation rate coefficients of the HCl molecule by collisions with He. For this purpose, a new accurate ab initio PES is determined. CC calculations of pure rotational cross-sections were performed for rotational levels up to $j = 10$ and for total energies up to 3000 cm⁻¹. The hyperfine cross-sections were obtained using a recoupling technique. These cross-sections were then used to determine collisional rate constants for temperatures ranging from 5 to 300 K.

This paper is organized as follows. Section 2 describes the ab initio calculations of the PES. Section 3 provides a brief description of the dynamical computations. The results are presented and discussed in Section 4. Conclusions are given in Section 5.

2 INTERMOLECULAR PES

Numerous PES for the HCl–He complex are available in the literature. Recently, Zhang & Shi (2002), Mardachaw et al. (2004) and Cagidefajin & Fernandez (2006) have calculated ab initio HCl–He PES. However, in these three calculations, the HCl intermolecular distance was frozen and, in addition, there was disagreement between these studies for the position of the minimum of the interaction energies. Hence, we have decided to compute a new ab initio PES that takes into account the intermolecular distance of the diatomic molecule using the state-of-the-art approach. The calculations and the features of the new PES will be described in detail elsewhere and we just provide here a short description of the results.

The two interacting species are considered in their ground electronic states HCl(¹Σ_g⁺) and He(¹S). The ground electronic state of the HCl–He van der Waals system is an ¹A' state. The present work uses a Jacobi coordinate system presented in Fig. 1, in which r is the HCl distance, R is the distance from the centre of mass of HCl to the He atom and θ is the angle between the two distance vectors.

The PES was calculated in the supermolecular approach based on the single and double excitation coupled-cluster method (CCSD; Hampel, Peterson & Werner 1992) with perturbative contributions of connected triple excitations computed as defined by Watts, Gauss

& Bartlett (1993) [CCSD(T)]. The ab initio surface was calculated using the MOLPRO package (Werner et al. 2010). Calculations were performed with the default orbital active space choice implemented in MOLPRO.

Three 3D ab initio PES were computed using the augmented correlation-consistent triple zeta (aug-cc-pVTZ), quadruple zeta (aug-cc-pVQZ) and quintuple zeta (aug-cc-pV5Z) basis sets of Dunning and co-workers (Dunning 1989; Kendall, Dunning & Harrison 1992), respectively. The energies obtained with the aug-cc-pVTZ (E₃), aug-cc-pVQZ (E₄) and aug-cc-pV5Z (E₅) basis sets were then extrapolated to the complete basis set (CBS) limit, employing the mixed exponential and Gaussian formula (Peterson, Woon & Dunning 1994; Feller & Sordo 2000): $E_X = E_{\text{CBS}} + A e^{-(X-1)} + B e^{-(X-1)^2}$, where $X = 3, 4$ and 5 , and E_{CBS} , A and B are adjustable fitting parameters. In all calculations, the basis set superposition error is corrected at all geometries with the Boys & Bernardi (1970) counterpoise procedure:

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

where the HCl and He subsystems are computed with the HCl–He dimer centred basis set.

For a van der Waals system, where the ground state is well described by a predominant single configuration at all computed geometries, this level of theory is expected to yield very reliable results. PES calculated at similar levels of accuracy have been able to well reproduce experiments for other systems, for example like CN–He (Lique et al. 2010) or OH–He (Kłos, Lique & Alexander 2007).

Calculations were then performed for five HCl r distances (2.00, 2.25, 2.41, 2.70 and 3.10 bohr). The radial scattering coordinate R was assigned 43 values from 50.0 to 2.5 bohr; the θ grid ranged from 0° to 180° in steps of 10°.

An analytic representation of the 3D interaction potential was obtained following the method developed by Werner et al. (1989):

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

where the $d_{m,0}^{l+m-1} (\cos \theta)$ are the reduced Wigner rotation matrix elements. N_{max} equals the number of HCl bond distances, L_{max} equals the number of angles θ for which the potential was calculated and $m = 0$. r_c is the equilibrium distance of HCl ($r_c = 2.41$ bohr). The analytic potential was found to reproduce the calculated energies quite well. Over the entire grid, the mean difference between the analytic fit and the ab initio computed interaction energies is less than 1 per cent.

Fig. 2 depicts the 2D contour plot of our 3D PES as a function of R and θ for $r = r_0 = 2.43$ bohr, corresponding to the molecular distance at its average value in the ground vibrational level of HCl. For this weakly bound system, the global minimum in the interaction energy was found to be -31.96 cm⁻¹ ($R = 6.33$ bohr, $\theta = 180^\circ$), corresponding to collinear He–ClH. In the He–HCl collinear geometry ($\theta = 0^\circ$), there exists a local minimum with the well depth of -31.20 cm⁻¹ at a distance of $R = 7.24$ bohr.

Then, we compare our new ab initio PES with those recently published. Table 1 shows the positions of the minima and of the well depths for three selected He orientations. One can see that there is overall agreement between the different PES. However, going into more details, one can see that the position of the minimum of the PES of Zhang & Shi (2002) is for the He–HCl geometry, whereas all the other PES present a minimum for the He–ClH geometry. This has been discussed in detail in Mardachaw et al. (2004) and

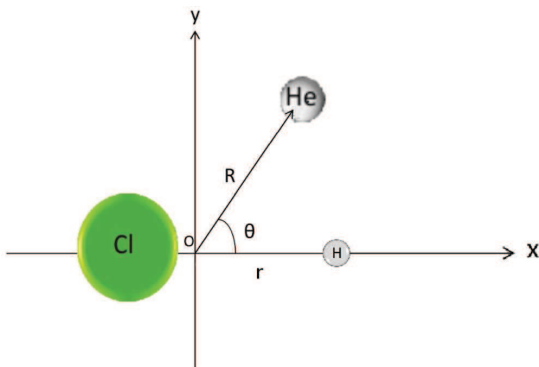


Figure 1. Definition of the Jacobi coordinate system.

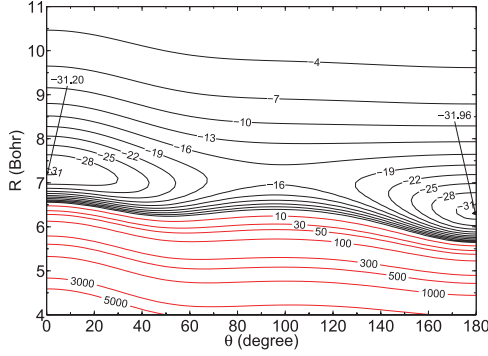


Figure 2. Contour plot of the HCl-He PES (cm^{-1}) as a function of the Jacobi coordinates R and θ . The HCl bond length is held fixed to 2.43 bohr.

it was attributed to the lack of use of mid-bond functions. In the present calculations we also did not use mid-bond functions, but we confirmed the results of Murdachaew et al. (2004) and Cagidefajin & Fernandez (2006). Hence, it seems that the theoretical approach [CCSD(T)/aug-cc-pVQZ] used by Zhang & Shi (2002) was not enough accurate to describe properly the features of the PES. One can also note that there is very good agreement between the present PES and the other two. Murdachaew et al. (2004) and Cagidefajin & Fernandez (2006) used mid-bond functions to determine the interaction energies of the HCl-He van der Waals complex. The use of these mid-bond functions can explain a slight overestimation of the well depth of the minima.

3 QUANTUM TREATMENT OF THE COLLISION DYNAMICS

3.1 Insight on the theoretical approach

The main focus of this paper is the use of the fitted HCl-He PES to determine rotational and hyperfine excitation and de-excitation cross-sections of HCl by He. In the following, the rotational quantum number of HCl will be denoted by j .

First of all, the electrostatic PES does not couple different nuclear-spin states (Alexander 1985). The coupling between the nuclear spin ($I = 3/2$) of the chlorine atom and the molecular rotation results in weak splitting (Alexander 1985) of each rotational level j into four hyperfine levels (except for the $j = 0$ level which is split into only one level and the $j = 1$ level which is split into only three levels). Each hyperfine level is designated by a quantum number F ($F = I + j$) varying between $|I - j|$ and $I + j$. If the hyperfine levels are assumed to be degenerate, it is possible to simplify considerably the hyperfine scattering problem (Alexander 1985).

We used the Arthurs & Dalgarno (1960) description of the inelastic scattering between an atom and a linear molecule. Fully quantum

Collisional excitation of HCl by He 1263

CC calculations were performed in order to obtain the $S^J(jl; j'l')$ scattering matrices between the rotational levels of HCl. J denotes the total angular momentum ($J = j + l$) and l the orbital angular momentum. In the calculation of the $S^J(jl; j'l')$ scattering matrices, the hyperfine structure of HCl is neglected. The collisional cross-section associated with a transition from an initial rotational level j to a rotational level j' can be obtained from scattering matrices:

$$\sigma_{j \rightarrow j'} = \frac{\pi}{k_j^2} (2j' + 1) \sum_K P^K(j \rightarrow j'). \quad (3)$$

The $P^K(j \rightarrow j')$ are the tensor opacities defined by

$$P^K(j \rightarrow j') = \frac{1}{2K + 1} \sum_{ll'} |T^K(jl; j'l')|^2, \quad (4)$$

where it is interesting to introduce the reduced T -matrix elements (where $T = 1 - S$) defined by (Alexander & Dagdigan 1983)

$$T^K(jl; j'l') = (-1)^{-j-l'} (2K + 1) \sum_J (-1)^J (2J + 1) \times \left\{ \begin{matrix} l' & j' & J \\ j & l & K \end{matrix} \right\} T^J(jl; j'l'). \quad (5)$$

The collisional cross-sections between the hyperfine levels of HCl can then be obtained from scattering matrices between rotational levels (i.e. free nuclear spin) using the recoupling method of Alexander (1985). An inelastic cross-section associated with a transition from an initial hyperfine level jF to a hyperfine level $j'F'$ was thus obtained as follows:

$$\sigma_{jF \rightarrow j'F'} = \frac{\pi}{k_{jF}^2} (2F' + 1) \sum_K \times \left\{ \begin{matrix} j & j' & K \\ F' & F & I \end{matrix} \right\}^2 P^K(j \rightarrow j'). \quad (6)$$

3.2 Details of calculations

The nuclear-spin-free scattering $S^J(jl; j'l')$ matrices were calculated using the MOLSCAT program (Hutson & Green 1994). All calculations were made using the rigid rotor approximation, with HCl rotational constants $B_0 = 10.59341 \text{ cm}^{-1}$ and $D_0 = 5.3194 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (Huber & Herzberg 1979). The internuclear distance was kept fixed at $r = r_0 = 2.43 \text{ bohr}$. Calculations were carried out for total energies ranging from 0.2 to 3000 cm^{-1} . In the CC calculations, the log-derivative propagator of Manolopoulos (1986) implemented in the MOLSCAT code was used. The reduced mass was 3.6067. Parameters of the integrator were tested and adjusted to ensure a typical precision of the ordinary inelastic cross-sections to within 0.001 $\text{\AA}^2$ and that of the ordinary elastic cross-sections to within 0.05 $\text{\AA}^2$. At least four closed channels were included at each energy for the rotational basis to converge the calculations for all the transitions up to HCl levels $j = 10$. Using the recoupling technique and the stored

Table 1. Comparison between present and previous minima for the selected HCl-He orientation.

Reference	r_{HCl} (a_0)	$\theta = 0^\circ$ (He-HCl)		$\theta = 90^\circ$		$\theta = 180^\circ$ (He-ClH)	
		R (a_0)	V (cm^{-1})	R (a_0)	V (cm^{-1})	R (a_0)	V (cm^{-1})
This work	2.43	7.24	-31.20	7.15	-16.79	6.33	-31.96
Zhang & Shi (2002)	2.42	7.24	-30.1	7.24	-15.12	6.43	-29.4
Murdachaew et al. (2004)	2.44	7.28	-30.79	7.16	-17.18	6.33	-32.81
Cagidefajin & Fernandez (2006)	2.43	7.24	-31.16	7.14	-17.33	6.33	-32.74

1264 *M. Lanza and F. Lique*

$S^J(jl; j'l')$ matrices, the tensor opacities (equation 4) and then the hyperfine-state-resolved cross-sections (equation 6) were obtained for all hyperfine levels up to $j = 10$.

From the calculated cross-sections, one can obtain the corresponding thermal rate coefficients at temperature T by an average over the collision energy (E_c):

$$k_{\alpha \rightarrow \beta}(T) = \left(\frac{8}{\pi \mu k_B^3 T^3} \right)^{\frac{1}{2}} \times \int_0^\infty \sigma_{\alpha \rightarrow \beta} E_c e^{-\frac{E_c}{k_B T}} dE_c, \quad (7)$$

where $\sigma_{\alpha \rightarrow \beta}$ is the cross-section from initial level α (i.e. j or j, F) to final level β (i.e. j' or j', F'), μ is the reduced mass of the system and k_B is Boltzmann's constant. Calculations up to 3000 cm^{-1} allow determining rate coefficients up to 300 K and for HCl transitions between the first 11 levels and the corresponding 40 hyperfine levels.

4 RESULTS AND DISCUSSION

4.1 Rotational transitions

We have obtained the de-excitation rate coefficients for the first 11 rotational levels of HCl by He. The variation with the temperature of the de-excitation rate coefficients is illustrated in Fig. 3. One can see that the rate coefficients increase with increasing temperature. One can also note that the $\Delta j = 1$ transitions are dominant compared to the $\Delta j = 2$ transitions.

Then, we were interested in the propensity rules of pure HCl rotational transitions. Fig. 4 presents downward rotational HCl-He rate coefficients out of the $j = 5$ level at 10, 100 and 300 K for collisions with He. As already seen in Fig. 3, inelastic rate coefficients with $\Delta j = 1$ are larger than those with $\Delta j = 2$. These propensities are due to the shape of the HCl-He PES. Indeed, anisotropic PES, such as the HCl-He PES (see Fig. 2), will favour transitions with odd Δj (McCurdy & Miller 1977). The same propensity rule has been generally observed for polar molecules like HF (Reese et al. 2005) or HCN (Sarrasin et al. 2010), in which the presence of a hydrogen atom leads to anisotropic PES.

In Table 2, we show, on a small sample, a comparison of our rotational HCl-He rate coefficients versus the HCl-He rate coefficients of Neufeld & Green (1994, hereafter NG94).

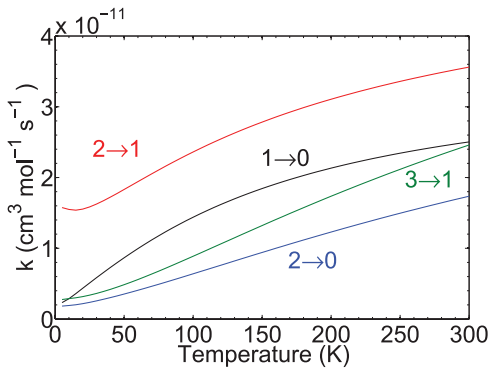


Figure 3. Typical variation with temperature of purely rotational de-excitation rate coefficients of HCl by He.

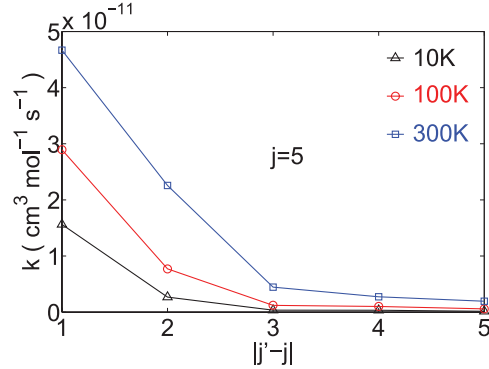


Figure 4. Propensity rules for transition out of the initial $j = 5$ state of the HCl molecule with He collisions for $T = 10, 100$ and 300 K.

One can see that there are significant differences between the present data and those of NG94. The present data differ by up to a factor of 3 from the previous results. The differences are more pronounced at low temperatures. The differences are a signature of the different HCl-He PES used in the two calculations, since the dynamical approach was the same for calculating both sets of data.

Taking into account the differences between the present and previous data, and high quality of our ab initio PES, we recommend the use of the new HCl-He rotational rate coefficients for modelling of molecular clouds.

4.2 Hyperfine transitions

Then, we have calculated the hyperfine resolved HCl-He rate coefficients using the procedure described in Section 3. This complete set of (de-)excitation rate coefficients is available online from the LAMDA¹ and BASECOL² websites. For illustration, Fig. 5 depicts the evolution of rate coefficients as a function of temperature for the $j = 2, F \rightarrow j' = 1, F'$ and $j = 3, F \rightarrow j' = 2, F'$ transitions. Table 3 shows selected hyperfine resolved HCl-He rate coefficients at 10, 50, 100 and 300 K.

One can clearly see that we have a strong propensity in favour of $\Delta j = \Delta F$ transitions; the propensity is also more pronounced when the initial j rotational level increases. This trend is the usual trend for such a molecule (Alexander 1985; Lique & Klos 2011; Ben Abdallah et al. 2012).

Fig. 6 presents the temperature variation of HCl-He rate coefficients for the 'quasi-elastic' $j = 2, F \rightarrow j' = 2, F'$ transitions. One can note that the orders of magnitude of these 'quasi-elastic' rate coefficients are about the same as those of the pure inelastic rate coefficients. The rate coefficients show a propensity in favour of $\Delta F = 1$ transitions.

Finally, we compare in Table 3 our HCl-He hyperfine rate coefficients with the ones calculated by NG94. Fig. 7 presents a systematic comparison between our HCl-He hyperfine rate coefficients and the ones of NG94.

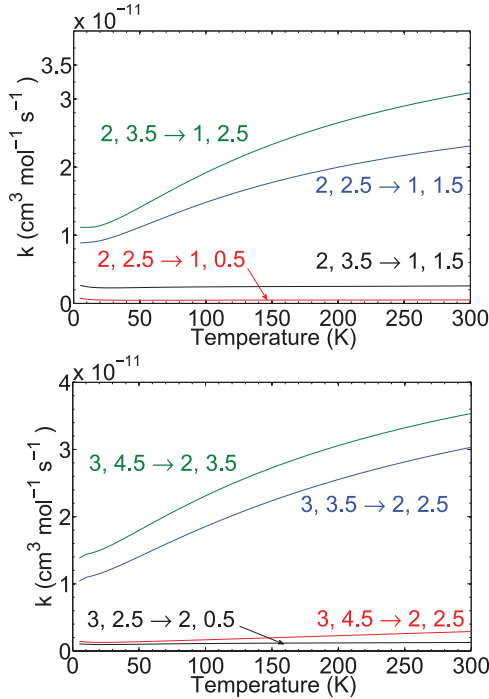
Despite the fact that there is reasonable agreement between the two sets of data, the differences seem to be larger than the one seen in the pure rotational rate coefficients especially at low temperature.

¹ <http://www.strw.leidenuniv.nl/moldata/>

² <http://basecol.obspm.fr/>

Table 2. Comparison between present rate coefficients and those of NG94. The rates are in units of $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

$j \rightarrow j'$	10 K		50 K		100 K		300 K	
	NG94	This work	NG94	This work	NG94	This work	NG94	This work
1 $\rightarrow$ 0	3.35e-12	2.88e-12	6.88e-12	8.66e-12	1.07e-11	1.44e-11	1.80e-11	2.50e-11
2 $\rightarrow$ 0	9.12e-13	1.92e-12	1.73e-12	3.54e-12	3.67e-12	6.39e-12	1.22e-11	1.74e-11
2 $\rightarrow$ 1	1.77e-11	1.55e-11	2.10e-11	1.83e-11	2.52e-11	2.36e-11	3.44e-11	3.56e-11
3 $\rightarrow$ 0	1.92e-12	1.65e-12	2.54e-12	1.99e-12	3.10e-12	2.22e-12	3.98e-12	2.60e-12
3 $\rightarrow$ 1	3.52e-12	2.89e-12	5.08e-12	4.86e-12	8.12e-12	8.87e-12	2.08e-11	2.46e-11
3 $\rightarrow$ 2	1.97e-11	1.61e-11	2.36e-11	1.98e-11	2.87e-11	2.56e-11	4.27e-11	4.17e-11
5 $\rightarrow$ 0	1.63e-13	1.57e-13	2.49e-13	2.92e-13	5.12e-13	5.81e-13	1.90e-12	1.94e-12
5 $\rightarrow$ 3	3.98e-12	2.68e-12	4.94e-12	4.41e-12	8.04e-12	7.71e-12	2.06e-11	2.26e-11
5 $\rightarrow$ 4	2.32e-11	1.56e-11	2.43e-11	2.14e-11	3.22e-11	2.89e-11	5.03e-11	4.67e-11
7 $\rightarrow$ 3	1.35e-13	1.30e-13	4.71e-13	2.54e-13	9.45e-13	5.19e-13	3.02e-12	1.97e-12
7 $\rightarrow$ 4	2.13e-13	2.80e-13	6.95e-13	5.18e-13	1.30e-12	1.06e-12	3.87e-12	4.44e-12
7 $\rightarrow$ 5	1.25e-12	2.08e-12	3.86e-12	3.59e-12	6.80e-12	6.60e-12	1.80e-11	1.97e-11
7 $\rightarrow$ 6	7.29e-12	1.20e-11	1.96e-11	1.76e-11	2.88e-11	2.64e-11	5.34e-11	4.89e-11

**Figure 5.** Temperature variation of the hyperfine resolved HCl-He rate coefficients for the $j = 2$, $F \rightarrow j' = 1$, F' transitions (upper panel) and for the $j = 3$, $F \rightarrow j' = 2$, F' transitions (lower panel).

Indeed, the differences can be larger than one order of magnitude for temperatures lower than 100 K. It seems to indicate that the differences do not come only from the different PES used but also from the dynamical methods used by NG94.

NG94 used a method based on the IOS approximation (Goldflam, Kouri & Green 1977). Approximate rate coefficients among hyperfine levels were obtained using the following method:

$$k_{jF \rightarrow j'F'}(T) = \frac{k_{jF \rightarrow j'F'}^{\text{IOS}}(T)}{k_{j \rightarrow j'}^{\text{IOS}}(T)} k_{j \rightarrow j'}^{\text{CC}}(T) \quad (8)$$

with

$$k_{j \rightarrow j'}^{\text{IOS}}(T) = \sum_L (2j' + 1) \begin{pmatrix} j' & j & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 k_{0 \rightarrow L}^{\text{IOS}}(T) \quad (9)$$

and

$$k_{jF \rightarrow j'F'}^{\text{IOS}}(T) = \sum_L (2j + 1)(2j' + 1)(2F' + 1) \times \begin{pmatrix} j' & j & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \left\{ \begin{matrix} L & F & F' \\ S & j' & j \end{matrix} \right\}^2 k_{0 \rightarrow L}^{\text{IOS}}(T), \quad (10)$$

where $\begin{pmatrix} \end{pmatrix}$ and $\left\{ \begin{matrix} \end{matrix} \right\}$ are respectively the ‘3-j’ and ‘6-j’ symbols and $k_{0 \rightarrow L}^{\text{IOS}}(T)$ are the IOS ‘fundamental’ rate coefficients. $k_{j \rightarrow j'}^{\text{CC}}(T)$ are the spin-free CC rate coefficients.

In order to check the validity of the approach used by NG94, we have computed the hyperfine rate coefficients from equation (8) using our $k_{0 \rightarrow L}^{\text{CC}}(T)$ rate coefficients instead of the $k_{0 \rightarrow L}^{\text{IOS}}(T)$ IOS rate coefficients as it was done by NG94.

Fig. 8 compares on a small sample, the temperature dependence of the hyperfine rate coefficients obtained by equation (8) and using the procedure described in Section 3. As the IOS approximation neglects the energy structure of the levels, it is expected to be very poor near the level thresholds. As a consequence, one can see significant differences at low temperatures between the two sets of results. The differences are more pronounced for $\Delta j \neq \Delta F$ transitions. The failure of this approach to properly describe the collision at low energies has been already observed by Lique et al. (2006b). Hence, it clearly shows that the methods used by NG94 introduce large inaccuracies at low temperature. At larger energies, global agreement between the two sets of data exists since it corresponds to the validity range of the IOS approximation.

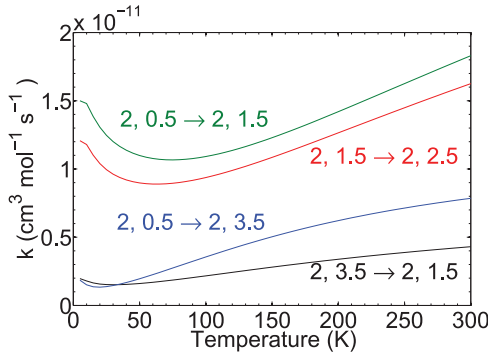
Hence, one has clearly shown that the differences between present results and those of NG94 come, especially at low temperature, from both the different PES used and the dynamical approach. We strongly recommend the use of the new hyperfine HCl-He rate coefficients for modelling of molecular clouds.

5 CONCLUSION

The rotational and hyperfine excitation of HCl by He has been investigated. We have presented a new PES for the HCl-He system, computed at the CCSD(T) level using a CBS extrapolation. The new PES has been used into quantum CC scattering calculations in order to obtain rate coefficients for transitions involving the lowest

1266 *M. Lanza and F. Lique***Table 3.** Comparison between present hyperfine rate coefficients and those of NG94. The rates are in units of $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

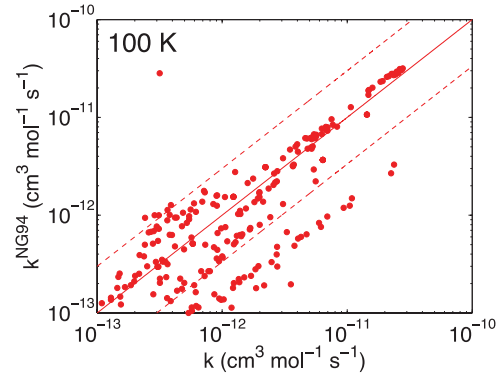
$j, F \rightarrow j', F'$	10 K		50 K		100 K		300 K	
	NG94	This work	NG94	This work	NG94	This work	NG94	This work
1,1.5 $\rightarrow$ 0,1.5	3.35e-12	2.88e-12	6.88e-12	8.66e-12	1.07e-11	1.44e-11	1.80e-11	2.50e-11
2,2.5 $\rightarrow$ 0,1.5	9.12e-13	1.92e-12	1.73e-12	3.54e-12	3.67e-12	6.39e-12	1.22e-11	1.74e-11
2,3.5 $\rightarrow$ 1,1.5	1.94e-18	2.45e-12	2.40e-13	2.32e-12	9.53e-13	2.43e-12	2.47e-12	2.57e-12
2,3.5 $\rightarrow$ 1,2.5	1.77e-11	1.12e-11	2.06e-11	1.41e-11	2.35e-11	1.92e-11	2.99e-11	3.09e-11
3,3.5 $\rightarrow$ 0,1.5	1.92e-12	1.65e-12	2.54e-12	1.99e-12	3.10e-12	2.22e-12	3.98e-12	2.60e-12
3,3.5 $\rightarrow$ 1,1.5	2.11e-12	1.47e-12	3.04e-12	2.57e-12	4.79e-12	4.82e-12	1.20e-11	1.39e-11
3,2.5 $\rightarrow$ 1,1.5	2.00e-12	1.15e-12	2.87e-12	2.07e-12	4.45e-12	4.03e-12	1.08e-11	1.23e-11
3,2.5 $\rightarrow$ 2,3.5	1.88e-13	1.05e-12	3.34e-13	1.17e-12	7.41e-13	1.68e-12	2.74e-12	4.46e-12
3,4.5 $\rightarrow$ 2,2.5	1.37e-18	1.33e-12	1.73e-13	1.38e-12	7.16e-13	1.66e-12	2.41e-12	2.89e-12
5,3.5 $\rightarrow$ 0,1.5	1.63e-13	1.57e-13	2.49e-13	2.92e-13	5.12e-13	5.81e-13	1.90e-12	1.94e-12
5,5.5 $\rightarrow$ 3,4.5	5.31e-13	5.74e-13	6.69e-13	9.18e-13	1.17e-12	1.55e-12	3.40e-12	4.21e-12
5,4.5 $\rightarrow$ 3,2.5	3.13e-12	1.58e-12	3.86e-12	2.66e-12	6.08e-12	4.76e-12	1.46e-11	1.47e-11
5,4.5 $\rightarrow$ 4,3.5	2.12e-11	1.25e-11	2.19e-11	1.74e-11	2.83e-11	2.37e-11	4.17e-11	3.72e-11
5,6.5 $\rightarrow$ 4,4.5	7.44e-19	6.24e-13	8.23e-14	7.48e-13	3.78e-13	1.00e-12	1.57e-12	2.06e-12
7,7.5 $\rightarrow$ 3,4.5	2.57e-14	3.41e-14	8.97e-14	6.74e-14	1.80e-13	1.45e-13	6.03e-13	6.30e-13
7,6.5 $\rightarrow$ 3,2.5	9.54e-14	7.07e-14	3.33e-13	1.35e-13	6.67e-13	2.58e-13	2.07e-12	7.26e-13
7,6.5 $\rightarrow$ 4,3.5	1.75e-13	1.36e-13	5.70e-13	2.45e-13	1.06e-12	4.86e-13	2.86e-12	2.06e-12
7,8.5 $\rightarrow$ 4,5.5	2.13e-13	2.29e-13	6.95e-13	4.20e-13	1.30e-12	8.49e-13	3.72e-12	3.47e-12
7,6.5 $\rightarrow$ 5,4.5	1.12e-12	1.60e-12	3.46e-12	2.81e-12	5.98e-12	5.19e-12	1.53e-11	1.56e-11
7,8.5 $\rightarrow$ 5,4.5	6.49e-24	1.17e-14	2.44e-16	1.82e-14	2.49e-15	3.74e-14	2.19e-14	1.93e-13
7,7.5 $\rightarrow$ 6,6.5	7.08e-12	1.08e-11	1.89e-11	1.61e-11	2.75e-11	2.41e-11	4.94e-11	4.40e-11
7,8.5 $\rightarrow$ 6,5.5	4.06e-21	2.67e-14	1.16e-15	2.32e-14	6.41e-15	4.24e-14	6.52e-14	2.03e-13

**Figure 6.** Temperature variation of the hyperfine resolved HCl-He rate coefficients for the $j = 2, F \rightarrow j' = 2, F'$ transitions.

rotational levels of HCl for temperatures ranging from 5 to 300 K. Strong propensity for odd Δj was found for rotational transitions. Then, hyperfine rate coefficients has been obtained for the same temperature range using a recoupling technique. The usual $\Delta j = \Delta F$ propensity rule has been observed for the hyperfine resolved rate coefficients.

A comparison of our HCl-He rotational and hyperfine results respectively with the ones of NG94 has been done. It shows that present and previous data can differ by an order of magnitude, depending on the transition and the temperature. Taking into account the sensitivity of the radiative transfer model to collisional data (Lique, Cernicharo & Cox 2006a; Sarasin et al. 2010), we strongly encouraged the astronomers to use our new collisional data for interstellar molecular abundance determination.

Finally, the significant abundance of H_2 in the ISM implies that this molecule is the primary collision partner for any other species. At low temperature, $\text{H}_2(j = 0)$ is the most abundant collision partner.

**Figure 7.** Comparison between our HCl-He hyperfine rate coefficients (CC) with the HCl-He ones calculated by NG94. De-excitation rate coefficients are reported at 100 K. The horizontal axis represents the present HCl-He rate coefficients and the vertical axis represents the corresponding NG94 rate coefficients. The two dashed lines in each panel delimit the region where the rate coefficients differ by less than a factor of 3.

It is generally assumed (Lique et al. 2008) that rate coefficients with He can provide a good estimate of rate coefficients for collision with para- $\text{H}_2(j = 0)$. Therefore, the present results provide a reasonable first estimate of collisional rate coefficients for collisions of HCl with H_2 . However, we plan to extend the present calculations, both of the PES and of the inelastic cross-sections, to the HCl- H_2 system.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge the CNRS national programme ‘Physique et Chimie du Milieu Interstellaire’ for supporting this research. We

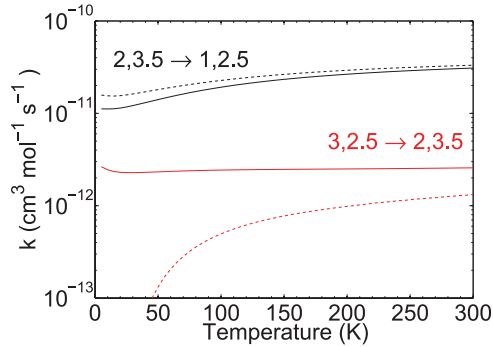


Figure 8. Temperature variation of the hyperfine resolved HCl-He rate coefficients obtained using the recouping technique (full line) and from equation (8) (dashed line).

also thank the CPER Haute-Normandie/CNRT/Energie, Electronique, Matériaux.

REFERENCES

- Alexander M. H., 1985, *Chem. Phys.*, 92, 337
 Alexander M. H., Dagdigan P. J., 1983, *J. Chem. Phys.*, 79, 302
 Arthurs A. M., Dalgarno A., 1960, *Proc. R. Soc. Lond., A*, 256, 540
 Ben Abdallah D., Najar F., Jaidane N., Dumouchel F., Lique F., 2012, *MNRAS*, 419, 2441
 Blake G. A., Keene J., Phillips T. G., 1985, *ApJ*, 295, 501
 Boys S. F., Bernardi F., 1970, *Mol. Phys.*, 19, 553
 Bruderer S. et al., 2010, *A&A*, 521, L44
 Cagidefajin J., Fernandez B., 2006, *Chem. Phys. Lett.*, 419, 55
 Codella C. et al., 2012, *ApJ*, 744, 164
 Collins L. A., Lane N. F., 1976, *Phys. Rev. A*, 14, 1358
 Dunning T. H., 1989, *J. Chem. Phys.*, 90, 1007
 Feller D., Sordo J. A., 2000, *J. Chem. Phys.*, 112, 5604
 Gerin M. et al., 2010, *A&A*, 521, L16
 Goldflam R., Kouri D. J., Green S., 1977, *J. Chem. Phys.*, 67, 4149
 Green S., Monchick L., 1975, *J. Chem. Phys.*, 63, 4198
 Hampel C., Peterson K. A., Werner H.-J., 1992, *Chem. Phys. Lett.*, 190, 1
 Huber K. P., Herzberg G., 1979, *Molecular Spectra and Molecular Structure: IV. Constants of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold, New York
 Hutson J. M., Green S., 1994, *MOLSCAT* computer code, version 14, distributed by Collaborative Computational Project No. 6 of the Engineering and Physical Sciences Research Council, UK
 Kendall R. A., Dunning T. H., Harrison R. J., 1992, *J. Chem. Phys.*, 96, 6796
 Klos J., Lique F., Alexander M. H., 2007, *Chem. Phys. Lett.*, 445, 12
 Lique F., Klos J., 2011, *MNRAS*, 413, L20
 Lique F., Cernicharo J., Cox P., 2006a, *ApJ*, 653, 1342
 Lique F., Dubernet M.-L., Spielfiedel A., Feautrier N., 2006b, *A&A*, 450, 399
 Lique F., Tobiola R., Klos J., Feautrier N., Spielfiedel A., Vincent L. F. M., Chałasiński G., Alexander M. H., 2008, *A&A*, 478, 567
 Lique F., Spielfiedel A., Feautrier N., Schneider I. F., Klos J., Alexander M. H., 2010, *J. Chem. Phys.*, 132, 024303
 Lis D. C. et al., 2010, *A&A*, 521, L9
 McCurdy C. W., Miller W. H., 1977, *J. Chem. Phys.*, 67, 2488
 Manolopoulos D. E., 1986, *J. Chem. Phys.*, 85, 6425
 Murdachaew G., Szalewicz K., Jiang H., Bačić Z., 2004, *J. Chem. Phys.*, 121, 11839
 Neufeld D. A., Green S., 1994, *ApJ*, 432, 158 (NG94)
 Ossenkopf V. et al., 2010, *A&A*, 518, L111
 Peterson K. A., Woon D. E., Dunning T. H., Jr, 1994, *J. Chem. Phys.*, 100, 7410
 Reese C., Stoecklin T., Voronin A., Rayez J. C., 2005, *A&A*, 430, 1139
 Sarrasin E., Abdallah D. B., Wernli M., Faure A., Cernicharo J., Lique F., 2010, *MNRAS*, 404, 518
 Schilke P., Phillips T. G., Wang N., 1995, *ApJ*, 441, 334
 Watts J. D., Gauss J., Bartlett R. J., 1993, *J. Chem. Phys.*, 98, 8718
 Werner H.-J., Follmeg B., Alexander M. H., Lemoine D., 1989, *J. Chem. Phys.*, 91, 5425
 Werner H.-J. et al., 2010, *MOLPRO*, version 2010.1, a package of ab initio programs, see <http://www.molpro.net>
 Willey D. R., Choong V.-E., de Lucia F. C., 1992, *J. Chem. Phys.*, 96, 898
 Wyrowski F. et al., 2010, *A&A*, 521, L34
 Zhang Y., Shi H.-Y., 2002, *J. Mol. Struct.*, 589, 89

This paper has been typeset from a $\text{\LaTeX}$ file prepared by the author.

Chapitre 5

Excitation rotationnelle de HCl par H₂ et applications astrophysiques

5.1 Introduction

Ce chapitre qui porte sur l'excitation purement rotationnelle de HCl par H₂ est divisé en deux parties. La première décrit l'obtention de la surface d'énergie potentielle et des sections efficaces. La seconde partie décrit les taux de collisions et leur utilisation dans un modèle astrophysique de transfert radiatif. La première étude théorique traitant de la collision de HCl par H₂ a été menée par Green (1977). Mais cette étude avait été réalisée avec un potentiel calculé pour HCl-He (Green & Monchick, 1975). Toutefois, le fait que les sections efficaces pour H₂($j = 0$) sont plus faibles que celles pour H₂($j = 1, 2$) avait été reproduit de manière qualitative par ce calcul. L'étude théorique de la collision de HCl par H₂ présentée dans ce chapitre est la première à avoir été réalisée en prenant explicitement en compte H₂. La prise en compte explicite de la structure H₂ fait apparaître une particularité de cette molécule. Les deux protons de H₂ étant des fermions, ils doivent respecter le principe d'exclusion de Pauli stipulant l'anti-symétrie de la fonction d'onde nucléaire lors de l'échange de deux protons. Pour respecter le principe d'exclusion de Pauli, il faut que les niveaux rotationnels prennent seulement des valeurs paires de j pour para-H₂ et des valeurs impaires de j pour ortho-H₂ (Flower, 2007). Il n'y a donc pas de transitions rotationnelles entre para et ortho H₂, qui peuvent donc être traité comme deux espèces distinctes. Il faut donc réaliser deux calculs de dynamique pour chacune de ces deux sous-espèces.

Le programme permettant la réalisation du fit de la surface d'énergie potentielle a été développée au sein du groupe processus réactif du LOMC durant ma thèse. Je n'ai pas pris part à ce développement mais juste à son utilisation pour la représentation analytique de HCl-H₂. Une partie des calculs de sections efficaces a été effectuée sur des machines du Laboratoire IPAG à Grenoble.

5.2 Article : Near-resonant rotational energy transfer in HCl–H₂ inelastic collisions

Lorsque que l'on étudie une collision entre deux molécules diatomiques, il faut rajouter deux angles pour décrire l'orientation des molécules, l'une par rapport à l'autre (voir figure 1 du premier article présent dans ce chapitre). Cela alourdit grandement les calculs, et c'est pourquoi la distance interatomique de chaque molécule a été fixée à leur position d'équilibre. Le tableau 5.1 présente les résultats du test réalisé pour choisir la base d'orbitale atomique à utiliser pour le calcul de la surface d'énergie potentielle. Plusieurs

géométries ont été testées (angles θ , θ' et φ , voir schéma des coordonnées sur la figure 1 de l'article). Pour chaque géométrie, le tableau 5.1 présente, pour des bases de plus en plus grandes, la valeur minimale du potentiel d'interaction ainsi que la distance à laquelle cette valeur est atteinte. Une extrapolation à la base complète aurait été trop couteuse pour ce système, c'est pourquoi la base choisie (aVQZ-bf) inclut des fonctions de liaisons (bf pour bond functions) permettant d'améliorer grandement le calcul de l'énergie d'interaction. Si l'on compare par rapport à la même base mais sans fonction de liaisons (aVQZ), on constate un gain de quelques cm^{-1} . L'utilisation de la base aVQZ-bf donne des résultats similaires à ceux d'une base aV5Z pour un temps de calcul bien moindre.

base	(0° 0° 0°)		(0° 90° 0°)		(90° 0° 0°)		(90° 90° 0°)		(90° 90° 90°)		(180° 90° 0°)	
	R	V	R	V	R	V	R	V	R	V	R	V
aVTZ	6.99	-44.27	6.4	-85.07	6.92	-94.84	7.63	-16.61	7.37	-31.12	6.78	-198.31
aVQZ	6.9	-50.26	6.31	-95.26	6.85	-101.88	7.51	-19.91	7.26	-35.4	6.74	-210.44
aV5Z	6.89	-51.55	6.29	-98.19	6.84	-104.23	7.47	-21.53	7.23	-37.25	6.73	-212.81
AVQZ-bf	6.89	-52.03	6.3	-98.59	6.84	-104.34	7.45	-22.41	7.23	-38.23	6.74	-211.45

TABLE 5.1: Comparaison de l'énergie d'interaction V (en cm^{-1}) de HCl-H₂ en fonction de la base utilisée, pour six géométries (θ, θ', φ). R est la distance entre HCl et H₂ (en Bohr). Test réalisé pour $r_{HCl}=2.41$ Bohr et $r_{H_2}=1.45$ Bohr.



Near-resonant rotational energy transfer in HCl–H₂ inelastic collisions

Mathieu Lanza,¹ Yulia Kalugina,^{1,2} Laurent Wiesenfeld,³ and François Lique^{1,a)}¹LOMC - UMR 6294, CNRS-Université du Havre, 25 rue Philippe Lebon, BP 540, 76058 Le Havre, France²Department of Optics and Spectroscopy, Tomsk State University, 36 Lenin av., Tomsk 634050, Russia³UJF-Grenoble 1/CNRS, Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG) UMR 5274, Grenoble F-38041, France

(Received 25 December 2013; accepted 25 January 2014; published online 14 February 2014)

We present a new four-dimensional (4D) potential energy surface for the HCl–H₂ van der Waals system. Both molecules were treated as rigid rotors. Potential energy surface was obtained from electronic structure calculations using a coupled cluster with single, double, and perturbative triple excitations method. The four atoms were described using the augmented correlation-consistent quadruple zeta basis set and bond functions were placed at mid-distance between the HCl and H₂ centers of mass for a better description of the van der Waals interaction. The global minimum is characterized by the well depth of 213.38 cm^{−1} corresponding to the T-shape structure with H₂ molecule on the H side of the HCl molecule. The dissociation energies D_0 are 34.7 cm^{−1} and 42.3 cm^{−1} for the complex with para- and ortho-H₂, respectively. These theoretical results obtained using our new PES are in good agreement with experimental values [D. T. Anderson, M. Schuder, and D. J. Nesbitt, *Chem. Phys.* **239**, 253 (1998)]. Close coupling calculations of the inelastic integral rotational cross sections of HCl in collisions with para-H₂ and ortho-H₂ were performed at low and intermediate collisional energies. Significant differences exist between para- and ortho-H₂ results. The strongest collision-induced rotational HCl transitions are the transitions with $\Delta j = 1$ for collisions with both para-H₂ and ortho-H₂. Rotational relaxation of HCl in collision with para-H₂ in the rotationally excited states $j = 2$ is dominated by near-resonant energy transfer. © 2014 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4864359>]

I. INTRODUCTION

The van der Waals interactions of hydrogen chloride (HCl) molecules with rare gas,^{1–5} small molecules,^{6–9} and hydrocarbons^{10,11} have been the object of detailed and careful theoretical and experimental studies over the past 30 years. Systematic investigations of the complexes of HCl with Xe, Kr, Ar, He, and Ne or with small hydrocarbons such as CH₄, C₂H₂, or C₂H₄ have yielded considerable information on structure and internal dynamics of van der Waals complexes.

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

HCl molecule can also be considered as a prototype for the study of inelastic collisions of diatomic species with rare gases and small molecules. Indeed, the large rotational energy level spacings of HCl for the rotational transitions make these systems well suited for state resolved scattering experiments as well as for quantum scattering calculations. Ro-vibrational energy transfer in HCl due to collisions with rare gas^{4,12–16}

and with small molecules like H₂O,^{6,17} N₂,¹⁸ or CH₄¹⁸ have been generally studied both theoretically and experimentally.

Surprisingly, the HCl–H₂ van der Waals complex has been the object of very few theoretical or experimental studies. To the best of our knowledge, the HCl–H₂ complex has been only studied experimentally by Anderson *et al.*¹⁹ and simple *ab initio* calculations have been performed by Alkorta *et al.*²⁰ in order to determine the equilibrium structure of the complex. Indeed, using high resolution infrared spectroscopy, Anderson *et al.*¹⁹ found a T-shaped minimum energy configuration for the HCl–H₂ intermolecular potential which is confirmed by the theoretical study of Alkorta *et al.*²⁰ However, no global potential energy surface (PES) was computed for this system.

To the best of our knowledge, no state-to-state studies of inelastic collisions of HCl with H₂ have been performed, whereas it is crucial for modeling the kinetics of many media. In addition, it is also of great interest from fundamental point of view. Indeed, for this complex, we can expect to observe near resonant energy transfer process, such as in HF–H₂ collisions,²¹ since the energy spacing between H₂ and excited HCl rotational states is similar. Near resonant energy transfer process can be an important, often dominant, rotational energy transfer pathway at low temperatures. Applications of near resonant energy transfer process are everywhere. For example, mechanisms based on resonant energy transfer are engaged for laser frequency conversion.

From the astrophysical point of view, HCl molecule is of particular interest. The HCl molecule was first identified

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

by Blake *et al.*²² in Orion Molecular Cloud 1 (OMC1) and the HCl lines can be used to trace the regions of very dense gas.²³ Recently, HCl was observed in a protostellar shock and carbon-rich star IRC+10216 with the heterodyne instrument for the far-infrared (HIFI) spectrometer^{24,25} leading this molecule as a possible tracer of such a region. An accurate determination of HCl abundance in the interstellar medium (ISM) from spectral line data requires collisional rate coefficients with most abundant interstellar species, the H₂ molecules. Without these rates, only approximate estimates of the molecular abundance are possible assuming local thermodynamic equilibrium (LTE), which is generally not a good approximation.

In this paper, we present the calculation of a new global four dimensional (4D) PES for the ground electronic state of the HCl–H₂ collisional system. Then, using this new PES, rotational excitation of HCl with both para-H₂ and ortho-H₂ is studied. Collisional cross-sections for the first 11 rotational levels of HCl in collision with H₂ ($j = 0-2$) are reported for total energies up to 2500 cm⁻¹. The paper is organized as follows: Section II describes the calculation of the potential energy surface. Section III contains a concise description of the scattering calculations and in Sec. IV, we present and discuss our results.

II. POTENTIAL ENERGY SURFACE

In the present work, we focus on low/moderate temperature collisions so that vibrational excitation does not occur. The collision partners may thus be considered as rigid, i.e., we neglect effects of the vibrations of the HCl and H₂ molecules.

A. *Ab initio* calculations

As shown before by Jankowski and Szalewicz,²⁶ a better description of the intermolecular potential is obtained by setting the molecular distance at its average value in the ground vibrational level rather than at the equilibrium distance. Accordingly, we used bond distance $r_{\text{H-H}} = 1.45$ a₀ for H₂ and $r_{\text{H-Cl}} = 2.43$ a₀ for HCl. The body-fixed Jacobi coordinates system used in calculations is presented in Fig. 1. The geometry of the HCl–H₂ complex is characterized by three angles θ , θ' , and φ , and the distance R between the centers of masses of H₂ and HCl. The polar angles of the HCl and H₂ molecules with respect to z -axis that is defined to coincide with $\vec{R}$ are denoted by, respectively, θ and θ' , while φ denotes the

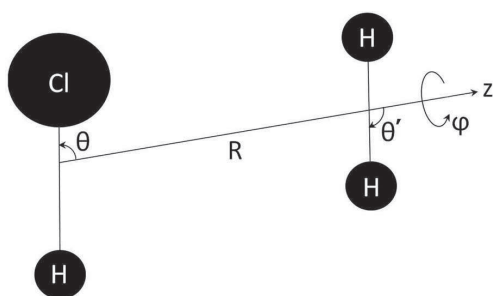


FIG. 1. The body-fixed Jacobi coordinates system for the HCl–H₂ complex.

dihedral angle, which is the relative polar angle between half-planes containing the HCl and H₂ bonds.

Ab initio calculations of the PES of HCl($X^1\Sigma^+$)–H₂ van der Waals complex were carried out at the coupled cluster with single, double, and perturbative triple excitations [CCSD(T)]^{27,28} level of theory using the MOLPRO 2010 package.²⁹ In all calculations of the interaction potential $V(R, \theta, \theta', \varphi)$, the basis set superposition error (BSSE) was corrected at all geometries with the Boys and Bernardi counterpoise scheme.³⁰

$$V(R, \theta, \theta', \varphi) = E_{\text{HCl-H}_2}(R, \theta, \theta', \varphi) - E_{\text{HCl}}(R, \theta, \theta', \varphi) - E_{\text{H}_2}(R, \theta, \theta', \varphi), \quad (1)$$

where the energies of the HCl and H₂ subsystems are computed in a full basis set of the complex.

To achieve a good description of the charge-overlap effects, the calculations were performed in the rather large augmented correlation-consistent quadruple zeta (aVQZ) basis set³¹ augmented with (3s, 2p, 1d) bond functions defined in Ref. 32 and placed at mid-distance between the HCl and H₂ centers of mass.

It is clear that the addition of bond functions to the aVQZ basis set produces results similar in accuracy to those obtained from a complete basis set (CBS) extrapolation as we have shown recently in our work on O₂–H₂.^{33,34} Then, we can be confident in the accuracy of the inelastic cross sections that will be obtained with this PES.

The calculations were carried out for angle θ from 0° to 180° with a step of 15°, for angle θ' from 0° to 180° with a step of 15°, and for angle φ from 0° to 90° with a step of 30°. R -distances were varied from 3.5 to 50 bohrs giving 39 points on a radial grid.

B. Analytical representation

For the solution of the close-coupling scattering equations, it is most convenient to expand, at each value of R , the interaction potential $V(R, \theta, \theta', \varphi)$ in a basis of bispherical harmonics. For the scattering of two linear rigid rotors, we have used the expansion of Green:³⁵

$$V(R, \theta, \theta', \varphi) = \sum_{l_1, l_2, l} v_{l_1, l_2, l}(R) A_{l_1, l_2, l}(\theta, \theta', \varphi). \quad (2)$$

The basis functions $A_{l_1, l_2, l}(\theta, \theta', \varphi)$ are products of associated Legendre polynomials P_{lm} :

$$A_{l_1, l_2, l}(\theta, \theta', \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \{ \langle l_1 0 l_2 0 | l_1 l_2 l 0 \rangle P_{l_1 0}(\theta) P_{l_2 0}(\theta') + 2 \sum_m (-1)^m \langle l_1 m l_2 -m | l_1 l_2 l 0 \rangle \times P_{l_1 m}(\theta) P_{l_2 m}(\theta') \cos(m\varphi) \}, \quad (3)$$

where $\langle \dots | \dots \rangle$ is a Clebsch-Gordan coefficient. Here indexes l_1, l_2 are associated, respectively, with the rotational motion of HCl and H₂. In Eq. (2), the homonuclear symmetry of hydrogen molecule forces the index l_2 to be even.

To obtain the expansion described above, at each point of the radial grid R , we have fitted the *ab initio* points using

064316-3 Lanza *et al.*J. Chem. Phys. **140**, 064316 (2014)

a linear least squares method with $l_1^{max} = 12$ and $l_2^{max} = 6$. The choice of such expansion parameter gives in total 174 radial expansion coefficients $v_{l_1, l_2, l}(R)$. Such an expansion is enough large to accurately describe the interaction potential. It fits the long-range part with an average relative error less than 0.01%, the region of potential well $\sim 0.1\%$ and the repulsive wall $\sim 1\%$.

Analytical representation of the radial coefficients in the present work has a piecewise form:

$$v_{l_1, l_2, l}(R) = \begin{cases} \sum_{n=2}^{12} a_n(l_1, l_2, l)/R^n, & \text{for } R < R_1 \\ \sum_{n=4}^7 b_n(l_1, l_2, l)/R^n, & \text{for } R_1 \leq R \leq R_2, \\ \sum_{n=4}^8 c_n(l_1, l_2, l)/R^n, & \text{for } R > R_2 \end{cases} \quad (4)$$

where the linking points were chosen to be $R_1 = 10.0a_0$ and $R_2 = 14.0a_0$. The coefficients a_n and c_n were optimized using least-square fitting to *ab initio* points, and coefficients b_n were obtained at the condition that the functions from the left and from the right side of each linking point and their first derivatives are equal at linking points. The analytical representation of the PES is available from the authors upon request.

C. Features of the potential energy surface

The global minimum of the 4D PES corresponds to the T-shape structure with the H₂ molecule on the H side of the HCl molecule: $\theta = 180^\circ$, $\theta' = 90^\circ$, and $R = 6.75 a_0$ with a well depth of $\Delta E = -213.38 \text{ cm}^{-1}$. This finding is in good agreement with the experimental one of Anderson *et al.*¹⁹ which concludes that the T-shape HCl–H₂ is the most stable geometry of the complex. A secondary minimum corresponds also to a T-shape geometry but for H₂ molecule on the Cl side with $\theta = 0^\circ$, $\theta' = 90^\circ$, $R = 6.29 a_0$, and $\Delta E = -99.09 \text{ cm}^{-1}$.

In Fig. 2, we show the contour plot of the interaction energy for θ' and φ fixed at the equilibrium value. This plot shows the anisotropy of the interaction with respect to the HCl

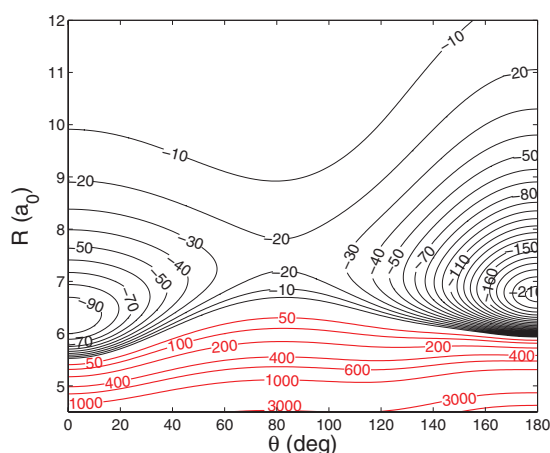


FIG. 2. Contour plot of the cut of the 4D PES for fixed $\theta' = 90^\circ$ and $\varphi = 0^\circ$. Energy is in cm^{-1} . Red contour lines represent repulsive interaction energies.

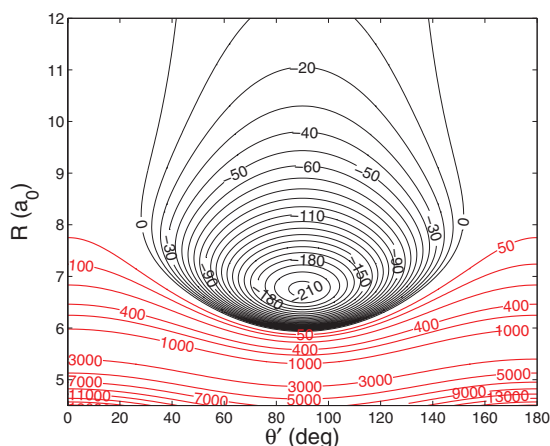


FIG. 3. Contour plot of the cut of the 4D PES for fixed $\theta = 180^\circ$ and $\varphi = 0^\circ$. Energy is in cm^{-1} . Red contour lines represent repulsive interaction energies.

in plane rotation, which is qualitatively similar to HCl–He⁴ anisotropy.

The contour plots in Figs. 3 and 4 show the anisotropy of the interaction potential with respect to the HCl and H₂ rotations. In Fig. 3, we present the anisotropy of the potential as a function of θ' for fixed values of θ and φ . There is a relatively strong anisotropy of the PES with respect to the θ' Jacobi angle. Figure 4 shows the interaction energies for fixed $R = 6.75 a_0$ and $\varphi = 0^\circ$. Here again, we found a relatively strong anisotropy of the PES with respect to these two Jacobi angles. Therefore, we can anticipate that rotational state of H₂ will significantly influence the magnitude of the HCl excitation cross sections.

Finally, in Fig. 5, we show the anisotropy of the interaction with respect to the dihedral angle when plotting the cut of the PES for fixed HCl and H₂ Jacobi angles ($\theta = 120^\circ$ and $\theta' = 30^\circ$). We can see that the repulsive part is fairly isotropic,

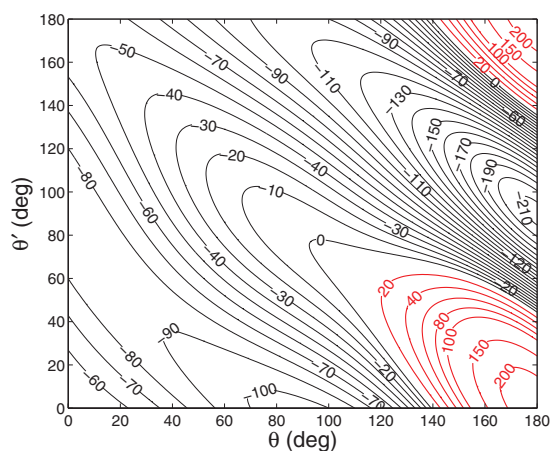


FIG. 4. Contour plot of the cut of the 4D PES for fixed $\varphi = 0^\circ$ and $R = 6.75 a_0$. Energy is in cm^{-1} . Red contour lines represent repulsive interaction energies.

064316-4 Lanza *et al.*

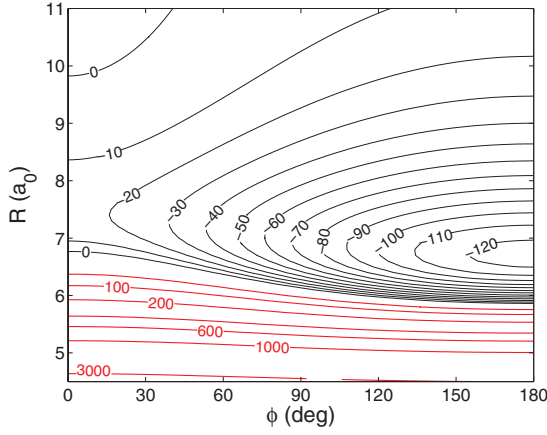
 J. Chem. Phys. **140**, 064316 (2014)


FIG. 5. Contour plot of the cut of the 4D PES for fixed $\theta = 120^\circ$ and $\theta' = 30^\circ$. Energy is in cm^{-1} . Red contour lines represent repulsive interaction energies.

whereas the attractive part depends significantly on the ϕ angle.

We have also performed analytical calculations of interaction energy on the base of multipolar expansion from classical electrodynamics. In long-range approximation,³⁶ the total interaction energy of two subsystems is considered as a sum of electrostatic (E_{elec}), induction (E_{ind}), and dispersion (E_{disp}) interaction energies:

$$V = E_{elec} + E_{ind} + E_{disp}. \quad (5)$$

For the HCl–H₂ complex, these contributions from R^{-4} through the order R^{-8} have the following form:

$$\begin{aligned} E_{elec} = & -\frac{1}{3}T_{\alpha\beta\gamma}\mu_{\alpha}^A\Theta_{\beta\gamma}^B + \frac{1}{9}T_{\alpha\beta\gamma\delta}\Theta_{\alpha\beta}^A\Theta_{\gamma\delta}^B \\ & -\frac{1}{105}T_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}\mu_{\alpha}^A\Phi_{\beta\gamma\delta\epsilon}^B - \frac{1}{45}T_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}\Omega_{\alpha\beta\gamma}^A\Theta_{\delta\epsilon}^B \\ & +\frac{1}{315}T_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\phi}(\Theta_{\alpha\beta}^A\Phi_{\gamma\delta\epsilon\phi}^B + \Theta_{\alpha\beta}^B\Phi_{\gamma\delta\epsilon\phi}^A) \\ & -\frac{1}{945}T_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\phi\nu}\mu_{\alpha}^A\Gamma_{\beta\gamma\delta\epsilon\phi\nu}^B - \frac{1}{1575}T_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\phi\nu}\Omega_{\alpha\beta\gamma}^A\Phi_{\delta\epsilon\phi\nu}^B \\ & -\frac{1}{2835}T_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\phi\nu}\Sigma_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}^A\Theta_{\phi\nu}^B, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} E_{ind} = & -\frac{1}{2}T_{\alpha\beta\gamma\delta}T_{\gamma\delta\epsilon}\alpha_{\alpha\beta}^B\mu_{\gamma}^A\mu_{\delta}^A + \frac{1}{3}T_{\alpha\gamma}T_{\beta\delta\phi}\alpha_{\alpha\beta}^B\mu_{\gamma}^A\Theta_{\delta\phi}^A \\ & -\frac{1}{18}T_{\alpha\gamma\delta}T_{\beta\phi\epsilon}(\alpha_{\alpha\beta}^B\Theta_{\gamma\delta}^A\Theta_{\phi\epsilon}^A + \alpha_{\alpha\beta}^A\Theta_{\gamma\delta}^B\Theta_{\phi\epsilon}^B) \\ & -\frac{1}{15}T_{\alpha\gamma}T_{\beta\delta\phi\epsilon}\alpha_{\alpha\beta}^B\mu_{\gamma}^A\Omega_{\delta\phi\epsilon}^A - \frac{1}{15}T_{\alpha\phi}T_{\beta\gamma\delta\epsilon}E_{\alpha,\beta\gamma\delta}^B\mu_{\phi}^A\mu_{\epsilon}^A \\ & -\frac{1}{6}T_{\alpha\beta\phi}T_{\gamma\delta\epsilon}C_{\alpha\beta,\gamma\delta}^B\mu_{\phi}^A\mu_{\epsilon}^A, \end{aligned} \quad (7)$$

TABLE I. Molecular properties calculated at the CCSD(T)/aV5Z level of theory. All values are in a.u.

Parameter	Definition	HCl ^a	H ₂
μ_z	Dipole moment	0.4322	0
Θ_{zz}	Quadrupole moment	2.6936	0.4823
Ω_{zzz}	Octupole moment	3.9878	0
Φ_{zzzz}	Hexadecapole moment	13.5619	0.3177
Σ_{zzzzz}	Moment of 5th order	35.5115	0
Γ_{zzzzzz}	Moment of 6th order	92.2884	0.1702
α_{xx}	Dipole polarizability	16.6599	4.7284
α_{zz}		18.3446	6.7168
$A_{z,zz}$	Dipole-quadrupole	14.0072	0
$A_{x,zx}$	Polarizability	3.4895	0
$E_{x,xxx}$	Dipole-octupole	2.1871	−1.7800
$E_{z,zzz}$	Polarizability	22.5231	4.4462
$C_{xx,xx}$	Quadrupole	32.6509	4.8331
$C_{zz,xz}$	Polarizability	24.3806	4.4469
$C_{zz,zz}$		39.9198	6.3610

^aThe properties obtained relative to the center of mass of HCl molecule with H atom along the positive z axis.

E_{disp}

$$\begin{aligned} = & -\frac{C_6^0}{6\alpha^A\alpha^B}\left[T_{\alpha\beta}T_{\gamma\delta}\alpha_{\alpha\gamma}^A\alpha_{\beta\delta}^B\right. \\ & -\frac{2}{3}T_{\alpha\beta}T_{\gamma\delta\phi}\alpha_{\alpha\gamma}^B A_{\beta,\delta\phi}^A + \frac{1}{3}T_{\alpha\beta\gamma}T_{\delta\phi\epsilon}(\alpha_{\alpha\delta}^A C_{\beta\gamma,\phi\epsilon}^B + \alpha_{\alpha\delta}^B C_{\beta\gamma,\phi\epsilon}^A) \\ & \left. + \frac{2}{15}T_{\alpha\beta}T_{\gamma\delta\phi\epsilon}(\alpha_{\alpha\gamma}^A E_{\beta,\delta\phi\epsilon}^B + \alpha_{\alpha\gamma}^B E_{\beta,\delta\phi\epsilon}^A)\right]. \end{aligned} \quad (8)$$

Here $\alpha = 1/3(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$ is a mean polarizability. Superscripts A and B denote molecules HCl and H₂, respectively. Definitions of multiple moments and polarizabilities are presented in Table I. Tensor $T_{\alpha\beta\gamma\dots\nu} = \nabla_{\alpha}\nabla_{\beta}\nabla_{\gamma}\dots\nabla_{\nu}R^{-1}$ of rank n , $T^{(n)}$ is proportional to $R^{-(n+1)}$ and is symmetric relative to the permutation of any pair of subscripts. In Eqs. (6) and (8), there is a summation over the repeated indexes and all the properties are represented in the complex coordinate system. Expression (8) was obtained in a “constant-ratio” approximation,³⁷ which allows to evaluate dispersion contribution through static properties of subsystems and isotropic dispersion coefficient C_6^0 .

The calculated multipole moments and polarizabilities used in analytical calculations are presented in Table I. These values were obtained at the CCSD(T)/aV5Z level of theory using the finite-field method,³⁸ except for the isotropic C_6^0 (36.78 $E_h a_0^6$) coefficient, which was calculated using the CCSD propagator method³⁹ with the MOLPRO routine.⁴⁰

The major contributions to the interaction energy in long-range approximation are presented in Fig. 6 for the equilibrium configuration of HCl–H₂ complex ($\theta = 180^\circ$ and $\theta' = 90^\circ$). It is noticeable, that the electrostatic interactions are dominant for this complex. The leading electrostatic terms are the HCl dipole–H₂ quadrupole and HCl quadrupole–H₂ quadrupole interactions, which are proportional to $\Theta\mu R^{-4}$ and $\Theta\Theta R^{-5}$, respectively. The next non-negligible term is the dispersion contribution proportional to $\alpha\alpha R^{-6}$.

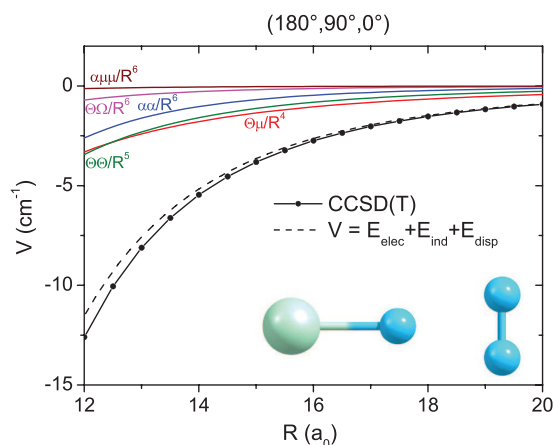
064316-5 Lanza *et al.*J. Chem. Phys. **140**, 064316 (2014)

FIG. 6. Different contributions to the interaction energy of the HCl–H₂ system for equilibrium configuration with $\theta = 180^\circ$ and $\theta' = 90^\circ$. Energy is in cm^{-1} . Solid black line – CCSD(T) calculations; dashed black line – total interaction energy in long-range approximation; solid color lines – major contributions to interaction energy from Eqs. (6) and (8).

In Fig. 7, we show the very good agreement between the CCSD(T) results and analytical calculations for different orientations of HCl and H₂ monomers. The multipolar expansion through the order R^{-8} represents very well the interaction energy for intermolecular separations $R > 12 a_0$. For closer distances there is an overlap effect of electronic clouds of subsystems that becomes significant and the long-range approximation fails.

In order to assess the accuracy of the PES, we have performed close-coupling calculations of the dissociation energies using BOUND program.⁴¹ The coupled equations were solved using log-derivative method of Manolopoulos.⁴² The propagator step size was set to 0.01 bohr in order to converge the bound states. The basis describing the rotation of HCl and H₂ molecules included 18 and 5 states, respectively. The maximum propagation distance was set to 60 bohrs. Our

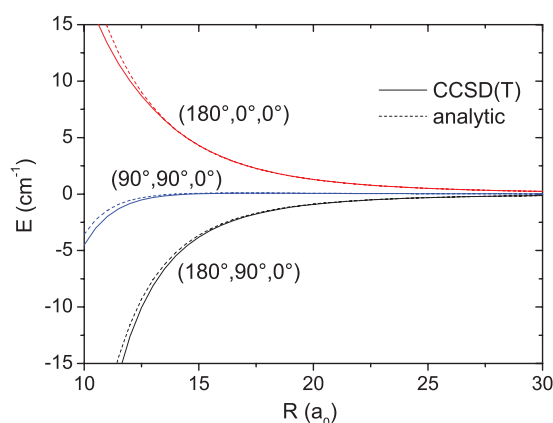


FIG. 7. Comparison of *ab initio* (solid lines) and analytical (dashed lines) calculations of the PES for fixed angular arrangements. Energy is in cm^{-1} .

TABLE II. Binding energies D_0 (in cm^{-1}) of HCl with para- and ortho-H₂.

Species	Experiment ¹⁹	This work
Para-H ₂		34.66
Ortho-H ₂	45 ± 2	42.35

calculated ground state binding energies D_0 are equal to 42.3 cm^{-1} and 34.7 cm^{-1} for complex with ortho-H₂ and para-H₂, respectively. We have compared our calculations with the experimental value of the binding energy D_0 of HCl-ortho-H₂ determined by Anderson *et al.*¹⁹ for the ground ($v = 0$) vibrational level of HCl molecule (see table II). In Ref. 19 the binding energy ($D_0 = 45 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$) was obtained using rotational predissociation broadening. There is a good agreement between theoretical and experimental values for ortho-H₂. This level of agreement suggests that our PES is accurate enough for computing accurate inelastic cross sections. The experimental dissociation energy is slightly lower than the theoretical one. This might be due to incompleteness of the atomic basis set in the *ab initio* calculations.

III. SCATTERING CALCULATIONS

The main focus of the present paper is the use of the fitted HCl–H₂ PES to determine rotational excitation and de-excitation cross sections of HCl by H₂. Although HCl has a non zero nuclear spin ($I = 3/2$), we have neglected in the scattering calculations the hyperfine structure of the molecule. Results including the hyperfine structure will be presented elsewhere.

A. Details of calculations

Scattering calculations were performed with the MOLSCAT program⁴³ using the close coupling approach (CC).³⁵ Although Coupled states (CS)⁴⁴ and infinite order sudden (IOS)⁴⁵ approximations are less expensive in terms of computing time, these methods are not accurate enough for the HCl–H₂ collisional system, since the collision involved two light molecules. The log-derivative propagator of Manolopoulos⁴² was used to solve the coupled equations. Calculations were carried out for total energies ranging from 0.5 to 2500 cm^{-1} for collisions of HCl with para-H₂ and ortho-H₂. The integration parameters were chosen to ensure convergence of the cross sections in this range. The reduced mass was 1.9087 u. In this paper j_1 and j_2 designate the rotational levels of HCl and H₂, respectively, and we were interested in the following process:



We considered transitions between the first 11 ($j_1 = 0-10$) rotational states of HCl and between the first 3 ($j_2 = 0-2$) rotational states of H₂. In order to ensure convergence of the cross sections with respect to the rotational basis of HCl, calculations were performed with at least five closed channels at each energy.

TABLE III. Influence of the para-H₂ rotational basis on convergence of cross sections ($\text{\AA}^2$) for selected transitions and for 4 total energies. The numbers in parenthesis indicate the H₂ rotational basis.

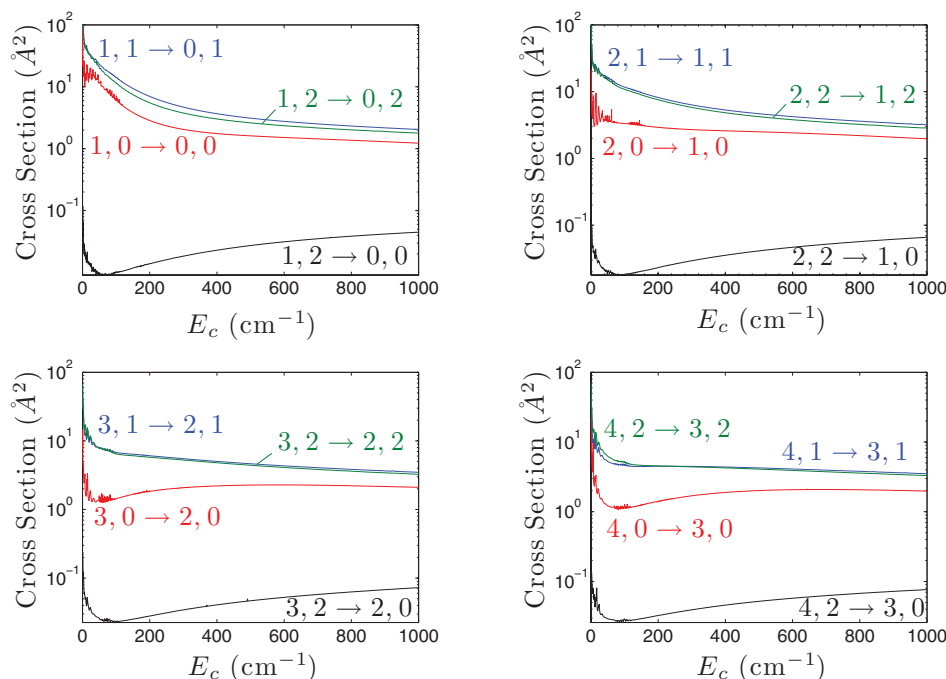
Transition $j_1, j_2 \rightarrow j'_1, j'_2$	$E = 100 \text{ cm}^{-1}$			$E = 500 \text{ cm}^{-1}$			$E = 1000 \text{ cm}^{-1}$			$E = 2500 \text{ cm}^{-1}$		
	(0)	(0-2)	(0-4)	(0)	(0-2)	(0-4)	(0)	(0-2)	(0-4)	(0)	(0-2)	(0-4)
1, 0 $\rightarrow$ 0, 0	4.777	7.841	7.867	1.693	1.637	1.632	1.372	1.242	1.237	0.922	0.628	0.623
2, 0 $\rightarrow$ 0, 0	3.031	3.060	3.079	0.943	1.066	1.072	1.319	1.070	1.057	1.428	1.140	1.127
3, 0 $\rightarrow$ 0, 0	...	...	...	0.459	0.492	0.488	0.251	0.321	0.319	0.164	0.150	0.146
3, 0 $\rightarrow$ 1, 0	...	...	...	1.214	1.199	1.202	1.947	1.592	1.567	2.034	1.653	1.630
3, 0 $\rightarrow$ 2, 0	...	...	...	2.617	2.182	2.165	2.575	2.177	2.155	2.079	1.524	1.487
5, 0 $\rightarrow$ 3, 0	...	...	...	0.579	0.420	0.421	1.716	1.188	1.161	2.492	1.925	1.883
5, 0 $\rightarrow$ 4, 0	...	...	...	2.610	1.364	1.326	2.793	1.951	1.908	2.180	1.453	1.417
10, 0 $\rightarrow$ 8, 0	...	...	...	...	...	...	...	...	...	2.089	1.182	1.122
10, 0 $\rightarrow$ 9, 0	...	...	...	...	...	...	...	...	...	3.261	1.919	1.873
1, 2 $\rightarrow$ 0, 0	...	...	...	...	0.011	0.012	...	0.032	0.036	...	0.070	0.075
1, 2 $\rightarrow$ 0, 2	...	...	...	...	9.250	9.446	...	2.296	2.284	...	1.176	1.160
2, 2 $\rightarrow$ 0, 0	...	...	...	...	0.003	0.003	...	0.020	0.022	...	0.090	0.096
2, 2 $\rightarrow$ 1, 0	...	...	...	...	0.018	0.020	...	0.046	0.051	...	0.107	0.116
2, 2 $\rightarrow$ 1, 2	...	...	...	...	11.807	11.92	...	3.856	3.833	...	1.871	1.848
3, 2 $\rightarrow$ 0, 0	...	...	...	...	0.003	0.003	...	0.003	0.004	...	0.017	0.018
3, 2 $\rightarrow$ 1, 2	...	...	...	...	6.017	5.890	...	3.295	3.265	...	2.379	2.362
5, 2 $\rightarrow$ 2, 0	...	...	...	...	...	...	...	0.005	0.006	...	0.040	0.045
5, 2 $\rightarrow$ 3, 0	...	...	...	...	...	...	...	0.021	0.022	...	0.103	0.113
5, 2 $\rightarrow$ 4, 0	...	...	...	...	...	...	...	0.044	0.048	...	0.108	0.117
5, 2 $\rightarrow$ 3, 2	...	...	...	...	...	...	...	2.095	2.008	...	2.824	2.780
5, 2 $\rightarrow$ 4, 2	...	...	...	...	...	...	...	3.938	3.736	...	2.639	2.570
10, 2 $\rightarrow$ 8, 0	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	0.065	0.067
10, 2 $\rightarrow$ 9, 0	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	0.104	0.104
10, 2 $\rightarrow$ 8, 2	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	0.065	0.067
10, 2 $\rightarrow$ 9, 2	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	3.554	3.365

One of the main difficulties for the rotational excitation of HCl by H₂, in terms of computing time, is to consider the rotational structure of both HCl and H₂ molecules. The H₂ rotational momentum couples with the HCl rotational momentum and it leads rapidly to a huge number of channels in the scattering calculations. Hence, it is very important to optimize the rotational basis of H₂ in order to keep the calculations feasible. Tests for the para-H₂ and ortho-H₂ basis were performed at different values of the total energy. Convergence results are presented in Tables III and IV for para- and ortho-H₂, respectively. For collisions with para-H₂($j_2 = 0$), it was

found that inclusion of the H₂($j_2 = 2$) channel is needed to obtain convergence at more than $\simeq 50\%$, whereas the H₂($j_2 = 4$) channel was found to affect cross sections by less than 5%. The same is true for collisions with H₂($j_2 = 2$). Hence, we have retained, for the determination of rotational excitation cross section of HCl in collision with para-H₂, only the H₂($j_2 = 0, 2$) rotational basis. For ortho-H₂($j_2 = 1$), it was found that inclusion of the H₂($j_2 = 3$) channel is needed to obtain convergence at more than 10%, whereas the H₂($j_2 = 5$) channel was found to affect cross sections by less than 5%. Thus, for the determination of rotational excitation cross

TABLE IV. Influence of the ortho-H₂ rotational basis on convergence of cross sections ($\text{\AA}^2$) for selected transitions and for 4 total energies. The numbers in parenthesis indicate the H₂ rotational basis.

Transition $j_1, j_2 \rightarrow j'_1, j'_2$	$E = 200 \text{ cm}^{-1}$			$E = 500 \text{ cm}^{-1}$			$E = 1000 \text{ cm}^{-1}$			$E = 2500 \text{ cm}^{-1}$		
	(1)	(1-3)	(1-5)	(1)	(1-3)	(1-5)	(1)	(1-3)	(1-5)	(1)	(1-3)	(1-5)
1, 1 $\rightarrow$ 0, 1	19.404	20.531	20.535	3.871	3.998	3.999	2.217	2.230	2.231	1.255	1.206	1.180
2, 1 $\rightarrow$ 0, 1	7.236	7.115	7.116	3.265	3.414	3.416	2.016	2.051	2.051	1.622	1.566	1.553
2, 1 $\rightarrow$ 1, 1	19.760	20.476	20.478	5.993	6.101	6.100	3.559	3.565	3.566	1.973	1.895	1.859
3, 1 $\rightarrow$ 0, 1	...	...	...	0.651	0.633	0.633	0.445	0.447	0.447	0.239	0.230	0.229
5, 1 $\rightarrow$ 2, 1	...	...	...	0.839	0.798	0.797	0.764	0.741	0.739	0.715	0.668	0.661
5, 1 $\rightarrow$ 3, 1	...	...	...	1.365	1.280	1.279	2.498	2.413	2.409	2.995	2.871	2.848
5, 1 $\rightarrow$ 4, 1	...	...	...	4.857	4.205	4.200	4.065	3.868	3.865	2.775	2.577	2.529
7, 1 $\rightarrow$ 6, 1	...	...	...	...	...	...	3.947	3.444	3.432	3.110	2.804	2.771
10, 1 $\rightarrow$ 8, 1	...	...	...	...	...	...	...	0.004	0.004	2.096	1.832	1.806
10, 1 $\rightarrow$ 9, 1	...	...	...	...	...	...	...	0.002	0.002	3.774	3.234	3.207

FIG. 8. Rotational de-excitation cross sections of HCl by para-H₂ and ortho-H₂ from initial level j_1, j_2 to final level j_1', j_2' ; the influence of H₂ rotation.

section of HCl in collision with ortho-H₂, only the H₂($j_2 = 1, 3$) basis was retained.

IV. RESULTS

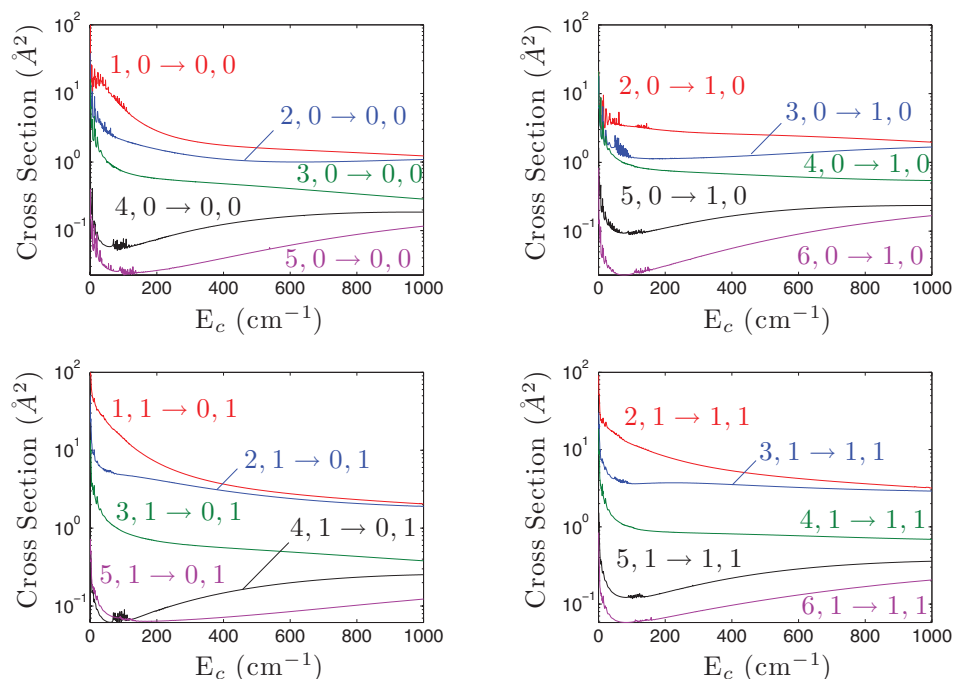
Using the computational scheme described above, we have computed the rotational excitation cross sections of HCl in collision with both para-H₂ and ortho-H₂. Figure 8 presents the typical variation with collisional energy (E_c) of the HCl–H₂ cross sections for $\Delta j_1=1$, with H₂ in its $j_2 = 0, 1$, and 2 rotational states (including the possible de-excitation of para-H₂ during the collision). First of all, at low collisional energies, we can observe many resonances (for $E_c \leq 200$ cm^{−1}). These resonances in the de-excitation cross sections are related to the presence of the attractive potential well with a depth of -213.38 cm^{−1} at the T-shaped geometry. This well allows the H₂ molecule to be temporarily trapped there and hence quasi-bound states to be formed before the complex dissociates.^{46,47} This is why resonances appear when the collision energies are lower than the well depth and vanish once the energy is large enough compared to the well depth. We note that they are much more pronounced in the case of collisions with H₂($j_2 = 0$) than in the case of collisions with the other states of H₂ (see also Fig. 9). Indeed, the energy dependent de-excitation cross sections for HCl de-excitation in collision with para-H₂($j_2 = 2$) and ortho-H₂($j_2 = 1$) appear to have a smoother energy dependence than the cross sections for collision with para-H₂($j_2 = 0$). This is a result of the fact that there are many more, and hence overlapping, resonances for H₂($j_2 \geq 1$) than for para-H₂($j_2 = 0$).

Therefore, the resonance features are mostly washed out for H₂($j_2 \geq 1$).

Then, Fig. 8 shows that the cross sections for collisions with H₂($j_2 = 1$) and H₂($j_2 = 2$) are qualitatively and quantitatively similar. This trend has been also observed for SiS–H₂⁴⁸ or HNC–H₂.⁴⁹ Furthermore, cross sections with H₂($j_2 = 1$ and 2) are larger than the ones with H₂($j_2 = 0$) as already found for H₂ in collision with HNC,⁴⁹ SiS,⁴⁸ HF,²¹ or H₂O.⁵⁰ The origin of these behavior can probably be explained by looking at the radial coefficients $v_{l_1, l_2, l}(R)$ of Eq. (2). The radial coefficients contributing mainly to cross sections with $j_2 \rightarrow j_2'$ transitions are those with l_2 in the range $|j_2 - j_2'| < l_2 < |j_2 + j_2'|$. Hence, for collisions with ortho-H₂($j_2 = 1$), only the $l_2 = 0, 2$ terms contribute, whereas for collisions with para-H₂($j_2 = 2$), the $l_2 = 0, 2, 4$ terms contribute. This means (and we checked it by inspecting the radial coefficients) that the radial expansion terms with $l_2 = 4$ are significantly lower than the one with $l_2 = 0, 2$. Using the same explanation, the radial coefficients with $l_2 = 2$ are not negligible compared to the one with $l_2 = 0$, since the cross sections for collisions with H₂($j_2 = 1$) are significantly larger than the ones for collisions with H₂($j_2 = 0$). We note that the differences between para-H₂($j_2 = 0$) and ortho-H₂($j_2 = 1$) are more pronounced in the case of light hydrides molecules than in the case of heavier target.

Finally, as expected, the transitions with a change in j_2 are several orders of magnitude lower than the other ones as already observed in the collisional systems mentioned above.

Figure 9 shows the behaviour of the cross sections with increasing Δj_1 , for para-H₂($j_2 = 0$) (upper panels) and

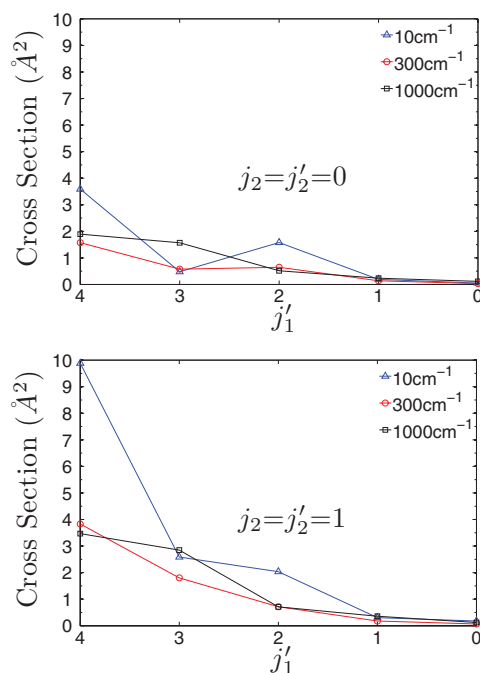

 FIG. 9. Rotational de-excitation cross sections of HCl by para-H₂ ($j_2 = 0$) and ortho-H₂ ($j_2 = 1$) from initial level j_1, j_2 to final level j'_1, j'_2 : the influence of Δj_1 .

ortho-H₂ ($j_2 = 1$) (lower panels). The magnitude of the cross sections decreases with increasing Δj_1 , which is the usual trend. With increasing collisional energy, the magnitude of the cross sections for the different Δj_1 tends to be closer whatever the rotational state of H₂ is. This behaviour is expected and observed for many systems like HNC–H₂,⁴⁹ SiS–H₂,⁴⁸ and O₂–H₂.³³ Indeed, large Δj_1 are most probable at high collisional energies than at low collisional energies.

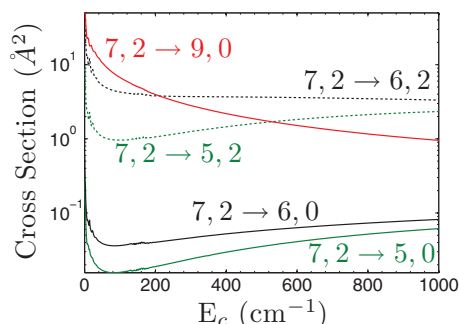
Then, we were interested in the propensity rules in the HCl–H₂ collisional system. Figure 10 shows, at 3 different collisional energies (10, 300, and 1000 cm^{−1}), the rotational de-excitation cross sections from HCl ($j_1 = 5$), for both para-H₂ ($j_2 = 0$) (upper panel) and ortho-H₂ ($j_2 = 1$) (lower panel). One can notice that for each energy, transitions with $\Delta j_1 = 1$ are larger than the $\Delta j_1 = 2$ and transitions with $\Delta j_1 = 3$ are larger than the $\Delta j_1 = 4$. This propensity in favor of odd Δj_1 transitions is particularly pronounced for para-H₂ and at low collisional energies.

In our case, HCl is an heteronuclear diatomic molecule that induces a significant anisotropy of the PES in regard with H₂ approach, as shown on the PES cut in Fig. 2. McCurdy and Miller⁵¹ have shown that if the anisotropy of the PES is strong enough, there is an inversion of the propensity rules (compared to homonuclear diatomic molecules which have an even Δj_1 propensity) which become in favor of the odd Δj_1 transitions.

Concerning the propensity of the transitions in regard with odd or even Δj_1 transitions, there is very different behaviour reported in the literature. HNC–H₂⁴⁹ and CN[−]–H₂⁵²


 FIG. 10. Propensity rules for transitions out of the initial $j_1 = 5$ state of the HCl molecule in collision with para-H₂ ($j_2 = 0$) (upper panel) and ortho-H₂ ($j_2 = 1$) (lower panel), for kinetic energies = 10, 300, and 1000 cm^{−1}.

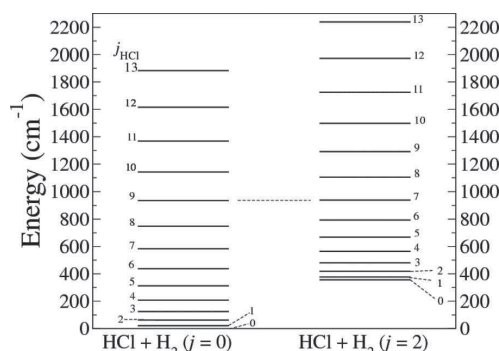
064316-9 Lanza et al.

J. Chem. Phys. **140**, 064316 (2014)FIG. 11. Cross sections for selected transitions out of HCl($j_1 = 7$).

have the same propensity rules than for HCl-H₂. But for several other systems, the propensity rules depend on H₂ species (para- and ortho-H₂). For example CO-H₂ exhibits a propensity for odd Δj_1 with para-H₂ and for even Δj_1 with ortho-H₂. SiS,⁴⁸ HF,²¹ and CN⁵³ have also this kind of H₂ species dependence. The reason for this behaviour is that the PES of these systems have a different anisotropy for para-H₂ and ortho-H₂ collisions.

Finally, Fig. 11 shows some cross sections for different transitions out of $j_1 = 7$. One can observe that the transition HCl($j_1 = 7$) + H₂($j_2 = 2$) → HCl($j_1 = 9$) + H₂($j_2 = 0$) is the dominant transition at low and intermediate energies.

This behavior could be surprising. Indeed, for this transition, there is a change of both HCl and H₂ rotational states that should normally lead to a small to negligible cross section (See Fig. 8). Actually, this transition is even among the most favorable transitions. This behavior can be explained by noticing that the level HCl($j_1 = 7$) + H₂($j_2 = 2$) channel is energetically close of the HCl($j_1 = 9$) + H₂($j_2 = 0$) one ($\Delta E = 3.6$ cm⁻¹) as we can see it on Fig. 12 that presents the diagram of the energy levels of HCl and H₂. Such an effect is called near-resonance energy transfer and shows the importance of including $j_2 = 2$ in the basis of para-H₂. This effect is also at the origin of the high magnitude of HF-para-H₂²¹ cross sections with a change of both HF and H₂ rotational state. It is also observed in spin-orbit relaxation of Cl(²P_{1/2}) in collision with H₂⁵⁴ where the near-resonant energy transfer plays a dominant role for the relaxation of

FIG. 12. Diagram of rotational energy levels of HCl with H₂($j_2 = 0$) on the left side, and with H₂($j_2 = 2$) on the right side.

Cl atom. Such effects also occur for ro-vibrational transition such as in H₂-H₂ collisions where inelastic collisions that involve small changes in the internal energy are found to be highly efficient.⁵⁵ The effectiveness of these quasi-resonant processes increases with decreasing collision energy and they become highly state-selective at ultracold. We also expect that such effect should be at work for collision with ortho-H₂ but for higher excited states of HCl not considered in this work. However, this resonance mechanism is particularly selective, as it works for small Δj_1 transitions and then can be expected to be observed only for molecules with small moment of inertia.

It is also of some interest to compare present results with the HCl-He rate coefficients obtained recently by some of us,⁴ since collisions with helium are often used to model collisions with para-H₂($j = 0$).⁵⁶ It is generally assumed that rate coefficients with para-H₂($j = 0$) should be about 50% larger than He rate coefficients owing to the smaller collisional reduced mass and the larger size of H₂. Lanza and Lique⁴ have calculated inelastic cross sections and rate coefficients for HCl-He. They have found the same propensity rules in favor of odd Δj_1 transitions for HCl, but the magnitude of the cross sections is very different. Cross sections for collisions with H₂ are significantly larger than cross sections for collisions with He, especially at low collisional energies (≤ 300 cm⁻¹) where the difference can be up to a factor of 10. We could explain these differences by looking at the well depth of the corresponding PES: HCl-He well depth is -31.96 cm⁻¹, whereas HCl-H₂ well depth is -213.38 cm⁻¹. Then, for hydrides molecules, it confirms that He cannot be used as a model for H₂ as already found for HF²¹ or H₂O.⁵⁰

V. CONCLUSION

We have computed the 4D PES for HCl-H₂ van der Waals system at the CCSD(T) level of theory with a large aVQZ basis set augmented with bond functions. The potential was expanded in bispherical harmonics. The global minimum ($\Delta E = -213.38$ cm⁻¹) corresponds to a T-shape geometry with H₂ molecule reaching H-atom of the HCl molecule, whereas a secondary minimum ($\Delta E = -99.09$ cm⁻¹) also corresponds to a T-shape geometry but with H₂ molecule reaching Cl-atom of the HCl molecule. The calculated dissociation energy of the ortho-H₂ complex ($D_0 = 42.3$ cm⁻¹) is in a good agreement with the experimental value of 45 ± 2 cm⁻¹.¹⁹ The para-H₂ complex is found to be less bound than ortho-H₂ with a calculated value of dissociation energy of 34.7 cm⁻¹.

Scattering calculations were performed using this new accurate PES. The results can be summarized as follows:

- We found a selective near-resonance energy transfer mechanism that highly increases the magnitude of the cross sections when two channels are energetically close. Such effect is observed for the HCl($j_1 = 7$) + H₂($j_2 = 2$) → HCl($j_1 = 9$) + H₂($j_2 = 0$) transitions.
- We have found that the inelastic cross sections depend on the H₂ rotational level. The cross sections for collisions with para-H₂($j_2 = 0$) are smaller than the ones

for collisions with H₂ ($j_2 = 1, 2$). We have also found that the H₂ ($j_2 = 2$) → H₂ ($j_2 = 0$) de-excitation cross sections are 2–3 orders of magnitude smaller than j_2 conserving inelastic cross sections, whatever the HCl rotational transitions are (except for the near-resonance energy transfer mechanism mentioned above).

- For both para- and ortho-H₂ collisions, we found a strong propensity rules in favor of odd Δj_1 , which is the typical trend for highly anisotropic PES.

Finally, it has been shown^{57–59} that modeling studies based on inaccurate collisional excitation data can lead to important errors in the determination of molecular abundances in interstellar molecular clouds. Up to now, the HCl–He rate coefficients (as a model for HCl–H₂ rate coefficients) were used to interpret HCl emission from the ISM. Taking into account the significant differences between HCl–He and HCl–H₂ collisional data, we expect that the present set of data will help to enable more accurate modeling of HCl–H₂ collisions in astrophysical environments.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the Agence Nationale de la Recherche (ANR-HYDRIDES), Contract No. ANR-12-BS05-0011-01 and by the CNRS national program “Physique et Chimie du Milieu Interstellaire.” M. L., Y. K., and F. L. also thank the CPER Haute-Normandie/CNRT/Energie, Electronique, Matériaux. M. L. acknowledges the LABEX “OSUG@2020” funds. The authors acknowledge the “Service Commun de Calcul Intensif de l’Observatoire de Grenoble (SCCI)” and the HPC Center (SKIF-Cyberia) at Toms State University for providing computing resources.

- ¹D. E. Woon, K. A. Peterson, and T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **109**, 2233 (1998).
- ²G. Murchaew, K. Szalewicz, H. Jiang, and Z. Bačić, *J. Chem. Phys.* **121**, 11839 (2004).
- ³J. L. C. Fajín, J. L. Cacheiro, and B. Fernández, *J. Chem. Phys.* **121**, 4599 (2004).
- ⁴M. Lanza and F. Lique, *Mon. Notices R. Astronom. Soc.* **424**, 1261 (2012).
- ⁵Y. Ajili, K. Hammami, N. E. Jaidane, M. Lanza, Y. N. Kalugina, F. Lique, and M. Hochlaf, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 10062 (2013).
- ⁶J. Ree, Y. H. Kim, and H. K. Shin, *J. Chem. Phys.* **99**, 9521 (1993).
- ⁷A. Latajka, Z. Mielke, A. Olbert-Majkut, R. Wieczorek, and K. G. Tokhadze, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 2441 (1999).
- ⁸A. van der Avoird, T. B. Pedersen, G. S. F. Dhont, B. Fernández, and H. Koch, *J. Chem. Phys.* **124**, 204315 (2006).
- ⁹G. C. Groenenboom, A. V. Fishchuk, and A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.* **131**, 124307 (2009).
- ¹⁰P. Çarçabal, M. Broquier, M. Chevalier, A. Picard-Bersellini, V. Brenner, and P. Millié, *J. Chem. Phys.* **113**, 4876 (2000).
- ¹¹P. Çarçabal, N. Seurre, M. Chevalier, M. Broquier, and V. Brenner, *J. Chem. Phys.* **117**, 1522 (2002).
- ¹²L. A. Collins and N. F. Lane, *Phys. Rev. A* **14**, 1358 (1976).
- ¹³O. F. J. Losert and B. Schramm, *Chem. Phys. Lett.* **198**, 355 (1992).
- ¹⁴A. Moustakas and E. Weitz, *J. Chem. Phys.* **98**, 6947 (1993).
- ¹⁵K. T. Lorenz, M. S. Westley, and D. W. Chandler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 481 (2000).
- ¹⁶R. V. Krems, A. A. Buchachenko, N. Marković, and S. Nordholm, *Chem. Phys. Lett.* **335**, 273 (2001).
- ¹⁷H. K. Shin, *Chem. Phys. Lett.* **228**, 678 (1994).
- ¹⁸E. A. Wade, K. T. Lorenz, J. L. Springfield, and D. W. Chandler, *J. Phys. Chem. A* **107**, 4976 (2003).

- ¹⁹D. T. Anderson, M. Schuder, and D. J. Nesbitt, *Chem. Phys.* **239**, 253 (1998).
- ²⁰I. Alkorta, J. Elguero, and J. E. Del Bene, *Chem. Phys. Lett.* **489**, 159 (2010).
- ²¹G. Guillon, T. Stoecklin, A. Voronin, and P. Halvick, *J. Chem. Phys.* **129**, 104308 (2008).
- ²²G. A. Blake, J. Keene, and T. G. Phillips, *Astrophys. J.* **295**, 501 (1985).
- ²³P. Schilke, T. G. Phillips, and N. Wang, *Astrophys. J.* **441**, 334 (1995).
- ²⁴J. Cernicharo, L. Decin, M. J. Barlow, M. Agúndez, P. Royer, B. Vandenbussche, R. Wesson, E. T. Polehampton, E. De Beck, J. A. D. L. Blommaert, F. Daniel, W. De Meester, K. M. Exter, H. Feuchtgruber, W. K. Gear, J. R. Goicoechea, H. L. Gomez, M. A. T. Groenewegen, P. C. Hargrave, R. Huygen, P. Imhof, R. J. Ivison, C. Jean, F. Kerschbaum, S. J. Leeks, T. L. Lim, M. Matsuura, G. Olofsson, T. Posch, S. Regibo, G. Savini, B. Sibthorpe, B. M. Swinyard, B. Vandenbussche, and C. Waelkens, *Astronom. Astrophys.* **518**, L136 (2010), see [arXiv:1005.4220](https://arxiv.org/abs/1005.4220) [astro-ph.GA].
- ²⁵C. Codella, C. Ceccarelli, S. Bottinelli, M. Salez, S. Viti, B. Lefloch, S. Cabrit, E. Caux, A. Faure, M. Vasta, and L. Wiesenfeld, *Astrophys. J.* **744**, 164 (2012), see [arXiv:1110.3948](https://arxiv.org/abs/1110.3948) [astro-ph.GA].
- ²⁶P. Jankowski and K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **123**, 104301 (2005).
- ²⁷C. Hampel, K. A. Peterson, and H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 1 (1992).
- ²⁸J. D. Watts, J. Gauss, and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **98**, 8718 (1993).
- ²⁹H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, *et al.*, MOLPRO, version 2010.1, a package of *ab initio* programs, 2010, see <http://www.molpro.net>.
- ³⁰S. F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
- ³¹T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- ³²H. L. Williams, E. M. Mass, K. Szalewicz, and B. Jeziorski, *J. Chem. Phys.* **103**, 7374 (1995).
- ³³Y. Kalugina, O. D. Alpizar, T. Stoecklin, and F. Lique, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 16458 (2012).
- ³⁴S. Chefderville, Y. Kalugina, S. Y. T. van de Meerakker, C. Naulin, F. Lique, and M. Costes, *Science* **341**, 1094 (2013), see <http://www.sciencemag.org/content/341/6150/1094.full.pdf>.
- ³⁵S. Green, *J. Chem. Phys.* **62**, 2271 (1975).
- ³⁶A. D. Buckingham, *Intermolecular Interactions: From Diatomics to Biopolymers* (Wiley, New York, 1978).
- ³⁷J. P. X. Li, K. L. C. Hunt, and D. Bishop, *J. Chem. Phys.* **105**, 10954 (1996).
- ³⁸H. D. Cohen and C. C. J. Roothaan, *J. Chem. Phys.* **43**, S34 (1965).
- ³⁹P. S. Z. R. Moszynski and B. Jeziorski, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **70**, 1109 (2005).
- ⁴⁰T. Korona, M. Przybytek, and B. Jeziorski, *Mol. Phys.* **104**, 2303 (2006).
- ⁴¹J. M. Hutson, BOUND computer code, version 5, distributed by Collaborative Computational Project No. 6 of the Science and Engineering Research Council (UK) (1993).
- ⁴²D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.* **85**, 6425 (1986).
- ⁴³J. M. Hutson and S. Green, MOLSCAT computer code, version 14, distributed by Collaborative Computational Project No. 6 of the Engineering and Physical Sciences Research Council (UK) (1994).
- ⁴⁴P. McGuire and D. J. Kouri, *J. Chem. Phys.* **60**, 2488 (1974).
- ⁴⁵R. Goldflam, S. Green, and D. J. Kouri, *J. Chem. Phys.* **67**, 4149 (1977).
- ⁴⁶L. N. Smith, D. J. Malik, and D. Secrest, *J. Chem. Phys.* **71**, 4502 (1979).
- ⁴⁷K. M. Christoffel and J. M. Bowman, *J. Phys. Chem.* **78**, 3952 (1983).
- ⁴⁸J. Klos and F. Lique, *Mon. Notices R. Astronom. Soc.* **390**, 239 (2008).
- ⁴⁹F. Dumouchel, J. Klos, and F. Lique, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 8204 (2011).
- ⁵⁰M. Dubernet, F. Daniel, A. Grosjean, A. Faure, P. Valiron, M. Wernli, L. Wiesenfeld, C. Rist, J. Noga, and J. Tennyson, *Astronom. Astrophys.* **460**, 323 (2006).
- ⁵¹C. W. McCurdy and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **67**, 463 (1977).
- ⁵²J. Klos and F. Lique, *Mon. Notices R. Astronom. Soc.* **418**, 271 (2011).
- ⁵³Y. Kalugina, J. Klos, and F. Lique, *J. Phys. Chem.* **139**, 074301 (2013).
- ⁵⁴F. Lique and M. H. Alexander, *J. Phys. Chem.* **136**, 124312 (2012).
- ⁵⁵S. F. dos Santos, N. Balakrishnan, S. Lepp, G. Quémeré, R. C. Forrey, R. J. Hinde, and P. C. Stancil, *J. Chem. Phys.* **134**, 214303 (2011).
- ⁵⁶F. Lique, R. Toboła, J. Klos, N. Feautrier, A. Spielfiedel, L. F. M. Vincent, G. Chałasiński, and M. H. Alexander, *Astronom. Astrophys.* **478**, 567 (2008).
- ⁵⁷F. Lique, J. Cernicharo, and P. Cox, *Astrophys. J.* **653**, 1342 (2006).
- ⁵⁸F. Lique, F. F. S. van der Tak, J. Klos, J. Bulthuis, and M. H. Alexander, *Astronom. Astrophys.* **493**, 557 (2009).
- ⁵⁹E. Sarasin, D. B. Abdallah, M. Wernli, A. Faure, J. Cernicharo, and F. Lique, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **404**, 518 (2010).

5.3 Article : New insights on the HCl abundance in the interstellar medium

Dans la deuxième partie de ce chapitre, les taux de collisions de HCl-H₂ sont calculés puis utilisés dans des calculs de transfert radiatif pour des applications astrophysiques. C'est la première fois que des taux de collisions de HCl issus d'un calcul prenant explicitement en compte H₂ sont utilisés pour du transfert radiatif. L'article qui suit présente les conséquences qui découlent de l'utilisation de taux de collisions approximatés pour l'étude de milieux astrophysiques (ici de nuages moléculaires).

Le but d'un calcul de transfert radiatif est de parvenir à interpréter les émissions de raies lumineuses en provenance des milieux interstellaires, que l'on peut observer au moyen de télescopes.

Notions de transfert radiatif

Dans un nuage moléculaire, lors de l'interaction d'un champ de radiation avec les niveaux d'énergie d'une molécule, l'observable est l'intensité spécifique I_ν à la fréquence ν (en $\text{erg.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}.\text{Hz}^{-1}.\text{sr}^{-1}$)

$$\frac{dI_\nu}{d\tau_\nu} = -I_\nu + S_\nu \quad (5.1)$$

Avec S_ν , la fonction source définit comme le rapport du coefficient d'émission ϵ_ν sur le coefficient d'absorption k_ν :

$$S_\nu = \frac{n_j A_{ji}}{n_i B_{ij} - n_j B_{ji}} \quad (5.2)$$

Où A_{ji} est le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée, B_{ij} et B_{ji} sont les coefficients d'Einstein d'absorption induite et d'émission induite respectivement, n_i et n_j sont les densités de la molécule pour les niveaux d'énergie tel que $E(i) < E(j)$.

τ_ν est la profondeur optique définit comme l'intégrale du coefficient d'absorption le long d'un chemin s :

$$\tau_\nu = \int_0^s k_\nu ds \quad (5.3)$$

Pour que l'émission d'une raie donnée soit possible, il faut que le niveau moléculaire de départ soit peuplé, il faut donc connaître la distribution des populations des niveaux d'énergie des molécules. Pour cela, on utilise l'équation de l'équilibre statistique local des populations qui donne l'équilibre entre processus collisionnels et radiatifs, peuplant et dépeuplant les niveaux d'énergie :

$$n_j \sum_{i=1}^N (A_{ji} + B_{ji}J + C_{ji}) = \sum_{i=1}^N n_i (B_{ij}J + C_{ij}) \quad (5.4)$$

Avec N le nombre de niveaux considérés, J le champ de rayonnement interne du milieu (J dépend de I_ν) et C_{ij} les coefficients de collisions entre un niveau i et j , qui sont reliés au taux de collisions k_{ij} par la relation :

$$C_{ij} = n_{col} k_{ij} \quad (5.5)$$

Avec n_{col} la densité du partenaire de collision (pouvant être H₂, He, ...).

On a donc deux équations à résoudre 5.1 et 5.4. Or pour connaître l'intensité spécifique, on a besoin de connaître les populations des niveaux d'énergie et pour connaître les

populations des niveaux d'énergie, il faut connaître l'intensité spécifique. Afin de résoudre ces équations, il faut les découpler au moyen d'approximations.

Il est possible de simplifier grandement les équations en supposant que le milieu étudié est à l'équilibre thermodynamique local (ETL). Dans ce cas, les collisions dominent le peuplement des niveaux qui suit alors une distribution de Boltzmann et l'on peut alors calculer l'intensité spécifique. Mais les milieux interstellaires étant rarement à l'ETL, cette approximation n'est pas souvent applicable.

Une autre approximation possible est celle du grand gradient de vitesse (LVG). Cette méthode fait intervenir la probabilité β qu'un photon s'échappe de l'enveloppe de gaz d'où il a été émis (Sobolev, 1960). Le rapport J/S représentant la quantité de photons ne s'échappant pas du milieu, on peut exprimer le champ radiatif interne comme : $J = S(1 - \beta)$. On se sert de la relation $B_{ji} = A_{ji}c^3/8\pi h\nu^3$ et on remplace J et S dans l'équation 5.4, qui s'exprime alors de la façon suivante :

$$n_j \sum_{i=1}^N (C_{ji} - \beta A_{ji}) = \sum_{i=1}^N n_i (C_{ij}) \quad (5.6)$$

β étant indépendant du champ de rayonnement, tout comme les coefficients de collisions et le coefficient de désexcitation spontanée, on a donc découplé l'équation de l'intensité spécifique de celle du calcul de la population des niveaux.

La résolution de ces deux équations se fait alors de manière itérative. On part d'un peuplement des niveaux calculé à l'ETL, et on calcule la probabilité d'échappement β . À partir de cette dernière, on calcule le nouveau peuplement des niveaux correspondant. On répète le processus d'itération jusqu'à convergence entre le peuplement des niveaux et la profondeur optique.

Les radioastronomes expriment l'intensité spécifique en terme de température de brillance. Si l'on se place dans le cadre de l'approximation de Rayleigh-Jeans ($h\nu \ll kT$), la température de brillance prend la forme suivante :

$$T_B \simeq \frac{c^2}{2k\nu^2} I_\nu \quad (5.7)$$

Les calculs de transfert radiatif, présentés dans ce chapitre, ont été effectués à l'aide du programme RADEX (van der Tak et al., 2007). Pour plus de détails sur le transfert radiatif voir par exemple (Lequeux, 2004, chapitre 3).

Le calcul des taux de collisions HCl- e^- a été réalisé par Alexandre Faure.



New insights on the HCl abundance in the interstellar medium

M. Lanza,¹★ Y. Kalugina,^{1,2} L. Wiesenfeld,³ A. Faure³ and F. Lique¹★

¹LOMC - UMR 6294, CNRS-Université du Havre, 25 rue Philippe Lebon, BP 540, F-76058 Le Havre, France

²Department of Optics and Spectroscopy, Tomsk State University, 36 Lenin av., Tomsk 634050, Russia

³UJF-Grenoble 1/CNRS, Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG) UMR 5274, Grenoble F-38041, France

Accepted 2014 July 6. Received 2014 July 4; in original form 2014 April 18

ABSTRACT

HCl is supposed to be one of the main chlorine carriers in the interstellar medium (ISM). Then, accurate knowledge of chlorine chemistry requires accurate estimating the HCl abundance in molecular clouds which in turn requires the calculation of collisional excitation rate coefficients for the HCl molecule due to collisions with the most abundant collisional partner in the ISM. In this paper, we report theoretical calculations of the HCl–H₂ rotationally inelastic rate coefficients. Using a recently developed potential energy surface, we have computed rate coefficients between the first 11 rotational levels of HCl for temperatures ranging from 5 to 300 K. These new HCl–H₂ rate coefficients were compared to the available HCl–He rate coefficients currently used for astrophysical modelling. As one would expect, significant differences were found between new HCl–H₂ and previous HCl–He rate coefficients. As a first application, we simulate the excitation of HCl in typical star-forming regions and in protostellar shocks. Electron-impact excitation is also included. It is found that the new H₂ rate coefficients significantly increase the simulated line intensities. As a consequence, HCl abundance derived from the observations will be significantly reduced by the use of the present rate coefficients, confirming that HCl may not be the main chlorine carrier in the ISM.

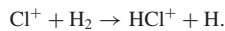
Key words: molecular data – molecular processes – ISM: abundances.

1 INTRODUCTION

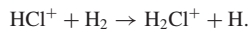
Chlorine has two stable isotopes, ³⁵Cl and ³⁷Cl, and a relatively low solar abundance of 3.2×10^{-7} relative to atomic hydrogen (Asplund et al. 2009). In the interstellar medium (ISM), chlorine has been mostly observed in molecular hydrides like HCl (Blake, Keene & Phillips 1985), H₂Cl⁺ (Luca et al. 2012) or HCl⁺ (Lis et al. 2010; Neufeld et al. 2012). Some metal halides with chlorine, NaCl, AlCl and KCl, have also been detected towards the late-type carbon star IRC+10216 (Cernicharo & Guelin 1987). The simplest chlorine hydride, HCl, is then expected to be an important reservoir of chlorine, especially in the dense regions of the ISM where hydrogen is predominantly molecular (Neufeld & Wolfire 2009).

In diffuse interstellar clouds, chlorine chemistry is relatively simple. Corresponding reactive rate constants can be found in Wakeham et al. (2012). Chlorine atom has a first ionization potential (12.97 eV) smaller than the one of atomic hydrogen (13.6 eV; Lide 2008). Thus, chlorine is not shielded from the interstellar radiation field (ISRF) by hydrogen and this explains why Cl⁺ is the dominant form of atomic chlorine in diffuse clouds. Cl⁺ can still react exothermically with H₂ (Smith & Adams 1981) since the disso-

ciative energy of HCl⁺ (4.64 eV) is larger than that of molecular hydrogen (4.48 eV; Lide 2008). This occurs in regions where H₂ is abundant:



Then, HCl⁺, if not destroyed by a dissociative recombination (Novotný et al. 2013), can in turn react with H₂ to form H₂Cl⁺:



Dissociative recombination of H₂Cl⁺ then leads to the formation of HCl or Cl⁺ such as



Note that the product branching ratios for the dissociative recombination of H₂Cl⁺ is uncertain but recent measurements on the deuterated isotopologue D₂Cl⁺ suggest that the DCl + D channel has a branching ratio of at least 10 per cent (Novotný et al. 2012) and that the dominant channel is the three-body breaking.

In the diffuse ISM, HCl was first (tentatively) identified by Felderman et al. (1995) towards ζ Ophiuchi via ultraviolet absorption lines with the *Hubble Space Telescope*. More recently, HCl was detected in diffuse clouds towards the star-forming region W31C using the heterodyne instrument for the far-infrared (HIFI) on board the *Herschel Space Observatory* (Monje et al. 2013). The $j = 1-0$ lines of the two stable HCl isotopologues, H³⁵Cl and H³⁷Cl, were

★ E-mail: mathieu.lanza@univ-lehavre.fr (ML); francois.lique@univ-lehavre.fr (FL)

3352 *M. Lanza et al.*

observed in absorption. The analysis of Monje et al. (2013) suggests that HCl accounts for ~ 0.6 per cent of the total gas-phase chlorine, which exceeds by a factor of about 6 the theoretical predictions.

In dense molecular clouds, chlorine chemistry is more complex (Neufeld & Wolfire 2009). In particular, the abundance of HCl is expected to vary with the depth in the molecular clouds. The cloud surface is exposed to the ISRF and chlorine is mostly in the Cl^+ form, as in diffuse clouds. At larger depth below the cloud surface (corresponding to a visual extinction $A_V \gtrsim 1$), reaction with H_2 is the dominant destruction process for Cl^+ , as mentioned above. Electrons tend to dissociate HCl^+ before it can form H_2Cl^+ so that neutral Cl is the dominant form of chlorine. In the deep cloud interiors ($A_V \gtrsim 4$), electron abundance is very low and reactive collisions between Cl and H_3^+ lead either to formation of HCl^+ , which then reacts with H_2 to form H_2Cl^+ , or directly to the formation of H_2Cl^+ . As there are not enough electrons to dissociate the molecular ions, H_2Cl^+ could transfer one of its proton to neutral species such as CO, leading to the formation of HCl. At these large depths into the cloud, HCl is shielded from the ISRF and the HCl destruction rate is small. HCl is thus expected to be the most abundant chlorine-bearing molecule and it is predicted to account for about 10–30 per cent of the gas-phase chlorine abundance, the remaining chlorine being essentially in the form of Cl (Schilke, Phillips & Wang 1995; Neufeld & Wolfire 2009).

In the dense ISM, HCl was first identified by Blake et al. (1985) in the OMC-1 and the HCl emission in OMC-1 was later reobserved and mapped by Schilke et al. (1995). Schilke et al. (1995) have shown, in particular, that HCl emission can be used as a tracer of very dense regions ($> 10^7 \text{ cm}^{-3}$). HCl was also observed in other molecular clouds such as Sagittarius B2 (Zmuidzinas et al. 1995). More recently, HCl emission of the two isotopologues, H^{35}Cl and H^{37}Cl , was observed using HIFI-*Herschel* observations towards the carbon-rich star IRC+10216 (Cernicharo et al. 2010b; Agúndez et al. 2011), where lines from $j = 1-0$ up to $j = 7-6$ were detected, towards the protostellar shock L1157-B1 (Codella et al. 2012) and the star-forming region W3A (Cernicharo et al. 2010a). These new observations have provided new insight into the chlorine chemistry in dense and warm ($T > 150 \text{ K}$) regions.

Thus, in the envelope of the star IRC+10216 where HCl is the major molecular reservoir of chlorine, the HCl abundance was found to be 1.1×10^{-7} relative to H_2 . Once taken into account the abundance of the other chlorine-bearing species, it gives an abundance of 8×10^{-8} for the chlorine in molecular species, relative to H. This corresponds only to one quarter of the Cl solar abundance (3.2×10^{-7}), indicating a depletion of Cl on to dust grains and/or some chlorine in the form of gaseous atomic Cl (Agúndez et al. 2011). In L1157-B1, the HCl abundance was found to be even smaller, i.e. $3-6 \times 10^{-9}$ relative to H_2 (Codella et al. 2012). While this abundance is similar to that observed towards low- and high-mass protostars, it actually suggests that HCl is a negligible reservoir of chlorine in both the gas and icy phase of star-forming regions. Indeed, the shock in L1157-B1 is strong enough to release molecules from the grains, and chlorine must be therefore in species other than HCl. On the other hand, HCl infrared absorption lines have been detected in the warm circumstellar environment of the protostar CRL 2136, with a fractional abundance of $1-2 \times 10^{-7}$ relative to H_2 (Goto et al. 2013). This value corresponds to approximately 20 per cent of the elemental chlorine abundance, as predicted by the models of dense molecular clouds.

The estimation of HCl abundance from emission spectral lines requires the use of collisional rate coefficients with H_2 , the most abundant interstellar species. Without these rates, only approxi-

mate estimates of the molecular abundances are possible assuming local thermodynamic equilibrium (LTE), which is generally not a good approximation at typical interstellar densities. Rate coefficients for the rotational/hyperfine excitation of HCl by He atoms (employed as substitute for H_2) have been calculated by Neufeld & Green (1994, hereafter NG) several years ago and revisited recently by Lanza & Lique (2012). Yang & Stancil (2014) also computed HCl-He rate coefficients for a large range of temperatures but neglected the hyperfine structure. Their rate coefficients at low temperatures were in very good agreement with those of Lanza & Lique (2012). He and H_2 rate coefficients can significantly differ in particular for molecular hydrides (Guillon & Stoecklin 2012), and it seems crucial to determine the actual HCl- H_2 rate coefficients.

In this paper, we provide the first set of collisional data for the HCl- H_2 system. A detailed comparison with the available set of data of NG and Lanza & Lique (2012) for HCl-He is also presented (both sets are scaled by 1.38). As a first astrophysical application and in order to illustrate the influence of our new rate coefficients on astrophysical models, we also perform radiative transfer calculations to simulate the excitation of HCl in star-forming regions and protostellar shocks. We also provide HCl- e^- rate coefficients, using the Born approximation, since the electron fraction in protostellar shocks can be high ($\gtrsim 10^{-5}$) and electron-impact excitation can play a role.

This paper is organized as follows: Section 2 describes briefly the ab initio calculations of the potential energy surface (PES) and of the dynamical computations. The results are presented and discussed in Section 3. In Section 4, we present a first astrophysical application of the present rate coefficients. Conclusions are given in Section 5.

2 THEORETICAL APPROACH

2.1 Potential energy surface

Calculations of the $\text{HCl}(\text{X}^1\Sigma^+)-\text{H}_2$ PES is described in detail in our previous paper (Lanza et al. 2014, hereafter Paper I). We only present here a short description of the PES.

Ab initio calculations of the PES of HCl- H_2 van der Waals complex were carried out at the coupled cluster with single, double and perturbative triple excitation [CCSD(T)] (Hampel, Peterson & Werner 1992; Watts, Gauss & Bartlett 1993) level of theory using the MOLPRO 2010 package (Werner et al. 2010). The calculations were performed in the rather large augmented correlation-consistent quadruple zeta (aug-cc-pVQZ) basis set (Dunning 1989) augmented with bond functions defined by Williams et al. (1995).

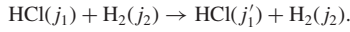
Then, in order to solve the close-coupling equations for scattering, the PES was expanded over angular functions using the expression of Green (1975). The angular functions are formed from coupled spherical functions $Y_{lm}(\alpha, \beta)$ which are associated with the rotational angular momenta of HCl and H_2 .

The global minimum of the 4D PES corresponds to the T-shape structure with the H_2 molecule on the H side of the HCl molecule with a well depth of $\Delta E = -213.38 \text{ cm}^{-1}$. A secondary minimum corresponds also to a T-shape geometry but for the H_2 molecule on the Cl side with $\Delta E = -99.09 \text{ cm}^{-1}$. We have found that the anisotropy of the PES, with respect to the HCl plane of rotation, is qualitatively similar to HCl-He anisotropy (Lanza & Lique 2012). However, the well depth is significantly larger in the case of interaction with H_2 . A relatively strong anisotropy of the PES with respect to the H_2 rotation is also found. The experimental dissociation energy of the HCl-ortho- H_2 ($D_0 = 45 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$; Anderson, Schuder & Nesbitt 1998) was well reproduced by the calculated value from

our PES ($D_0 = 42.3 \text{ cm}^{-1}$). Such agreement shows the accuracy of our PES calculation.

2.2 Scattering calculations

In this paper, j_1 and j_2 designate the rotational levels of HCl and H_2 respectively, such as



We only consider the transitions where j_2 remains fixed, and equal to 0 or 2, corresponding to the two lowest rotational states for para- H_2 and equal to 1 for the lowest one of ortho- H_2 . (De-)excitation of the H_2 during the collisions has been taken into account in the scattering calculations but we do not show the results since they are 2–3 orders of magnitude smaller than H_2 rotational state conserving transitions (Paper I). The calculations were performed for H^{35}Cl , but the results can be also used with confidence for H^{37}Cl (less than 1 per cent of reduced mass difference). Although Cl has a non-zero nuclear spin ($I = 3/2$), we have neglected in the scattering calculations the hyperfine structure of the molecule. Results including the hyperfine structure will be presented elsewhere since HCl hyperfine resolved rate coefficients can be crucial in detailed models of radiative transfer (Daniel, Cernicharo & Dubernet 2006; Cernicharo et al. 2010a).

Recent scattering calculations have been published in Paper I. We refer the reader to Paper I for scattering calculation details. In summary, scattering calculations were performed with the MOLSCAT program (Hutson & Green 1994) using the close coupling approach (Green 1975). Calculations were carried out for total energies ranging from 0.5 to 3000 cm^{-1} for collisions of HCl with para- H_2 and ortho- H_2 . We considered transitions between the first 11 ($j_1 = 0$ –10) rotational states of HCl. In all the calculations, the H_2 rotational basis included $j_2 = 0$ –2 and $j_2 = 1$ –3 for para- H_2 and ortho- H_2 , respectively. The convergence of the cross-sections with respect to the HCl and H_2 rotational basis has been discussed in details in Paper I. We found that the present rate coefficients are converged at better than 5 per cent for transitions involving $j_2 = 0$ and at better than 5–10 per cent for transitions involving $j_2 = 2$ (with respect to the PES used).

From the calculated cross-sections, one can obtain the corresponding thermal rate coefficients at temperature T by an average over the collision energy (E_c):

$$k_{j_1, j_2 \rightarrow j'_1, j_2}(T) = \left(\frac{8}{\pi \mu k_B^3 T^3} \right)^{1/2} \times \int_0^\infty \sigma_{j_1, j_2 \rightarrow j'_1, j_2} E_c e^{-\frac{E_c}{k_B T}} dE_c, \quad (1)$$

where $\sigma_{j_1, j_2 \rightarrow j'_1, j_2}$ is the cross-section, μ is the reduced mass of the system and k_B is the Boltzmann constant. Calculations up to 3000 cm^{-1} allow determining rate coefficients from 5 to 300 K.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Rotational transitions

We have obtained the rotational rate coefficients of HCl in collision with both para- H_2 and ortho- H_2 . The complete set of (de-)excitation rate coefficients is available online from the LAMDA (Schöier et al. 2005) and BASECOL (Dubernet et al. 2013) websites.

The variation with temperature of typical HCl- H_2 de-excitation rate coefficients is presented in Fig. 1 for both para- H_2 and ortho- H_2 .

New insights on the HCl abundance 3353

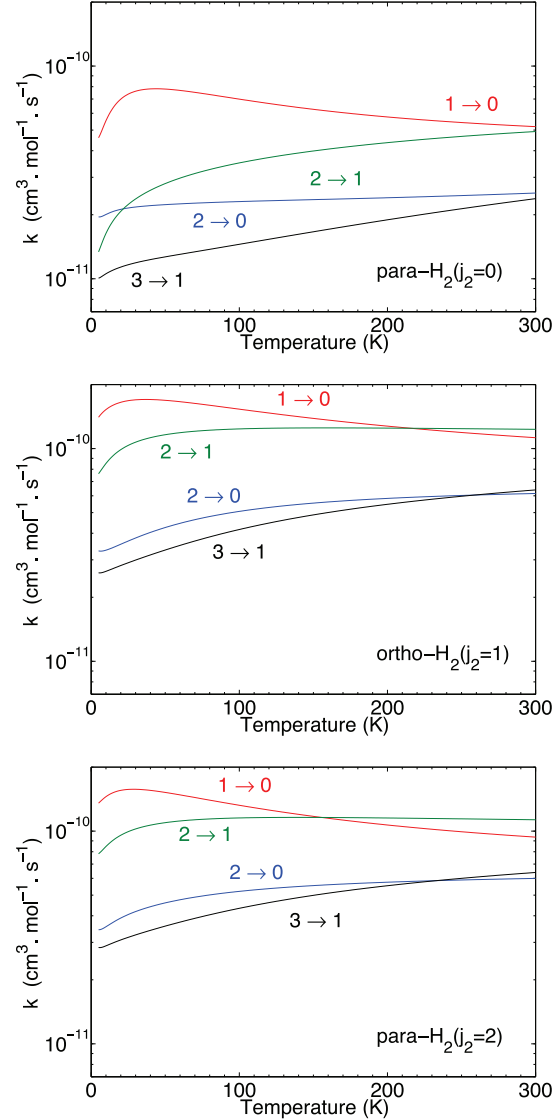


Figure 1. Typical rotational de-excitation rate coefficients of HCl by para- H_2 ($j_2 = 0$) (upper panel), ortho- H_2 ($j_2 = 1$) (middle panel) and para- H_2 ($j_2 = 2$) (lower panel). From initial level j_1 to final level j'_1 .

First of all, we can notice that the rate coefficients vary smoothly with the temperature especially above 50 K. Then, we can observe that for a given HCl rotational transition, the rate coefficients are generally two to three times smaller for collisions with para- H_2 ($j_2 = 0$) than for collisions with H_2 ($j_2 > 1$). Such effect can be more clearly seen in Fig. 2 that shows the three first $\Delta j_1 = 1$ de-excitation transitions, for both para- H_2 ($j_2 = 0$) and ortho- H_2 ($j_2 = 1$). Even if ortho- H_2 is significantly less abundant than para- H_2 ($j_2 = 0$) in the cold ISM, the magnitude of the ortho- H_2 rate coefficients make that this collisional partner has to be included as soon as the ortho-to-para ratio (OPR) of H_2 is over 1/10. One can also notice in Fig. 1 that rate coefficients for collisions with para- H_2 ($j_2 = 2$) and ortho- H_2 ($j_2 = 1$) are very similar (see Paper I). Then, in the following, we do not discuss anymore the para- H_2 ($j_2 = 2$) results

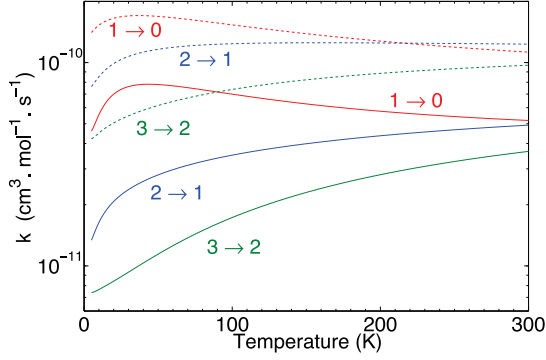
3354 *M. Lanza et al.*


Figure 2. $\Delta j_1 = 1$ rotational de-excitation rate coefficients of HCl by para-H₂ ($j_2 = 0$) (solid lines) and ortho-H₂ ($j_2 = 1$) (dashed lines). From initial level j_1 to final level j'_1 .

and consider that discussion about ortho-H₂ ($j_2 = 1$) data also apply for them.

An interesting feature of the HCl–H₂ rate coefficients is that the rate coefficients for the $j_1 = 1 \rightarrow j'_1 = 0$ transition is about two times larger than the $j_1 = 2 \rightarrow j'_1 = 1$ transition. This is a noticeable difference with other diatomic species in collision with H₂ like CO (Wernli et al. 2006) or SiS (Kłos & Lique 2008) where the opposite behaviour is observed. Such effect is also observed in HF–H₂ (Guillon & Stoecklin 2012) or in HCl–He (Lanza & Lique 2012) rate coefficients. This behaviour may be specific to hydrides for which the energy spacing between consecutive rotational states significantly increase with increasing rotational state.

Fig. 3 displays all the de-excitation transitions starting from $j_1 = 5$ for three temperatures and for both para-H₂ and ortho-H₂. Such a figure allows us to see the Δj_1 influence on the intensities of the rate coefficients.

We can observe that the rate coefficients decrease while Δj_1 increase for both para- and ortho-H₂. We can retrieve the predominance of the $\Delta j_1 = 1$ transitions over the $\Delta j_1 = 2$ ones already found in Paper I. There is also, in the case of para-H₂ ($j_2 = 0$), a predominance of the $\Delta j_1 = 3$ transitions over the $\Delta j_1 = 4$ ones, which confirms the propensity rules in favour of odd Δj_1 transitions for collisions with para-H₂ ($j_2 = 0$).

However, for para-H₂, the propensity rule in favour of odd transitions is more effective at low temperature, as it can be clearly observed in Fig. 3 at temperature of 10 and 100 K, where transitions with $\Delta j_1 = 3$ give higher rate coefficients than the ones with $\Delta j_1 = 2$.

For ortho-H₂ ($j_2 = 1$), the propensity rule weakens, leading to the observation of a bump at low temperature (10 K) and tending to an exponential gap law with increasing temperature. Such a propensity rule in favour of odd transitions, even if not too marked in this case, is a classical trend for heteronuclear molecules, such as HCl, which have an odd anisotropic PES, as discussed in detail in Paper I.

Finally, we compared the HCl–H₂ rate coefficients with those of another similar halogen hydride, the HF hydride (Guillon & Stoecklin 2012). We found that the magnitude of the rate coefficients for transitions with $\Delta j_1 = 1$ are of the same order of magnitude for both molecules. On the other hand, transitions with $\Delta j_1 = 2$ are much smaller in the case of HF than in the case of HCl (one or two orders of magnitude). Two effects significantly contribute to these differences: (i) the odd anisotropy of the HF–H₂ PES is much larger than the one of the HCl–H₂ PES leading to a stronger propensity

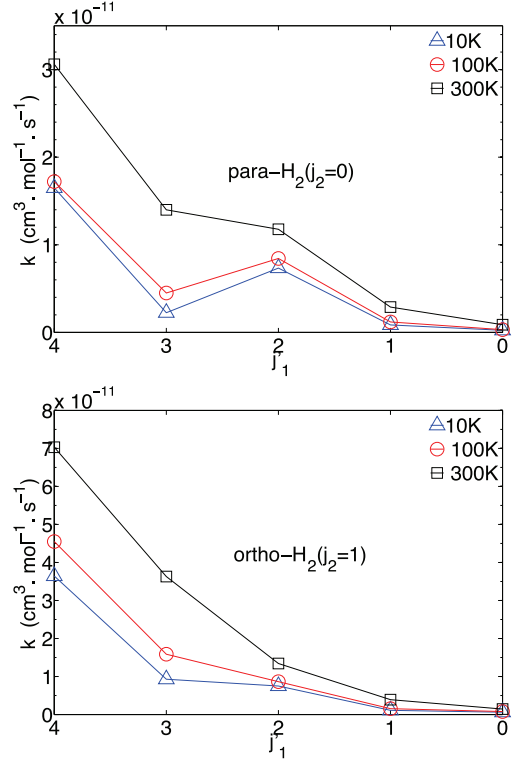


Figure 3. Propensity rules for transitions out of the initial $j_1 = 5$ state of the HCl molecule in collision with H₂, for temperature = 10, 100 and 300 K: para-H₂ ($j_2 = 0$) (upper panel) and ortho-H₂ ($j_2 = 1$) (lower panel).

in favour of $\Delta j_1 = 1$ and (ii) the larger energy spacing between HF rotational states make the rotational energy transfers $\Delta j_1 > 1$ less efficient.

3.2 Comparison between H₂ and He rate coefficients

Until now, the HCl rate coefficients available in astrophysical data base were those of NG and more recently those of Lanza & Lique (2012) computed with He as collisional partner. In order to model HCl–H₂ rate coefficients, astronomers usually apply a scaling factor of 1.38 (Schöier et al. 2005) on the HCl–He rate coefficients. This scaling factor comes from the assumption that the velocity-averaged cross-sections of HCl–He and HCl–para-H₂ ($j_2 = 0$) are equal. In that case, the difference in the He and H₂ rate coefficients appears only because of the difference of the reduced mass μ of the two collisional systems, as can be observed in equation (1).

Then, we have compared our new rate coefficients to the previous He ones scaled by a factor of 1.38. The results are shown in Fig. 4 for four selected de-excitation transitions.

As already shown by Lanza & Lique (2012), one can observe that the two sets of HCl–He rate coefficients exhibit differences, particularly for $j_1 = 2 \rightarrow j'_1 = 0$ transition. However, global agreement exists between the two sets of data. At the opposite, significant differences exist between H₂ and He $\times 1.38$ rate coefficients. Differences can be greater than one order of magnitude, especially at low temperatures. The differences depend on the transitions and on the temperature but in general, He rate coefficients are much smaller than the H₂ ones, especially for ortho-H₂. Such differences lead to

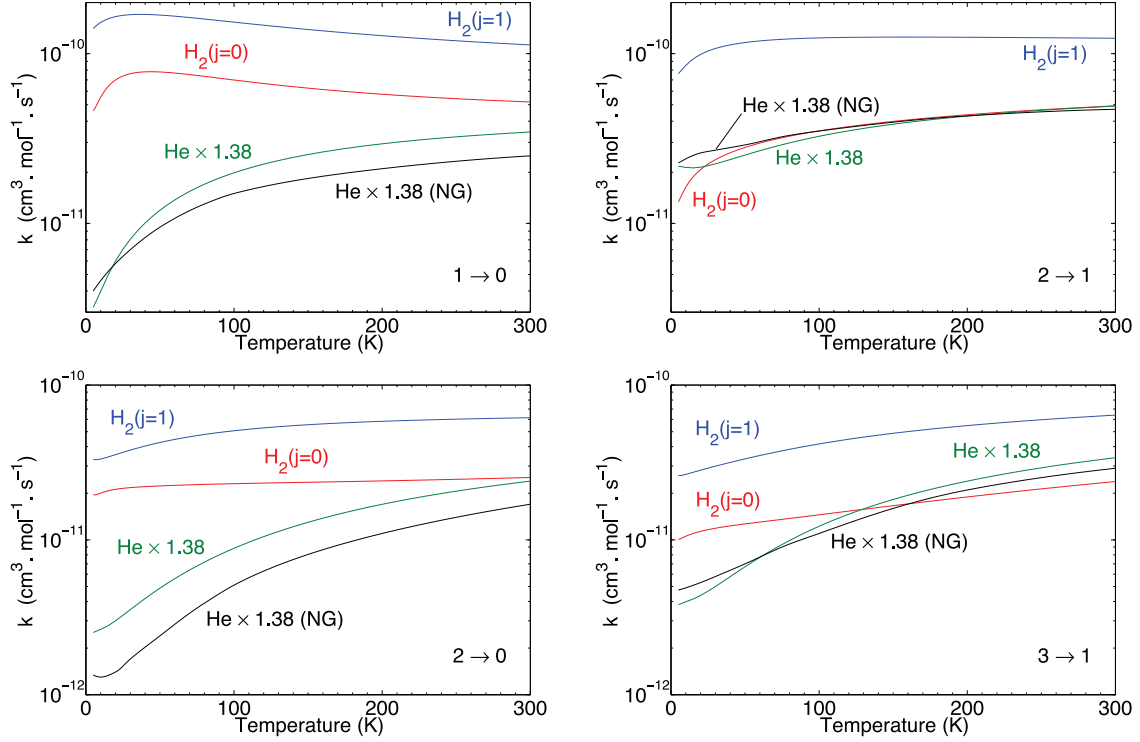


Figure 4. Rotational de-excitation rate coefficients of HCl by para- H_2 ($j_2 = 0$) (red lines), by ortho- H_2 ($j_2 = 1$) (blue lines) and by He scaled by 1.38 (Lanza & Lique 2012; green lines and NG; black lines).

a conclusion that it is unrealistic to estimate H_2 rate coefficients by simply applying a scaling factor to the He rate coefficients. As a result, for HCl, as for other hydrides or small molecules like CO, estimation of the H_2 rate coefficients from the He ones appears to be an unsuccessful approximation (see e.g. Roueff & Lique 2013, and references therein). However, we note that for much heavier collisional systems, such as SiS- H_2 (Lique et al. 2008), HC_3N (Wernli et al. 2007) or CS (Lique, Spielfiedel & Cernicharo 2006; Denis-Alpizar et al. 2013), this approximation has been found to be accurate within a factor of 2. To summarize, even if this approximation can sometimes work, it is not recommended to use He rates in order to model H_2 , as recently discussed by Walker et al. (2014).

In the light of these differences, we can expect that our rate coefficients for both para- H_2 and ortho- H_2 will have a significant influence on the modelling of the abundance of HCl in the ISM, and in particular in molecular clouds.

3.3 Interstellar HCl

As a first application and in order to test the impact of the HCl- H_2 rate coefficients, we have performed radiative transfer calculations for typical physical conditions from where HCl emission is observed. Non-LTE calculations were performed with the RADEX code (van der Tak et al. 2007) using the large velocity gradient approximation. Both collisional and radiative processes are taken into account, while optical depth effects are treated with an escape probability method. We also include the cosmic microwave background radiation at 2.73 K. In all the calculations, we consider a typical column density of $1\text{--}10^{13}\text{ cm}^{-2}$, a typical line width of 3.0 km s^{-1} and we assume a uniform spherical geometry of the cloud.

We have chosen parameters corresponding to typical physical conditions in star-forming regions and protostellar shocks. Indeed, interstellar HCl emission has been mainly observed in these environments (Schilke et al. 1995; Codella et al. 2012). We have simulated the excitation of HCl using the He rate coefficients of NG scaled by 1.38, our previously published He rate coefficients also scaled by 1.38 (Lanza & Lique 2012), and the present H_2 rate coefficients. It should be noted that the mass scaling approach is expected to be more accurate to model ground state para- H_2 ($j_2 = 0$) than rotationally excited H_2 ($j_2 \geq 1$). However, this approximation is generally used to model both para- and ortho- H_2 , without distinction. For the two temperatures (50 and 200 K) explored in this work, we have chosen for the OPR of H_2 , the value of 0 (only para- H_2), the values corresponding to the thermal distribution of the two nuclear spin isomers (0.3 at 50 K and 1 at 200 K) and the value of 3 corresponding to the high temperature limit. We note that the state-to-state rate coefficients for para- H_2 were averaged over a thermal (Boltzmann) rotational state distribution. Furthermore, in protostellar shocks, the electron abundance can be significant (up to 10^{-4} relative to H_2 ; Roberts et al. 2012) so that we also performed a set of calculations taking into account the highest abundance of electrons that can be found in these regions. Calculations of electron rate coefficients using the Born approximation are described in Appendix A of this paper.

Fig. 5 shows the simulated brightness temperature of the first two radiative transitions of HCl obtained at 50 K for typical physical conditions of star-forming regions. We can observe that the two sets of He rate coefficients lead to similar brightness temperatures despite the latest He rate coefficients slightly increasing the predicted line intensities.

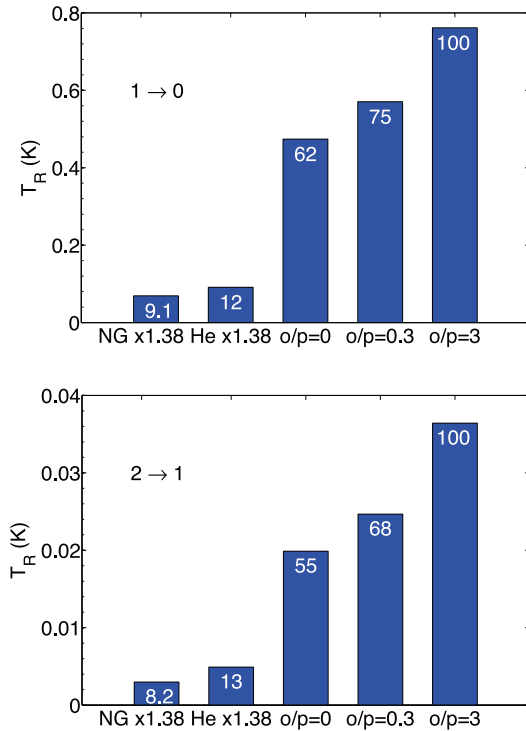
3356 *M. Lanza et al.*


Figure 5. Brightness temperature (in K) of the first two radiative transitions of HCl for a kinetic temperature of 50 K and for density of the collision partner: $1 \sim 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Different sets of rate coefficients are shown from the left to the right: NG scaled by 1.38, He scaled by 1.38, para-H₂, H₂ with a ratio ortho/para=0.3 and 3 (the numbers on the histograms are percentages relative to the intensity of H₂ with a ratio ortho/para=3).

The main impact is seen when replacing He rate coefficients by present H₂ rate coefficients. Indeed, the brightness temperatures significantly increase whatever the transitions are. The ratio between H₂ and He line intensities is of the factor 5–10 depending on the OPR of H₂. Such an increase is due to the large difference between scaled He and H₂ rate coefficients. HCl–H₂ rate coefficients are up to an order of magnitude larger than those of He. This increase is directly seen in the brightness temperature as we are in the optically thin regime. We also note that the OPR of H₂ in molecular clouds impacts the simulated line intensities. Indeed, results obtained taking into account only collisions with para-H₂ are up to a factor of 2 smaller than those obtained for a ortho–para-H₂ ratio of 3. Such difference can be simply explained by the largest magnitude of ortho-H₂ rate coefficients. It confirms the importance of having both para-H₂ and ortho-H₂ rate coefficients, as well as an estimate of the OPR of H₂, to perform an accurate modelling of HCl emission.

The present calculations show that HCl abundance derived from radiative transfer analysis performed using He rate coefficients (as it has been done presently) has been significantly overestimated. The overestimation can be larger than a factor of 5. It is then crucial to revise the HCl abundance in star-forming regions using the new collisional data.

Next, in order to model warmer interstellar regions, the same calculations have been performed at 200 K for the typical physical conditions of protostellar shocks. As mentioned above, we have performed calculations with and without taking into account electron

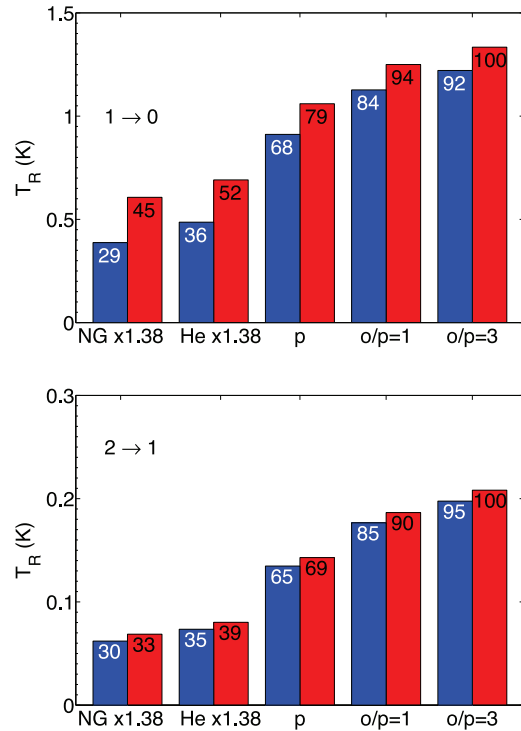


Figure 6. Brightness temperature (in K) of the first two radiative transitions of HCl for a kinetic temperature of 200 K and for density of the collision partner: $1 \sim 10^6 \text{ cm}^{-3}$, without electrons (in blue) and with electrons, density: $1 \sim 10^2 \text{ cm}^{-3}$ (in red). Different sets of rate coefficients are shown from the left to the right: NG scaled by 1.38, He scaled by 1.38, para-H₂, H₂ with a ratio ortho/para=1 and 3 (the numbers on the histograms are percentages relative to the intensity of H₂ with a ratio ortho/para=3 and electrons).

collisions. The calculated brightness temperatures are displayed in Fig. 6.

The effects seen at 50 K are confirmed at 200 K. The He rate coefficients lead to smaller line intensities than the H₂ ones. The ratio being slightly smaller (2–3) at 200 K than at 50 K. Indeed, differences between He and H₂ rate coefficients decrease with increasing temperatures so that the effect of using He rate coefficients instead of H₂ leads to less inaccuracies than at low temperatures. Nevertheless, we also found that HCl abundance in protostellar shocks determined using He rate coefficients has been overestimated by at least a factor of 2–3.

We can also observe that adding electron collisions, with an electron fraction equal to 10^{-4} , leads to an increase in the brightness temperatures. The effect is most important for the 1 → 0 transition than for the other transition where the inclusion of electron collisions increases the intensities by about 5 per cent. The effect is more pronounced when using He rate coefficients than when using H₂ ones. Nevertheless, we can see that the effect of electron collisions is moderate even at high ionization fraction. This actually reflects the moderate value of the HCl dipole (1.1 D), see Appendix A.

Such comparisons show that it is crucial, for interpreting HCl emission observations, to take into account actual H₂ rate coefficients. They also show that the use of He rate coefficients leads to a significant overestimation of the HCl abundance in the dense ISM, the overestimation being more pronounced in cold than in warm

regions. As a result, HCl abundance derived from observations of protostellar shocks or star-forming regions has to be urgently revised.

4 CONCLUSIONS

We have computed the first set of rotational rate coefficients for the HCl–H₂ collisional system. We have found that previous scaled HCl–He and present HCl–H₂ rate coefficients differ significantly. Hence, HCl–He rate coefficients are not recommended for modelling HCl emission from molecular clouds. This is even more true when ortho-H₂ is in significant abundance in the ISM, since ortho-H₂ rate coefficients are two to three times larger than para-H₂ ones.

In order to evaluate the effect of these new data on the astrophysical modelling, we have performed radiative transfer calculations corresponding to typical physical conditions of the ISM where HCl emission is detected. The simulated brightness temperatures obtained with our new rate coefficients are significantly larger than the ones obtained with previous He rate coefficients. At 50 K, the new rates lead to an increase by a factor of 5–10 of the brightness temperatures, depending on the OPR of H₂. At 200 K, the effect is slightly less important but brightness temperature increases by a factor of 2–3 also depending on the OPR of H₂.

With these new results, the HCl abundance derived from the observations will be substantially smaller than the current estimates. In particular, for the shock in L1157-B1, we can predict an HCl abundance of $1-3 \times 10^{-9}$ relative to H₂ (i.e. a factor of 2–3 smaller than Codella et al. 2012), thus confirming that HCl is a negligible reservoir of chlorine in this source. More generally, it means that, in the dense ISM, chlorine is probably in other species than HCl and that HCl is much less abundant than previously supposed. At the opposite of HF that is directly formed through the F+H₂ reaction (Tizniti et al. 2014), the facts that Cl does not react efficiently with H₂ and that HCl molecule is formed through multiple gas-phase reactions probably lead to many uncertainties on the HCl formation pathways. In addition, the fact that HCl can be destroyed by H collisions (even if it is slow) also raises many questions regarding the HCl chemistry that needs to be better understood through laboratory or theoretical studies using state-of-the-art methods. The recent HIFI–Herschel detection of chlorine-bearing ions, HCl⁺ and H₂Cl⁺, will also certainly help in resolving the puzzle of the chlorine chemistry and in determining the abundance of each chlorine-bearing species.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was supported by the Agence Nationale de la Recherche (ANR-HYDRIDES), contract ANR-12-BS05-0011-01. Support by the CNRS national programme ‘Physique et Chimie du Milieu Interstellaire’ is also acknowledged. We also thank the CPER Haute-Normandie/CNRT/Energie, Electronique, Matériaux.

REFERENCES

Agúndez M., Cernicharo J., Waters L. B. F. M., Decin L., Encrenaz P., Neufeld D., Teyssier D., Daniel F., 2011, A&A, 533, L6
 Anderson D. T., Schuder M., Nesbitt D. J., 1998, Chem. Phys., 239, 253
 Asplund M., Grevesse N., Sauval A. J., Scott P., 2009, ARA&A, 47, 481
 Blake G. A., Keene J., Phillips T. G., 1985, ApJ, 295, 501
 Cernicharo J., Guelin M., 1987, A&A, 183, L10
 Cernicharo J. et al., 2010a, A&A, 518, L115
 Cernicharo J. et al., 2010b, A&A, 518, L136
 Codella C. et al., 2012, ApJ, 744, 164

Daniel F., Cernicharo J., Dubernet M.-L., 2006, ApJ, 648, 461
 Denis-Alpizar O., Stoecklin T., Halvick P., Dubernet M.-L., 2013, J. Chem. Phys., 139, 204304
 Dubernet M.-L. et al., 2013, A&A, 553, A50
 Dunning T. H., 1989, J. Chem. Phys., 90, 1007
 Federman S. R., Cardell J. A., van Dishoeck E. F., Lambert D. L., Black J. H., 1995, ApJ, 445, 325
 Goto M., Usuda T., Geballe T. R., Menten K. M., Indriolo N., Neufeld D. A., 2013, A&A, 558, L5
 Green S., 1975, J. Chem. Phys., 62, 2271
 Guillon G., Stoecklin T., 2012, MNRAS, 420, 579
 Hampel C., Peterson K. A., Werner H.-J., 1992, Chem. Phys. Lett., 190, 1
 Hutson J. M., Green S., 1994, MOLSCAT computer code, version 14, distributed by Collaborative Computational Project No. 6 of the Engineering and Physical Sciences Research Council (UK)
 Itikawa Y., Mason N., 2005, Phys. Rep., 414, 1
 Klos J., Lique F., 2008, MNRAS, 390, 239
 Lanza M., Lique F., 2012, MNRAS, 424, 1261
 Lanza M., Kalugina Y., Wiesenfeld L., Lique F., 2014, J. Chem. Phys., 140, 064316 (Paper I)
 Lide D. R., 2008, CRC Handbook of Chemistry and Physics: a Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data. CRC Press, Boca Raton, FL
 Lique F., Spielfiedel A., Cernicharo J., 2006, A&A, 451, 1125
 Lique F., Toboła R., Klos J., Feautrier N., Spielfiedel A., Vincent L. F. M., Chalasinski G., Alexander M. H., 2008, A&A, 478, 567
 Lis D. C. et al., 2010, A&A, 521, L9
 Luca M. D. et al., 2012, ApJ, 751, L37
 Monje R. R., Lis D. C., Roueff E., Gerin M., De Luca M., Neufeld D. A., Godard B., Phillips T. G., 2013, ApJ, 767, 81
 Neufeld D. A., Green S., 1994, ApJ, 432, 158 (NG)
 Neufeld D. A., Wolfire M. G., 2009, ApJ, 706, 1594
 Neufeld D. A. et al., 2012, ApJ, 748, 37
 Novotný O. et al., 2012, J. Phys. Conf. Ser., 388, 062047
 Novotný O. et al., 2013, ApJ, 777, 54
 Pflingst K., Thummel H. T., Peyerimhoff S. D., 1992, J. Phys. B. At. Mol. Opt. Phys., 25, 2107
 Roberts J. F., Jiménez-Serra I., Gusdorf A., Martín-Pintado J., 2012, A&A, 544, A150
 Roueff E., Lique F., 2013, Chem. Rev., 113, 8906
 Schilke P., Phillips T. G., Wang N., 1995, ApJ, 441, 334
 Schöier F. L., van der Tak F. F. S., van Dishoeck E. F., Black J. H., 2005, A&A, 432, 369
 Smith D., Adams N. G., 1981, MNRAS, 197, 377
 Tizniti M., Le Picard S. D., Lique F., Bertelote C., Canosa A., Alexander M. H., Sims I. R., 2014, Nat. Chem., 6, 141
 van der Tak F., Black J., Schoeier F., Jansen D., van Dishoeck E., 2007, A&A, 468, 627
 Wakelam V. et al., 2012, ApJS, 199, 21
 Walker K. M., Yang B. H., Stancil P. C., Balakrishnan N., Forrey R. C., 2014, ApJ, 790, 96
 Watts J. D., Gauss J., Bartlett R. J., 1993, J. Chem. Phys., 98, 8718
 Werner H.-J. et al., 2010, MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio program, available at: <http://www.molpro.net>
 Wernli M., Valiron P., Faure A., Wiesenfeld L., Jankowski P., Szalewicz K., 2006, A&A, 446, 367
 Wernli M., Wiesenfeld L., Faure A., Valiron P., 2007, A&A, 475, 391
 Williams H. L., Mass E. M., Szalewicz K., Jeziorski B., 1995, J. Chem. Phys., 103, 7374
 Yang B., Stancil P. C., 2014, ApJ, 783, 92
 Zmuidzinas J., Blake G. A., Carlstrom J., Keene J., Miller D., 1995, ApJ, 447, L125

APPENDIX A: HCL–e[−] RATE COEFFICIENTS

A number of experimental and theoretical results are available for the electron-impact rotational excitation of HCl (see Itikawa

3358 *M. Lanza et al.*

& Mason 2005 and references therein). In particular, Pfgingst, Thummel & Peyerimhoff (1992) carried out rotational close-coupling calculations by combining the **R**-matrix method with the adiabatic-nuclei-rotation approximation and applying the frame transformation at the **R**-matrix boundary. Pfgingst et al. (1992) were thus able to obtain rotational cross-sections with the proper threshold behaviour, in contrast to the usual asymptotic frame transformation procedure. Their results were shown to be in good agreement with differential data measured above 0.5 eV. In the case of dipolar transitions ($\Delta j_1 = 1$), their results were also found to be in good agreement with Born cross-sections, down to collision energies of a few meV. In the case of polar molecules, the long-range electronic dipole interaction is well known to dominate the rotational excitation, especially at low collision energies. The HCl dipole is moderate, 1.1 D, but dipolar transitions dominate in HCl. Thus, at low energy (<1 eV), the $j_1 = 0 \rightarrow j'_1 = 2$ cross-section is typically two orders of magnitude smaller than the $j_1 = 0 \rightarrow j'_1 = 1$ transition (Itikawa & Mason 2005).

We have computed the rotational cross-sections for HCl-e⁻ by using the dipolar Born approximation. The explicit formula can be found e.g. in equation 39 of Itikawa & Mason (2005). Only transitions with $\Delta j_1 = 1$ were thus considered. The HCl dipole was taken as 1.1 D. The first 11 levels ($j_1 = 0-10$) of HCl were included and the corresponding cross-sections were computed for energies ranging from 2 meV to 1 eV. Rate coefficients were deduced for temperatures from 10 to 1000 K. For de-excitation transitions ($\Delta j_1 = -1$), the rate coefficients lie in the range $1-5 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, i.e. typically 3-4 orders of magnitude larger than the H₂ rate coefficients, and they should be accurate to within a factor of 2. The complete set of de-excitation rate coefficients is available online from the LAMDA (Schöier et al. 2005) and BASECOL (Dubernet et al. 2013) data base.

This paper has been typeset from a T_EX/L^AT_EX file prepared by the author.

Chapitre 6

Excitation hyperfine de HCl par H₂

6.1 Introduction

Comme présenté dans l'introduction sur les collisions inélastiques, la structure hyperfine des molécules possédant un spin nucléaire doit être prise en compte dès lors que cette structure est résolue spectroscopiquement. C'est le cas notamment lorsque l'on étudie de nombreuses molécules du milieu interstellaire. Toutefois, la réalisation d'un calcul prenant en compte la structure hyperfine au niveau CC, bien que théoriquement possible, est dans la pratique trop couteux en temps de calcul. En effet chaque niveau rotationnel se divisant en quatre niveaux hyperfins (à l'exception des 2 premiers niveaux qui se divisent en un et trois niveaux hyperfins), le nombre de voies à prendre en compte augmente considérablement. La méthode envisageable de manière pratique, la plus exacte possible consiste à réaliser un recouplage des sections efficaces rotationnelles CC (méthode Rec). Cette méthode nécessite le stockage des matrices S de diffusion. Ces dernières pouvant être très volumineuses, un calcul peut ne pas être faisable par manque d'espace de stockage. De plus, cette méthode peut aussi être couteuse en temps de calcul, si on travaille avec de nombreux niveaux. C'est pourquoi, il est intéressant de développer des méthodes alternatives moins lourdes en temps de calcul. Il faut alors évaluer la précision de ces méthodes.

La méthode IOS néglige la rotation de la molécule au cours de la collision ainsi que l'énergie des niveaux rotationnels. Elle est donc très peu couteuse en temps, et elle permet ainsi de prendre facilement en compte la structure hyperfine d'une molécule possédant un spin nucléaire. On s'attend cependant à ce que cette méthode soit peu précise à basse énergie et qu'elle marche de mieux en mieux lorsque l'énergie de collision augmente. Afin d'améliorer les choses à plus basse énergie, Neufeld & Green (1994) ont proposé une méthode alternative que l'on définit comme S-IOS (pour Scaled-IOS) dans cette thèse. Cette méthode suppose que le rapport entre les sections efficaces rotationnelles et hyperfines calculées par une approche IOS est égal au rapport entre les sections efficaces rotationnelles et hyperfines calculées au niveau CC. Cette méthode nécessite donc trois calculs, deux calculs de sections efficaces rotationnelles et hyperfines dans l'approximation IOS et un calcul de sections efficaces rotationnelles au niveau CC. Le but est ensuite d'évaluer les sections efficaces hyperfines S-IOS à l'aide de ces trois calculs.

Ce chapitre présente une extension de la méthode S-IOS pour le cas diatome-diatome. La description détaillée de la méthode est donnée dans l'article qui suit. HCl-H₂ est alors utilisé comme un cas test. Afin d'évaluer la précision de cette méthode, des calculs Rec ont été effectués. Ils serviront de référence, à laquelle la méthode S-IOS va être comparée. Dans l'article, les comparaisons des différentes méthodes sont présentées de manière graphique. En complément de ces graphiques, il est également possible de faire cette comparaison sous

forme de tableau. Les comparaisons ont été effectuées pour une sélection de transitions en dé-excitation à partir du niveau $j_1 = 5$ et pour quatre énergies cinétiques. Les tableaux 6.1 et 6.2 montrent, pour quatre énergies cinétiques, la comparaison entre la méthode Rec et IOS pour para- H_2 et ortho- H_2 respectivement. On peut voir que l'approximation IOS ne parvient pas à reproduire les résultats Rec. Les erreurs pouvant être de l'ordre du facteur 10. Comme indiqué dans l'article, on s'attend à ce que la méthode IOS ne marche pas pour HCl. On constate également que les écarts se réduisent lorsque l'énergie augmente ce qui est caractéristique de la méthode IOS. Les tableaux 6.3 et 6.4 présentent, pour quatre énergies cinétiques, la comparaison entre la méthode Rec et S-IOS pour para- H_2 et ortho- H_2 respectivement. L'amélioration apportée par la méthode S-IOS est clairement visible dans ces tableaux. Les conclusions sur les comparaisons des méthodes se retrouvent dans l'article qui suit de manière détaillées.

E_c		10 cm^{-1}			50 cm^{-1}		
$j_1, F_1 \rightarrow j'_1, F'_1$		Rec	IOS	%	Rec	IOS	%
5 3.5 $\rightarrow$ 3 1.5		0.305	5.317	1641	0.212	3.350	1484
5 3.5 $\rightarrow$ 3 2.5		0.130	1.390	972	0.083	0.873	957
5 3.5 $\rightarrow$ 4 3.5		0.653	2.520	286	0.322	1.780	454
5 3.5 $\rightarrow$ 4 5.5		0.008	0.010	26	0.004	0.005	31
5 4.5 $\rightarrow$ 3 2.5		0.281	5.290	1781	0.198	3.340	1583
5 4.5 $\rightarrow$ 4 3.5		2.510	17.900	616	1.220	14.900	1123
5 6.5 $\rightarrow$ 1 1.5		0.010	0.009	8	0.005	0.005	2
5 6.5 $\rightarrow$ 4 4.5		0.268	0.558	108	0.133	0.274	106
E_c		200 cm^{-1}			500 cm^{-1}		
$j_1, F_1 \rightarrow j'_1, F'_1$		Rec	IOS	%	Rec	IOS	%
5 3.5 $\rightarrow$ 3 1.5		0.297	1.860	526	0.620	1.270	105
5 3.5 $\rightarrow$ 3 2.5		0.110	0.508	362	0.223	0.398	79
5 3.5 $\rightarrow$ 4 3.5		0.250	0.604	141	0.302	0.424	40
5 3.5 $\rightarrow$ 4 5.5		0.003	0.004	35	0.004	0.006	32
5 4.5 $\rightarrow$ 3 2.5		0.281	1.840	555	0.587	1.230	110
5 4.5 $\rightarrow$ 4 3.5		0.109	0.519	375	0.223	0.403	81
5 6.5 $\rightarrow$ 1 1.5		0.004	0.003	7	0.003	0.002	21
5 6.5 $\rightarrow$ 4 4.5		0.101	0.163	62	0.113	0.145	29

TABLE 6.1: Comparaison entre sections efficaces hyperfines calculées au niveau Rec et IOS pour une sélection de transitions à partir de $j_1=5$ et pour para- $H_2(j_2=0)$. Le pourcentage servant à la comparaison est calculé de la manière suivante : $\% = \frac{|IOS - Rec|}{Rec} \times 100$

6.2 Article : Hyperfine excitation of linear molecules by para- and ortho- H_2 : Application to the HCl- H_2 system

E _c		10 cm ⁻¹			50 cm ⁻¹		
<i>j</i> ₁ , <i>F</i> ₁ → <i>j</i> ' ₁ , <i>F</i> ' ₁	Rec	IOS	%	Rec	IOS	%	
5 3.5 → 3 1.5	1.270	5.330	319	0.212	0.719	240	
5 3.5 → 3 2.5	0.824	1.400	70	0.083	0.444	438	
5 3.5 → 4 3.5	2.780	2.530	9	0.322	1.280	297	
5 3.5 → 4 5.5	0.266	0.010	96	0.004	0.047	1156	
5 4.5 → 3 2.5	1.100	5.300	383	0.198	0.605	205	
5 4.5 → 3 3.5	0.786	1.440	83	0.082	0.424	418	
5 6.5 → 1 1.5	0.087	0.009	89	0.005	0.036	659	
5 6.5 → 4 4.5	1.720	0.561	67	0.133	0.711	436	

E _c		200 cm ⁻¹			500 cm ⁻¹		
<i>j</i> ₁ , <i>F</i> ₁ → <i>j</i> ' ₁ , <i>F</i> ' ₁	Rec	IOS	%	Rec	IOS	%	
5 3.5 → 3 1.5	0.792	1.870	137	1.200	1.310	9	
5 3.5 → 3 2.5	0.494	0.514	4	0.752	0.414	45	
5 3.5 → 4 3.5	1.020	0.610	40	1.030	0.436	58	
5 3.5 → 4 5.5	0.032	0.004	87	0.036	0.007	81	
5 4.5 → 3 2.5	0.664	1.850	179	1.010	1.270	26	
5 4.5 → 3 3.5	0.471	0.526	12	0.716	0.419	42	
5 6.5 → 1 1.5	0.038	0.004	91	0.068	0.003	96	
5 6.5 → 4 4.5	0.557	0.165	70	0.555	0.149	73	

TABLE 6.2: Comparaison entre sections efficaces hyperfines calculées au niveau Rec et IOS pour une sélection de transitions à partir de $j_1=5$ et pour ortho-H₂($j_2=1$). Le pourcentage servant à la comparaison est calculé de la manière suivante : $\% = \frac{|\text{IOS} - \text{Rec}|}{\text{Rec}} \times 100$

E _c		10 cm ⁻¹			50 cm ⁻¹		
<i>j</i> ₁ , <i>F</i> ₁ → <i>j</i> ' ₁ , <i>F</i> ' ₁	Rec	S-IOS	%	Rec	S-IOS	%	
5 3.5 → 3 1.5	0.305	0.368	20	0.212	0.247	17	
5 3.5 → 3 2.5	0.130	0.097	26	0.083	0.064	22	
5 3.5 → 4 3.5	0.653	0.420	36	0.322	0.180	44	
5 3.5 → 4 5.5	0.008	0.002	79	0.004	0.000	87	
5 4.5 → 3 2.5	0.281	0.366	30	0.198	0.246	24	
5 4.5 → 3 3.5	0.128	0.099	23	0.082	0.066	19	
5 6.5 → 1 1.5	0.010	0.010	1	0.005	0.005	7	
5 6.5 → 4 4.5	0.268	0.093	65	0.133	0.028	79	

E _c		200 cm ⁻¹			500 cm ⁻¹		
<i>j</i> ₁ , <i>F</i> ₁ → <i>j</i> ' ₁ , <i>F</i> ' ₁	Rec	S-IOS	%	Rec	S-IOS	%	
5 3.5 → 3 1.5	0.297	0.333	12	0.620	0.654	6	
5 3.5 → 3 2.5	0.110	0.091	17	0.223	0.204	8	
5 3.5 → 4 3.5	0.250	0.180	28	0.302	0.277	8	
5 3.5 → 4 5.5	0.003	0.001	60	0.004	0.004	13	
5 4.5 → 3 2.5	0.281	0.330	17	0.587	0.634	8	
5 4.5 → 3 3.5	0.109	0.093	15	0.223	0.207	7	
5 6.5 → 1 1.5	0.004	0.003	6	0.003	0.002	25	
5 6.5 → 4 4.5	0.101	0.048	52	0.113	0.095	16	

TABLE 6.3: Comparaison entre sections efficaces hyperfines calculées au niveau Rec et S-IOS pour une sélection de transitions à partir de $j_1=5$ et pour para-H₂($j_2=0$). Le pourcentage servant à la comparaison est calculé de la manière suivante : $\% = \frac{|\text{S-IOS} - \text{Rec}|}{\text{Rec}} \times 100$

E_c $j_1, F_1 \rightarrow j'_1, F'_1$	10 cm^{-1}			50 cm^{-1}		
	Rec	S-IOS	%	Rec	S-IOS	%
5 3.5 $\rightarrow$ 3 1.5	1.270	1.990	56	0.719	1.050	46
5 3.5 $\rightarrow$ 3 2.5	0.824	0.523	37	0.444	0.274	38
5 3.5 $\rightarrow$ 4 3.5	2.780	1.160	58	1.280	0.485	62
5 3.5 $\rightarrow$ 4 5.5	0.266	0.005	98	0.047	0.001	97
5 4.5 $\rightarrow$ 3 2.5	1.100	1.980	80	0.605	1.050	73
5 4.5 $\rightarrow$ 3 3.5	0.786	0.537	32	0.424	0.282	33
5 6.5 $\rightarrow$ 1 1.5	0.087	0.015	82	0.036	0.007	82
5 6.5 $\rightarrow$ 4 4.5	1.720	0.258	85	0.711	0.075	89

E_c $j_1, F_1 \rightarrow j'_1, F'_1$	200 cm^{-1}			500 cm^{-1}		
	Rec	S-IOS	%	Rec	S-IOS	%
5 3.5 $\rightarrow$ 3 1.5	0.792	1.140	44	1.200	1.660	38
5 3.5 $\rightarrow$ 3 2.5	0.494	0.313	37	0.752	0.523	30
5 3.5 $\rightarrow$ 4 3.5	1.020	0.482	53	1.030	0.579	44
5 3.5 $\rightarrow$ 4 5.5	0.032	0.003	90	0.036	0.009	74
5 4.5 $\rightarrow$ 3 2.5	0.664	1.130	70	1.010	1.610	59
5 4.5 $\rightarrow$ 3 3.5	0.471	0.320	32	0.716	0.529	26
5 6.5 $\rightarrow$ 1 1.5	0.038	0.004	89	0.068	0.003	95
5 6.5 $\rightarrow$ 4 4.5	0.557	0.130	77	0.555	0.198	64

TABLE 6.4: Comparaison entre sections efficaces hyperfines calculées au niveau Rec et S-IOS pour une sélection de transitions à partir de $j_1=5$ et pour ortho- $H_2(j_2=1)$. Le pourcentage servant à la comparaison est calculé de la manière suivante : $\% = \frac{|S-IOS - Rec|}{Rec} \times 100$



Hyperfine excitation of linear molecules by para- and ortho-H₂: Application to the HCl-H₂ system

Mathieu Lanza and François Lique^{a)}

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

(Received 17 September 2014; accepted 10 October 2014; published online 29 October 2014)

The determination of hyperfine structure resolved excitation cross sections and rate coefficients due to H₂ collisions is required to interpret astronomical spectra. In this paper, we present several theoretical approaches to compute these data. An almost exact recoupling approach and approximate sudden methods are presented. We apply these different approaches to the HCl-H₂ collisional system in order to evaluate their respective accuracy. HCl-H₂ hyperfine structure resolved cross sections and rate coefficients are then computed using recoupling and approximate sudden methods. As expected, the approximate sudden approaches are more accurate when the collision energy increases and the results suggest that these approaches work better for para-H₂ than for ortho-H₂ colliding partner. For the first time, we present HCl-H₂ hyperfine structure resolved rate coefficients, computed here for temperatures ranging from 5 to 300 K. The usual $\Delta j_1 = \Delta F_1$ propensity rules are observed for the hyperfine transitions. The new rate coefficients will significantly help the interpretation of interstellar HCl emission lines observed with current and future telescopes. We expect that these new data will allow a better determination of the HCl abundance in the interstellar medium, that is crucial to understand the interstellar chlorine chemistry. © 2014 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4898855>]

I. INTRODUCTION

The determination of hyperfine structure resolved cross sections and rate coefficients for the collisions of two diatomic molecules is a very challenging task from both the theoretical and experimental points of view. Indeed, from the theoretical side, the number of coupled channels that need to be considered in the scattering calculations is usually extremely large so that exact calculations are very central processing unit (CPU) and memory demanding. From the experimental side, the very weak splitting between the hyperfine levels is usually very difficult to resolve using the current experimental tools. As a result, the hyperfine structure is neglected in most of the theoretical and experimental studies of scattering between two diatomic molecules.^{1–4}

In contrast, the hyperfine structure of the interstellar molecules is frequently resolved in the observational spectra thanks to the very high resolution of the present telescopes (see, e.g., CN,⁵ HCN/HNC,^{5,6} N₂H⁺,^{7,8} HCl⁹). Such observations provide useful information for the astronomers on the physical and chemical conditions in the interstellar medium. In particular, determining the relative intensities of the hyperfine lines allows the derivation of molecular abundance if local thermodynamical equilibrium, is fulfilled.¹⁰ However, the interpretation of the observed hyperfine spectrum requires most of the time detailed radiative transfer calculations, which cannot be performed without a knowledge of the hyperfine collisional rate coefficients, in addition to the hyperfine radiative rates. A comprehensive understanding of collisional effects is therefore crucial to interpret molecular hyperfine spectra (see the review of Roueff and Lique¹¹).

The main colliding partner in the interstellar medium is the H₂ molecule. Computation of hyperfine structure resolved cross sections and rate coefficients due to collisional excitation by He [as a model for H₂] and para-H₂ ($j = 0$) have been performed for a number of species: CN,^{12,13} HCN,¹⁴ HCl,^{15,16} NH,¹⁷ NO,¹⁸ N₂H⁺,¹⁹ C₂H,²⁰ or DCO⁺.²¹ It should be emphasized that, in all these calculations, the projectile was considered as a structureless species and did not imply any coupling of its angular momenta with the angular momentum of the target. A recent review on the different theoretical approaches to take into account the hyperfine structure in the case of collisions with a structureless projectile, was published recently by Faure and Lique.²²

However, in many cases, hyperfine structure resolved data are also needed for the H₂ collisional partner in its excited rotational states. To the best of our knowledge, no hyperfine structure resolved cross sections and rate coefficients due to collisions with para-H₂ ($j > 0$) or with ortho-H₂ has been computed, except for the study of Offer *et al.*²³ on the OH-H₂ collisional system. The main aim of this paper is to review and compare different theoretical approaches to compute hyperfine collisional cross sections and rate coefficients. We intend to apply the theoretical approaches presented by Faure and Lique²² to the case of collisions between two diatomic molecules. In particular, these approaches allow the determination of hyperfine collisional data with the ortho-H₂ ($j = 1$) collisional partner. These data are crucially needed for the interpretation of astronomical spectra. We then select the HCl-H₂ collisional system as a benchmark for testing these methods. The choice of such system is particularly justified since approximate sudden methods (presented later in this paper) are not expected to work well for the HCl molecule, due to the large spacing between rotational/hyperfine levels. We

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

could thus expect that the accuracy of the different theoretical approaches tested here are in their upper limit. As a consequence, it will really allow us to validate/invalidate the different theoretical approaches that could be used to deal with the hyperfine excitation of interstellar molecules by both para- and ortho-H₂.

In addition, the computation of collisional rate coefficients for the HCl molecule presented in this study has also some astrophysical motivations. HCl was first identified by Blake *et al.*²⁴ in Orion Molecular Cloud 1 and the HCl lines can be used to trace very dense gas²⁵ and protostellar shock regions.²⁶ The precise estimation of the HCl abundance in molecular clouds is still an open question, but it will require accurate collisional rate coefficients to solve this problem.²⁷ As HCl-H₂ rate coefficients strongly depends on the rotational states of H₂,^{27,28} it has been shown that the use of ortho-H₂ rate coefficients was crucially needed to accurately determine the HCl abundance in molecular clouds.²⁷ Then, we expect that the present hyperfine data (the first with the H₂ collisional partner) will provide astronomers with new insights on the HCl abundance in the interstellar medium.

The paper is organized as follows: A description of the general methodology is presented in Sec. II. The comparison between the different methods is illustrated on the HCl-H₂ collisional system in Sec. III. Conclusions are drawn in Sec. IV.

II. METHODOLOGY

Exact quantum mechanical calculations of hyperfine structure resolved cross sections can be performed by introducing the hyperfine structure of the target in the Close Coupling (CC) scattering equations and then by solving them. However, as mentioned in the Introduction, such calculations are computationally intensive due to the very large number of channels that needs to be considered. In this paper, we focus on the computation of hyperfine structure resolved cross sections and rate coefficients from S-matrices, cross sections or rate coefficients obtained from nuclear spin-free calculations.²⁹ Indeed, most of the scattering calculations between two diatomic molecules are performed by neglecting the nuclear spin of the target. Our goal is to show how hyperfine structure resolved collisional data can be obtained from these spin-free collisional data. In the remainder of this section, we present the different methods for this computation.

In this section, the subscript 1 refers to the first diatomic molecule (the target with non-zero nuclear spin) and the subscript 2 refers to the second diatomic molecule (the projectile). In this paper, the projectile will be the H₂ molecule but the formula can be used for any diatomic molecule. j_1 and j'_1 refer to the initial and final rotational states of the target, respectively, while j_2 and j'_2 refer to the initial and final rotational states of the projectile, respectively.

The hyperfine structure levels of the target are labeled with j_1, F_1 , where F_1 , the total molecular angular momentum quantum number of the target, is defined as $\mathbf{F}_1 = \mathbf{j}_1 + \mathbf{I}_1$ (I_1 is the nuclear spin). Then, F_1 and F'_1 designate the initial and final hyperfine quantum number, respectively.

A. Recoupling approach

The hyperfine splitting of the rotational energy levels is usually very small. Hence, if the hyperfine levels can be assumed to be degenerate, the hyperfine scattering problem can be considerably simplified. Thus, the integral cross sections corresponding to transitions between hyperfine levels of the target can be obtained from nuclear spin free S-matrices using a recoupling method.³⁰ The recoupling scheme of the angular momenta is then adopted to transform S-matrices to a new recoupled basis as described in Refs. 23 and 31.

We start by coupling the rotational angular momenta of the two diatomic molecules to form $\mathbf{j}_{12} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2$, which then couples with the relative angular momentum of these molecules, l , to form the total angular momentum $\mathbf{J} = \mathbf{j}_{12} + \mathbf{l}$ (without nuclear spin of the target). The total angular momentum of a system including nuclear spin is, then, given by

$$\mathbf{J}_T = \mathbf{J} + \mathbf{I}_1. \quad (1)$$

In the recoupling scheme, we introduce a new perturbing angular momentum $\mathbf{j}_R$, and recouple the angular momenta as follows:

$$\mathbf{j}_R = \mathbf{j}_2 + \mathbf{l}, \quad \mathbf{J}_T = \mathbf{j}_R + \mathbf{F}_1. \quad (2)$$

Transformation to the new basis leads to the recoupling of S-matrices obtained from nuclear spin free CC calculations^{3,23}

$$\begin{aligned} S^{J_T}[j_1(j_2)l; F_1|j'_1(j'_2)l'; F'_1] \\ = \sum_{j_{12}, j'_{12}} (-1)^{j_R + j'_R + l + l' + j_2 + j'_2} \\ \times [(2F_1 + 1)(2F'_1 + 1)(2j_{12} + 1)(2j'_{12} + 1) \\ \times (2j_R + 1)(2j'_R + 1)]^{1/2} (2J + 1) \\ \times \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ l & J & j_R \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j'_1 & j'_2 & j'_{12} \\ l' & J & j'_R \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_R & j_1 & J \\ I_1 & J_T & F_1 \end{matrix} \right\} \\ \times \left\{ \begin{matrix} j'_R & j'_1 & J \\ I_1 & J_T & F'_1 \end{matrix} \right\} S^J[(j_1 j_2) j_{12} l | (j'_1 j'_2) j'_{12} l'] \end{aligned} \quad (3)$$

where $\left\{ \begin{matrix} \end{matrix} \right\}$ is a “6-j” symbol and where $S^J[(j_1 j_2) j_{12} l | (j'_1 j'_2) j'_{12} l']$ are the S-matrices obtained from nuclear spin-free calculations.

Thus, the hyperfine-structure resolved cross sections are then given by

$$\begin{aligned} \sigma_{j_1, F_1, j_2 \rightarrow j'_1, F'_1, j'_2}^{Rec} &= \frac{\pi}{k_{j_1, j_2}^2 (2F_1 + 1)(2j_2 + 1)} \sum_{J_T} (2J_T + 1) \\ &\times \sum_{l, l', j_R, j'_R} |\delta_{j_1 j'_1} \delta_{j_2 j'_2} \delta_{j_R j'_R} \delta_{l l'} \delta_{F_1 F'_1} \\ &- S^{J_T}[j_1(j_2)l; F_1|j'_1(j'_2)l'; F'_1]|^2, \end{aligned} \quad (4)$$

where $k_{j_1, j_2}^2 = 2\mu(E - E_{j_1, j_2})$. μ is the reduced mass of the system, E is the total energy of the system, and E_{j_1, j_2} is the internal energy of the colliding system.

The summation extends over all values of the total angular momentum J_t which contribute to the inelastic collisions. This approximate, but almost exact recoupling approach will be considered as our reference approach in the following. Indeed, it has been shown recently in the case of $CN-H_2$ collisions³ that fine-structure resolved exact and recoupling cross sections are almost equal when energy levels splitting is very small ($\simeq 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$). Hyperfine splitting is usually even smaller ($\leq 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) so that we can be confident in the accuracy of this recoupling approach. However, it should be noted that the recoupling technique requires to store the S-matrices that can become prohibitively large for calculations at moderate and high temperatures, especially if the rotational constant of the molecule is small.

B. Infinite order sudden limit (IOS)

Hyperfine cross sections computed within the IOS approximation in which the rotational energy spacings are simply ignored can be directly deduced from the knowledge of the CC cross sections between rotational levels ($\sigma_{j_1, j_2 \rightarrow j'_1, j'_2}^{CC}$). Indeed, we can take advantage of the property of the IOS approximation that can provide all the transitions (rotational and hyperfine) from only the so-called “fundamental” cross sections,^{32,33} which are the transitions out the lowest channel ($j_1 = 0$ and $j_2 = 0$). Such approximation is very popular since it allows to easily deal with any complex fine/hyperfine structures of molecules.

In practice, we can use the CC nuclear spin free cross sections $\sigma_{j_1, j_2 \rightarrow j'_1, j'_2}^{CC}$ to evaluate the “fundamental” cross sections. Excitation fundamental cross sections are also usually replaced by the de-excitation fundamental cross sections as follows:

$$\sigma_{0,0 \rightarrow L_1, L_2}^{CC} = (2L_1 + 1)(2L_2 + 1)\sigma_{L_1, L_2 \rightarrow 0,0}^{CC}, \quad (5)$$

where L_1 and L_2 are the rotational state of the target and projectile, respectively.

Such procedure has been shown to improve the accuracy of the results at low collisional energies.²²

Using the IOS approximation, rotationally nuclear spin free inelastic cross sections are given by³³

$$\begin{aligned} \sigma_{j_1, j_2 \rightarrow j'_1, j'_2}^{IOS} &= \sum_{L_1, L_2} (2j'_2 + 1)(2j'_1 + 1) \\ &\times \begin{pmatrix} j_1 & L_1 & j'_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} j_2 & L_2 & j'_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \\ &\times (2L_1 + 1)(2L_2 + 1)\sigma_{L_1, L_2 \rightarrow 0,0}^{CC}, \end{aligned} \quad (6)$$

where $\begin{pmatrix} j & L & j' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ is a “3-j” symbol.

Hyperfine cross sections can then be obtained as follows:

$$\begin{aligned} \sigma_{j_1, j_2 \rightarrow j'_1, j'_2}^{IOS} &= \sum_{L_1, L_2} (2j'_2 + 1)(2j_1 + 1)(2j'_1 + 1) \\ &\times (2F'_1 + 1) \begin{pmatrix} j_2 & L_2 & j'_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\times \begin{pmatrix} j'_1 & j_1 & L_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{Bmatrix} L_1 & F_1 & F'_1 \\ I_1 & j'_1 & j_1 \end{Bmatrix}^2 \\ &\times (2L_1 + 1)(2L_2 + 1)\sigma_{L_1, L_2 \rightarrow 0,0}^{CC}. \end{aligned} \quad (7)$$

Note that in Eqs. (6) and (7), $\sigma_{L_1, L_2 \rightarrow 0,0}^{CC}$ can be replaced by nuclear spin free cross sections obtained from approximate coupled states calculations³⁴ or from any other theoretical methods used to determine state-to-state rotationally inelastic cross sections.

Note also that in Eqs. (6) and (7), it is possible to replace the cross sections $\sigma_{L_1, L_2 \rightarrow 0,0}^{CC}$ by the corresponding thermal rate coefficients $k_{L_1, L_2 \rightarrow 0,0}^{CC}(T)$ to obtain directly the hyperfine structure resolved rate coefficients. Rotational rate coefficients are usually tabulated in astrophysical databases^{35,36} so that hyperfine rate coefficients may be easily obtained using the above procedure.

C. Scaled-infinite order sudden limit (S-IOS)

Generally, the rotational energy spacings in diatomic molecules (typically on the order of a few cm^{-1}) are not negligibly small. The IOS approximation is thus inaccurate at low energies, despite the use of CC cross sections instead of IOS fundamental cross sections. On the other hand, the hyperfine splittings are negligible compared to the collisional energies and the above IOS prescriptions are expected to correctly predict the relative cross sections among hyperfine levels within a rotational state.

Thus, the ratio between $\sigma_{j_1, j_2 \rightarrow j'_1, j'_2}^{IOS}$ and $\sigma_{j_1, j_2 \rightarrow j'_1, j'_2}^{IOS}$ could be assumed to be equal to the ratio between $\sigma_{j_1, j_2 \rightarrow j'_1, j'_2}^{CC}$ and $\sigma_{j_1, j_2 \rightarrow j'_1, j'_2}^{CC}$ for all the transitions. Then, one could scale the rotational CC cross sections with the ratio of hyperfine and rotational IOS cross sections in order to obtain a better estimate of the hyperfine cross sections

$$\sigma_{j_1, j_2 \rightarrow j'_1, j'_2}^{S-IOS} = \frac{\sigma_{j_1, j_2 \rightarrow j'_1, j'_2}^{IOS}}{\sigma_{j_1, j_2 \rightarrow j'_1, j'_2}^{IOS}} \sigma_{j_1, j_2 \rightarrow j'_1, j'_2}^{CC}. \quad (8)$$

Such procedure was first presented by Neufeld and Green¹⁵ in the case of collisions with a structureless projectile. We refer to this method as S-IOS.

This scaling procedure ensures that the summed hyperfine rate coefficients are identical to the CC pure rotational rate coefficients, as in the case of the recoupling approach

$$\sum_{F'_1} \sigma_{j_1, j_2 \rightarrow j'_1, j'_2}^{S-IOS} = \sigma_{j_1, j_2 \rightarrow j'_1, j'_2}^{CC}. \quad (9)$$

D. M_j randomizing limit

Finally, a very simple approach called the M_j randomizing limit³⁰ has also been applied in the case of collisions with a structureless target. It consists in a statistical approach where the hyperfine cross sections do not depend on the initial hyperfine level. Using such approximation, the hyperfine cross sections are assumed to be proportional to the degeneracy of the final hyperfine level ($2F'_1 + 1$). In the case of collisions between two diatomic molecules, the hyperfine cross

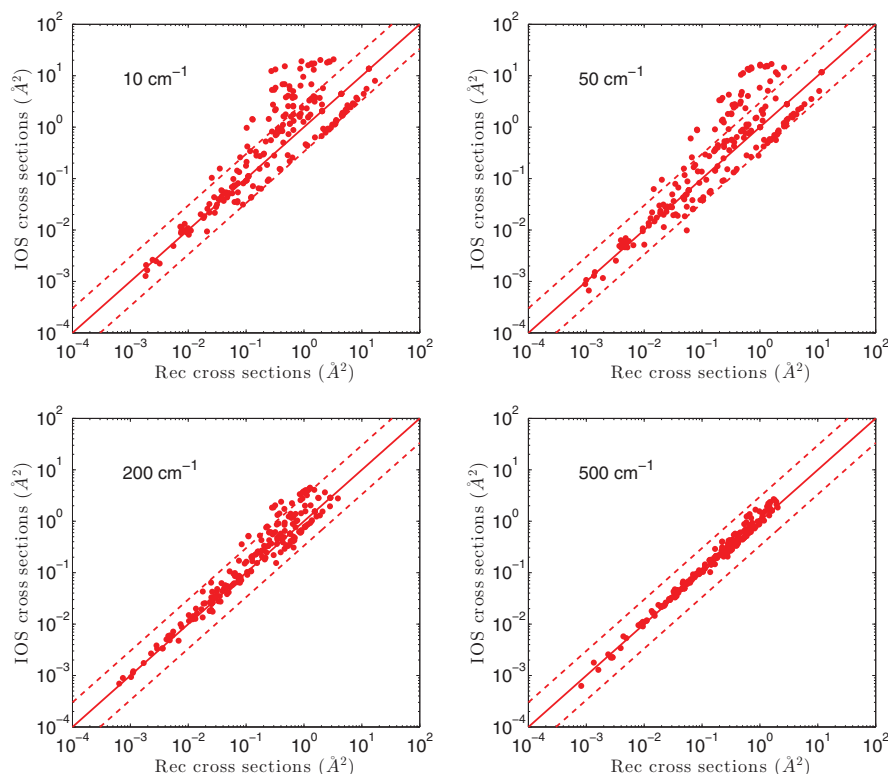


FIG. 1. Comparison between HCl-para-H₂($j_2 = 0$) recoupling and IOS hyperfine cross sections for all the de-excitation transitions up to $j_1 = 5$ at four different collisional energies. The vertical axis represents the hyperfine IOS cross sections and the horizontal axis represents the corresponding hyperfine recoupling cross sections. The two dashed lines in each panel delimit the region where the cross sections differ by less than a factor of 3.

sections is then given by

$$\sigma_{j_1 F_1, j_2 \rightarrow j'_1 F'_1, j'_2}^{RAN} = \frac{(2F'_1 + 1)}{(2I + 1)(2j_1 + 1)} \sigma_{j_1, j_2 \rightarrow j'_1, j'_2}^{CC}. \quad (10)$$

However, it has been shown²² that this statistical method leads to up to two orders of magnitude differences compared to a recoupling approach, principally due to the lack of respect of the propensity rules in favor of $\Delta j_1 = \Delta F_1$. Hence, it is not recommended to use this approximation and we do not discuss anymore the validity of this method in the following.

III. APPLICATION TO THE HCL-H₂ COLLISIONAL SYSTEM

As a first application, we use the HCl-H₂ nuclear spin free S-matrices, cross sections, and rate coefficients recently computed by some of us^{27,28} in order to compute hyperfine structure resolved HCl-H₂ collisional data. The different theoretical approaches presented above are applied and compared, to evaluate their accuracy.

The HCl-H₂ nuclear spin free scattering calculations were based on a potential energy surface²⁸ computed at the coupled cluster with single, double, and perturbative triple excitations [CCSD(T)]^{37,38} level of theory using the rather large augmented correlation-consistent quadruple zeta (aug-

cc-pVQZ) basis set³⁹ augmented with bond functions.⁴⁰ CC rotationally inelastic S-matrices and cross sections between the first 11 rotational levels of HCl were obtained for energies up to 3000 cm⁻¹. Corresponding rate coefficients were provided for temperatures up to 300 K.

In HCl, the coupling between the nuclear spin ($I_1 = 3/2$) of the chlorine atom and the molecular rotation results in a weak splitting of each rotational level j_1 into 4 hyperfine levels (except for the $j_1 = 0$ level which has only 1 hyperfine level and for the $j_1 = 1$ level which is split into only 3 levels). Each hyperfine level is designated by a quantum number F_1 ($F_1 = I_1 + j_1$) varying between $|I_1 - j_1|$ and $I_1 + j_1$. In the following, j_2 designates the rotational momentum of the H₂ molecule. Note that atomic hydrogen also possess a non-zero nuclear spin. However, the hyperfine splitting due to hydrogen nuclear spin is much smaller than the one due to chlorine nuclear spin and cannot be resolved by actual telescopes.

First, we compute hyperfine structure resolved cross sections using the recoupling approach. We use the S-matrices computed in Lanza *et al.*²⁸ to obtain the recoupling cross sections using Eqs. (3) and (4). The calculations are limited to rotational levels with $j_1, j'_1 \leq 5$. We only consider the transitions where j_2 remains constant, and equal to 0 (para-H₂) and 1 (ortho-H₂).

From the latter cross sections, we obtain the corresponding thermal rate coefficients at temperature T by averaging over the collision energy (E_c)

$$k_{j_1, F_1, j_2 \rightarrow j'_1, F'_1, j'_2}^{Rec}(T) = \left(\frac{8}{\pi \mu k_B^3 T^3} \right)^{\frac{1}{2}} \times \int_0^\infty \sigma_{j_1, F_1, j_2 \rightarrow j'_1, F'_1, j'_2}^{Rec} E_c e^{-\frac{E_c}{k_B T}} dE_c, \quad (11)$$

where $\sigma_{j_1, F_1, j_2 \rightarrow j'_1, F'_1, j'_2}^{Rec}$ is the hyperfine structure resolved cross section, μ is the reduced mass of the system, and k_B is the Boltzmann's constant. Calculations up to 3000 cm⁻¹ allow determining rate coefficients from 5 to 300 K.

In the following, we compare our IOS and S-IOS results to the results obtained from the recoupling approach (taken as our reference).

Second, we use the nuclear spin free CC cross sections and rate coefficients of Refs. 27 and 28 to compute pure IOS hyperfine cross sections ($\sigma_{j_1, F_1, j_2 \rightarrow j'_1, F'_1, j'_2}^{IOS}$) and rate coefficients ($k_{j_1, F_1, j_2 \rightarrow j'_1, F'_1, j'_2}^{IOS}$).

Figs. 1 and 2 show a comparison between hyperfine recoupling and hyperfine IOS cross sections for all the de-excitation transitions up to $j_1 = 5$, including quasi-elastic transitions (those with $j_1 = j'_1$ and $F_1 \neq F'_1$). Fig. 1 presents the

results for collisions with para-H₂ ($j_2 = 0$) and Fig. 2 shows the results for collisions with ortho-H₂ ($j_2 = 1$).

Significant differences exist between recoupling and IOS data for both para- and ortho-H₂ colliders, the differences being more pronounced for ortho-H₂ than for para-H₂. For collisions with ortho-H₂ ($j_2 = 1$), IOS approach fails to properly estimate the hyperfine cross sections for most of the transitions. The mismatch is larger than a factor of 10 for many transitions, despite a slight improvement with increasing energies. For collisions with para-H₂ ($j_2 = 0$), the mean difference is smaller than for collisions with ortho-H₂ ($j_2 = 1$). However, significant deviations from the recoupling results still exist at low energies. As expected, the agreement between the two sets of cross sections tends to improve with increasing energies. For kinetic energies larger than 200 cm⁻¹, the differences are usually less than a factor of 2-3.

Such results are not surprising as we do not expect that the IOS approximation is accurate for light molecules like HCl with large energy spacing between energy levels as well as for low and moderate collisional energies. As a result, the IOS methodology does not provide an accurate description of the rotational and hyperfine cross sections. IOS approach may be more suited for heavier targets such as HCN, HNC, or N₂H⁺. However, we do not recommend to use it for the determination of hyperfine collisional data, since

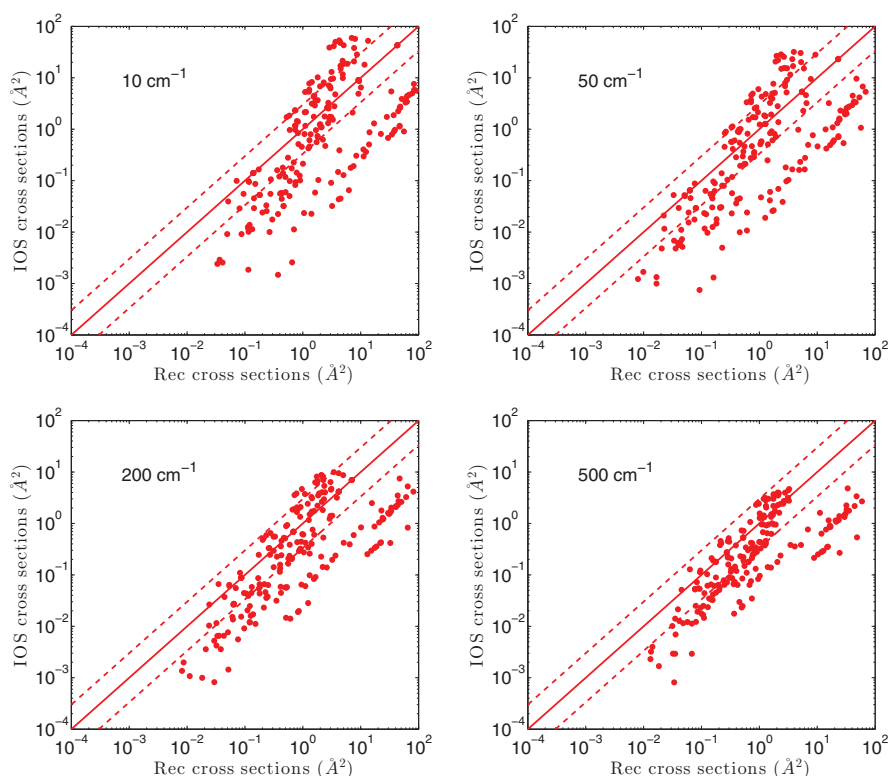


FIG. 2. Comparison between HCl-ortho-H₂ ($j_2 = 1$) recoupling and IOS hyperfine cross sections for all the de-excitation transitions up to $j_1 = 5$ at four different collisional energies. The vertical axis represents the hyperfine IOS cross sections and the horizontal axis represents the corresponding hyperfine recoupling cross sections. The two dashed lines in each panel delimit the region where the cross sections differ by less than a factor of 3.

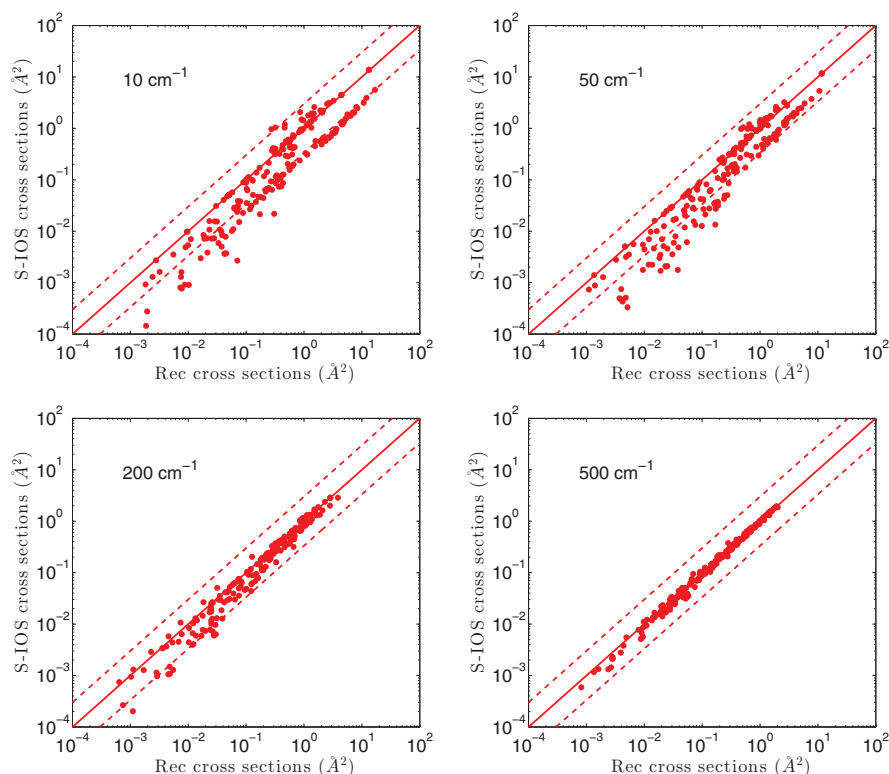


FIG. 3. Comparison between HCl-para- $H_2(j_2 = 0)$ recoupling and S-IOS hyperfine cross sections for all the de-excitation transitions up to $j_1 = 5$ at four different collisional energies. The vertical axis represents the hyperfine S-IOS cross sections and the horizontal axis represents the corresponding hyperfine recoupling cross sections. The two dashed lines in each panel delimit the region where the cross sections differ by less than a factor of 3.

the IOS method is not expected to lead to accurate hyperfine structure resolved collisional data at typical interstellar temperatures.

Next, we compute hyperfine S-IOS cross sections and rate coefficients, which we then compare to results obtained from the recoupling approach. Figs. 3 and 4 show a comparison between hyperfine recoupling and hyperfine S-IOS cross sections for all the de-excitation transitions up to $j_1 = 5$. Fig. 3 presents the results for collisions with para- $H_2(j_2 = 0)$ whereas Fig. 4 presents the results for collisions with ortho- $H_2(j_2 = 1)$.

For collisions with para- $H_2(j_2 = 0)$, the agreement between recoupling and S-IOS calculations improves compared to the use of pure IOS approximation. At low energies, the differences between the two sets of data are less than a factor of 3-4 (especially for the dominant cross sections). At kinetic energies greater than 200 cm^{-1} , cross sections are almost identical. We thus conclude that S-IOS approach can be used to compute hyperfine structure resolved cross sections and rate coefficients in the case of collisions with para- $H_2(j_2 = 0)$ on condition that low kinetic energies or temperatures are not considered. Similar conclusions were previously drawn by Faure and Lique²² in the case of collisions with a structureless projectile. It is interesting to note that S-IOS approach provides accurate results for light molecules, while the

pure IOS approach does not work well for rotational/hyperfine excitation.

For collisions with ortho- $H_2(j_2 = 1)$, the agreement with the recoupling calculations only slightly improves when we use the S-IOS method instead of the IOS one. Thus, we do not recommend the S-IOS method to accurately evaluate the hyperfine cross sections and rate coefficients.

The accuracy of the S-IOS approach for collisions with para- $H_2(j_2 = 0)$ and not for collisions with ortho- $H_2(j_2 = 1)$ is at first surprising. However, one can see that in Eqs. (6) and (7), the computation of the fundamental cross sections is done regardless whether the colliding partner is ortho- H_2 or para- H_2 . In contrast to heteronuclear diatomic molecules, H_2 exists in two nuclear-spin isomers that can be considered as separate species (ortho-para- H_2 conversion is not possible through non-reactive collisions).

In an attempt to improve the accuracy of the S-IOS approach in the case of ortho- H_2 collisions, we replace the fundamental cross sections by the “fundamental” ones for ortho- H_2 collisions ($\sigma_{L_1, L_2+1 \rightarrow 0, 1}^{CC}$) in Eqs. (6) and (7). We refer to this method as S-IOSb. Table I presents a comparison between recoupling, S-IOS and S-IOSb cross sections for a small sample of the case of collisions with ortho- $H_2(j_2 = 1)$.

Using S-IOSb method instead of S-IOS does not really improve the results. In both cases, the computation scales the

164321-7 M. Lanza and F. Lique

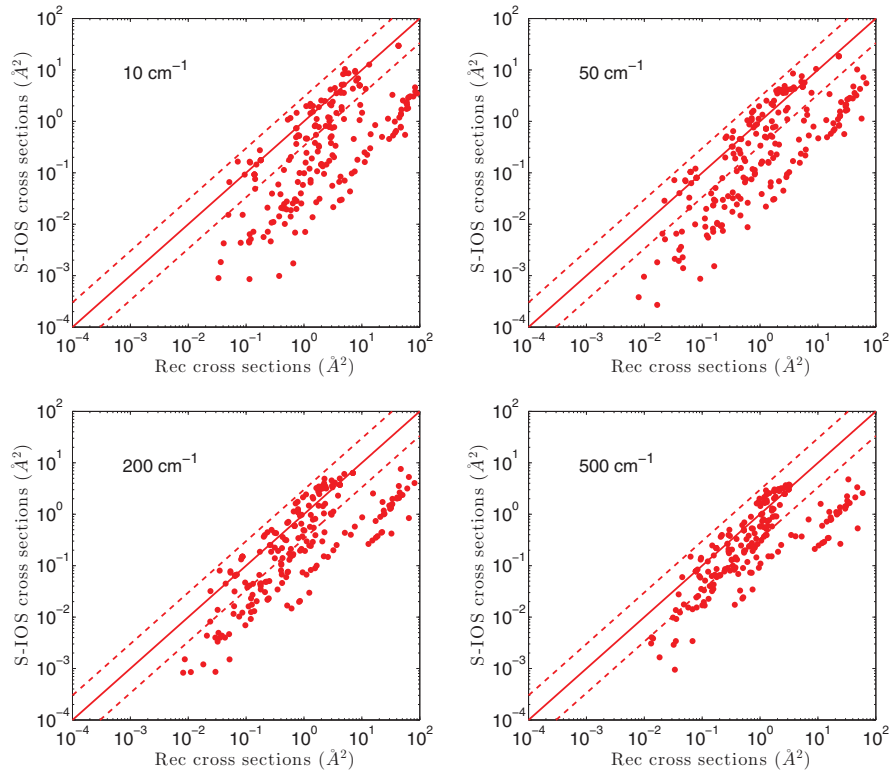
 J. Chem. Phys. **141**, 164321 (2014)


FIG. 4. Comparison between HCl -ortho- $H_2(j_2 = 1)$ recoupling and S-IOS hyperfine cross sections for all the de-excitation transitions up to $j_1 = 5$ at four different collisional energies. The vertical axis represents the hyperfine S-IOS cross sections and the horizontal axis represents the corresponding hyperfine recoupling cross sections. The two dashed lines in each panel delimit the region where the cross sections differ by less than a factor of 3.

TABLE I. Comparison between selected HCl -ortho- $H_2(j_2 = 1)$ recoupling, S-IOS and S-IOSb hyperfine excitation cross sections (in $\text{\AA}^2$) at four different collisional energies. The percentage for the comparison are given by the following formula: $\% = \frac{|(S-IOS-Rec)|}{Rec} \times 100$.

E_c	10 cm^{-1}					50 cm^{-1}				
	Rec	S-IOS	%	S-IOSb	%	Rec	S-IOS	%	S-IOSb	%
$j_1 F_1 \rightarrow j_1' F_1'$										
5 3.5 $\rightarrow$ 3 1.5	1.270	1.990	56	2.000	57	0.719	1.050	46	1.060	47
5 3.5 $\rightarrow$ 3 2.5	0.824	0.523	37	0.516	37	0.444	0.274	38	2.710	39
5 3.5 $\rightarrow$ 4 3.5	2.780	1.160	58	0.978	65	1.280	0.485	62	0.453	65
5 3.5 $\rightarrow$ 4 5.5	0.266	0.005	98	0.003	99	0.047	0.001	97	0.001	97
5 4.5 $\rightarrow$ 3 2.5	1.100	1.980	80	1.990	81	0.605	1.050	73	1.050	74
5 4.5 $\rightarrow$ 3 3.5	0.786	0.537	32	0.530	32	0.424	0.282	33	0.279	34
5 6.5 $\rightarrow$ 1 1.5	0.087	0.015	82	0.034	61	0.036	0.007	82	0.014	62
5 6.5 $\rightarrow$ 4 4.5	1.720	0.258	85	0.127	93	0.711	0.075	89	0.053	93
E_c	200 cm^{-1}					500 cm^{-1}				
	Rec	S-IOS	%	S-IOSb	%	Rec	S-IOS	%	S-IOSb	%
$j_1 F_1 \rightarrow j_1' F_1'$										
5 3.5 $\rightarrow$ 3 1.5	0.792	1.140	44	1.160	47	1.200	1.660	38	1.720	43
5 3.5 $\rightarrow$ 3 2.5	0.494	0.313	37	0.303	39	0.752	0.523	30	0.486	35
5 3.5 $\rightarrow$ 4 3.5	1.020	0.482	53	0.405	60	1.030	0.579	44	0.504	51
5 3.5 $\rightarrow$ 4 5.5	0.032	0.003	90	0.003	90	0.036	0.009	74	0.011	69
5 4.5 $\rightarrow$ 3 2.5	0.664	1.130	70	1.160	74	1.010	1.610	59	1.700	68
5 4.5 $\rightarrow$ 3 3.5	0.471	0.320	32	0.311	34	0.716	0.529	26	0.496	31
5 6.5 $\rightarrow$ 1 1.5	0.038	0.004	89	0.010	73	0.068	0.003	95	0.013	81
5 6.5 $\rightarrow$ 4 4.5	0.557	0.130	77	0.076	86	0.555	0.198	64	0.145	74

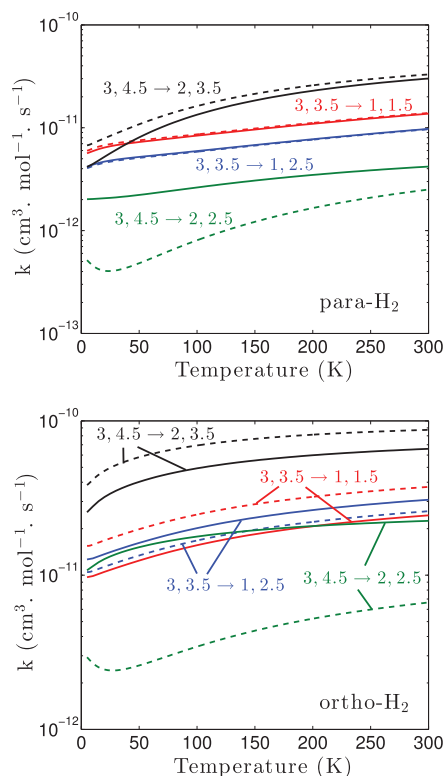


FIG. 5. Comparison of the temperature variation of the hyperfine recoupling (solid lines) and hyperfine S-IOS (dashed lines) de-excitation rate coefficients of HCl in collision with para-H₂ ($j_2 = 0$) (upper panel) and ortho-H₂ ($j_2 = 1$) (lower panel). From initial level j_1, F_1 to final level j_1', F_1' .

hyperfine IOS cross sections by the ratio between $\sigma_{j_1 j_2 \rightarrow j_1' j_2'}^{CC}$ and $\sigma_{j_1 j_2 \rightarrow j_1' j_2'}^{IOS}$ and uses similar algebra, resulting in similar results using either the ortho- or the para-H₂ cross sections are used for fundamental cross sections.

Fig. 5 shows HCl-H₂ hyperfine recoupling and S-IOS rate coefficients for some selected transitions. The rate coefficients display the same features than the cross sections. A good agreement exists between recoupling and S-IOS results in the case of collisions with para-H₂ ($j_2 = 0$). This agreement improves with increasing temperatures. On the other hand, the agreement is very moderate for collisions with ortho-H₂ ($j_2 = 1$). Using the S-IOS approach cannot provide results with an accuracy better than a factor of 3-5.

To conclude on the methods comparison, we find that hyperfine S-IOS cross sections are in reasonable agreement with the recoupling cross sections in the case of collisions with para-H₂ ($j_2 = 0$), especially for high kinetic energies/temperatures, while hyperfine S-IOS cross sections disagree with the recoupling cross sections in the case of collisions with ortho-H₂ ($j_2 = 1$), regardless of the use of para- or ortho-H₂ fundamental cross sections.

We thus suggest that the S-IOS approximation should be used to compute hyperfine structure resolved cross sections at moderate and high collisional energies when S-matrices are

not saved and when dealing only with para-H₂ ($j_2 = 0$) colliding partner. In the absence of nuclear spin free S-matrices, S-IOS approach may also be used for collisions with ortho-H₂ ($j_2 = 1$), but more caution should be taken about the accuracy of the results in this case. Accurate results at low energies/temperatures and for collisions with ortho-H₂ ($j_2 = 1$) can only be obtained using a recoupling technique.

The hyperfine rate coefficients computed in this paper are the first of this kind for the HCl-H₂ collisional system. It is then interesting to also discuss the propensity rules of these new HCl-H₂ rate coefficients. First, we can retrieve the dominance of the transitions due to H₂ ($j_2 = 1$) collisions over the transitions due to H₂ ($j_2 = 0$) collisions, as previously observed for the purely rotational cross sections.²⁸ Second, we can also observe the typical trend in favor of the transitions involving $\Delta j_1 = \Delta F_1$ for both para and ortho-H₂.³⁰

IV. SUMMARY AND DISCUSSION

In this paper, we have investigated the computation of hyperfine structure resolved cross sections and rate coefficients for the collisions of two diatomic molecules. Three collisional data sets (recoupling, IOS and S-IOS) for the HCl-H₂ collisional system have been compared in detail using both para-H₂ ($j_2 = 0$) and ortho-H₂ ($j_2 = 1$) colliding partners. S-IOS approximation was found to reproduce the recoupling results within a factor of 2 or better in the case of collisions with para-H₂ ($j_2 = 0$) and at intermediate and high kinetic energies while the two approximations fail in the case of collisions with ortho-H₂ ($j_2 = 1$).

HCl molecule is not very suitable for the use of IOS based methods as it is a light hydride. Hence, we can expect that the S-IOS approach may be in even better agreement with recoupling approach when considering heavier molecules such as HCN⁴ or HNC² molecules. Rotational cross sections are available for these molecules, which will be good candidates for exploring the use of the S-IOS method.

It should be noted that the present theoretical approach can also be used to deal with fine structure of $^2\Sigma$ or $^3\Sigma$ electronic state molecules, as soon as the fine structure splitting is moderate. Indeed, fine structure resolved transitions could be obtained from rotationally resolved collisional data as it was recently done by Kalugina *et al.*³ in the case of CN-H₂ collisions.

Finally, this study provides the first hyperfine HCl-H₂ rate coefficients. Such data are crucial to interpret the recent spectra obtained from the Herschel telescope.^{9,26} The analysis of these emission spectra using the present collisional data will provide the astronomers with a better insight into the HCl abundance in the interstellar medium. Accurate determination of the HCl abundance in molecular clouds will also allow a better understanding of the interstellar chlorine chemistry, which is presently still an open question.²⁶

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Camille Lique for her carefully reading and editing of the paper. This work has been supported by the Agence Nationale de la Recherche (ANR-HYDRIDES),

164321-9 M. Lanza and F. Lique

J. Chem. Phys. **141**, 164321 (2014)

Contract No. ANR-12-BS05-0011-01 and by the CNRS national program “Physique et Chimie du Milieu Interstellaire.” We also thank the CPER Haute-Normandie/CNRT/Energie, Electronique, Matériaux.

- ¹P. L. James, I. R. Sims, I. W. M. Smith, M. H. Alexander, and M. Yang, *J. Chem. Phys.* **109**, 3882 (1998).
- ²F. Dumouchel, J. Klos, and F. Lique, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 8204 (2011).
- ³Y. Kalugina, J. Klos, and F. Lique, *J. Chem. Phys.* **139**, 074301 (2013).
- ⁴M. H. Vera, Y. Kalugina, O. Denis-Alpizar, T. Stoecklin, and F. Lique, *J. Chem. Phys.* **140**, 224302 (2014).
- ⁵F. Daniel, M. Gérin, E. Roueff, J. Cernicharo, N. Marcelino, F. Lique, D. C. Lis, D. Teyssier, N. Biver, and D. Bockelée-Morvan, *A&A* **560**, A3 (2013).
- ⁶R. M. Loughnane, M. P. Redman, M. A. Thompson, N. Lo, B. O'Dwyer, and M. R. Cunningham, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **420**, 1367 (2012).
- ⁷F. Daniel, J. Cernicharo, E. Roueff, M. Gerin, and M. L. Dubernet, *Astrophys. J.* **667**, 980 (2007).
- ⁸C. Codella, S. Viti, C. Ceccarelli, B. Lefloch, M. Benedettini, G. Busquet, P. Caselli, F. Fontani, A. Gómez-Ruiz, L. Podio *et al.*, *Astrophys. J.* **776**, 52 (2013).
- ⁹R. R. Monje, D. C. Lis, E. Roueff, M. Gerin, M. De Luca, D. A. Neufeld, B. Godard, and T. G. Phillips, *Astrophys. J.* **767**, 81 (2013).
- ¹⁰M. Padovani, C. M. Walmsley, M. Tafalla, P. Hily-Blant, and G. Pineau Des Forêts, *A&A* **534**, A77 (2011).
- ¹¹E. Roueff and F. Lique, *Chem. Rev.* **113**, 8906 (2013).
- ¹²F. Lique and J. Klos, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **413**, L20 (2011).
- ¹³Y. Kalugina, F. Lique, and J. Klos, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **422**, 812 (2012).
- ¹⁴D. Ben Abdallah, F. Najar, N. Jaidane, F. Dumouchel, and F. Lique, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **419**, 2441 (2012).
- ¹⁵D. A. Neufeld and S. Green, *Astrophys. J.* **432**, 158 (1994).
- ¹⁶M. Lanza and F. Lique, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **424**, 1261 (2012).
- ¹⁷F. Dumouchel, J. Klos, R. Toboła, A. Bacmann, S. Maret, P. Hily-Blant, A. Faure, and F. Lique, *J. Chem. Phys.* **137**, 114306 (2012).
- ¹⁸F. Lique, F. F. S. van der Tak, J. Klos, J. Bultuis, and M. H. Alexander, *A&A* **493**, 557 (2009).
- ¹⁹F. Daniel, M.-L. Dubernet, M. Meuwly, J. Cernicharo, and L. Pagani, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **363**, 1083 (2005).
- ²⁰A. Spielfiedel, N. Feautrier, F. Najar, D. Ben Abdallah, F. Dayou, M. L. Senent, and F. Lique, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **421**, 1891 (2012).
- ²¹G. Buffa, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **421**, 719 (2012).
- ²²A. Faure and F. Lique, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **425**, 740 (2012).
- ²³A. R. Offer, M. C. van Hemert, and E. F. van Dishoeck, *J. Chem. Phys.* **100**, 362 (1994).
- ²⁴G. A. Blake, J. Keene, and T. G. Phillips, *Astrophys. J.* **295**, 501 (1985).
- ²⁵P. Schilke, T. G. Phillips, and N. Wang, *Astrophys. J.* **441**, 334 (1995).
- ²⁶C. Codella, C. Ceccarelli, S. Bottinelli, M. Salez, S. Viti, B. Lefloch, S. Cabrit, E. Caux, A. Faure, M. Vasta *et al.*, *Astrophys. J.* **744**, 164 (2012).
- ²⁷M. Lanza, Y. Kalugina, L. Wiesenfeld, A. Faure, and F. Lique, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **443**, 3351 (2014).
- ²⁸M. Lanza, Y. Kalugina, L. Wiesenfeld, and F. Lique, *J. Chem. Phys.* **140**, 064316 (2014).
- ²⁹S. Green, *J. Chem. Phys.* **62**, 2271 (1975).
- ³⁰M. H. Alexander and P. J. Dagdigan, *J. Chem. Phys.* **83**, 2191 (1985).
- ³¹G. C. Corey and F. R. McCourt, *J. Phys. Chem.* **87**, 2723 (1983).
- ³²R. Goldflam, S. Green, and D. J. Kouri, *J. Chem. Phys.* **67**, 4149 (1977).
- ³³M. Alexander, *J. Chem. Phys.* **71**, 1683 (1979).
- ³⁴P. McGuire and D. J. Kouri, *J. Chem. Phys.* **60**, 2488 (1974).
- ³⁵F. L. Schöier, F. F. S. van der Tak, E. F. van Dishoeck, and J. H. Black, *A&A* **432**, 369 (2005).
- ³⁶M.-L. Dubernet, M. H. Alexander, Y. A. Ba, N. Balakrishnan, C. Balança, C. Ceccarelli, J. Cernicharo, F. Daniel, F. Dayou, M. Doronin *et al.*, *A&A* **553**, A50 (2013).
- ³⁷C. Hampel, K. A. Peterson, and H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 1 (1992).
- ³⁸J. D. Watts, J. Gauss, and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **98**, 8718 (1993).
- ³⁹T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- ⁴⁰H. L. Williams, E. M. Mas, K. Szaławicz, and B. Jeziorski, *J. Chem. Phys.* **103**, 7374 (1995).

Chapitre 7

Conclusion et perspectives

7.1 Conclusion

Les résultats obtenus au cours de cette thèse vont maintenant être synthétisés dans cette conclusion. Les conséquences de ces résultats dans des applications astrophysiques vont aussi être discutées.

- Au cours de cette thèse deux surfaces d'énergie potentielle ont été obtenues pour les systèmes d'intérêt astrophysique HCl-He et HCl-H₂. Ces deux surfaces d'énergie potentielle, calculées avec des méthodes *ab initio* hautement corrélées, peuvent servir de référence à laquelle se comparer lors du développement de nouvelles surfaces ou de nouvelles méthodes *ab initio*. Cela a d'ailleurs été le cas pour HCl-He et la surface développée avec l'approche CCSD(T)-F12 (Ajili et al. (2013), voir article en annexe).
- De nouvelles sections efficaces puis des taux de collisions rotationnels ont ensuite été calculés pour HCl en collision avec He et H₂. Pour HCl-H₂, il s'agit des premiers taux de collisions calculés en prenant directement en compte la structure de H₂. Ces taux de collisions ont été obtenus pour les transitions rotationnelles au niveau CC. Les règles de prépondérances en faveur des transitions inélastiques à Δj impair ont été observées. Ces règles sont dues à l'anisotropie des surfaces d'énergie potentielle de HCl-He et HCl-H₂. La comparaison des taux de collisions He et H₂ a montré qu'ils sont très différents, surtout lorsque que l'on compare ortho-H₂ à He.

Pour les taux de collision entre transitions hyperfines, plus complexes à déterminer, les taux ont été obtenus par une méthode de recouplage pour HCl-He. Pour HCl-H₂, les taux hyperfins ont été obtenus par une méthode de recouplage pour les 6 premiers niveaux rotationnels de HCl, puis avec une méthode basée sur l'approximation IOS (S-IOS), pour la prise en compte des niveaux supérieurs. La règle de prépondérance des transitions hyperfines avec $\Delta j_1 = \Delta F_1$ est bien observée. La prise en compte de la structure hyperfine d'une molécule diatomique et de la structure de H₂ n'avait jusqu'à présent été réalisé que pour le système OH-H₂ (Offer et al., 1994).

- La lourdeur des calculs de recouplage (sauvegarde des matrices de diffusion et temps de calculs) rend intéressant le développement de méthodes approchées. Dans cette thèse, la méthode S-IOS, proposée par Neufeld & Green (1994) pour les collisions atome(¹S)-diatome(¹Σ), a été étendue au cas des collisions entre deux molécules diatomiques de symétrie électronique ¹Σ. Cette méthode s'avère plus précise pour para-H₂ que pour ortho-H₂. C'est pourquoi il a été tenté d'améliorer les choses pour ortho-H₂ en remplaçant dans le calcul S-IOS, les sections efficaces fondamentale para-H₂ par celle de ortho-H₂. L'utilisation des sections efficaces ortho-H₂ a donné des résultats similaires au précédent calcul, ce qui peut se comprendre en examinant

la formule S-IOS, dans laquelle le rapport entre sections efficaces IOS rotationnelles et hyperfines rend l'utilisation des sections fondamentales para ou ortho-H₂ équivalentes. On peut donc conclure que la méthode S-IOS est validée pour para-H₂, mais pas pour ortho-H₂. Pour ce dernier un calcul de recouplage est nécessaire au moins à basse énergie pour s'assurer d'une précision suffisante. À plus haute énergie, les sections efficaces pour ortho-H₂ peuvent être calculés avec la méthode S-IOS, puisque la précision de cette méthode augmente avec l'énergie.

- Les nouveaux taux de collisions rotationnels et hyperfins HCl-He peuvent être utilisés en remplacement des taux de collisions précédemment calculés par Neufeld & Green (1994). Les nouveaux taux HCl-He présentent des écarts, avec ceux de Neufeld & Green (1994), pouvant aller jusqu'à un ordre de grandeur, notamment à basse énergie.
- Jusqu'à présent, les taux de collisions avec He de Neufeld & Green (1994), multiplié d'un facteur 1.38, étaient employés pour simuler les taux de collisions avec H₂. Les conséquences de cette approximation dans les modèles de transfert radiatifs, utilisés par les astrophysiciens, ont été étudiées. L'influence des nouveaux taux HCl-H₂ sur les modèles de transfert radiatifs a été étudiée, en simulant les températures de brillance obtenues lors de calculs de transfert radiatif pour des conditions physiques de deux milieux interstellaires (régions de formation d'étoiles et chocs protostellaires). Dans les deux cas, les taux HCl-H₂ ont conduit à une augmentation importante de la température de brillance par rapport à l'utilisation de taux HCl-He. La prise en compte de ortho-H₂ contribue significativement à cette augmentation, ce qui montre la nécessité d'un calcul pour para et ortho-H₂. Cette augmentation de la température de brillance se traduit par une surestimation lors de la détermination de l'abondance de HCl lorsque les taux HCl-He avec un facteur 1.38 sont utilisés. Cette surestimation peut atteindre un facteur supérieur à 5. Il a ainsi été montré que l'approximation de taux avec H₂ par des taux avec He n'était pas valide pour les collisions avec HCl. De même cet exemple, montre l'importance de la précision des taux rotationnels pour leur utilisation dans des modèles de transfert radiatif.
- Les premiers taux hyperfins pour HCl-H₂, prenant explicitement en compte para et ortho-H₂, ont également été utilisés dans un modèle de transfert radiatif afin de déterminer l'abondance moléculaire de HCl (Kama et al., 2014) (voir article soumis en annexe). Cette étude a montré que dans le cœur protostellaire OMC-2 FIR 4, le chlore se trouve à 90% dans HCl sous forme de glaces et 10% sous forme atomique dans la phase gazeuses. HCl sous forme gazeuse est donc un réservoir mineur du chlore interstellaire contrairement à ce qui était prédit par les modèles de chimie interstellaires. La déplétion de HCl de la phase gazeuse doit donc être réévaluée. Ceci s'explique simplement par l'utilisation des nouveaux taux HCl-H₂ qui tendent à faire diminuer les estimations de l'abondance de HCl dans la phase gazeuse.

7.2 Perspectives

Les travaux effectués dans cette thèse, qui s'inscrivent dans le cadre de l'étude des milieux interstellaires peuvent être poursuivie sur plusieurs aspects.

- Tout d'abord l'étude des collisions de HCl avec H est d'un intérêt particulier. En effet dans les milieux interstellaires diffus, où la phase gazeuse contient des espèces atomiques, l'hydrogène atomique peut être le partenaire de collisions majoritaire. La

particularité de ce système est que les collisions peuvent aboutir à des transitions inélastiques mais également à la réaction suivante :

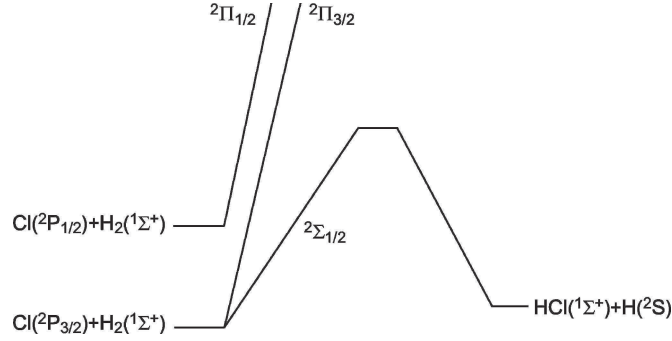
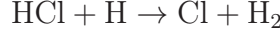


FIGURE 7.1: Représentation schématique des courbes de potentiels (Figure de Lique & Alexander (2012))

On peut cependant observer sur la figure 7.1, que pour cette réaction, il existe une barrière de potentiel, (d'environ 2000 cm^{-1} (Lique & Alexander, 2012)). Du fait de la hauteur importante de cette barrière la réaction $\text{HCl} + \text{H}$ a souvent été considérée comme une voie fermée. Mais à plus haute énergie, ou lorsque les réactifs possèdent une grande énergie interne (niveau rotationnel élevé), la réaction peut avoir lieu notamment par effet tunnel. L'étude de ce système prenant en compte la réaction doit être menée afin de déterminer précisément l'importance de la réaction par rapport aux collisions inélastiques.

- L'importance de la précision des taux de collisions pour la détermination de l'abondance moléculaire a été montrée pour HCl . L'actualisation des taux disponibles dans la littérature peut être effectuée lorsque que la précision de ces derniers n'est plus suffisante par rapport aux possibilités théoriques actuelles. Nous pouvons donc penser que l'amélioration des taux de collisions pour d'autres molécules d'intérêt astrophysique, aboutira probablement à une nouvelle estimation de l'abondance de ces molécules dans les milieux interstellaires, et ainsi à une meilleure compréhension de la chimie de ces milieux.

Lorsque que l'on regarde la liste des taux de collisions disponibles pour les différents partenaires de collisions He et H_2 (Roueff & Lique, 2013), on constate que plusieurs hydrures n'ont des taux de collisions qu'avec He , par exemple CH^+ , CH , NH , ... Puisque l'approximation des taux collisions H_2 par des taux de collisions He avec un facteur multiplicateur n'est pas toujours satisfaisante, il est important pour ces molécules de fournir des taux avec H_2 . L'étude prenant en compte la structure hyperfine si nécessaire peut être menée au niveau S-IOS, au moins pour para- H_2 .

- La précision des taux de collisions est dépendante de la précision de la surface d'énergie potentielle à partir de laquelle ils sont calculés. Cela a été observé dans cette thèse lors de l'étude de HCl-He . Les différences entre les taux de Neufeld & Green (1994) et ceux calculés dans cette thèse, s'expliquent par l'amélioration de la précision de la surface d'énergie potentielle. C'est pourquoi lorsque l'on cherche à gagner en précision pour les taux de collisions, il faut d'abord obtenir une surface d'énergie potentielle

avec des méthodes précises telles que MR-CI, CCSD(T) ou CCSD(T)-F12. La méthode CCSD(T)-F12, explorée pour HCl-He semble être une alternative prometteuse, à la fois en terme de temps de calculs et en terme de précision.

- Il est aussi possible d'appliquer la méthode S-IOS sur des molécules étudiées au laboratoire LOMC comme HCN et HNC en collision avec H_2 (Dumouchel et al., 2011; Vera et al., 2014). En effet le programme, permettant de calculer les sections efficaces hyperfines IOS, qui a été écrit pendant cette thèse est facilement adaptable. Ceci devrait donc permettre d'utiliser la méthode S-IOS pour ces systèmes.

Elle peut ainsi être utilisé pour obtenir rapidement des taux de collisions hyperfins dès lors que l'on possède des taux de collisionnels rotationnels.

- Enfin, il serait intéressant que les sections efficaces et les taux de collisions obtenus dans cette thèse puissent être validés par une comparaison avec des études de collisions expérimentales, telles que des expériences de jets moléculaires croisés ou de Cinétique de Réaction en Écoulement Supersonique Uniforme (CRESU). C'est pourquoi j'espère que les résultats obtenus pourront stimuler la réalisation d'expérience sur les systèmes étudiés dans cette thèse.

Deuxième partie

Collisions réactives électron-cation moléculaire : La recombinaison dissociative

Chapitre 8

La recombinaison dissociative

8.1 Introduction

Contexte

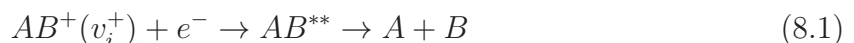
La première description du mécanisme de recombinaison dissociative, collision réactive entre un électron et un cation moléculaire amenant à deux fragments neutres, a été proposée par Bates (1950). Ce mécanisme avait alors été avancé pour expliquer la disparition des électrons dans un gaz rare ionisé (Biondi & Brown, 1949). Des expériences ultérieures ont permis de confirmer l'importance de ce mécanisme dans les milieux d'intérêt astrophysique et atmosphérique (Biondi, 1963). Ce mécanisme est important dans les régions de formation des étoiles (Herbst & Roueff, 2011), en influençant l'abondance des espèces ioniques. La recombinaison dissociative joue un rôle important dans la formation de molécules neutres (Lequeux, 2004). Le diagramme de la figure 8.1 montre différents chemins de réactions interstellaires impliquant l'hydrogène et son isotope le deutérium. Nous pouvons observer que les réactions provoquées par collisions avec les électrons, dont fait partie la recombinaison dissociative, jouent un grand rôle dans la formation H_2 , l'espèce prépondérante dans les milieux interstellaires (Fraser et al., 2002).

La recombinaison dissociative joue également un rôle important dans les plasmas "froids" - un nom générique pour les gaz ionisés contenant des molécules, donc typiquement caractérisés par des températures inférieures à 10 eV. Un tel plasma est celui qui se forme aux parois des tokamaks, dont fait partie ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor). Le comportement du plasma confiné magnétiquement dans ces réacteurs fait l'objet de nombreuses études (Glosik et al., 2009; Dohnal et al., 2011). Dans la région du diverteur, le plasma est plus froid que dans le cœur du réacteur, et c'est dans cette zone que des collisions entre ions et électrons peuvent avoir lieu (Niyonzima et al., 2013). L'étude de ces réactions permettra de connaître la chimie des plasmas dans ces réacteurs et ainsi prévoir le comportement macroscopique du plasma (Mitchell et al., 2011).

La recombinaison dissociative et les processus compétitifs

La recombinaison dissociative est une collision réactive entre un cation et un électron, qui amène à deux ou plusieurs atomes ou molécules neutres. Nous allons nous restreindre aux systèmes moléculaires pour lesquels les courbes d'énergie potentielle adiabatiques présentent des croisements évités, ce qui réclame l'utilisation de la représentation quasi-adiabatique pour les états électroniques. La capture dissociative peut avoir lieu selon deux mécanismes :

Le processus direct :



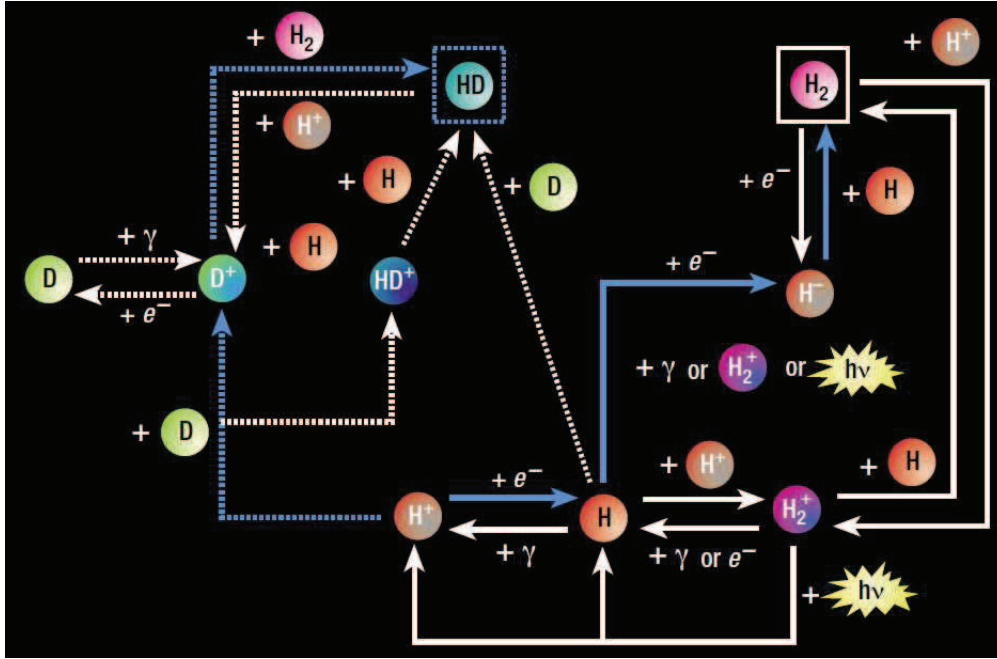
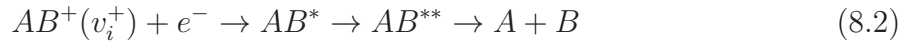


FIGURE 8.1: Diagramme des chemins réactionnels de formation de H_2 et HD dans l'univers primordial (Fraser et al., 2002).

Le processus indirect :



avec v_i^+ le niveau vibrationnel initial de l'ion cible.

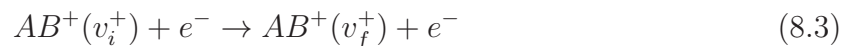
Dans le cas du processus direct, figure 8.2(a), l'électron incident est capturé par l'ion moléculaire AB^+ et il excite un électron de cet ion. On obtient alors, par une transition non-radiative, une molécule neutre doublement excitée électroniquement AB^{**} . Cette molécule se retrouve dans un état dissociatif, qui conduit donc à sa fragmentation en deux parties (deux atomes dans les cas étudiés ici). Pour le processus indirect, figure 8.2(b), il y a d'abord capture de l'électron dans un état de Rydberg simplement excité AB^* , prédissocié par l'état AB^{**} .

La prise en compte simultanée des deux processus (en les couplant) permet d'obtenir le processus total. En effet, les deux processus interfèrent l'un avec l'autre provoquant notamment la présence de résonances dans la section efficace totale de recombinaison dissociative.

La structure rotationnelle et les couplages correspondant sont négligés dans les calculs présentés dans la suite, et par conséquent il faut réaliser les calculs de sections efficaces pour chaque symétrie indépendamment. La somme directe des sections efficaces, obtenues pour chaque symétrie, donne alors la section efficace globale pour un système collisionnel donné.

Les deux processus de recombinaison dissociative sont en compétition entre eux. Mais il existe aussi d'autres voies de sortie possibles qui entrent également en compétition avec la recombinaison dissociative :

Les collisions de type :



avec v_f^+ le niveau vibrationnel final de l'ion cible.

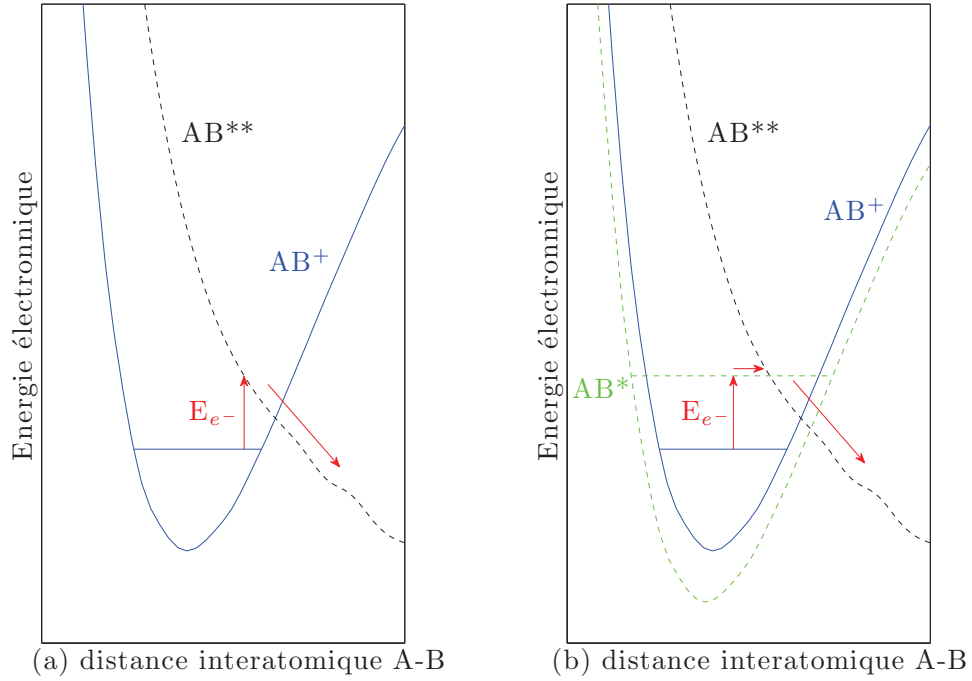


FIGURE 8.2: Schéma des processus direct (a) et indirect (b) de recombinaison dissociative (créé à partir des données du système $\text{BeH}^+ + e^-$ (Niyonzima et al., 2013))

- collision inélastique : avec augmentation de l'énergie vibrationnelle de l'ion.
- collision élastique : avec conservation de l'énergie de l'ion.
- collision super-élastique : avec diminution de l'énergie vibrationnelle de l'ion.

L'excitation dissociative :



Expériences

L'utilisation des expériences de faisceaux superposés (Phaneuf et al., 1999) et des anneaux de stockage (voir schéma figure 8.3) a permis de faire de grandes avancées dans l'étude de la recombinaison dissociative (Larsson, 1997; Wolf et al., 2011). L'intérêt des anneaux de stockage est de pouvoir garder les ions dans l'anneau pendant un temps suffisamment long pour s'assurer qu'ils aient eu le temps de se relaxer par rayonnement. Ainsi, lors des collisions avec les électrons, les ions se trouvent majoritairement dans leur état fondamental électronique et vibrationnel. Cela présente l'avantage de pouvoir simuler une caractéristique importante de la plupart des milieux interstellaires. Toutefois, ces expériences ayant lieu à température ambiante il n'est pas possible de relaxer complètement les niveaux rotationnels qui suivent alors une distribution de Boltzmann, ce qui affecte la qualité des mesures (Waffeu Tamo et al., 2011).

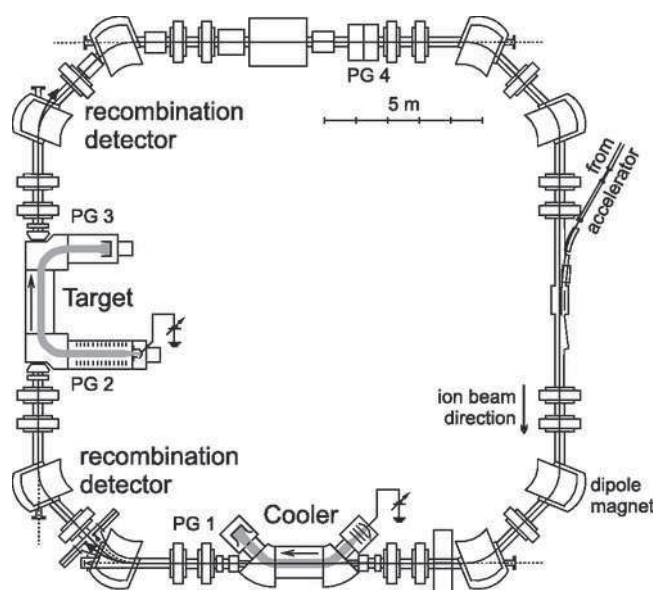


FIGURE 8.3: Schéma du TSR (Test Storage Ring) d'Heidelberg (Schippers et al. (2012)).

8.2 Approche théorique

Les états moléculaires

Dans la représentation quasi-adiabatique, les croisements entre les courbes de potentiel de même symétrie sont autorisés, contrairement à la représentation adiabatique. Les différentes parties des courbes de potentiel quasi-adiabatique se retrouvent dans les courbes adiabatiques sauf dans les régions de croisements évités. Ces régions correspondent aux zones de transitions entre états électroniques. La représentation quasi-adiabatique permet donc d'annuler une grande partie des couplages entre les fonctions d'ondes électroniques des différents états, et de minimiser les autres (O'Malley, 1967; Sidis & Lefebvre-Brion, 1971).

Ces processus collisionnels impliquent deux types de voies, les voies de dissociation (correspondant à la diffusion fragment neutre-fragment neutre) et les voies d'ionisations (correspondant à la diffusion électron-ion moléculaire). Une voie d'ionisation est un ensemble d'états possédant un cœur ionique commun, dans un état électronique et vibrationnel donné, et un électron ayant un ensemble de propriétés (moment angulaire, etc.) communs (Larsson & Orel, 2008). Une voie de dissociation correspond à un état neutre doublement excité dont la limite asymptotique est inférieure à l'énergie du niveau ro-vibrationnel de l'ion cible. L'énergie de l'électron détermine le domaine d'états physiquement accessible.

Il est nécessaire de prendre en compte le couplage entre ces voies pour une description correcte des mécanismes. Ces courbes peuvent être obtenues par la méthode de la matrice R (Rabadán & Tennyson, 1996). Ce type de courbes peut également être réalisé à l'aide de méthodes de chimie quantique comme la méthode d'interaction de configurations multi-référence (MRCI) (par exemple Lane & Orr-Ewing (2000); Roos et al. (2009); Guberman (2013)).

Définitions

Défaut quantique

Pour obtenir les niveaux d'énergie n d'un atome d'hydrogène, on utilise la formule de Rydberg :

$$E_n = -\frac{Ryd}{n^2} \quad (8.5)$$

où $Ryd=0.49972783$ Ha est la constante de Rydberg. Afin de calculer les niveaux d'énergie d'autres atomes, il faut apporter une correction à cette formule qui prend alors la forme suivante :

$$E_n = -\frac{Ryd}{(n - \mu)^2} \quad (8.6)$$

Cette correction μ prend le nom de défaut quantique. Elle correspond à l'écart entre les valeurs entières du nombre quantique principal n de l'atome d'hydrogène et les valeurs prises par ce nombre pour des atomes autres que l'hydrogène ou des molécules. Ce nombre est alors appelé nombre quantique effectif n^* . Il est défini tel que :

$$n^* = n - \mu \quad (8.7)$$

Le défaut quantique est une mesure du déphasage de la fonction d'onde multi-électronique d'un atome par rapport à celle mono-électronique de l'atome d'hydrogène (Burkhardt & Leventhal, 2006).

Pour un système donné, la relation entre une courbe de potentiel d'un état neutre (de nombre quantique n) et celle de l'état ionique excité le plus bas est donnée par la relation :

$$U_n(R) = U^{+*}(R) - \frac{Ryd}{(n - \mu)^2} \quad (8.8)$$

où

- $U_n(R)$ est la courbe de potentiel d'un état neutre en fonction de la distance de liaison R .
- $U^{+*}(R)$ est la courbe de potentiel de l'état ionique excité fondamental.

États de Rydberg

Un état de Rydberg, d'un atome ou d'une molécule, est un état dans lequel un électron ou plusieurs électrons sont très excités, ce qui implique pour ces électrons des nombres quantiques n grands. Les énergies de ces états peuvent donc être décrites par la formule de Rydberg :

$$E_n = -\frac{Ryd}{(n - \mu)^2} \quad (8.9)$$

L'ensemble de ces états forme une série, dite de Rydberg, convergeant vers un état ionique, et le défaut quantique voit sa variation avec n diminuer considérablement. Le défaut quantique caractérise l'électron même au delà du seuil d'ionisation, dans le continuum d'ionisation.

Éléments de la théorie du défaut quantique multi-voies

La méthode MQDT (Multichannel Quantum Defect Theory) est particulièrement bien adaptée à la description des états de Rydberg (AB^*) (Seaton, 1966; Jungen, 2011). En effet, elle a été développée pour les systèmes atomiques et moléculaires dont un électron s'éloigne du cœur ionique. Cette méthode prend en compte plusieurs voies réactionnelles. Une voie est ouverte si l'énergie totale du système est supérieure à l'énergie du seuil de fragmentation (ionisation ou dissociation) auquel il est associé, et fermée dans le cas contraire. La prise en compte de voies fermées rend possible le mécanisme indirect qui consiste dans la capture de l'électron dans des états de Rydberg, avant la fragmentation (voir figure 8.2). Les calculs présentés dans cette thèse prennent uniquement en considération les niveaux vibrationnels de l'ion et ne font pas intervenir ses niveaux rotationnels. Les voies de dissociations et d'ionisations sont couplées entre elles par une interaction Rydberg-valence à courte portée. Ce couplage est donné par :

$$V(R) = \langle \Phi_d | H_{el} | \Phi_{ion} \rangle \quad (8.10)$$

Ici, H_{el} est l'Hamiltonien électronique, Φ_d la fonction d'onde électronique de l'état dissociatif de la molécule neutre et Φ_{ion} la fonction d'onde décrivant la diffusion ion/électron. Toutefois, le calcul de ce couplage par des méthodes de chimie quantique est difficile. Il est plus commode de l'exprimer à partir de la largeur d'auto-ionisation $\Gamma(R)$ provenant de calcul de diffusion ion-électron :

$$V(R) = \sqrt{\frac{\Gamma(R)}{2\pi}} \quad (8.11)$$

La largeur d'auto-ionisation est reliée à la probabilité que l'électron capturé dans l'état dissociatif soit rééjecté, aboutissant vers la diffusion (élastique, inélastique ou super-élastique) (Rabadán & Tennyson, 1996).

La matrice d'interaction $\mathbf{v}$ est alors obtenue par intégration de ce couplage sur le mouvement inter-nucléaire :

$$\mathbf{v}_{d,v+}(E) = \langle \chi_d(E) | V(R) | \chi_{v+} \rangle \quad (8.12)$$

avec χ_d la fonction d'onde nucléaire de l'état dissociatif, χ_{v+} l'état vibrationnel associé à une voie d'ionisation et E est l'énergie totale du système.

À partir de la matrice d'interaction $\mathbf{v}$ et de l'Hamiltonien d'ordre zéro H_0 , nous obtenons la matrice de réaction $\mathbf{K}$ satisfaisant l'équation de Lippmann-Schwinger :

$$\mathbf{K} = \mathbf{v} + \mathbf{v} \frac{1}{E - H_0} \mathbf{K} \quad (8.13)$$

Lorsque l'électron est proche de l'ion, l'approximation de Born-Oppenheimer est applicable, c'est la région interne, définie par Jungen & Atabek (1977). Dans cette région, les interactions à courte portée entre les voies dissociatives et d'ionisations sont dominantes. Plus l'électron s'éloigne du cœur ionique moins l'approximation de Born-Oppenheimer est valable.

Dans la région externe (Jungen & Atabek, 1977), l'approximation de Born-Oppenheimer n'est plus valide, en raison de l'éloignement entre l'électron externe et le cœur du système moléculaire. Il faut alors faire un changement de base et passer vers la représentation close-coupling en utilisant les coefficients de projection suivants :

$$\mathcal{C}_{lv^+, \Lambda\alpha} = \sum_v U_{lv, \alpha}^\Lambda \langle \chi_{v+}(R) | \cos(\pi\mu_l^\Lambda(R) + \eta_\alpha^\Lambda) | \chi_v(R) \rangle \quad (8.14)$$

$$\mathcal{C}_{d,\Lambda\alpha} = U_{lv,\alpha}^{\Lambda} \cos(\eta_{\alpha}^{\Lambda}) \quad (8.15)$$

$$\mathcal{S}_{lv^+,\Lambda\alpha} = \sum_v U_{lv,\alpha}^{\Lambda} \langle \chi_{v^+}(R) | \sin(\pi \mu_l^{\Lambda}(R) + \eta_{\alpha}^{\Lambda}) | \chi_v(R) \rangle \quad (8.16)$$

$$\mathcal{S}_{d,\Lambda\alpha} = U_{lv,\alpha}^{\Lambda} \sin(\eta_{\alpha}^{\Lambda}) \quad (8.17)$$

avec en indice, l le nombre quantique orbital de l'électron externe, α qui dénomme un "eigenchanel" obtenu par la diagonalisation de la matrice de réaction $\mathbf{K}$, et en exposant Λ la valeur absolue du nombre quantique associé à la projection du moment angulaire total sur l'axe internucléaire.

Les matrices $\mathbf{C}$ et $\mathbf{S}$ permettent d'écrire la matrice de diffusion "généralisée" $\mathbf{X}$, constituée de quatre sous-matrices prenant en compte les voies ouvertes (o) et fermées (f) :

$$\mathbf{X} = \frac{\mathbf{C} + i\mathbf{S}}{\mathbf{C} - i\mathbf{S}} = \begin{pmatrix} \mathbf{X}_{oo} & \mathbf{X}_{of} \\ \mathbf{X}_{fo} & \mathbf{X}_{ff} \end{pmatrix} \quad (8.18)$$

En retirant les voies d'ionisations fermées nous obtenons la matrice de diffusion "physique" $\mathbf{S}$ (Seaton, 1983) :

$$\mathbf{S} = \mathbf{X}_{oo} - \mathbf{X}_{of} \frac{1}{\mathbf{X}_{ff} - \exp(-i2\pi\nu)} \mathbf{X}_{fo} \quad (8.19)$$

où ν est la matrice contenant les nombres quantiques effectifs associés à chaque voie fermée, d'énergie seuil E_v , définie telle que :

$$\nu = \frac{1}{\sqrt{2(E_v - E)}} \quad (8.20)$$

avec E l'énergie totale du système.

À partir de la matrice $\mathbf{S}$, les sections efficaces de recombinaison dissociative pour chaque symétrie sont calculées :

$$\sigma_{diss \leftarrow v_i^+}^{sym,\Lambda} = \frac{\pi}{4\varepsilon} \rho^{sym,\Lambda} \sum_{l,j} |\mathbf{S}_{d_j,lv_i^+}|^2 \quad (8.21)$$

avec ε l'énergie de l'électron incident et $\rho^{sym,\Lambda}$ le rapport entre la multiplicité du neutre et celle de l'ion. Pour ensuite obtenir la section efficace globale, il faut faire la somme des sections efficaces de chaque symétrie :

$$\sigma_{diss \leftarrow v_i^+} = \sum_{sym,\Lambda} \sigma_{diss \leftarrow v_i^+}^{sym,\Lambda} \quad (8.22)$$

Les taux de collisions sont obtenus à partir de ces sections efficaces (σ) en les moyennant avec une distribution des vitesses de Maxwell :

$$\alpha(T) = \frac{8\pi}{(2\pi k_B T)^{3/2}} \int_0^{+\infty} \sigma(E_c) E_c \exp\left(-\frac{E_c}{k_B T}\right) dE_c \quad (8.23)$$

avec k_B la constante de Boltzmann, E_c l'énergie de collision et T la température.

8.3 Résultats

L'ion BeH^+

J'ai appliqué la théorie MQDT et utilisé les programmes de calculs qui sont basés sur cette théorie pour l'étude de la recombinaison dissociative de BeH^+ , dans la continuité des efforts entrepris dernièrement dans l'équipe (voir la thèse de Sébastien Niyonzima (2013) et l'article Niyonzima et al. (2013)). Le Béryllium a été choisi comme matériau anti-érosion pour les parois du Réacteur International Thermonucléaire Expérimental (ITER). Lors du fonctionnement du réacteur, le Béryllium sera en contact avec le plasma de fusion, et des atomes de Béryllium se mêleront au plasma. En réagissant avec le carburant (H,D,T), des molécules de BeH, BeD et BeT se formeront et seront ionisées par collision avec les électrons du plasma. La connaissance du comportement de BeH^+ et de ses isotopes permettra donc de modéliser le comportement d'un tel plasma de fusion.

Le programme DRMQDTVIB permet de calculer les sections efficaces de recombinaison dissociative à partir des courbes d'énergie potentielles de l'ion, et du neutre - pour ce dernier, correspondant à des états doublement excités dissociatifs et simplement excités de Rydberg liés - ainsi que les interactions entre les continua d'ionisation et de dissociation. On peut également obtenir les sections efficaces de collision inélastique, élastique, super-élastique. Le zéro d'énergie est fixé au premier niveau vibrationnel et au-delà de 2.7 eV, l'ion se dissocie. La gamme d'énergie de l'étude se situe donc entre ces deux valeurs (0-2.7 eV). De plus, seules les sections efficaces, ayant pour origine le niveau vibrationnel fondamental de l'ion, sont prises en compte.

Nous avons considéré les cas du système neutre BeH dans des états électroniques de symétrie $^2\Sigma^+$, $^2\Delta$ et $^2\Pi$. Il faut réaliser un calcul indépendant pour chacune de ces symétries. De plus, nous réalisons d'abord un calcul ne prenant en compte que le processus direct, puis un calcul pour le processus total, c'est-à-dire prenant en compte simultanément les deux processus (direct et indirect).

Les données concernant les courbes de potentiels et les états dissociatifs proviennent de Roos et al. (2009) (voir figures 8.4 et 8.5) et portent sur cinq états dissociatifs pour les symétries $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$, mais seulement un état dissociatif pour $^2\Delta$. Pour cette symétrie seul le processus direct est étudié.

Courbes de potentiel

Une voie de dissociation correspond à un état doublement excité de la molécule dont la limite asymptotique est plus basse en énergie que le niveau d'énergie vibrationnel dans lequel se trouve l'ion moléculaire. Pour la symétrie $^2\Delta$, le seul état dissociatif à une limite asymptotique vers 0.6 eV. Cela implique qu'en dessous de ce seuil énergétique, il ne peut y avoir de recombinaison dissociative (c'est ce que nous observons sur la figure 8.4 et 8.5). Le mécanisme indirect de la recombinaison dissociative nécessite de prendre en compte dans les calculs les états de Rydberg de la molécule neutre. Il faut donc également prendre en compte le couplage entre ces états et les différents états dissociatifs.

Les courbes d'énergie potentielle et dissociatives et les couplages électroniques sont les mêmes pour BeH^+ et BeD^+ . Plus un couplage électronique entre un état dissociatif d'une symétrie donnée et le continuum électronique d'ionisation est grand plus la section efficace de recombinaison dissociative associée à cette symétrie sera grande (plus de détails sur les couplage de BeH^+ (Niyonzima et al., 2013, figure 1)). Comme les couplages sont les mêmes dans les deux cas, les différences entre les deux systèmes proviennent de la différence de masse entre BeH^+ et BeD^+ ($m_H=1.0078599$ uma, $m_D=2.0165300$ uma) induisant des constantes vibrationnelles différentes pour BeH^+ : $\omega_e=255.50$ meV et pour

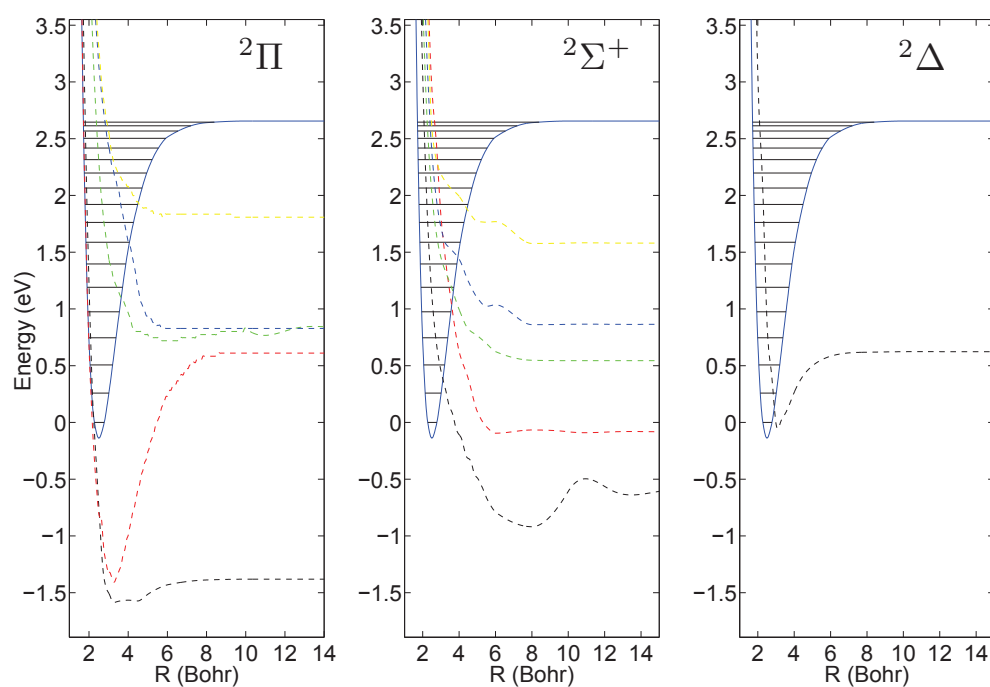


FIGURE 8.4: Courbes d'énergie potentielle quasi-diabatique de BeH^+ avec ses niveaux 19 vibrationnels et les courbes des états dissociatifs de BeH pour chacune des trois symétries : $^2\Pi$, $^2\Sigma^+$ et $^2\Delta$.

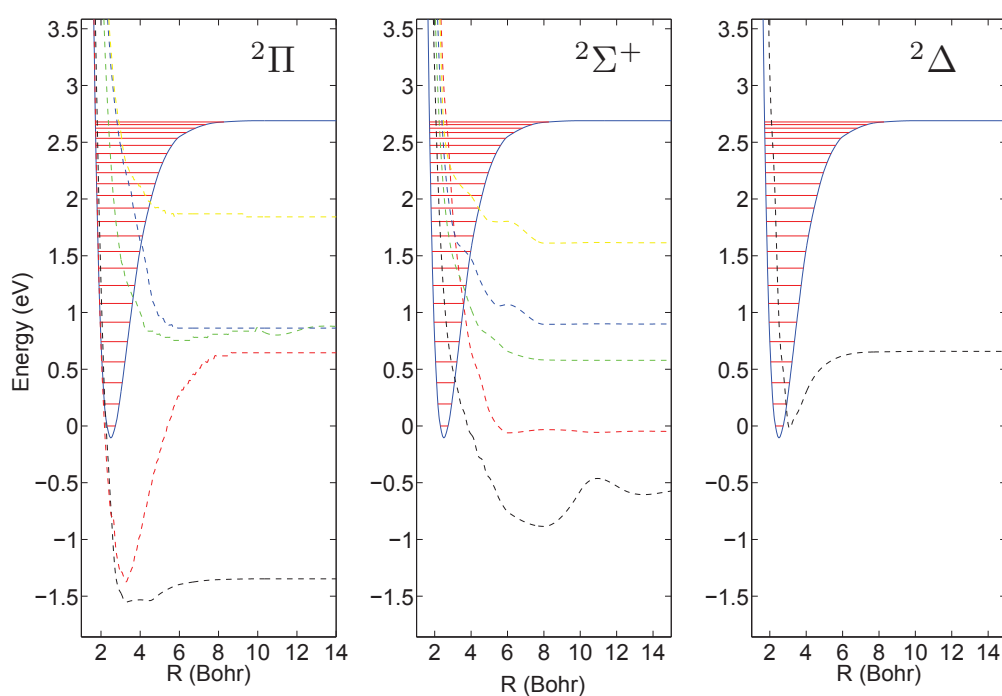


FIGURE 8.5: Courbes d'énergie potentielle quasi-diabatique de BeD^+ avec ses niveaux 24 vibrationnels et les courbes des états dissociatifs de BeD pour chacune des trois symétries : $^2\Pi$, $^2\Sigma^+$ et $^2\Delta$.

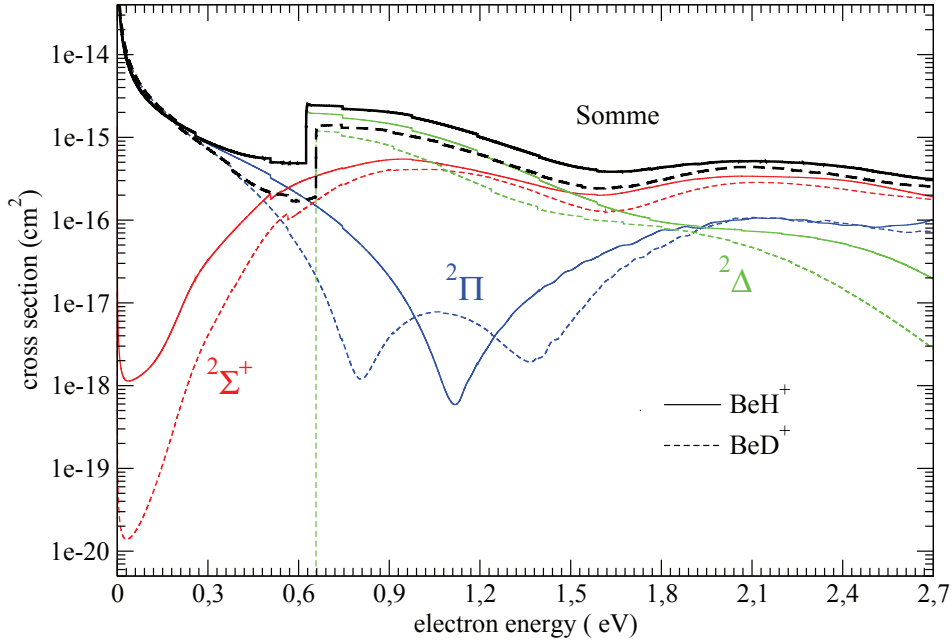


FIGURE 8.6: Comparaison des sections efficaces de recombinaison dissociative, à partir de l'état vibrationnel fondamental, entre BeH^+ et BeD^+ : mécanisme direct pour les trois symétries $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$, $^2\Delta$ séparément et sommées.

BeD^+ : $\omega_e = 189.74$ meV (Horne & Colin, 1972). Cela entraîne que les niveaux de vibrations de BeD^+ sont plus bas en énergie (et plus nombreux) que ceux de BeH^+ , comme le montre la formule suivante donnant les termes de l'oscillateur anharmonique :

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (8.24)$$

avec v le nombre quantique de vibration et $\omega_e x_e$ la constante d'anharmonicité. BeD^+ possède donc également plus de niveau vibrationnel que BeH^+ .

Effets isotopiques

Les effets de la substitution isotopique de l'hydrogène de BeH^+ par du deutérium sur la section efficace de recombinaison dissociative sont montrés sur la figure 8.6. Ces effets sont étudiés à partir du niveau vibrationnel fondamental. Pour la symétrie $^2\Pi$, la première voie dissociative est ouverte dès 0 eV et elle croise la courbe de potentiel de l'ion à proximité de son niveau vibrationnel fondamental. Cette symétrie domine donc le processus de recombinaison dissociative à basse énergie (de 0 à 0.3 eV). Puis son influence diminue jusqu'à ce que l'ouverture des voies dissociatives suivantes venant croiser les niveaux vibrationnels permettent une augmentation de la section efficace. La section efficace pour la symétrie $^2\Sigma^+$ est à basse énergie bien plus faible que celle de la symétrie $^2\Pi$. Cela est dû au fait que les états dissociatifs ne croisent pas encore la courbe de potentiel de l'ion. À plus haute énergie, le croisement devient meilleur et la section efficace venant de cette symétrie prend alors une place importante dans la section efficace globale. Cette section

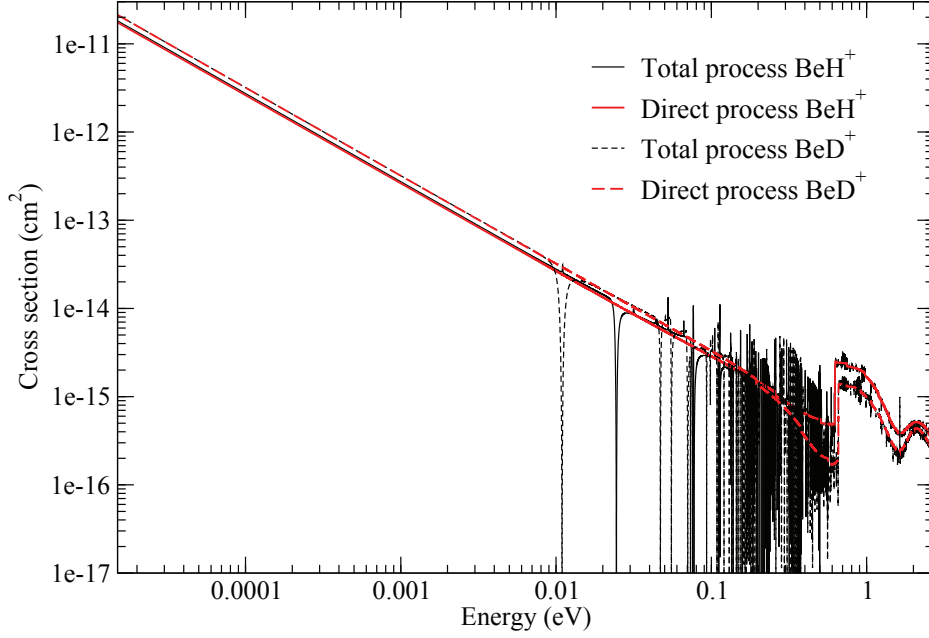


FIGURE 8.7: Comparaison des sections efficaces de recombinaison dissociative globale à partir de l'état vibrationnel fondamental (contribution des symétries $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$ et $^2\Delta$) entre BeH^+ (trait plein) et BeD^+ (trait pointillé) : mécanisme direct (en rouge) et total (en noir).

efficace présente un profil similaire pour BeH^+ et BeD^+ . Mais à basse énergie la section efficace de BeD^+ est beaucoup plus faible. Cela est dû au fait que le niveau vibrationnel fondamental de BeD^+ est plus bas que celui de BeH^+ et cela entraîne un facteur de Franck-Condon plus faible (Carata et al., 2000).

Dès que l'énergie est assez élevée pour que la voie de recombinaison dissociative par la symétrie $^2\Delta$ devienne ouverte (seuil vers 0.6 eV), elle est immédiatement prépondérante, car sa seule voie dissociative croise la courbe de l'ion. Nous pouvons observer à l'ouverture de cette voie une brusque augmentation dans la section efficace totale ce qui confirme la place importante qu'occupe cette voie de dissociation dans le processus de recombinaison dissociative. Pour BeD^+ nous observons que le seuil est légèrement plus élevé que pour BeH^+ . Cela vient du fait que le niveau vibrationnel fondamental de BeD^+ est un peu plus bas que celui de BeH^+ . L'écart observé est donc égal à la différence d'énergie entre les niveaux vibrationnels fondamentaux des deux isotopes.

La figure 8.7 représente la comparaison des sections efficaces de recombinaison dissociative avec le mécanisme direct et total, pour chacun des deux isotopes. Les sections efficaces des deux isotopologues présentent un profil similaire. Nous pouvons remarquer que le processus direct est prépondérant devant le processus total. Ce dernier présente toutefois de fortes résonances, dues à la capture de l'électron dans des états de Rydberg. La section efficace de BeD^+ est plus élevée à très basse énergie (là où la symétrie $^2\Pi$ domine) que celle de BeH^+ mais cela s'inverse rapidement vers 0.2 eV lorsque la section efficace de la symétrie $^2\Pi$ de BeD^+ commence à décroître plus fortement que celle de

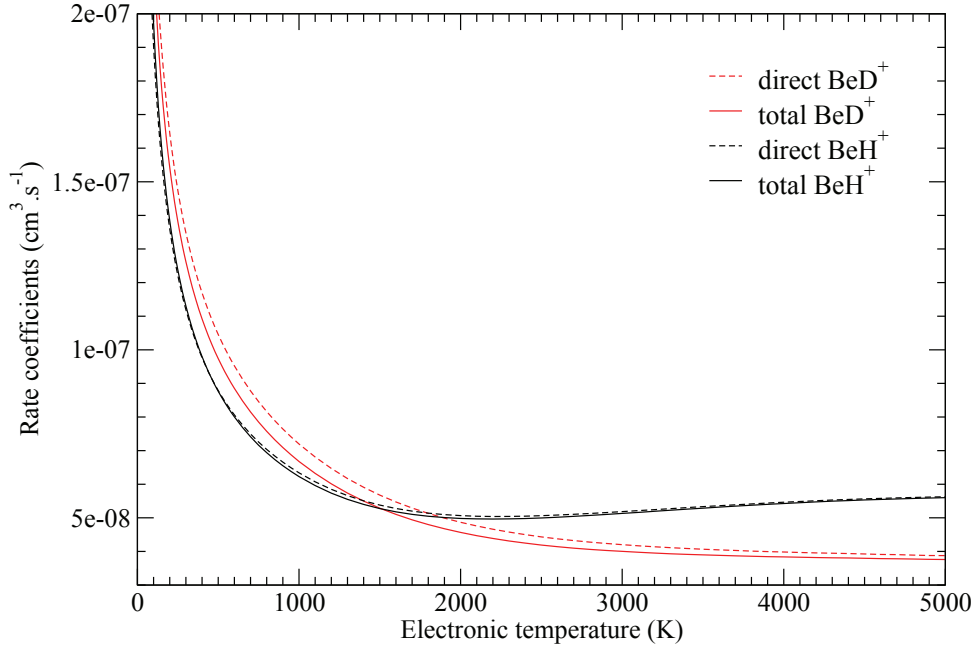


FIGURE 8.8: Comparaison des taux de recombinaison dissociative, à partir de l'état vibrationnel fondamental, entre BeH^+ et BeD^+ : mécanisme direct (trait pointillé) total (trait plein)

BeH^+ .

La figure 8.8 montre une comparaison des taux de recombinaison dissociative pour les deux isotopologues. Comme pour les sections efficaces, les taux des processus direct et indirect sont proches. Les taux décroissent rapidement à basse température (avant 1000K), puis alors que les taux de BeH^+ commence à augmenter progressivement, ceux de BeD^+ continuent de décroître mais à un rythme plus lent. Ces derniers étaient plus élevés que ceux de BeH^+ à basse température mais finissent peu avant 2000K par devenir plus faibles. L'écart entre les taux des deux isotopologues augmentent alors au fur et à mesure que la température augmente. Nous retrouvons le même comportement que pour les sections efficaces, où les sections de BeD^+ sont un peu supérieures à basse énergie puis la tendance s'inverse.

Nous observons sur la figure 8.9 que pour la symétrie $^2\Pi$ lors du remplacement de BeH^+ par l'un de ses isotopologues BeD^+ ou BeT^+ , la section efficace de recombinaison dissociative change de manière importante pour des énergies de l'électron incident allant de 0.2 à 2 eV. Nous ne pouvons donc pas considérer que l'on puisse décrire les isotopologues à partir de calculs sur BeH^+ . Ces résultats ont été inclus dans le proceeding de la 9^{ème} conférence internationale "Dissociative Recombination : Theory, Experiment and Applications" (Motapon et al., 2014).

L'ion H_2^+

L'ion H_2^+ était présent dans l'univers primordial Tennyson (2003), où il a joué un rôle majeur dans les premières réactions chimiques. Il est supposé être l'un des intermédiaires de réaction ayant permis la formation de H_2 , lorsqu'il n'y avait pas encore de grain dans

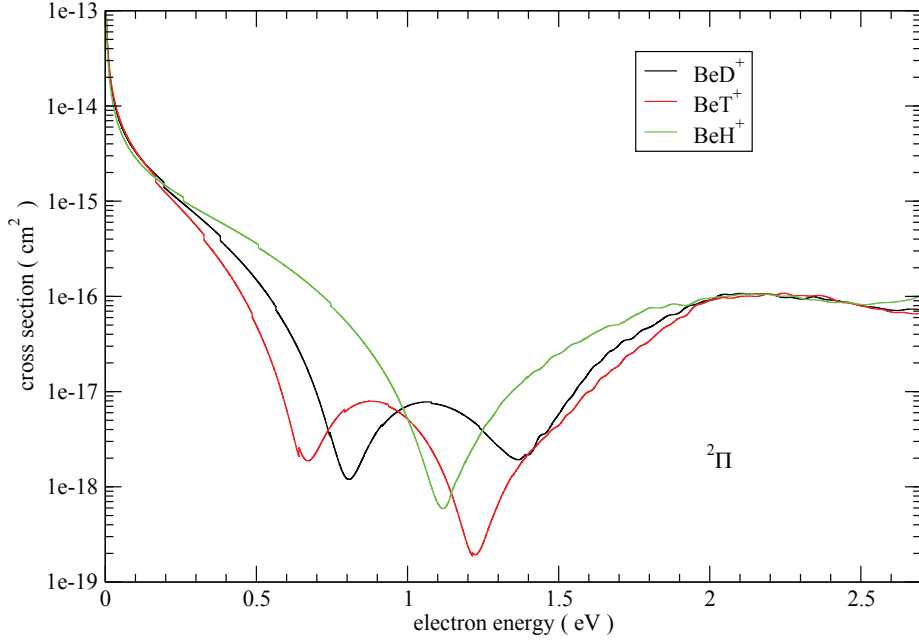


FIGURE 8.9: Comparaison des sections efficaces de recombinaison dissociative, à partir de l'état vibrationnel fondamental, entre BeH^+ , BeD^+ et BeT^+ : mécanisme direct pour la symétrie $^2\Pi$.

l'Univers (Flower, 2007). Dans des milieux diffus, comme certains nuages moléculaires, le rayonnement interstellaire ionise les molécules d'hydrogène en H_2^+ qui peuvent entrer en collisions avec d'autres espèces et particulièrement des e^- . H_2^+ se trouve aussi dans les atmosphères planétaires (Larsson & Orel, 2008). La compréhension des différents mécanismes de formation et de destruction de cet ion est donc d'un grand intérêt pour l'étude des phénomènes astrophysiques.

L'étude de H_2^+ dans cette thèse se limite à une symétrie $^1\Sigma_g^+$ et au niveau vibrationnel fondamental $v = 0$. Les calculs pour les autres symétries pourront être effectués sur le même principe par la suite.

Les 4 courbes dissociatives les plus basses, provenant des calculs *ab initio* (Guberman, 1983), ont été corrigées. Leurs seuils de dissociation ont été calculés à partir de la formule de Rydberg, comme étant la somme des énergies des deux atomes isolés :

$$E_{dis_{Ha}} = -\frac{1}{2 \times n_1^2} - \frac{1}{2 \times n_2^2} \quad (8.25)$$

avec n_1 et n_2 les nombres quantiques principaux de chaque atome.

Les courbes ont également été prolongées à R petit par extrapolation linéaire du défaut quantique et en utilisant la formule 8.8. De nouveaux points aux extrémités de ces courbes sont obtenus. La 5^{ème} courbe dissociative a dû être complètement extrapolée. Il reste des problèmes dus à la méthode de lissage des courbes qui introduisent artificiellement des variations brutales du défaut quantique à bas R (Voir figure 8.10) :

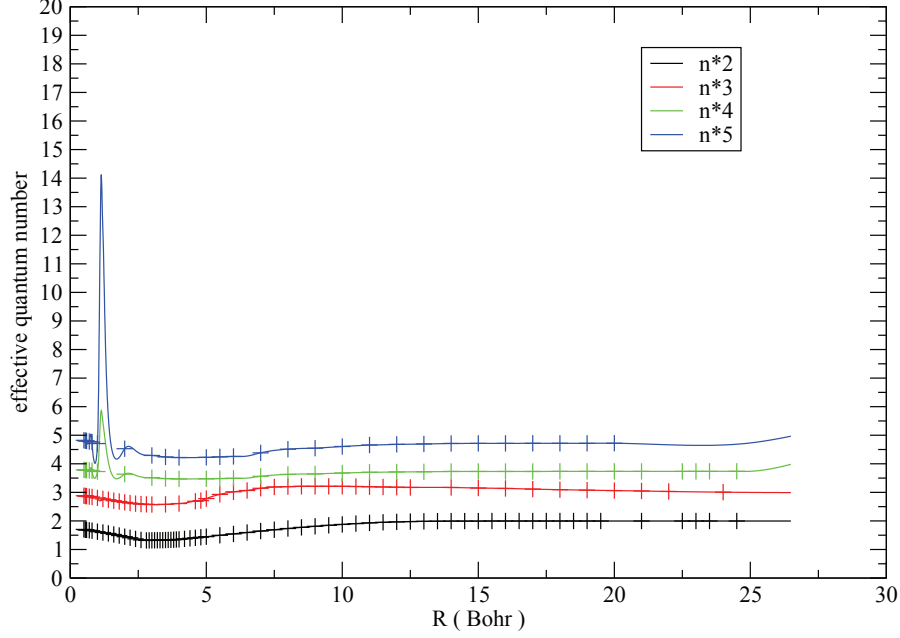


FIGURE 8.10: Nombre quantique effectif pour les quatre courbes dissociatives les plus basses : points discrets (croix) et lissage (lignes continues).

Loi d'échelle

Jusqu'alors, les calculs de recombinaison dissociative pour ce système étaient effectués avec 5 courbes dissociatives (Strömholm et al., 1995; Chakrabarti et al., 2013). Les expériences actuelles (Fantz, 2005; Wunderlich et al., 2009) arrivent à différencier des voies dissociatives de plus en plus nombreuses en détectant des produits de dissociation de plus en plus excités.. Il devenait donc nécessaire d'effectuer des calculs incluant plus d'états dissociatifs. C'est pourquoi en se servant d'une loi d'échelle nous avons extrapolé à partir de la 4^{ème} courbe dissociative, les 21 courbes suivantes ainsi que leurs couplages. Cette loi d'échelle se sert de l'approximation selon laquelle, pour une distance internucléaire donnée, le défaut quantique tend vers une valeur constante au fur et à mesure que n augmente. Cela est dû au fait que plus l'électron promu dans l'état de Rydberg est excité, plus il est découplé du cœur ionique. Nous pouvons donc écrire l'équation suivante :

$$U_N(R) = U^{+*}(R) - \frac{Ryd}{(n - \mu_4)^2} \quad (8.26)$$

avec N le label de la courbe dissociative ($N=1$ pour la courbe de plus basse énergie), $n = N + 1$ et μ_4 le défaut quantique de la courbe dissociative 4. Cette approximation est d'autant plus valide que N est grand.

Les couplages sont scalés selon la formule décrite dans Jungen (2011) :

$$V_{scale_N} = V_N \times (n^*)^{3/2} \quad (8.27)$$

Nous avons ensuite supposé que pour $N > 4$ les valeurs V_{scale_N} ne varient plus de façon significative avec N . Par conséquent, à partir du couplage et du défaut quantique de la

courbe dissociative 4, les 21 couplages suivants ($N=5,\dots,25$) sont extrapolés à l'aide de la formule :

$$V_N = \frac{V_{scale_4}}{(n - \mu_4)^{3/2}} \quad (8.28)$$

Le dernier couplage, ici le $25^{ème}$, est remplacé par un couplage effectif. Ce couplage effectif simule la présence des états dissociatifs encore plus excités. Il est déterminé en faisant converger l'expression suivante :

$$\Gamma_{25_{eff}}^{N_\infty} = 2\pi \times (V_{scale_{25}}^2 + \sum_{N=26}^{N_\infty} V_N^2) \quad (8.29)$$

où $\Gamma_{25_{eff}}^{N_\infty}$ est la largeur d'auto-ionisation effective.

Nous retrouvons le couplage effectif par $V_{effectif_{25}} = \sqrt{\frac{\Gamma_{25_{eff}}^{N_\infty}}{2\pi}}$.

Lorsque N augmente, le terme $\Gamma_{25_{eff}}^{N_\infty}$ converge vers une valeur constante. Nous pouvons d'ailleurs observer cette convergence sur les figures 8.11 et 8.12 qui montrent les 25 couplages des courbes dissociatives. Une fois le critère de convergence défini, en fonction de la précision que nous voulons obtenir sur $\Gamma_{25_{eff}}^{N_\infty}$, nous utilisons la relation de convergence suivante :

$$\left| 100 - \frac{\Gamma_{25_{eff}}^{N_\infty} \times 100}{\Gamma_{25_{eff}}^{N_\infty+1}} \right| < \varepsilon \quad (8.30)$$

où ε est le pourcentage au delà duquel nous estimons que $\Gamma_{25_{eff}}^{N_\infty} = \Gamma_{25_{eff}}^{N_\infty+1}$, ici nous prenons $\varepsilon = 1\%$. Dans notre cas, ce critère est atteint pour $N_\infty = 57$. Les courbes dissociatives et leurs couplages pourront donc ainsi être utilisés dans des calculs de recombinaison dissociative, une fois que les courbes et couplages des autres symétries de H_2^+ auront été extrapolés par la méthode présentée ci-dessus.

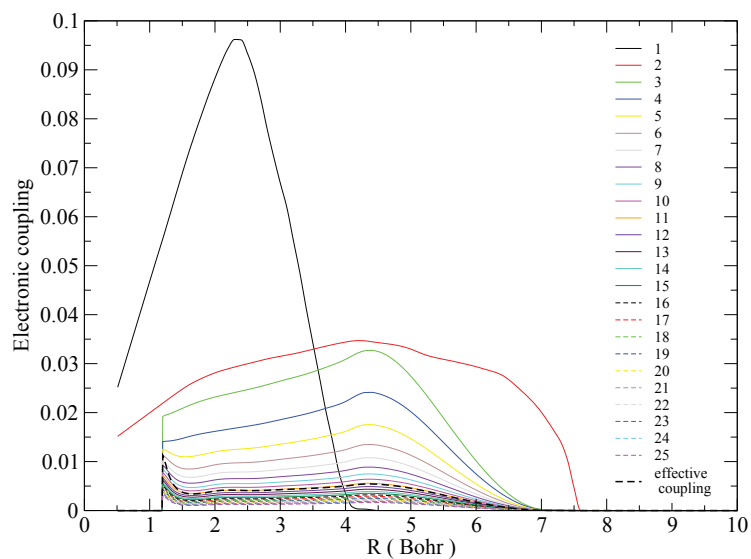


FIGURE 8.11: Couplages entre les 25 états dissociatifs et le continuum électronique d'ionisation.

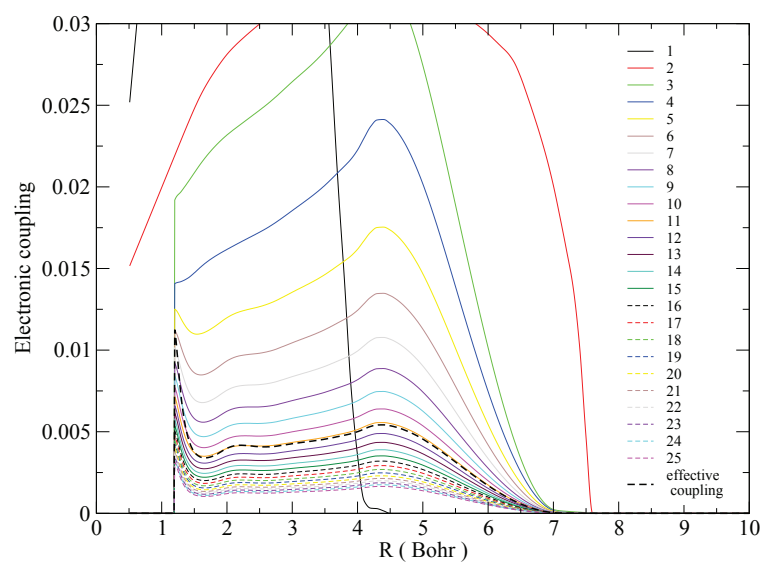


FIGURE 8.12: Zoom sur les couplages extrapolés.

8.4 Conclusion et perspectives :

L'étude des effets isotopiques sur la recombinaison dissociative de BeH^+ a permis de mettre en évidence le fait que pour ce système, il est nécessaire de réaliser un calcul pour chaque isotope et que nous ne pouvons donc pas nous contenter d'utiliser les résultats de BeH^+ pour le deutérium et le tritium. L'étude complète de BeD^+ et BeT^+ doit donc être réalisée pour la comparer à celle de BeH^+ , notamment en regardant l'effet sur les sections efficaces de recombinaison dissociative du niveau vibrationnel de départ. La recombinaison dissociative est également en compétition avec d'autres processus comme l'excitation collisionnelle et l'excitation dissociative. Ces processus doivent également être étudiés pour comprendre pleinement le comportement de BeH^+ et ses isotopologues.

Pour l'ion H_2^+ une méthode d'extrapolation de courbes dissociatives et de leurs couplages a été développée. Un couplage effectif simulant la présence de courbes dissociatives au delà de la 25^{ème} a également été calculé par un processus de convergence. Cette méthode doit donc être appliquée aux autres symétries électroniques de H_2 , afin de pouvoir étudier en détail les différents états atomiques provenant de la recombinaison dissociative, permettant ainsi de répondre au besoin de précision requis par les expérimentateurs et la modélisation de la cinétique des plasmas.

Chapitre 9

Annexes

Annexe A

Article : On the accuracy of explicitly correlated methods to generate potential energy surfaces for scattering calculations and clustering : application to the HCl–He complex

On the accuracy of explicitly correlated methods to generate potential energy surfaces for scattering calculations and clustering: application to the HCl–He complex

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 10062

Yosra Ajili,^{ab} Kamel Hammami,^b Nejm Eddine Jaidane,^b Mathieu Lanza,^c
Yulia N. Kalugina,^c François Lique^c and Majdi Hochlaf^{*a}

We closely compare the accuracy of multidimensional potential energy surfaces (PESs) generated by the recently developed explicitly correlated coupled cluster (CCSD(T)-F12) methods in connection with the cc-pVXZ-F12 (X = D, T) and aug-cc-pVTZ basis sets and those deduced using the well-established orbital-based coupled cluster techniques employing correlation consistent atomic basis sets (aug-cc-pVXZ, X = T, Q, 5) and extrapolated to the complete basis set (CBS) limit. This work is performed on the benchmark rare gas–hydrogen halide interaction (HCl–He) system. These PESs are then incorporated into quantum close-coupling scattering dynamical calculations in order to check the impact of the accuracy of the PES on the scattering calculations. For this system, we deduced inelastic collisional data including (de-)excitation collisional and pressure broadening cross sections. Our work shows that the CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ PES describes correctly the repulsive wall, the van der Waals minimum and long range internuclear distances whereas cc-pVXZ-F12 (X = D,T) basis sets are not diffuse enough for that purposes. Interestingly, the collision cross sections deduced from the CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ PES are in excellent agreement with those obtained with CCSD(T)/CBS methodology. The position of the resonances and the general shape of these cross sections almost coincide. Since the cost of the electronic structure computations is reduced by several orders of magnitude when using CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ compared to CCSD(T)/CBS methodology, this approach can be recommended as an alternative for generation of PESs of molecular clusters and for the interpretation of accurate scattering experiments as well as for a wide production of collisional data to be included in astrophysical and atmospheric models.

Received 30th December 2012,
Accepted 1st February 2013

DOI: 10.1039/c3cp44708a

www.rsc.org/pccp

1 Introduction

The experimental study of collision-induced rotational energy transfer has received much attention during the past 40 years. It is now possible to obtain highly accurate state-to-state experimental data for the rovibrational excitation of both closed and open shell molecules by rare gas or by small diatomic molecules. Indeed, double resonance techniques allow the preparation of molecules at a single state-selected excited rotational

level and monitoring of the fate of the state-selected subset.^{1–3} For instance, this has been deployed in a CRESU (Cinétique de Réaction en Ecoulement Supersonique Uniforme) apparatus at temperatures down to 7 K for NO⁴ and 15 K for CO.⁵ In these experiments, the main gas, and therefore the effective collision partner, was He, but such experiments with H₂ as the bath gas are feasible.

For collisions involving molecules in their ground electronic states, supersonic jet sources represent efficient means of initial state preparation since all molecules are cooled down into the lowest rovibrational states. For molecules with large rotational constants, the population of the first rovibrational level is even prominent. The crossed molecular beam experiments reported by ter Meulen⁶ or Meijer and co-workers⁷ serve as examples. Further, this molecular beam was crossed with a second beam and one can determine relative integral or differential state-to-state cross sections after measuring the distribution

^a Université Paris-Est, Laboratoire Modélisation et Simulation Multi Echelle, MSME UMR 8208 CNRS, 5 Bd Descartes, 77454 Marne-La-Vallée, France.
E-mail: majdi.hochlaf@univ-mlv.fr; Fax: +33 1 60 95 73 20;
Tel: +33 1 60 95 73 19

^b Laboratoire de Spectroscopie Atomique, Moléculaire et Applications - LSAMA Université de Tunis, Tunis, Tunisia

^c LOMC - UMR 6294, CNRS-Université du Havre, 25 rue Philippe Lebon, BP 540, 76058, Le Havre, France

of molecules over final states using either laser-induced fluorescence or resonance-enhanced multiphoton ionization. Recently, Chefdeville *et al.*⁸ used such experiments to measure inelastic transition of CO induced by collision with H₂ for kinetic energies down to ≈ 4 cm⁻¹.

From an astrophysical point of view, the Herschel telescope and the ALMA interferometer open new windows of observation for wavelengths ranging from far infrared to sub-millimeter with spatial and spectral resolutions previously unmatched. To make the most of these observations, an accurate knowledge of the physical and chemical processes (including collisional excitation) that occur in the interstellar medium (ISM) is required.

Within the Born–Oppenheimer approximation, the theoretical study of inelastic collisions requires the generation of the potential energy surfaces (PESs) for the interaction between the colliding particles and then the treatment of the nuclei dynamics on these PESs. To match the state-of-the-art experimental investigations and the astrophysical accuracy requirements, an accurate PES for the colliding system at short, medium and long range internuclear distances is mandatory. Usually, the coupled cluster approach with single, double and perturbative treatment of triple excitations in connection with the augmented valence triple [CCSD(T)/aug-cc-pVTZ] or quadruple basis set [CCSD(T)/aug-cc-pVQZ] level of theory is enough. However, taking into account the present and future high resolution experimental data or observational spectra, one needs to go beyond this level of theory. This is particularly the case for crossed beam measurements that allow identifying the resonances in the inelastic cross sections⁸ at low collisional energies. Indeed, the energy location of the resonances is strongly dependent on the shape and the depth of the van der Waals well formed between the colliding partners in interaction. This is frequently achieved by generating PESs extrapolated to the complete basis set (CBS) limit for diatom–rare gas or triatom–rare gas complexes. Nevertheless, the computational cost for such theoretical investigations is then very high and can be a real problem if one deals with heavy polyatomic systems, multi-dimensional or multiple potential (e.g. Renner–Teller, Jahn–Teller) systems.

Recently, we have undertaken systematic studies on molecular–Rare gas (M–Rg) clusters to test the available *ab initio* methodologies for the generation of the interaction potentials^{9,10} for spectroscopic purposes. It was shown that the newly developed explicitly correlated (R)CCSD(T)-F12x (x = a, b) methods^{11,12} can provide accurate description of the PESs close to the van der Waals or charge transfer minima of M–Rg clusters. For instance, the Ar–NO⁺ bound rovibronic levels are well reproduced by the explicitly correlated PES. Here, we go further on the examination of the capabilities of the explicitly correlated (CCSD(T)-F12) methods for the mapping of multi-dimensional PESs at short, medium and long internuclear ranges and therefore their use in the determination of the collisional data for a wide range of collision energies. This is done through close comparisons of the corresponding data deduced using the standard CCSD(T) and the CCSD(T)-F12 methods.

The present dynamical approach is almost exact so it reflects the accuracy of the potential energy surface and therefore the electronic structure calculation methodology used for its generation. As a benchmark, we treat the HCl–He system. The choice of the HCl(X¹Σ⁺)–He system is motivated by its importance in astrophysics,^{13–18} where accurate collisional data between HCl and H₂/He are required in order to correctly interpret the observations. In addition, the HCl–He molecular system represents a benchmark system to test the accuracy of theoretical approaches to model the bimolecular interaction, especially, for rare gas–hydrogen halide interaction.

Several potential energy surfaces for the HCl–He interacting system are available in the literature, generated at various levels of theory. Previous works showed that the shape of the potential, the number of the minima and their depths and relative positions depend on the theoretical treatment and methodology used. Indeed, and back to the 70's, Green and Monchick¹⁹ and Collins and Lane²⁰ derived anisotropic potentials. At the opposite, after analysis of their scattering data, Held *et al.*²¹ determined an isotropic potential for this system. In 1990, Lovejoy and Nesbitt²² fitted the results of their near-infrared vibration–rotation spectrum to a Lennard–Jones (m, 6) empirical potential. In the last decade studies dealing with HCl–He interaction, the assumption of isotropic potential was strongly criticized and disapproved in favor of an anisotropic potential (see Table 1). In 2002, Zhang and Shi²³ found that this interaction potential possesses two minima for $\theta = 0^\circ$ and 180° . These authors showed that the differences between both depth potentials are relatively small and depend on the inclusion of electron correlation effects for the accurate description of the HCl–He interacting system. In 2004, Murdachaew *et al.*²⁴ used the symmetry-adapted perturbation theory (SAPT) approach in connection with a [8s5p3d2f1g/7s3p2d1f/3s2p1d/3s2p1d] basis set (where the consecutive entries refer to Cl, He, H and midbond functions, respectively) to generate a 2D PES for the HCl–He system. Through systematic and extensive studies on this intermolecular ground state potential, Murdachaew *et al.*²⁴ definitely confirmed the anisotropic behavior of the HCl–He PES and the location and the energetic ordering of the two minima and the saddle point *i.e.* a global minimum where the He is at the Cl side ($\theta = 180^\circ$, Fig. 1), a saddle point for θ close to 90° and a second minimum when He is at the H side ($\theta = 0^\circ$, Fig. 1). Two years later, an accurate *ab initio* PES was computed by Cagide Fajin and Fernandez²⁵ at the CCSD(T)/aug-cc-pV5Z basis set extended with midbond functions. Afterwards, Cagide *et al.* evaluated the rovibrational spectrum of the HCl–He van der Waals complex that compares nicely to the one measured by Lovejoy and Nesbitt.²² This attests on the excellent quality of their generated PES. It turns out from this review that the HCl–He complex represents a critical system for checking the accuracy of electronic structure methods devoted to generating global potentials. This again justifies its choice as a candidate for checking the use of new *ab initio* methods (for instance CCSD(T)-F12 here) for that purposes.

Finally, the HCl–He complex was studied through scattering and collision experiments (see, for example, the work by Green and Monchick,¹⁹ Collins and Lane,²⁰ or Willey *et al.*²⁶). A large

Table 1 Comparison between present and previous minima for selected HCl-He orientations

Method/basis set	$r_{\text{HCl}} (a_0)$	$\theta = 0^\circ$ (He-HCl)		$\theta = 90^\circ$		$\theta = 180^\circ$ (He-ClH)	
		$R (a_0)$	$V (\text{cm}^{-1})$	$R (a_0)$	$V (\text{cm}^{-1})$	$R (a_0)$	$V (\text{cm}^{-1})$
CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ	2.42	7.25	-31.25	7.15	-17.51	6.35	-32.85
CCSD(T)-F12/cc-pVDZ-F12	2.42	7.26	-31.10	6.76	-27.68	6.10	-48.92
CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12	2.42	7.25	-28.79	7.05	-19.86	6.30	-35.73
CCSD(T)/CBS	2.42	7.23	-31.25	7.15	-16.77	6.33	-31.94
SAPT/A ^a	2.44	7.28	-30.79	7.16	-17.18	6.33	-32.81
CCSD(T)/aug-cc-pVQZ ^b	2.42	7.24	-30.10	7.24	-15.12	6.43	-29.40
CCSD(T)/aug-cc-pV5Z ^c	2.43	7.24	-31.16	7.14	-17.33	6.33	-32.74
Scattering experiments ^d		7.33	-28.40	7.04	-21.20 ^m	6.48	-32.8
Scattering experiments ^e		7.40	-14.90	7.08	-11.3 ⁿ	6.68	-15.5
Scattering experiments ^f						6.24	-47.60
EG ^g						6.10	-51.20
EP1 ^h						6.74	-15.5
EP2 ⁱ						6.53	-32.70
EP2 ^j						6.99	-24.50
HFD ^k						6.97	-18.60
LJ ^l						6.51	-25.00

^a Ref. 24. ^b Ref. 23. ^c Ref. 25. ^d Ref. 26. ^e Ref. 20. ^f Ref. 19. ^g Electron gas potential surface obtained by Green and Monchick.¹⁹ ^h Surface derived by Collins and Lane using a helium electron pseudopotential.²⁰ ⁱ Potential modified from EP1 to produce a surface which gives good agreement with both low temperature and 300 K pressure broadening cross sections.^{42,43} ^j P_0 coefficients. Ref. 42 and 43. ^k Isotropic Hartree-Fock dispersion potential calculated by Held *et al.*²¹ and using the experimental data. ^l Isotropic potential obtained by Lovejoy and Nesbitt²² after fitting the near infrared spectrum of the HCl-He complex, observed in a supersonic slit nozzle expansion, to a Lennard-Jones form. ^m Potential well minimum at $\theta = 107.9^\circ$ and not at $\theta = 90^\circ$. ⁿ Potential well minimum at $\theta = 102.6^\circ$ and not at $\theta = 90^\circ$.

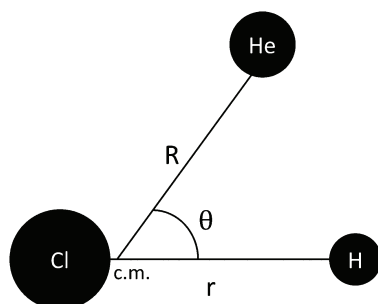


Fig. 1 Jacobi coordinate system of the HCl-He complex.

number of collision rates are available in the literature, both theoretically and experimentally, for the collisions of HCl/DCI with He. In our analysis, we will show that cross sections obtained from the explicitly correlated PES can compete with those obtained from the CBS PES.

II Generation of the potential energy surfaces (PESs) and analytical fits

In the present work, the Jacobi coordinate system presented in Fig. 1 was used. The center of coordinates is placed in the center of mass of the HCl molecule and vector $\mathbf{R}$ connects this center and He. The calculations were performed in approximation of a rigid interacting molecule with $r_{\text{HCl}} = 2.42a_0$,²⁷ corresponding to the equilibrium distance. The validity of such approximation was proved by Murdachaew *et al.*,²⁴ who showed that the HCl-He interaction potential is weakly dependent on the HCl bond length. Here, the geometry of the HCl-He complex is defined by angle θ and R .

All electronic calculations were performed using the MOLPRO program suite.²⁸ These calculations were done using the coupled cluster approach with perturbative treatment of triple excitations (CCSD(T))²⁹ and the explicitly correlated coupled cluster CCSD(T)-F12 technique (using both F12a and F12b approximations)¹¹ as described in ref. 30.

Within the standard coupled cluster, the H, He and Cl atoms were described by the following basis sets: aug-cc-pVXZ, for $X = \text{T}, \text{Q}, 5$.^{31,32} The *ab initio* energies were then extrapolated to the Complete Basis Set (CBS) limit, employing the mixed exponential and the Gaussian formula of Peterson *et al.*:^{33,34} $E_X = E_{\text{CBS}} + A e^{-(X-1)} + B e^{-(X-1)^2}$, where $X = 3, 4$ and 5 and E_{CBS} , A and B are adjustable fitting parameters (CCSD(T)/CBS hereafter).

Within the explicitly correlated computations, we described the H, He and Cl atoms using the newly developed cc-pVXZ-F12 ($X = \text{D}, \text{T}$) explicitly correlated basis sets³⁰ (CCSD(T)-F12/cc-pVDZ and CCSD(T)-F12/cc-pVTZ hereafter), or the aug-cc-pVTZ basis set of Dunning and co-workers^{31,32} (CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ hereafter) and following the methodology established in ref. 9. In both cases, we used the corresponding auxiliary basis sets and density fitting functions^{35,36} (*i.e.* the default CABS(OptRI) basis sets of Peterson as implemented in MOLPRO³⁷). Apart from systematic shifts in total energies over the grid when using CCSD(T)-F12a or CCSD(T)-F12b, both approximations lead to very close data. Hereafter, we will consider the CCSD(T)-F12a results (denoted as CCSD(T)-F12). The potentials calculated with this method were uniformly shifted by the corresponding asymptotic value ($R = 100a_0$) to force the potential to decay to zero. The origin of such effect is in the treatment of the triple excitations since the CCSD-F12 itself is size consistent.^{9,12}

In all calculations, to determine the interaction potential $V(R, \theta)$, the basis set superposition error (BSSE) was corrected

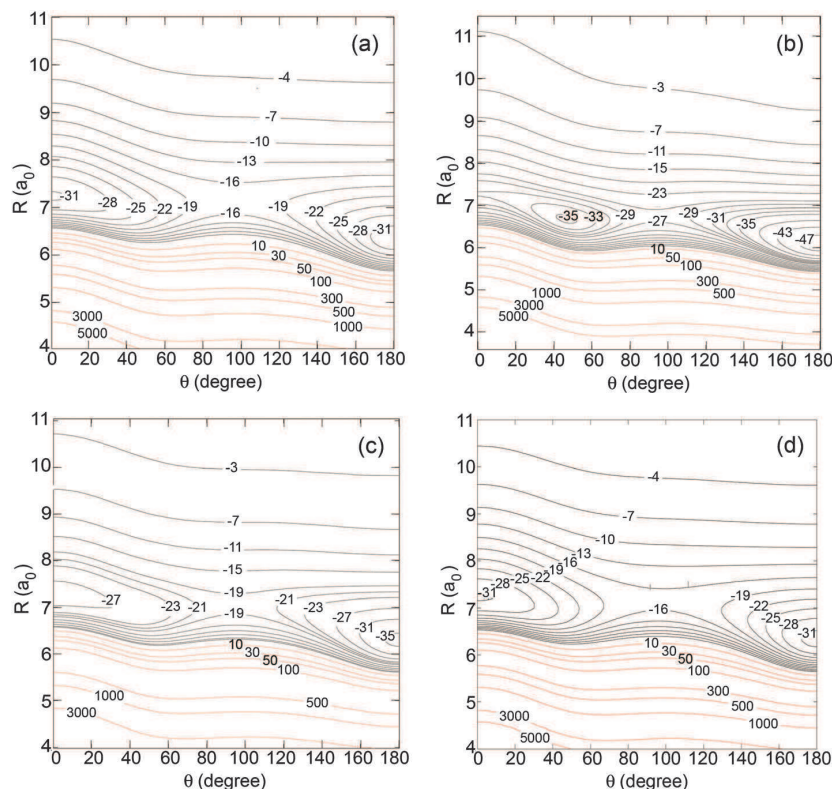


Fig. 2 Contour plot of the potential energy surface (in cm^{-1}) of $\text{HCl}(\text{X}^1\Sigma^+) - \text{He}(\text{S})$ as a function of R and θ calculated at the CCSD(T)-F12 level with (a) the aug-cc-pVTZ, (b) cc-pVDZ-F12, (c) cc-pVTZ-F12 basis sets and at (d) the CCSD(T) method using the CBS extrapolation basis set. The zero of energy is taken as that of the $\text{HCl} + \text{He}$ asymptote.

at all geometries with the Boys and Bernardi counterpoise scheme.³⁸

$$V(R, \theta) = E_{\text{HCl-He}}(R, \theta) - E_{\text{HCl}}(R, \theta) - E_{\text{He}}(R, \theta) \quad (1)$$

where the energies of the HCl and He subsystems are computed in a full basis set of the complex.

For the explicitly correlated two-dimensional PESs discussed below, we performed electronic structure calculations for θ angle between 0° and 180° with a uniform step of 10° and 44 values of the scattering coordinate R ranging from 2.5 to $100a_0$. For the CCSD(T)/CBS computations, we performed computations for 43 R coordinates ranging from 2.5 to $50a_0$ and for θ angle between 0° and 180° with a step of 10° .³⁹

The PESs $V(R, \theta)$ were fitted to the analytical form given by:

$$V(R, \theta) = \sum_{\lambda} V_{\lambda}(R) P_{\lambda}(\cos \theta) \quad (2)$$

The term with $\lambda = 0$ corresponds to the isotropic potential, and the anisotropy of the interacting potential is accounted for by the inclusion of the $\lambda > 0$ terms. Over the entire grid, the mean difference between the analytic fit and the *ab initio* calculations is 0.5%.

A. Systematic studies

Table 1 summarizes the data relative to the geometry of the stationary points on the HCl–He PESs and their energy

positions obtained from the present investigations. We list also those previously obtained for comparison.

We present in Fig. 2 the *ab initio* PESs calculated for the HCl–He system in the supermolecular approach using the CCSD(T)-F12 method with the aug-cc-pVTZ, cc-pVDZ-F12, cc-pVTZ-F12 basis sets and using the CCSD(T) technique with CBS extrapolation. The HCl–He interaction potential is strongly anisotropic in agreement with recent findings.^{24,25} At all levels of theory, two minima separated by a saddle point can be seen. The saddle point is for θ angles of about $\theta = 90^\circ$ and the global minimum is for He at the Cl side ($\theta = 180^\circ$) in all PESs. However, the depth of these potential wells and even the location of the other minimum depend strongly on the basis set and more generally on the theoretical methodology used for computations. The most striking example is when the cc-pVDZ-F12 basis set is used. Indeed, the CCSD(T)-F12/cc-pVDZ PES presents a second minimum for non-linear configuration in addition to the one at $\theta = 180^\circ$ (Fig. 2) whereas all other PESs present minima for collinear configurations as it should be. The CCSD(T)-F12/cc-pVDZ-F12 PES topology is not meaningful since even earlier predictions based on empirical considerations provide both collinear equilibrium structures for the HCl–He complex (see Table 1). The lack of cc-pVDZ-F12 to describe long range interaction is not surprising since this basis set is not diffuse enough. This basis set is mainly

developed for the description of atoms in strongly bound molecular systems and should not be used for weakly bound molecular systems as in the present case. Such effects are partially corrected when using the cc-pVTZ-F12 basis set (Fig. 2) and fully corrected with the aug-cc-pVTZ basis set in connection with the CCSD(T)-F12 method. Indeed, the CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12 PES presents two minima for collinear configurations whereas the relative energy location of these stationary points does not coincide with the CCSD(T)/CBS PES, used as reference. In contrast, the CCSD(T)-F12 together with a diffuse basis set of aug-cc-pVTZ quality successfully reaches the CCSD(T)/CBS accuracy. Previously, some of us already showed that there are non-obvious differences between the RCCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ PES of the O₂-He van der Waals system and the one of Groenenboom and Struniewicz⁴⁰ computed at the RCCSD(T)/aug-cc-pVTZ+(3s3p2d2f1g) bond functions (optimized by Tao and Pan⁴¹) level. As stated in ref. 9, the CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ electronic structure method can be used for studies of interactions in weakly bound mono configurational molecular systems.

B. Asymptotic behavior

In order to evaluate the asymptotical behavior of the explicitly correlated CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ PES, we have performed SAPT⁴⁴ calculations within the CBS limit (X = Q, 5, 6) and analytical calculations of interaction energy on the basis of multipolar expansion. In the framework of the long-range approximation,⁴⁵ when systems can be represented as point objects with their anisotropic electric properties being maintained, the potential energy of two interacting systems can be written as

$$V = E_{\text{elec}} + E_{\text{ind}} + E_{\text{disp}}, \quad (3)$$

where E_{elec} , E_{ind} and E_{disp} are the electrostatic, induction and dispersion contributions to the total interaction energy of the complex. Due to the spherical symmetry of He atom, the electrostatic energy of interaction is zero. The induction and dispersion terms through the order of R^{-8} have the form:

$$\begin{aligned} E_{\text{ind}} = & -\frac{1}{2}T_{\alpha\beta}T_{\gamma\delta}\alpha_{\alpha\beta}^B\mu_{\beta}^A\mu_{\gamma}^A + \frac{1}{3}T_{\alpha\gamma}T_{\beta\delta\phi}\alpha_{\alpha\beta}^B\mu_{\gamma}^A\mu_{\delta\phi}^A \\ & -\frac{1}{18}T_{\alpha\gamma\delta}T_{\beta\phi\epsilon}\alpha_{\alpha\beta}^B\Theta_{\gamma\delta}^A\Theta_{\phi\epsilon}^A - \frac{1}{6}T_{\alpha\beta\phi}T_{\gamma\delta\epsilon}C_{\alpha\beta,\gamma\delta}^B\mu_{\phi}^A\mu_{\epsilon}^A \quad (4) \\ & -\frac{1}{15}T_{\alpha\gamma}T_{\beta\delta\phi\epsilon}\alpha_{\alpha\beta}^B\mu_{\gamma}^A\Omega_{\delta\phi\epsilon}^A, \\ E_{\text{disp}} = & -\frac{C_6^0}{6\alpha^A\alpha^B}\left[T_{\alpha\beta}T_{\gamma\delta}\alpha_{\alpha\beta}^A\alpha_{\gamma\delta}^B + \frac{2}{3}T_{\alpha\beta}T_{\gamma\delta\phi}\alpha_{\alpha\beta}^B\alpha_{\gamma\delta\phi}^A + \frac{1}{3}T_{\alpha\beta\gamma}T_{\delta\phi\epsilon} \right. \\ & \left. \times (\alpha_{\alpha\delta}^A C_{\beta\gamma,\phi\epsilon}^B + \alpha_{\alpha\delta}^B C_{\beta\gamma,\phi\epsilon}^A) + \frac{2}{15}T_{\alpha\beta}T_{\gamma\delta\phi\epsilon}\alpha_{\alpha\gamma}^B E_{\beta,\delta\phi\epsilon}^A \right], \quad (5) \end{aligned}$$

where $\alpha = 1/3(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$. Superscripts A and B denote molecule HCl and atom He, accordingly. Tensor $T_{\alpha\beta\gamma\cdots\nu} = \nabla_{\alpha}\nabla_{\beta}\nabla_{\gamma}\cdots\nabla_{\nu}R^{-1}$ is the symmetric tensor relative to the permutation of any pair of subscripts. One should note that all multipole moments and (hyper)polarizabilities in eqn (4) and (5) are represented in the coordinate system of a complex, *i.e.* multiplied by a

Table 2 Molecular parameters used in the analytical calculation. All values are in a.u.

Parameters	Definition	HCl ^a	He
μ_z	Dipole moment	0.4322	0
Θ_{zz}	Quadrupole moment	2.6936	0
Ω_{zzz}	Octupole moment	3.9878	0
Φ_{zzzz}	Hexadecapole moment	13.5619	0
α_{xx}	Dipole polarizability	16.6599	1.3830
α_{zz}		18.3446	1.3830
$A_{z,zz}$	Dipole-quadrupole polarizability	14.0072	0
$A_{x,xx}$		3.4895	0
$E_{x,xxx}$	Dipole-octupole polarizability	2.1871	0
$E_{z,zzz}$		22.5231	0
$C_{xx,xx}$	Quadrupole polarizability	32.6509	0.6840
$C_{xx,xz}$		24.3806	0.5130
$C_{zz,xz}$		39.9198	0.6840

^a Calculation for HCl lying along the z-axis with the origin of coordinates in the center of mass.

matrix of rotation. Expression (5) was obtained in “constant-ratio” approximation,⁴⁶ which allows evaluating dispersion contribution through static properties of subsystems.

The values of multipole moments and polarizabilities used in analytical calculations are presented in Table 2. These values were calculated at the CCSD(T)/aug-cc-pV5Z level of theory using the finite-field method of Cohen and Roothaan.⁴⁷ For the HCl-He complex isotropic coefficient $C_6^0 = 13.33E_h a_0^6$ was taken from ref. 48.

Fig. 3 shows the one-dimensional cuts of the PESs for $\theta = 0^\circ$ and $\theta = 180^\circ$. It is clear that CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ and CCSD(T)/CBS cuts coincide and are in excellent agreement with SAPT and analytical descriptions of the interaction potential. This comparison shows that the CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ approach allows an accurate description of the long range part of the PES despite that the CCSD(T)-F12 is not size consistent.

C. Technical characteristics

Using the CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ approach, we could achieve comparable accuracy of standard CCSD(T) calculations with CBS extrapolation with a very reduced computing cost. As expected, computational time (CPU) and disk space are reduced by up to two orders of magnitude when using CCSD(T)-F12 instead of standard CCSD(T). For illustration, we give in Table 3 the CPU and the disk usage for a single point calculation, which are reduced by a factor of about 70 for CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ compared to CCSD(T)/CBS. This confirms the gain of computational efforts that one may have using these newly developed theoretical approaches for the generation of global multi-dimensional potential energy surfaces for spectroscopic and dynamical calculations.^{49–51}

III Scattering calculations

In order to check the sensitivity of scattering calculations to the PES, we have performed quantum close-coupling scattering calculations to determine HCl-He and DCl-He rotationally inelastic and pressure broadening cross sections using both the CCSD(T)/CBS and CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ PESs. This approach is reliable and allows reflecting the accuracy of the PESs on the dynamical data. The standard time-independent coupled scattering equations

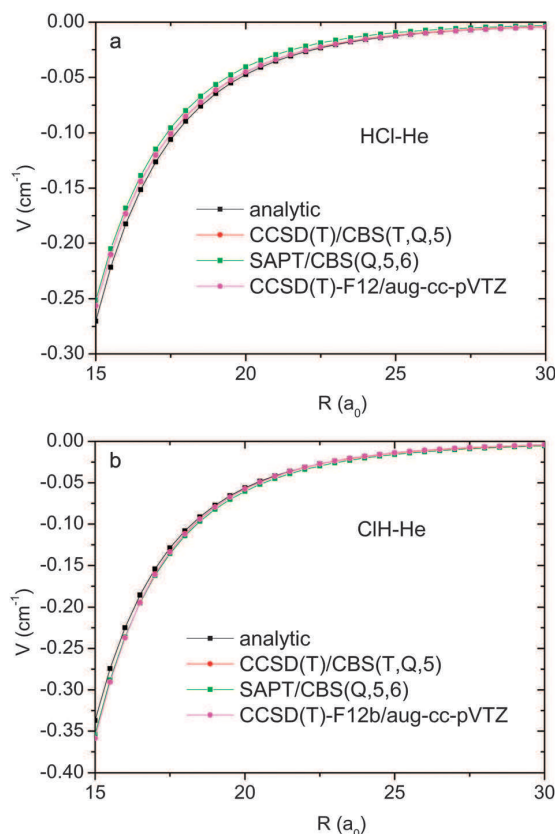


Fig. 3 Interaction potential $V(R, \theta)$ of the HCl-He arrangement (i.e. $\theta = 180^\circ$, upper panel) and of the ClH-He arrangement (i.e. $\theta = 0^\circ$, lower panel).

Table 3 Characteristics of a single point calculation for a total evaluation of the interaction energy of the HCl-He complex

Method	Basis	CPU time (s)	Disk space (GB)
CCSD(T)	aug-cc-pVTZ	13.11	0.075
CCSD(T)	aug-cc-pVQZ	120	0.732
CCSD(T)	aug-cc-pV5Z	853.88	5.13
CCSD(T)-F12	aug-cc-pVTZ	14.25	0.087
CCSD(T)-F12	cc-pVDZ-F12	3.46	0.024
CCSD(T)-F12	cc-pVTZ-F12	14.38	0.092

were solved using the MOLSCAT code.⁵² The calculations were carried out using the propagator of Manolopoulos.⁵³ The reduced mass of the complex was set to $\mu = 3.6067$ amu for HCl-He and $\mu = 3.8977$ amu for ClH-He. Propagation parameters and basis set were taken as in ref. 39. Afterwards, rate coefficients are obtained by averaging the appropriate cross sections over a Boltzmann distribution of velocities at a given kinetic temperature T :

$$k_{j \rightarrow j'} = \left(\frac{8\beta^3}{\pi\mu} \right)^{1/2} \int_0^\infty \sigma(j \rightarrow j')(E_k) E_k \exp(-\beta E_k) dE_k \quad (6)$$

where $k_{j \rightarrow j'}$ are the rate coefficients between initial rotational level (j) and final rotational level (j'), $\beta = (k_B T)^{-1}$ and k_B is the

Boltzmann constant. The total energy E is related to the kinetic energy according to $E = E_k + \epsilon_j$, where ϵ_j is the energy of the initial rotational level.

Calculations were performed for energies from 0.1 to 3000 cm^{-1} . It leads to converged rate coefficients for $5 \leq T \leq 300$ K.

A. Rotationally inelastic collisions of HCl($X^1\Sigma^+$) with He

The energy variation of selected inelastic cross sections is presented in Fig. 4 for some transitions. As can be seen there, a very good agreement between the cross sections computed using either CCSD(T)/CBS or CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ PESs is obtained. For instance, the general cross sectional shapes and magnitudes are quite similar and the position of the resonances is also well reproduced. Small deviations (less than 5%) are found for collision energies below 200–300 cm^{-1} whereas the cross sections coincide for higher energies. This corresponds to close agreement between CCSD(T)/CBS and CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ PESs described above, which is reflected in the close radial V_λ expansion coefficients derived for both PESs as can be seen in Fig. 5.

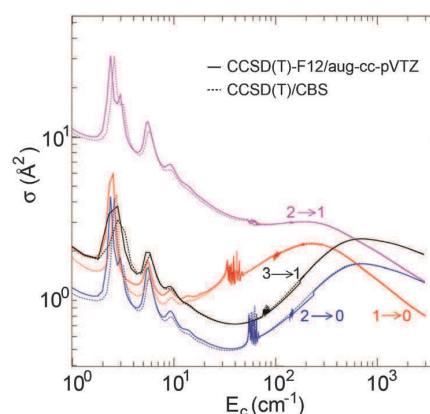


Fig. 4 Collision de-excitation cross sections of HCl by He as a function of the kinetic energy for selected transitions.

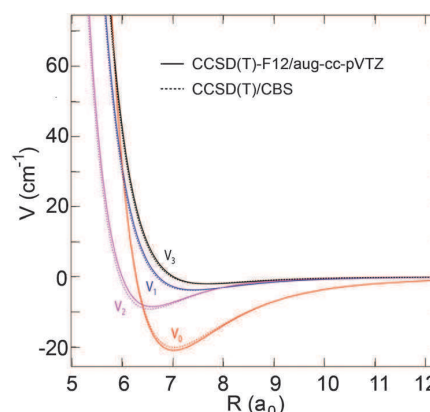


Fig. 5 Comparison of the V_λ ($\lambda = 0, 1, 2, 3$) expansions of the interaction of CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ and CCSD(T)/CBS PESs as a function of the Jacobi coordinate R .

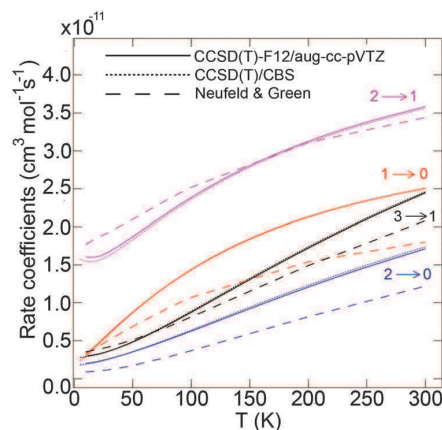


Fig. 6 Comparison of our calculated downward rate coefficients for the collision of HCl with He with those of Neufeld and Green⁵⁴ for selected transitions as a function of the kinetic temperature.

This figure displays the comparison of the radial V_λ expansion coefficients of the CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ and CCSD(T)/CBS interaction potential energy surfaces for ($\lambda = 0, 1, 2, 3$) as a function of the Jacobi coordinate, R . These terms govern the magnitude of the inelastic cross sections. This figure shows that both sets of V_λ are almost coinciding, especially those for ($\lambda = 1, 2, 3$). Therefore, all features (isotropic and anisotropic) of the CCSD(T)/CBS PES are well reproduced by the CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ PES to be considered into dynamical calculations.

From the cross section calculations performed, one may obtain the rate coefficients for temperatures up to 300 K by performing a thermal average of these cross sections. Fig. 6 shows the temperature variation of some selected rate coefficients obtained from both PESs.

Obviously, no significant differences exist between the two sets of data reflecting the agreement seen in the cross sections. We also show in Fig. 6, the temperature variation of the rate coefficients obtained by Neufeld and Green⁵⁴ using the PES of Willey *et al.*,²⁶ which reasonably agrees with the CCSD(T)/CBS PES (see Table 1). Nevertheless, significant differences exist between the results of Neufeld and Green⁵⁴ and those obtained presently either using CCSD(T)/CBS or CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ PESs, which reveal the high sensitivity of the dynamical calculations to the quality of the PES. Such differences are large enough to invalidate the use of previous PESs for the deduction of the interaction potentials of colliding bimolecular systems and more generally for clusters. Accurate PESs are needed to provide accurate data for experimental or astrophysical modeling.

B. Pressure broadening cross sections of HCl and DCl broadened by He

Elastic or inelastic collisions cause broadening of the absorption lines. The corresponding cross sections are known as pressure broadening cross sections. As a second illustration of the effect of accuracy of the interaction of PESs on measurable quantities, we treat the calculations of pressure broadening cross sections of

Table 4 Comparison between theoretical and experimental pressure broadening cross sections for HCl broadened by He at 300 K

$j-j'$	CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ	CCSD(T)/CBS	Theory ^a	Experiment ^{b,c,d}
0-1	9.618	9.624	9.8	13.2
1-2	8.464	8.451	9.4	
2-3	8.099	8.095	9.5	
3-4	7.791	7.822	—	8.6

^a Ref. 54. ^b Ref. 55. ^c The pressure broadening cross sections are calculated for the transition $j = 0-1$, $F = \frac{3}{2} - \frac{5}{2}$. ^d Absolute uncertainty estimated at 10%, relative uncertainty at 5%.

Table 5 Comparison between theoretical and experimental pressure broadening cross sections for DCl broadened by He at 300 K

$j-j'$	CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ	Theory ^a	Experiment ^a
0-1	11.339	9.11	9.36

^a Ref. 26.

HCl and of DCl broadened by He. Here, pressure broadening cross sections have been derived from CC scattering S-matrix elements.^{56,57} Such data are important for both astrophysical and atmospheric applications.

We present in Tables 4 and 5 our computed pressure broadening cross sections for HCl and DCl broadened by He at 300 K for some transitions. We list also previous theoretical and experimentally estimated data.^{26,54,55} Again, a very good agreement is obtained between the results obtained using CCSD(T)/CBS and CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ PESs. This confirms the accuracy of the CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ approach. Table 4 also shows that our results for the HCl-He system are in good agreement with Neufeld and Green⁵⁴ theoretical data whereas theirs and ours show differences to the experimental ones. The good agreement between previous and present theoretical data is not surprising since at 300 K, the cross sections are less sensitive to the quality of the PESs. The slight disagreement of the earlier measurements of Giraud *et al.*⁵⁵ with theory, that we confirm once more through the present large computations, is questionable. When we consider the absolute uncertainty (estimated at 10%) and the relative uncertainty (5%), both sets of data match better. Similar conclusions can be drawn when we compare our data for the DCl-He system to those of previous works. State-to-the-art experimental investigations are needed. For low energy collisions, we recommend the use of our newly computed PESs (either CCSD(T)/CBS or CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ) for pressure broadening calculations.

IV Summary and conclusion

Reliable inelastic cross sections and rate coefficients as well as pressure broadening cross section calculations require the calculations of accurate potential energy surfaces (PESs). In the past, the explicitly correlated (R)CCSD(T)-F12x ($x = a, b$) methods were successfully used for the determination of the energetics of reactions, equilibrium structures and spectroscopic properties^{11,12,51} and for the generation of multi-dimensional

potential energy surfaces for spectroscopic purposes beyond the harmonic approximation.⁴⁹ Presently we show that CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ level of theory is largely enough for the generation of highly correlated potential energy surfaces. These PESs gently match those obtained at the basis set limit, with a limited computational cost. In addition, the CCSD(T)-F12 method reduces the basis set incompleteness error to an amplitude, which leads to almost no effects on the collision rate constants (after close coupling dynamical calculations). Therefore, the application of the CCSD(T)-F12 method is highly recommended for all future computations of global potential energy surfaces for the computations of rate coefficients of collision between astrophysical and atmospheric important molecular complexes. Finally, the explicitly correlated quantum chemistry approach can be used with confidence for the interpretation of state-to-the-art experiments dealing with molecular clusters.

Acknowledgements

We acknowledge the CNRS national program “Physique et Chimie du Milieu Interstellaire” for supporting this research. M.L., Y.N.K. and F.L. thank the CPER Haute-Normandie/CNRT/Energie, Electronique, Matériaux.

References

- 1 B. Orr, *Chem. Phys.*, 1995, **190**, 261.
- 2 A. Schiffman and D. W. Chandler, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 1995, **14**, 371, <http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/01442359509353315>.
- 3 P. J. Dagdigian, The Chemical Dynamics and Kinetics of Small Radicals, in *Series: Advanced Series in Physical Chemistry*, ed., K. Liu and A. Wagner, World Scientific Publishing Company, 1996, vol. 6, pp. 315–364, ISBN: 978-981-02-2985-6.
- 4 P. L. James, I. R. Sims, I. W. M. Smith, M. H. Alexander and M. Yang, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 3882.
- 5 D. Carty, A. Goddard, I. R. Sims and I. W. M. Smith, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 4671.
- 6 J. J. Ter Meulen, in *IAU Symposium*, IAU Symposium, vol. 178, ed. E. F. van Dishoeck, 1997, pp. 241–252.
- 7 L. Scharfenberg, J. Klos, P. J. Dagdigian, M. H. Alexander, G. Meijer and S. Y. T. van de Meerakker, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 10660.
- 8 S. Chefdeville, T. Stoecklin, A. Bergeat, K. M. Hickson, C. Naulin and M. Costes, *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **109**, 023201.
- 9 F. Lique, J. Klos and M. Hochlaf, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 15672.
- 10 P. Halvick, T. Stoecklin, F. Lique and M. Hochlaf, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 044312.
- 11 T. B. Adler, G. Knizia and H. Werner, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 221106.
- 12 G. Knizia, T. B. Adler and H. Werner, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 054104.
- 13 G. A. Blake, J. Keene and T. G. Phillips, *Astrophys. J.*, 1985, **295**, 501.
- 14 P. Schilke, T. G. Phillips and N. Wang, *Astrophys. J.*, 1995, **441**, 334.
- 15 M. Salez, M. A. Frerking and W. D. Langer, *Astrophys. J.*, 1996, **467**, 708.
- 16 R. Peng, H. Yoshida, R. A. Chamberlin, T. G. Phillips, D. C. Lis and M. Gerin, *Astrophys. J.*, 2010, **723**, 218, [arXiv:1009.4131 \[astro-ph.GA\]](https://arxiv.org/abs/1009.4131).
- 17 J. Cernicharo, J. R. Goicoechea, F. Daniel, M. Agúndez, E. Caux, T. de Graauw, A. de Jonge, D. Kester, H. G. Leduc, E. Steinmetz, J. Stutzki and J. S. Ward, *Astron. Astrophys.*, 2010, **518**, L115, [arXiv:1005.2729 \[astro-ph.GA\]](https://arxiv.org/abs/1005.2729).
- 18 C. Codella, C. Ceccarelli, S. Bottinelli, M. Salez, S. Viti, B. Lefloch, S. Cabrit, E. Caux, A. Faure, M. Vasta and L. Wiesenfeld, *Astrophys. J.*, 2012, **744**, 164, [arXiv:1110.3948 \[astro-ph.GA\]](https://arxiv.org/abs/1110.3948).
- 19 S. Green and L. Monchick, *J. Chem. Phys.*, 1975, **63**, 4198.
- 20 L. A. Collins and N. F. Lane, *Phys. Rev. A*, 1976, **14**, 1358.
- 21 W. D. Held, E. Piper, G. Ringer and J. P. Toennies, *Chem. Phys. Lett.*, 1980, **75**, 260.
- 22 C. M. Lovejoy and D. J. Nesbitt, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**, 5387.
- 23 Y. Zhang and H.-Y. Shi, *THEOCHEM*, 2002, **589**, 89.
- 24 G. Murdachaew, K. Szalewicz, H. Jiang and Z. Bačić, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 11839.
- 25 J. L. Cagide Fajin and B. Fernandez, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **419**, 55.
- 26 D. R. Willey, V.-E. Choong and F. C. de Lucia, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 898.
- 27 K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- 28 H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby and M. Schütz, *et al.*, *Molpro, version 2010.1, a package of ab initio programs*, 2010.
- 29 C. Hampel, K. A. Peterson and H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **190**, 1.
- 30 K. A. Peterson, T. B. Adler and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 084102.
- 31 T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 1007.
- 32 R. A. Kendall, T. H. Dunning and R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 6796.
- 33 K. A. Peterson, D. E. Woon and T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 7410.
- 34 D. Feller and J. A. Sordo, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 5604.
- 35 W. Klopper, *Mol. Phys.*, 2001, **99**, 481.
- 36 F. Weigend, A. Köhn and C. Hättig, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 3175.
- 37 K. E. Yousaf and K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 184108.
- 38 S. F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.*, 1970, **19**, 553.
- 39 M. Lanza and F. Lique, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 2012, **424**, 1261.
- 40 G. C. Groenenboom and I. M. Struniewicz, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 9562.
- 41 F. M. Tao and Y. K. Pan, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 4989.
- 42 S. Green, *Astrophys. J., Suppl. Ser.*, 1980, **42**, 103.

- 43 F. Delucia and S. Green, *J. Mol. Struct.*, 1988, **190**, 435.
- 44 R. Bukowski, W. Cencek, P. Jankowski, M. Jeziorska, B. Jeziorski, S. A. Kucharski, V. F. Lotrich, A. J. Misquitta, R. Moszyński, K. Patkowski, R. Podeszwa, S. Rybak, K. Szalewicz, H. L. Williams, R. J. Wheatley, P. E. S. Wormer and P. S. Żuchowski, *SAPT2008: An ab initio Program for Many-Body Symmetry-Adapted Perturbation Theory Calculations of Intermolecular Interaction Energies*, 2008.
- 45 A. D. Buckingham, in *Intermolecular interactions: from diatomics to biopolymers*, ed. B. Pullman, Wiley, New York, 1978.
- 46 X. Li, K. L. C. Hunt, J. Pipin and D. Bishop, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 10954.
- 47 H. D. Cohen and C. C. J. Roothaan, *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, S34.
- 48 H. Hettema, P. E. S. Wormer and A. J. Thakkar, *Mol. Phys.*, 1993, **80**, 553.
- 49 V. Brites and M. Hochlaf, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 11107.
- 50 F. Lique, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 044311.
- 51 G. Rauhut, G. Knizia and H. Werner, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 054105.
- 52 J. M. Hutson and S. Green, *MOLSCAT computer code, version 14 (1994)*, distributed by Collaborative Computational Project No. 6 of the Engineering and Physical Sciences Research Council (UK), 1994.
- 53 D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**, 6425.
- 54 D. A. Neufeld and S. Green, *Astrophys. J.*, 1994, **432**, 158.
- 55 M. Giraud, D. Robert and L. Galatry, *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**, 352.
- 56 R. Shafer and R. G. Gordon, *J. Chem. Phys.*, 1973, **58**, 5422.
- 57 S. Green, J. Boisssoles and C. Boulet, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1988, **39**, 33.

Annexe B

Article : Depletion of chlorine into HCl ice in a protostellar core The CHESS spectral survey of OMC-2 FIR 4

Depletion of chlorine into HCl ice in a protostellar core

The CHESS spectral survey of OMC-2 FIR 4

M. Kama¹, E. Caux^{2,3}, A. López-Sepulcre^{4,5}, V. Wakelam^{6,7}, C. Dominik^{8,9}, C. Ceccarelli^{4,5}, M. Lanza¹⁰, F. Lique¹⁰,
B. Ochsendorf¹, D.C. Lis^{11,12}, R. Caballero, and A.G.G.M. Tielens¹

¹ Leiden Observatory, P.O. Box 9513, NL-2300 RA, Leiden, The Netherlands, e-mail: mkama@strw.leidenuniv.nl

² Université de Toulouse, UPS-OMP, IRAP, Toulouse, France

³ CNRS, IRAP, 9 Av. colonel Roche, BP 44346, 31028 Toulouse Cedex 4, France

⁴ Université de Grenoble Alpes, IPAG, F-38000 Grenoble, France

⁵ CNRS, IPAG, F-38000 Grenoble, France

⁶ Univ. Bordeaux, LAB, UMR 5804, F-33270, Floirac, France

⁷ CNRS, LAB, UMR 5804, F-33270, Floirac, France

⁸ Astronomical Institute Anton Pannekoek, Science Park 904, NL-1098 XH Amsterdam, The Netherlands

⁹ Department of Astrophysics/IMAPP, Radboud University Nijmegen, Nijmegen, The Netherlands

¹⁰ LOMC - UMR 6294, CNRS-Université du Havre, 25 rue Philippe Lebon, BP 1123 - 76 063 Le Havre cedex, France

¹¹ Sorbonne Universités, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, CNRS, Observatoire de Paris, UMR 8112, LERMA, Paris, France

¹² California Institute of Technology, Cahill Center for Astronomy and Astrophysics 301-17, Pasadena, CA 91125, USA

ABSTRACT

Context. The freezeout of gas-phase species onto cold dust grains can drastically alter the chemistry and the heating-cooling balance of protostellar material. In contrast to well-known species such as carbon monoxide (CO), the freezeout of various carriers of elements with abundances $< 10^{-5}$ has not yet been well studied.

Aims. Our aim here is to study the depletion of chlorine in the protostellar core, OMC-2 FIR 4.

Methods. We observed transitions of HCl and H_2Cl^+ towards OMC-2 FIR 4 using the *Herschel* Space Observatory and Caltech Submillimeter Observatory facilities. Our analysis makes use of state of the art chlorine gas-grain chemical models and newly calculated HCl- H_2 hyperfine collisional excitation rate coefficients.

Results. A narrow and broad emission component in the HCl lines trace the extended envelope and a more compact central region. The gas-phase HCl abundance in FIR 4 is 9×10^{-11} , only a factor of 10^{-3} of volatile elemental chlorine. The H_2Cl^+ lines are detected in absorption and trace a tenuous foreground cloud, where we find no depletion of volatile chlorine.

Conclusions. Gas-phase HCl is the tip of the chlorine iceberg in protostellar cores. Using a gas-grain chemical model, we show that the hydrogenation of atomic chlorine on grain surfaces sequesters 90% of the volatile chlorine into HCl ice. About 10% of chlorine is in gaseous atomic form. Gas-phase HCl is a minor, but diagnostically key reservoir, with an abundance of $\lesssim 10^{-10}$ in most of the protostellar core. We find the $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ ratio in OMC-2 FIR 4 to be 3.2 ± 0.1 , consistent with the Solar System value.

1. Introduction

The freezeout and desorption of volatiles are among the key factors that determine the gas-phase abundances of chemical species in interstellar gas, in particular in protostellar cores (e.g. Bergin & Langer 1997; Caselli & Ceccarelli 2012). The classical example is CO, which is strongly depleted in prestellar cores, but returns to the gas in the warm protostellar stages Class 0 and I (e.g. Caselli et al. 1999; Bacmann et al. 2002; Jørgensen et al. 2005). Similar behaviour, with quantitative differences, is seen or expected for many other species. Here, we investigate the freezeout and main reservoirs of chlorine in a protostellar core.

An ice mantle on a dust grain in a protostellar core mainly consists of a few dominant ice species (e.g. H_2O , CO, CO_2 , CH_3OH). However, the ices also contain a large number of minor species, accreted from the gas as well as formed in the ice matrix. Such minor species likely include HF and HCl, the main molecular carriers of the halogen elements, fluorine and chlorine, in well-shielded molecular gas. With increasing temperature, such as that seen during infall towards a central protostar, the ice mantle desorbs. For any given ice species, the desorption

may have multiple stages, with details influenced by its abundance and interaction with the other species in the ice (Collings et al. 2004; Lattalais et al. 2011). In the hot cores of protostars, where ice mantles fully desorb, all volatile species are expected to be back in the gas phase.

We study the depletion of volatile chlorine towards the OMC-2 FIR 4 protostellar core, using HCl and H_2Cl^+ as proxies. We employ the *Herschel* Space Observatory¹ and the Caltech Submillimeter Observatory (CSO) telescopes, and make use of an updated gas-grain chemical network for chlorine as well as of new calculations of the HCl- H_2 hyperfine collisional excitation rate coefficients. In Section 2, we review the interstellar chemistry of chlorine. The source is described in Section 3 and the observations in Section 4. The analysis separately covers HCl (Section 5) and H_2Cl^+ (Section 6), and the results are discussed in Section 7. We present our conclusions in Section 8.

¹ *Herschel* is an ESA space observatory with science instruments provided by European-led Principal Investigator consortia and with important participation from NASA.

Table 1. A summary of the observations. Only lines with a flux signal to noise of ≥ 5 are given as detections. All uncertainties and limits are at 1σ confidence. Upper limits for H_2Cl^+ are calculated over 5 km/s. * – *Herschel* observation identifier.

Transition	Frequency [GHz]	E_u [K]	Telescope	Beam ["]	Flux [K·km/s]	Notes & Obsids*
HCl						
1 – 0	625.9	30.1	HIFI	34	2.79 ± 0.03	1342191591, 1342239639
	625.9	30.1	CSO	11	4 ± 2	Not applicable.
2 – 1	1251.5	90.1	HIFI	17	1.46 ± 0.12	1342216386, 1342239641
H^{37}Cl						
1 – 0	625.0	30.1	HIFI	34	0.88 ± 0.03	1342191591, 1342239639
2 – 1	1249.5	90.1	HIFI	34	≤ 2.23	1342216386, 1342239641. Blended with CH_3OH .
H_2Cl^+						
$1_{1,1} - 0_{0,0}$	485.4	23.0	HIFI	44	-0.21 ± 0.02	1342218633
$2_{0,2} - 1_{1,1}$	698.6	57.0	HIFI	30	≤ 0.05	1342216389
$2_{1,2} - 1_{0,1}$	781.6	58.0	HIFI	27	-0.62 ± 0.05	1342194681
$2_{2,1} - 1_{1,0}$	1159.2	85.0	HIFI	18	≤ 0.19	1342217735
$\text{H}_2^{37}\text{Cl}^+$						
$1_{1,1} - 0_{0,0}$	484.2	23.0	HIFI	44	≤ 0.08	1342218633
$2_{0,2} - 1_{1,1}$	698.5	57.0	HIFI	30	≤ 0.05	1342216389
$2_{1,2} - 1_{0,1}$	780.0	58.0	HIFI	27	0.26 ± 0.06	1342194681
$2_{2,1} - 1_{1,0}$	1156.0	85.0	HIFI	18	≤ 0.19	1342217735

2. Interstellar chlorine chemistry

Chlorine has a simple and relatively well characterized interstellar chemistry (e.g. Jura 1974; Dalgarno et al. 1974; Blake et al. 1986; Schilke et al. 1995; Neufeld & Wolfire 2009). In dense molecular gas, the gas-phase formation of HCl begins with the reaction



Dissociative recombination of H_2Cl^+ with e^- then produces HCl. A recent study of D_2Cl^+ has confirmed the branching ratio of this recombination to be $\sim 10\%$ into HCl, $\sim 90\%$ into Cl (Novotný et al. 2012). Below ~ 100 K, the resulting fraction of chlorine in HCl is ~ 0.1 to 0.3 (Dalgarno et al. 1974; Blake et al. 1986; Schilke et al. 1995; Neufeld & Wolfire 2009). At $T_{\text{gas}} \gtrsim 100$ K, the energy barrier of the reaction



can be overcome and all chlorine is then readily converted into HCl in molecular gas. At colder temperatures, this reaction takes $> 10^6$ yr to be effective.

In photon-dominated regions (PDRs), a layer can form where the reactions $\text{Cl}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl}^+ + \text{H}$ and $\text{HCl}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{Cl}^+ + \text{H}$ lead again via dissociative recombination to HCl. In tenuous PDRs ($n_{\text{H}_2} \lesssim 10^4 \text{ cm}^{-3}$), the HCl and H_2Cl^+ abundances are similar, but their ratio increases with increasing density (Neufeld & Wolfire 2009).

The abundance of Cl with respect to atomic hydrogen in the solar photosphere is $[\text{Cl}]/[\text{H}] = 3.16 \times 10^{-7}$ (Asplund et al. 2009). The meteoritic abundance is 1.8×10^{-7} (Lodders 2003), while in the diffuse interstellar medium (ISM) it is 10^{-7} , indicating a factor of two depletion into or onto grains (Moomey et al. 2012). For our modelling, we refer to the abundance with respect to molecular hydrogen, $\text{X}(\text{Cl}) = [\text{Cl}]/[\text{H}_2]$, and adopt a reference value $\text{X}(\text{Cl}) = 10^{-7}$.

3. The FIR 4 protostellar core

Our target is a nearby intermediate-mass protostellar core, OMC-2 FIR 4² (hereafter FIR 4), located in Orion, at a distance

² Identified on SIMBAD as [MWZ90] OMC-2 FIR 4.

of $d \approx 420$ pc (Hirota et al. 2007; Menten et al. 2007). Its envelope mass is $\sim 30 M_\odot$ and its luminosity $\sim 100 L_\odot$ (Crimier et al. 2009, Furlan et al. 2014). Its Class 0 classification suggests an age of $\lesssim 10^5$ yr, and Furlan et al. (2014) propose that FIR 4 is among the youngest protostellar cores known. In the far-infrared to millimetre regimes, FIR 4 is undergoing intense study in the *Herschel* key programmes CHESS (Ceccarelli et al. 2010; Kama et al. 2010; López-Sepulcre et al. 2013a,b; Kama et al. 2013; Ceccarelli et al. 2014) and HOPS (Adams et al. 2012; Manoj et al. 2013; Furlan et al. 2014), as well as in a number of ground-based projects.

The main physical components of FIR 4 are the warm, clumpy inner envelope and the cold, extended outer one; a proposed outflow; and a tenuous, heavily irradiated foreground cloud (Crimier et al. 2009; Kama et al. 2013; López-Sepulcre et al. 2013a,b; Furlan et al. 2014). The inner envelope has been resolved into continuum peaks with different luminosities (Shimajiri et al. 2008; Adams et al. 2012; López-Sepulcre et al. 2013b; Furlan et al. 2014). These sources appear to share a large envelope. The line profiles and excitation of CO and H_2O show that FIR 4 harbors a compact outflow (Kama et al. 2013; Furlan et al. 2014; Kama et al. in prep). There are also two PDRs to consider: the dense outermost envelope ($n_{\text{H}_2} = 6 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$, Crimier et al. 2009), and the tenuous foreground cloud ($n_{\text{H}_2} \approx 10^2 \text{ cm}^{-3}$, López-Sepulcre et al. 2013a). Whether or not they are physically connected is unclear. For simplicity, we treat them as separate entities, even though there may be a smooth transition in physical conditions between the two.

4. Observations

The main neutral and ionized molecular carriers of chlorine in the ISM – such as HCl, HCl^+ and H_2Cl^+ – have strong radiative transitions, although their observations from the ground are hampered by atmospheric water absorption. The observations of HCl and H_2Cl^+ towards FIR 4, summarized in Table 1 and shown in Figures 1 (HCl) and 2 (H_2Cl^+), were carried out with the *Herschel* Space Observatory and the Caltech Submillimeter Observatory (CSO).

M. Kama et al.: Depletion of chlorine into HCl ice in a protostellar core

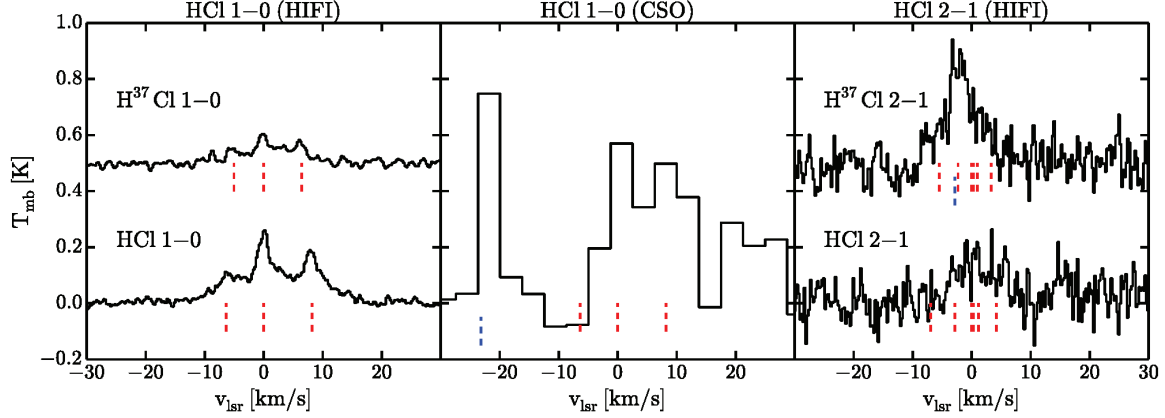


Fig. 1. Observed spectra of HCl from *Herschel*/HIFI and CSO. Red dashed lines indicate the hyperfine components of the rotational transitions, while blue dashed lines show CH₃OH lines. The CSO data have been binned to $\delta v = 3.7 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$.

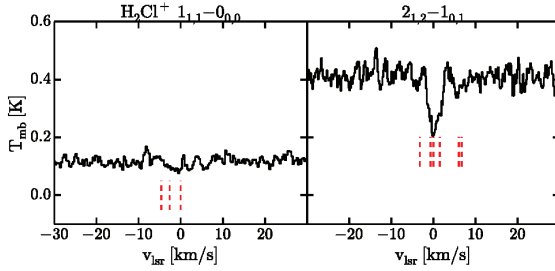


Fig. 2. Observed spectra of H₂Cl⁺ from *Herschel*/HIFI. Only the lines formally detected in absorption are shown. Red dashed lines indicate the hyperfine components of the rotational transitions. The continuum has not been subtracted.

4.1. *Herschel*/HIFI

As part of the CHESSE key programme (Ceccarelli et al. 2010), FIR 4 was observed with the Heterodyne Instrument for the Far-Infrared (HIFI) wide band spectrometer (de Graauw et al. 2010) on the *Herschel* Space Observatory (Pilbratt et al. 2010), in Dual Beam Switch (DBS) mode at a resolution of $\delta v = 1.1 \text{ MHz}$ ($R \sim 10^6$). Multiple transitions of HCl and H₂Cl⁺ were covered. The data quality and reduction, carried out with the HIPE 8.0.1 software (Ott 2010), are presented in Kama et al. (2013).

4.2. Caltech Submillimeter Observatory

Ground-based observations of HCl $J = 1 - 0$ were carried out in DBS mode with a chopper throw of $240''$, using the 690 GHz facility heterodyne receiver of the Caltech Submillimeter Observatory (CSO), on Mauna Kea, Hawaii, on February 6th and 11th, 2013. The atmosphere was characterised by a 225 GHz zenith opacity of 0.04-0.06 or 1 mm of precipitable water vapor. Typical single sideband system temperatures were 5000-7000 K. The backend was the high-resolution FFT spectrometer, with 4095 channels over 1 GHz of IF bandwidth. The on-source integration time was 51 min, resulting in an RMS noise of $\sim 0.15 \text{ K}$ at a resolution of 3.7 km/s . Jupiter was used

for pointing and calibration. The beam efficiency was 40%, assuming a 148.5 K brightness temperature for Jupiter.

4.3. Overview of the data

Both HCl and H₂Cl⁺, as well as their isotopologs, are detected with *Herschel*/HIFI. The HCl 1-0 transition is also detected with the CSO. The measured line fluxes, integrated over the hyperfine components, are summarized in Table 1.

The HCl lines show evidence for a broad and a narrow component. Both components are present in the HIFI HCl 1-0 data, which also shows a roughly optically thin hyperfine component ratio (2:3:1, in order of increasing v) for the narrow component. The signal to noise of the HCl 2-1 and the CSO 1-0 data are insufficient to make firm conclusions about the relative importance of the broad and narrow components, however the broad component seems to contribute substantially to both observations. Unfortunately, the H³⁷Cl 2-1 transition is contaminated by a CH₃OH transition and is therefore excluded from our analysis.

5. Analysis of HCl

Here, we first disentangle the kinematical components of the hydrogen chloride lines. Then, we use radiative transfer and chemical modelling to determine the gas-phase HCl abundance. The outermost envelope of FIR 4 is strongly externally irradiated, and is considered separately in Section 5.4.

Table 2. Kinematical properties of the observed HCl line profiles.

Species	Component	v_{lsr} [$\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$]	FWHM [$\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$]
HCl	Narrow	11.4 ± 0.2	2.0 ± 0.2
HCl	Broad	12.2 ± 0.2	10.5 ± 0.5

5.1. Kinematics

A two-component model of the hyperfine structure in the HCl 1-0 observations strongly constrains the kinematic parameters of the broad and narrow components, given in Table 2.

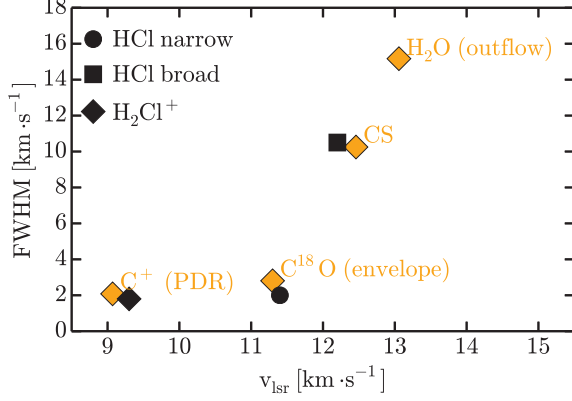


Fig. 3. Kinematical properties of HCl and H_2Cl^+ compared to other species in FIR 4, each of which is annotated with the main physical component it traces. The label “PDR” refers here to the tenuous foreground cloud discovered by López-Sepulcre et al. (2013a). For the comparison species, the mean Gaussian fit parameters from Kama et al. (2013) are plotted.

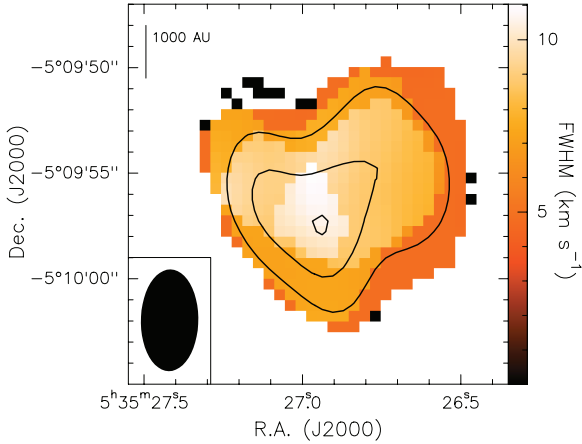


Fig. 4. A line width map of C^{34}S 3 – 2 (colour map), obtained with the Plateau de Bure Interferometer (López-Sepulcre et al. 2013b). The channel width of the data is 4 km.s^{-1} . Overplotted are continuum contours (black lines), which start at 3σ with a 3σ step, with $1\sigma = 0.14 \text{ Jy.km.s}^{-1}.\text{beam}^{-1}$. North is up and East is left.

In Figure 3, we compare the kinematic components of HCl to those of other species from the FIR 4 HIFI spectrum of Kama et al. (2013). The properties of the narrow component match the large-scale quiescent envelope tracers, such as C^{18}O . The broad component parameters lie between those of the envelope and the outflow tracers, and match the mean properties of CS.

Contrary to HCl, for which exceptional observing conditions or space observatories are required, isotopologs of CS are readily observed with ground-based instruments. In Figure 4, we show a map of the C^{34}S 3 – 2 line width, based on Plateau de Bure Interferometer data from López-Sepulcre et al. (2013b). A spatially resolved region $\sim 10''$ across (2100 AU radius) and detected at a 3σ confidence at $F_{\text{C}^{34}\text{S}} \geq 0.4 \text{ Jy.km.s}^{-1}.\text{beam}^{-1}$ has a line width of $\geq 6 \text{ km/s}$. The spatial resolution of the data is $\sim 5''$, the channel width is 4 km/s , and the flux loss compared to single-dish data is $\sim 60\%$, so we can only conclude that if the

C^{34}S broad component is equivalent to that of HCl, the latter is centrally peaked and extended on several thousand AU scales.

Based on the arguments presented above, we attribute the narrow and broad HCl line profile component to the outer envelope and some compact yet dynamic inner region, respectively. Given the large difference in line width between the broad HCl component and the outflow tracers CO and H_2O , it is unlikely that they trace the same volumes of gas.

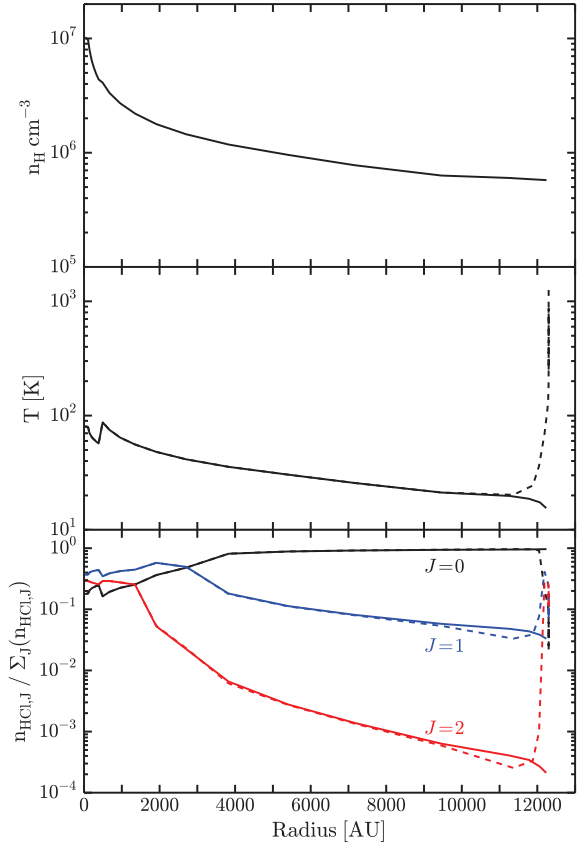


Fig. 5. *Top and middle panels:* The large-scale source structure of FIR 4 (n_{H} at top, T_{gas} at middle). *Bottom panel:* The relative populations of the lowest HCl rotational states, showing $J = 0$ (black), $J = 1$ (blue), and $J = 2$ (red). The level populations were modelled with Ratran using the new hyperfine collision rate coefficients presented in Appendix A. Solid lines refer to the Crimier et al. (2009) source structure. For the dashed lines, an external irradiation of $G_0 = 415 \text{ ISRF}$ (see Section 5.4) was added to the model.

5.2. The gas-phase HCl abundance in FIR 4

To obtain an abundance profile, we modelled the HCl excitation and radiative transfer in FIR 4 using the Monte Carlo code, Ratran³ (Hogerheijde & van der Tak 2000) as described below.

³ <http://www.sron.rug.nl/~vdtak/ratran/>

M. Kama et al.: Depletion of chlorine into HCl ice in a protostellar core

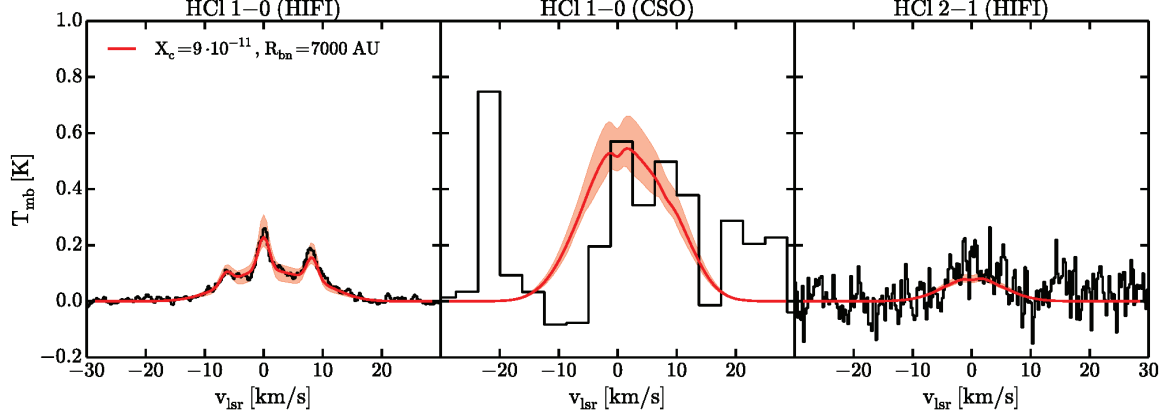


Fig. 7. The HCl 1 – 0 and 2 – 1 transitions as observed with HIFI and CSO (black). Overplotted are the best-fit constant HCl abundance model (red), and the reduced $\chi^2 < 3$ range (shaded orange) of the models. The strongest feature in the CSO data, at -20 km s^{-1} , is a CH_3OH line.

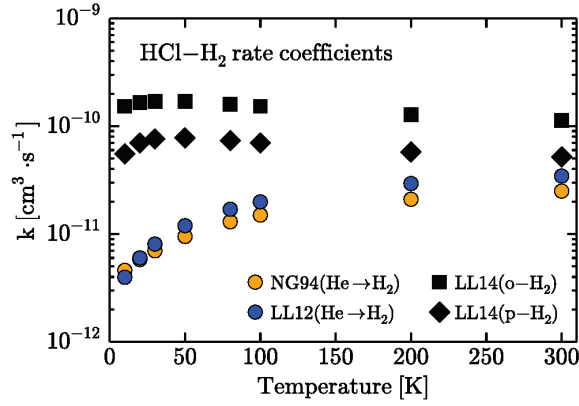


Fig. 6. Rate coefficients for the collisional excitation of the HCl $J_u = 1$ rotational state by H_2 . The previously available HCl-He rate coefficients, multiplied by 1.38 to account for the mass difference, are from Neufeld & Green (1994, orange circles) and Lanza & Lique (2012, blue circles). The new HCl-ortho- H_2 and -para- H_2 rate coefficients (Appendix A) are shown by black squares and diamonds, respectively.

5.2.1. New HCl- H_2 collisional excitation rates

We modelled the HCl emission using new hyperfine-resolved collisional excitation rate coefficients, presented in detail in Appendix A. These are based upon the recent potential energy surface and rotational excitation rate coefficients of Lanza et al. (2014b) and Lanza et al. (2014a). In Figure 6, we compare the new rate coefficients to the HCl-He ones from Neufeld & Green (1994) and Lanza & Lique (2012). The latter, scaled to H_2 collisions by a mass correction factor of 1.38, differ from the new coefficients by a factor of a few at $T_{\text{kin}} > 50 \text{ K}$, and by around a factor of ten at $T_{\text{kin}} < 50 \text{ K}$. A similar difference has been found for HF (Guillon & Stoecklin 2012). We discuss the impact of the new excitation rates on HCl depletion estimates in Section 7.4.

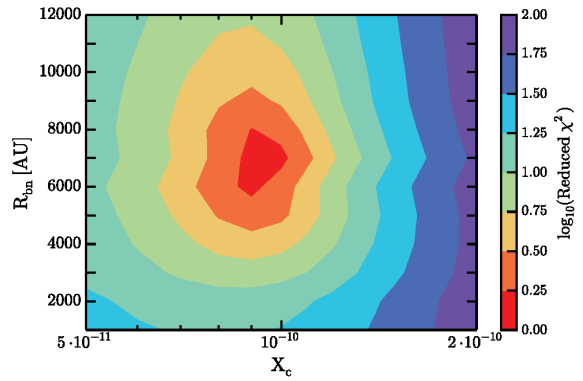


Fig. 8. The $\log_{10}$ (reduced χ^2) surface for the two constant HCl abundance model parameters: X_c and R_{bn} .

5.2.2. The source model

As the basis of our modelling, we adopted the spherically symmetric large-scale source structure with no enhancement of the external irradiation field ($G_0 = 1$ *interstellar radiation fields*, ISRF) from Crimier et al. (2009, hereafter C09). The density and temperature profiles, as well as the relative populations of the relevant HCl rotational levels, are shown in Figure 5 (solid lines). The level populations were calculated with Ratran, using the new HCl- H_2 rate coefficients. Due to the limited spatial resolution of the continuum maps it is based on, the source model is not well constrained on scales $\lesssim 2000 \text{ AU}$. Thus, we interpret it as the spherically-averaged large-scale structure of the source. The total H_2 column density in a pencil beam through the centre of the source model is $N(\text{H}_2) = 4.6 \times 10^{23} \text{ cm}^{-2}$.

According to the relative level populations shown in Fig. 5 (bottom panel, solid lines), the $J_u = 1$ state is most relevant within $\sim 4000 \text{ AU}$, with a factor of five to ten decrease at larger radii, while the $J_u = 2$ state is mostly populated in the inner $\sim 2000 \text{ AU}$ and plays no role in the outer envelope. If an external irradiation field is added (dashed lines in Figure 5, Section 5.4), the gas temperature reaches $\sim 1000 \text{ K}$ in a thin outer layer, and the $J = 2$ and higher level populations gain in importance. Thus,

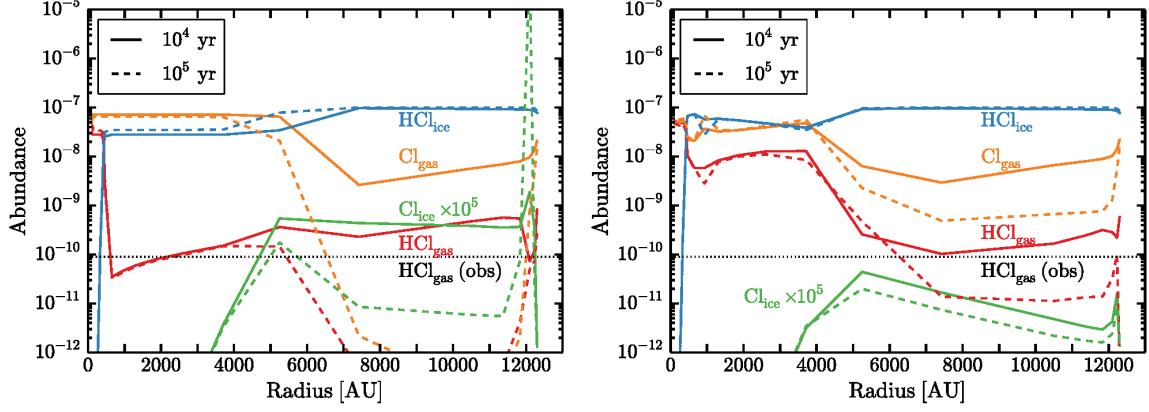


Fig. 9. Nautilus modelling of the HCl and Cl gas- and ice-phase abundances by 10^4 (solid) and 10^5 yr (dashed) after the dark cloud stage. The cosmic ray ionization rate is $\zeta = 10^{-16} \text{ s}^{-1}$ (left panel) and $\zeta = 10^{-14} \text{ s}^{-1}$ (right panel).

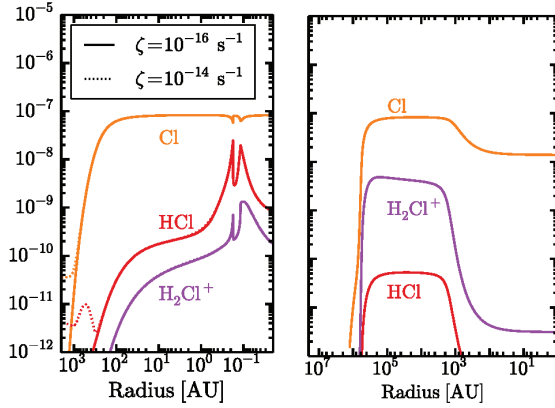


Fig. 10. Meudon models of the chlorine chemistry in the two PDR layers seen towards FIR 4, showing abundances relative to n_{gas} . *Left panel:* The dense PDR in the outermost envelope of FIR 4, with $n_{\text{gas}} = 6 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$, $G_0 = 415 \text{ ISRF}$. The cosmic ray ionization rate is $\zeta = 10^{-16} \text{ s}^{-1}$ (solid lines) and $\zeta = 10^{-14} \text{ s}^{-1}$ (dotted). *Right panel:* The tenuous PDR in the foreground of FIR 4, with $n_{\text{gas}} = 10^2 \text{ cm}^{-3}$, $G_0 = 1500 \text{ ISRF}$ and $\zeta = 3 \times 10^{-16} \text{ s}^{-1}$.

the HCl 2 – 1 line constrains the abundance within 2000 AU and more weakly in a thin outer layer, while the 1 – 0 transition constrains it in the bulk of the envelope.

5.2.3. Fitting a constant abundance profile

As a first guess, we assume a constant HCl abundance in the source. Assuming a fixed source structure, the model has only two free parameters: X_c , the gas-phase HCl abundance; and R_{bn} , the radius where the line width switches from broad to narrow. We performed a χ^2 minimization on the HCl 1 – 0 and 2 – 1 line profiles from HIFI, and the 1 – 0 from CSO. The best fit parameters, with a reduced $\chi^2 = 1.45$, are $X_c = 9 \times 10^{-11}$ and $R_{\text{bn}} = 7000 \text{ AU}$. In Figure 7, we show the data (black), the best-fit model (red) and the range of models within reduced $\chi^2 = 3$ (shaded orange). The $\log_{10}(\chi^2)$ surface is shown in Figure 8.

5.3. A full chemical model

We modelled the chlorine chemistry at each radial location in FIR 4 with the Nautilus gas-grain chemical code. Nautilus time-dependently computes the gas and grain chemistry including freezeout, surface chemistry, and desorption due to thermal and indirect processes. The grain surface reactions are described in Hersant et al. (2009) and Semenov et al. (2010). The binding energy of Cl on H_2O ice is 1100 K, for HCl we adopted 5174 K from (Olanrewaju et al. 2011). The gas-phase network is based on `kida.uva.2011`, from Wakelam et al. (2012), and was updated with data from Neufeld & Wolfire (2009). The full network contains 8335 reactions, 684 species and 13 elements. The H_2 and CO self shielding are computed following Lee et al. (1996), as described in Wakelam et al. (2012). We adopted a volatile chlorine abundance of 10^{-7} . The chemistry is first evolved to steady state in dark cloud conditions. This yields the initial abundances for the time-dependent chemistry in FIR 4, using the C09 source structure for the density and temperature.

Dark cloud stage. The initial conditions for the FIR 4 calculation are computed for dense, cold cloud conditions: a temperature of 10 K, $n_{\text{H}} = 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$, $A_v = 10 \text{ mag}$, and a cosmic-ray ionization rate of $\zeta = 3.0 \times 10^{-16} \text{ s}^{-1}$. The model is evolved to 10^5 yr . The species are initially all atomic, except for H_2 , with most abundances from Hincelin et al. (2011). The abundance of oxygen is set to 3.3×10^{-4} , and of chlorine to 10^{-7} . At the end of the dark cloud stage, about 20% of elemental chlorine is in HCl ice, the remaining 80% is almost entirely in gas-phase atomic Cl. The temperature, the density and the age of the cloud influence the fraction of Cl and HCl in the gas versus in the ices, but do not affect the HCl/Cl ratio. This ratio, both in the gas and ices, is mostly influenced by the cosmic ray ionization rate ζ . The resulting abundances are used as the initial conditions for FIR 4.

Protostellar stage. For the protostellar stage, we use the C09 density and temperature structure without enhanced external irradiation. The outermost envelope is treated in more detail in Section 5.4. In Figure 9, we show the gas and ice abundances of HCl (red and blue lines) and atomic Cl (orange and green) in FIR 4, as modelled with Nautilus at ages 10^4 and 10^5 years (solid and dashed lines, respectively), using the fixed source structure from C09. The trial cosmic ray ionization rates were 10^{-16} s^{-1} (left panel); a foreground cloud value from López-Sepulcre et al.

2013a) and 10^{-14} s^{-1} (right panel; recently inferred for FIR 4 by Ceccarelli et al. 2014).

As seen from the blue lines in Figure 9, HCl ice is the main reservoir of elemental chlorine outside of $\sim 5000 \text{ AU}$ at both times in both models. It stores about 90% of all elemental chlorine. While the low binding energy of atomic Cl prevents it from directly freezing out in most of the envelope, chlorine atoms that collide with icy grains are hydrogenated during their residence on the surface, leading to a buildup of HCl ice. The second key reservoir is gaseous atomic chlorine, at 10% of the elemental total. This is everywhere at least an order of magnitude above the gas-phase HCl abundance. Outside of $\sim 5000 \text{ AU}$, the gas-phase HCl abundance slowly decreases over time, from a few times 10^{-10} at 10^4 years to $\lesssim 10^{-11}$ at 10^5 years.

The gas-phase abundance of HCl from Nautilus is consistent with the observational constraints on $X(\text{HCl})_{\text{gas}}$, as reported in Section 5.2, within a factor of a few. This is with the exception of the high-ionization model, where $X(\text{HCl})_{\text{gas}}$ exceeds the observed limit by two orders of magnitude. The gas-phase HCl abundance of $\sim 10^{-10}$ – seen in most of the source in both models – is the tip of the iceberg, as 90% of all chlorine is frozen onto grain surfaces as HCl and likely in a water ice matrix.

5.4. The outermost envelope PDR

The dense and heavily irradiated photon dominated region in the outermost envelope requires a specialized treatment. We employ the Meudon⁴ PDR code (Le Petit et al. 2006) for this. The physical structure is a slab with a constant density of $n_H = 6 \times 10^5$ – the outermost density in the C09 source model – extending to $A_V = 20 \text{ mag}$. We used two cosmic ray ionization rates, as before: $\zeta = 10^{-16} \text{ s}^{-1}$ and 10^{-14} s^{-1} .

The external irradiation of FIR 4 has previously been inferred to be $G_0 \sim 500$ interstellar radiation field units, based on [CII] $158 \mu\text{m}$ emission (Herrmann et al. 1997). We re-evaluated G_0 using the *Herschel*/HIFI [CII] line flux from Kama et al. (2013), which was obtained at higher spatial resolution and yields $G_0 \sim 300$. We further checked G_0 based on an archival *Spitzer* $8 \mu\text{m}$ map, which has a substantial contribution from PAH emission, and this directly counts excitation events by ultraviolet photons. The measured flux density of $\sim 250 \text{ MJy/sr}$ gives $G_0 = 415$, using Eq. 1 of Vicente et al. (2013) with a standard $[\text{C}]/[\text{H}] \sim 10^{-4}$ and 4% of elemental carbon locked in PAHs (Tielens 2005). We consider all three estimates consistent and adopt the middle ground: $G_0 = 415$.

The resulting abundance profiles of gas-phase HCl, Cl and H_2Cl^+ are shown in Figure 10. For both ζ values, it peaks at $\sim 10^{-8}$ at the H/H₂ transition, then decreases deeper into the PDR. By $A_V \approx 1$, $X(\text{HCl})_{\text{gas}}$ drops below 10^{-10} . The HCl abundance in these models is different from the Nautilus results because of different initial conditions and because the Meudon code solves for steady state, which the time-dependent Nautilus models do not reach by 10^5 yr . The rapid changes around 0.1 to 0.2 AU are due to numerical issues related to H₂ formation and the heating-cooling balance. The effect on HCl is limited to $\lesssim 40\%$ of the column density, and does not substantially affect our conclusions. The temperature in this region is between ~ 100 and $\sim 1000 \text{ K}$, and the total column density in the outer PDR is $N(\text{HCl}) \approx 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

Using the $X(\text{HCl})$ profile shown in Figure 10 for the outermost envelope, we re-fitted the HCl abundance model from Section 5.2. The two $X(\text{HCl})$ profiles were joined at $T_{\text{kin}} = 25 \text{ K}$.

⁴ <http://pdr.obspm.fr/PDRcode.html>

The impact of the PDR on the HCl emission is small. The best-fit combined model – $X_c = 7 \times 10^{-11}$, $R_{\text{pn}} = 9000 \text{ AU}$ – has a reduced $\chi^2 = 1.55$. The model matches a tentative narrow peak in the HCl 2 – 1 line, which the constant abundance model does not, although this does not improve the global χ^2 .

In the outer envelope PDR, elemental chlorine is not depleted from the gas in the outermost 300 AU. The PDR model is consistent with the observed HCl emission, and still requires most of the narrow and broad HCl flux to originate deeper in FIR 4. It is also consistent with the upper limit on H_2Cl^+ absorption at 11.4 km/s. The H_2Cl^+ data is analysed next, in Section 6.

Table 3. Observational results and model predictions for H_2Cl^+ in the tenuous foreground PDR. Dashes are quantities not obtainable from the chemical model. See Section 6 for details.

	$N [10^{14} \text{ cm}^{-2}]$	$T_{\text{ex}} [\text{K}]$	$v_{\text{LSR}} [\text{km/s}]$	$\delta v [\text{km/s}]$
Observed	1.3 ± 0.1	4.3 ± 0.1	9.3 ± 0.1	1.8 ± 0.1
Modelled	0.11	–	–	–

6. Analysis of H_2Cl^+

The H_2Cl^+ lines, shown in Figure B.1, appear in absorption against the weak continuum of the source. As shown in Figure 3, they are blueshifted by 2 km/s with respect to the systemic velocity of FIR 4, which is 11.4 km/s. Thus, the H_2Cl^+ absorption does not originate in the dense outer envelope PDR. Instead, the radial velocity matches that of the tenuous foreground PDR layer recently identified towards FIR 4 by López-Sepulcre et al. (2013a).

We used the CASSIS⁵ software to perform Markov Chain Monte Carlo fitting of local thermodynamic equilibrium models to the H_2Cl^+ and $\text{H}_2^{13}\text{Cl}^+$ lines. To minimize baseline issues, we added the continuum fit of Kama et al. (2013) to baseline subtracted spectra. We find a column density of $N(\text{H}_2\text{Cl}^+) = 1.3 \times 10^{14}$ and an isotopic ratio of $[\text{H}_2^{35}\text{Cl}]/[\text{H}_2^{37}\text{Cl}] = (4.3 \pm 0.8)$. The main fitting results are given in Table 3.

To compare the observed H_2Cl^+ column density with that expected from the chlorine chemical network, we again used the Meudon code (Le Petit et al. 2006). The foreground PDR was determined by López-Sepulcre et al. (2013a) to have a density of $n = 10^2 \text{ cm}^{-3}$, an FUV irradiation of $\sim 1500 G_0$ and a cosmic ray ionization rate of $3 \times 10^{-16} \text{ s}^{-1}$. The PDR chemistry model predicts $N(\text{H}_2\text{Cl}^+) = 1.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, an order of magnitude below the observed value.

An order of magnitude excess of the observed H_2Cl^+ column density over the chemical model predictions, such as we find for FIR 4, has been noted since the recent first identification of the species towards NGC 6334I and Sgr B2(S) by Lis et al. (2010), who suggested viewing geometry as a possible explanation – PDR model column densities are commonly given for a face-on viewing angle. The discrepancy was discussed in detail for several sources by Neufeld et al. (2012), but no satisfactory explanation surfaced, although suggestions for future work were given by the authors in their Section 6. Thus, while our data appears consistent with no depletion of chlorine from the gas in this tenuous foreground cloud, the large difference between observations and models implies that our understanding of chlorine chemistry in the diffuse ISM is not yet complete.

⁵ <http://cassis.irap.omp.eu>

7. Discussion

7.1. Depletion of chlorine

We find a ratio of elemental volatile chlorine to gas-phase HCl, $X(\text{Cl})_{\text{tot}}/X(\text{HCl})_{\text{gas}}$, of ~ 1000 in FIR 4. Previous studies of the HCl abundance in molecular gas have found numbers in the range 50 to 640, typically around 400 (e.g. Schilke et al. 1995; Zmuidzinas et al. 1995; Salez et al. 1996; Neufeld & Green 1994; Peng et al. 2010). A similar result was obtained for the outflow-shocked region L1157-B1 (Codella et al. 2012).

Our modelling suggests that hydrogen chloride ice is the main chlorine reservoir in protostellar core conditions, containing $\sim 90\%$ of the elemental volatile chlorine. Gas-phase atomic Cl contains most of the remaining 10% of the chlorine.

The above result is independent of our choice of cosmic ray ionization rate, ζ , although inside of ~ 5000 AU, the gas-phase abundance of HCl (a minor, but key part in the chlorine budget) can vary substantially depending on this parameter. For $\zeta = 10^{-16} \text{ s}^{-1}$, the gaseous HCl abundance stays similar to that of the outer envelope ($\sim 10^{-10}$), however for $\zeta = 10^{-14} \text{ s}^{-1}$ it is 10^{-8} up to a few 10^5 years. This is, at face value, not consistent with our observations, as it would cause extremely strong HCl emission which is not observed. On the other hand, evolving the static $\zeta = 10^{-14} \text{ s}^{-1}$ model beyond 10^5 years leads to a decreasing abundance of HCl in the gas, and it eventually falls below 10^{-10} in the inner envelope.

Another possibility is that infall influences the abundances in the inner envelope, keeping more chlorine in HCl ice than is seen in our static models. This may require quite rapid infall (within a few thousand years on 5000 AU scales) in order to prevent the buildup of a high gas-phase abundance. The poorly known physical structure on $\lesssim 2000$ AU scales also impacts our modelling of the chemistry as well as the excitation of HCl, leading to further uncertainty about the HCl abundance on small scales. Another possibility is that HCl is liberated from grain mantles more slowly than the bulk ice. This might also explain the low gas-phase HCl abundance found in the L1157-B1 shock by (Codella et al. 2012), and would point to some – as yet unknown – relatively refractory reservoirs of chlorine on grains.

The dominance of HCl ice as a reservoir of volatile Cl warrants a discussion of the relevant grain surface processes. Much chlorine arrives on ice mantles in atomic form, rather than already in HCl, and then subsequently reacts with H to form HCl. Chlorine may also react with H_2 also present on an interstellar grain surface, as the barrier for reaction with H_2 is measured to be only 2300 K in the gas phase. On a grain surface, H_2 can tunnel through a barrier of up to 4700 K (Tielens & Hagen 1982). In this way, Cl will act similarly to OH, which also has a low barrier for reaction with H_2 and theory and experiments have shown that that reaction is key to interstellar H_2O formation (Tielens & Hagen 1982; Oba et al. 2012).

Analogous to water solutions of hydrochloric acid, and given the low elemental abundance of chlorine, adsorbed HCl can solvate as a trace ion pair (Cl^- and H_3O^+ , e.g. Horn et al. 1992). Theoretical studies have shown that this process is energetically allowed on an ice surface and proceeds rapidly by tunnelling at 190 K (Robertson & Clary 1995). Experimental studies suggest that HCl adsorbs dissociatively at sub-monolayer coverages onto the surface of dense amorphous solid water at temperatures as low as 20 K (Ayotte et al. 2011). As dangling OH bonds are involved – which will be omnipresent on growing interstellar ice surfaces – and in view of the long interstellar timescales, we consider solvation likely on a 10 K icy interstellar grain. Observationally, it is well established that ion-solvation is a key

aspect of interstellar ices (Demyk et al. 1998) and experiments have shown that ion-solvation can occur at low temperatures and is promoted by the presence of strong bases such as NH_3 , leading to trapped $\text{Cl}^- - \text{NH}_4^+$ ion pairs (Grim et al. 1989). Dipole alignment in ice mantles can further assist in ion-solvation (Balog et al. 2011).

Upon warmup, HCl will evaporate close to the H_2O evaporation temperature. This likely involves the relaxation of the water ice matrix, followed by the recombination and evaporation of HCl (Olanrewaju et al. 2011). The observed depth of depletion outside of the hot core in FIR 4 is consistent with such a codesorption scenario, although with the present data we can only place an upper limit of 10^{-8} on the gas-phase HCl abundance in the ~ 500 AU size hot core (or 10^{-7} within 100 AU).

7.2. The broad component

The broad component has a combination of relatively large line width (~ 10 km/s) and large spatial extent (thousands of AU), while embedded in, or at least projected over, a dense protostellar core. As we discuss below, it is not obvious what the nature of this component is. Kinematical evidence relates the broad HCl component to the CS molecule, mapping of which in turn suggests this component to be extended on a scale of $\gtrsim 2100$ AU. Our constant HCl abundance models suggest a best-fit spherically symmetric radial extent of 7000 AU. At first glance, such a large line width and large spatial scale make hypotheses other than an outflow seem unlikely.

There is indeed mounting evidence from kinematical and excitation considerations that FIR 4 indeed hosts a compact outflow (Kama et al. 2013; Furlan et al. 2014; Kama et al. in prep). Spatially resolved near-infrared data, to be presented in a companion paper, suggest that the outflow axis runs roughly North to South, with lobe sizes of a few thousand AU. However, the C^{34}S map in Figure 4 shows a significant East-West elongation, which seems difficult to explain with such an outflow, unless outflow-driven gas is spilling over the protostellar core surface where the outflow cone breaks out. The C^{34}S velocity map shows a slow rotation around the North-South axis, with a typical velocity an order of magnitude below the linewidth.

It has been proposed that a larger outflow from the nearby Class I source, OMC-2 FIR 3, impacts and shocks the FIR 4 core (Shimajiri et al. 2008). It seems unlikely, however, that the FIR 3 outflow is responsible for the broad line emission in FIR 4, because the broad C^{34}S emission peaks on-source, and because the high-velocity wings of the CO and H_2O lines in FIR 4 are perfectly symmetric around the local v_{lsr} . Spatially resolved studies of the high velocity wings of CO are needed to clarify the issue. Previous interferometric observations have had insufficient sensitivity to probe the outflow gas at several tens of km s^{-1} .

7.3. The chlorine isotopic ratio

The main stable isotopes of chlorine are ^{35}Cl and ^{37}Cl . Their ratio in the Solar System is 3.1 (Lodders 2003). Studies of this ratio throughout the Galaxy have typically been consistent with the Solar System value, within large error bars (e.g. Salez et al. 1996; Peng et al. 2010; Cernicharo et al. 2010).

Because of the very small Cl isotope mass difference (6%), minimal chemical fractionation is expected, and we determined the isotope ratio via the HCl and H_2Cl^+ isotopolog ratios. For HCl, we find a line flux ratio of 3.2 ± 0.1 , which is a robust isotopolog ratio indicator, given the low optical depth of the lines

(see also Cernicharo et al. 2010). For H_2Cl^+ , we found a ratio of 4.3 ± 0.8 . The results, summarized in Table 4, are consistent with the Solar System value and with values measured elsewhere in the Orion star forming region.

Table 4. $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ determinations towards the Orion star forming region. All uncertainties are 1σ .

Source/Region	$^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$	Notes
OMC-2 FIR 4 (HCl)	3.2 ± 0.1	this work
OMC-2 foreground (H_2Cl^+)	4.3 ± 0.8	this work
OMC-1 position 1	$2.3^{+1.8}_{-0.8}$	Peng et al. (2010)
OMC-1 position 2	$2.5^{+0.8}_{-0.7}$	Peng et al. (2010)
OMC-1	$6.5^{+2.2}_{-2.2}$	Salez et al. (1996)
Orion Bar	$2.1^{+0.5}_{-0.5}$	Peng et al. (2010)
Solar System	3.1	Lodders (2003)

7.4. Impact of the new HCl- H_2 excitation rates

That the difference between the HCl- H_2 excitation rate coefficients and the scaled HCl-He ones should impact abundance determinations was noted already by Lanza et al. (2014b). As shown in Figure 6, the new HCl- H_2 hyperfine-resolved collisional excitation rates are roughly a factor of five to ten larger than the previously used, mass-scaled HCl-He rates from Neufeld & Green (1994) and Lanza & Lique (2012). This suggests that previous estimates of the gas-phase HCl abundance in molecular gas must be re-evaluated to be up to an order of magnitude lower, and correspondingly the typical fraction of elemental chlorine in gas-phase HCl must be around a factor of 10^{-3} (a depletion factor of ~ 1000). Modelling results in Section 5.3 show that the heavy depletion can be well understood in a framework where elemental chlorine freezes out from the gas and is converted to HCl in ices, where it remains at least as strongly bound as H_2O itself.

Based on the new excitation rates, the critical density of the HCl $1-0$ transition is $\sim 10^7 \text{ cm}^{-3}$. This is accurate within a factor of a few in the temperature range of the new rate coefficients (5 to 300 K).

8. Conclusions

We carried out a study of chlorine towards the OMC-2 FIR 4 protostellar core, using *Herschel* and CSO observations of HCl and H_2Cl^+ . Our main findings are listed below.

1. We detect the HCl $1-0$ and $2-1$ transitions in emission with *Herschel* and CSO, and H_2Cl^+ in absorption with *Herschel*.
2. The narrow HCl component (FWHM = 2.0 km/s) traces the outer envelope, and the broad one (FWHM = 10.5 km/s) a compact central region, possibly outflow-driven gas.
3. The HCl data are well modelled with a constant abundance of $X(\text{HCl})_{\text{gas}} = 9 \times 10^{-11}$ in FIR 4, corresponding to $\sim 10^{-3}$ of the ISM abundance of elemental chlorine.
4. Our chemical models show that HCl ice contains $\sim 90\%$ of all volatile chlorine in most of the source. The second important reservoir is gas-phase atomic Cl, with 10% of the total, while all other species have much lower abundances. In the hot core, HCl may contain up to 100% of volatile chlorine.
5. The external irradiation of the FIR 4 envelope is $G_0 = 415 \text{ ISRF}$. Elemental chlorine is undepleted in the outermost

300 AU of the resulting dense PDR. Including this PDR in the source model gives a best-fit $X(\text{HCl})_{\text{gas}} = 7 \times 10^{-11}$ in the rest of the source.

6. H_2Cl^+ traces a recently discovered diffuse, blueshifted foreground PDR. The observed H_2Cl^+ column density is $1.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, an order of magnitude above the model prediction of $1.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$.
7. Our best estimate of the $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ isotope ratio in OMC-2 FIR 4 is 3.2 ± 0.1 (1σ), consistent with other measurements in the Solar System and in the Orion region.
8. Newly calculated HCl- H_2 hyperfine-resolved collisional excitation rate coefficients exceed previous HCl-He scaled values by up to an order of magnitude at protostellar core temperatures, suggesting that previous estimates of chlorine depletion from the gas should be revisited.

Acknowledgements. The authors thank Catherine Walsh, Alexandre Faure, Yulia Kalugina, Laurent Wiesenfeld and Ewine van Dishoeck for useful discussions; Charlotte Vastel for help with molecular data; and Evelyne Roueff for support with the Meudon code. Astrochemistry in Leiden is supported by the Netherlands Research School for Astronomy (NOVA), by a Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences (KNAW) professor prize, and by the European Union A-ERC grant 291141 CHEMPLAN. V.W. acknowledges funding by the ERC Starting Grant 3DICE (grant agreement 336474). F.L. and M.L. acknowledge support by the Agence Nationale de la Recherche (ANR-HYDRIDES), contract ANR-12-BS05-0011-01, by the CNRS national program “Physique et Chimie du Milieu Interstellaire” and by the CPER Haute-Normandie/CNRT/Energie, Electronique, Matériaux. We gratefully acknowledge Göran Pilbratt for granting *Herschel* Director’s Discretionary Time that greatly improved the HIFI data sensitivity. HIFI has been designed and built by a consortium of institutes and university departments from across Europe, Canada and the United States under the leadership of SRON Netherlands Institute for Space Research, Groningen, The Netherlands and with major contributions from Germany, France and the US. Consortium members are: Canada: CSA, UWaterloo; France: CESR, LAB, LERMA, IRAM; Germany: KOSMA, MPIfR, MPS; Ireland: NUI Maynooth; Italy: ASI, IFSI-INAf, Osservatorio Astrofisico di Arcetri-INAf; Netherlands: SRON, TUD; Poland: CAMK, CBK; Spain: Observatorio Astronómico Nacional (IGN), Centro de Astrobiología (CSIC-INTA). Sweden: Chalmers University of Technology - MC2, RSS & GARd; Onsala Space Observatory; Swedish National Space Board, Stockholm University - Stockholm Observatory; Switzerland: ETH Zurich, FHNW; USA: Caltech, JPL, NHSC. The Caltech Submillimeter Observatory is operated by the California Institute of Technology under cooperative agreement with the National Science Foundation (AST-0838261). Based on analysis carried out with the CASSIS software. CASSIS has been developed by IRAP-UPS/CNRS.

References

- Adams, J. D., Herter, T. L., Osorio, M., et al. 2012, *ApJ*, 749, L24
 Alexander, M. 1979, *J. Chem. Phys.*, 71, 1683
 Asplund, M., Grevesse, N., Sauval, A. J., & Scott, P. 2009, *ARA&A*, 47, 481
 Ayotte, P., Marchand, P., Daschbach, J. L., Smith, R. S., & Kay, B. D. 2011, *Journal of Physical Chemistry A*, 115, 6002
 Bacmann, A., Lefloch, B., Ceccarelli, C., et al. 2002, *A&A*, 389, L6
 Balog, R., Cicman, P., Field, D., et al. 2011, *The Journal of Physical Chemistry A*, 115, 6820
 Bergin, E. A. & Langer, W. D. 1997, *ApJ*, 486, 316
 Blake, G. A., Masson, C. R., Phillips, T. G., & Sutton, E. C. 1986, *ApJS*, 60, 357
 Caselli, P. & Ceccarelli, C. 2012, *A&A Rev.*, 20, 56
 Caselli, P., Walmsley, C. M., Tafalla, M., Dore, L., & Myers, P. C. 1999, *ApJ*, 523, L165
 Ceccarelli, C., Bacmann, A., Boogert, A., et al. 2010, *A&A*, 521, L22
 Ceccarelli, C., Caselli, P., Bockelée-Morvan, D., et al. 2014, *ArXiv e-prints*
 Cernicharo, J., Goicoechea, J. R., Daniel, F., et al. 2010, *Astronomy and Astrophysics*, 518, L115
 Codella, C., Ceccarelli, C., Bottinelli, S., et al. 2012, *ApJ*, 744, 164
 Collings, M. P., Anderson, M. A., Chen, R., et al. 2004, *MNRAS*, 354, 1133
 Crimier, N., Ceccarelli, C., Lefloch, B., & Faure, A. 2009, *ArXiv e-prints*
 Dalgarno, A., de Jong, T., Oppenheimer, M., & Black, J. H. 1974, *ApJ*, 192, L37
 de Graauw, T., Helmich, F. P., Phillips, T. G., et al. 2010, *A&A*, 518, L6+
 Demyk, K., Dartois, E., D’Hendecourt, L., et al. 1998, *A&A*, 339, 553
 Dubernet, M.-L., Alexander, M. H., Ba, Y. A., et al. 2013, *A&A*, 553, A50
 Faure, A. & Lique, F. 2012, *MNRAS*, 425, 740
 Furlan, E., Megeath, S. T., Osorio, M., et al. 2014, *ApJ*, 786, 26

- Grim, R. J. A., Greenberg, J. M., de Groot, M. S., et al. 1989, A&AS, 78, 161
 Guillon, G. & Stoecklin, T. 2012, MNRAS, 420, 579
 Herrmann, F., Madden, S. C., Nikola, T., et al. 1997, ApJ, 481, 343
 Hersant, F., Wakelam, V., Dutrey, A., Guilloteau, S., & Herbst, E. 2009, A&A, 493, L49
 Hincelin, U., Wakelam, V., Hersant, F., et al. 2011, A&A, 530, A61
 Hirota, T., Bushimata, T., Choi, Y. K., et al. 2007, PASJ, 59, 897
 Hogerheijde, M. R. & van der Tak, F. F. S. 2000, A&A, 362, 697
 Horn, A. B., Chesters, M. A., McCoustra, M. R. S., & Sodeau, J. R. 1992, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 88, 1077
 Jørgensen, J. K., Schöier, F. L., & van Dishoeck, E. F. 2005, A&A, 435, 177
 Jura, M. 1974, ApJ, 190, L33
 Kama, M., Dominik, C., Maret, S., et al. 2010, A&A, 521, L39
 Kama, M., López-Sepulcre, A., Dominik, C., et al. 2013, A&A, 556, A57
 Kama, M. et al. in prep, A&A, in preparation
 Lanza, M., Kalugina, Y., Wiesenfeld, L., Faure, A., & Lique, F. 2014a, Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, XXX, XXX
 Lanza, M., Kalugina, Y., Wiesenfeld, L., & Lique, F. 2014b, The Journal of Chemical Physics, 140, 064316
 Lanza, M. & Lique, F. 2012, Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 424, 1261
 Lattalais, M., Bertin, M., Mokrane, H., et al. 2011, A&A, 532, A12
 Le Petit, F., Nehmé, C., Le Bourlot, J., & Roueff, E. 2006, ApJS, 164, 506
 Lee, H.-H., Herbst, E., Pineau des Forets, G., Roueff, E., & Le Bourlot, J. 1996, A&A, 311, 690
 Lis, D. C., Pearson, J. C., Neufeld, D. A., et al. 2010, Astronomy and Astrophysics, 521, L9
 Lodders, K. 2003, ApJ, 591, 1220
 López-Sepulcre, A., Kama, M., Ceccarelli, C., et al. 2013a, A&A, 549, A114
 López-Sepulcre, A., Taquet, V., Sánchez-Monge, Á., et al. 2013b, A&A, 556, A62
 Manoj, P., Watson, D. M., Neufeld, D. A., et al. 2013, ApJ, 763, 83
 Menten, K. M., Reid, M. J., Forbrich, J., & Brunthaler, A. 2007, A&A, 474, 515
 Mooney, D., Federman, S. R., & Sheffer, Y. 2012, ApJ, 744, 174
 Neufeld, D. A. & Green, S. 1994, Astrophysical Journal, 432, 158
 Neufeld, D. A., Roueff, E., Snell, R. L., et al. 2012, ApJ, 748, 37
 Neufeld, D. A. & Wolfire, M. G. 2009, ApJ, 706, 1594
 Novotný, O., Buhr, H., Hamberg, M., et al. 2012in , IOP Publishing, 62047–62047
 Oba, Y., Watanabe, N., Hama, T., et al. 2012, ApJ, 749, 67
 Olanrewaju, B. O., Herring, J., Captain, J., Grieves, G. A., Aleksandrov, A., & Orlando, T. M. 2011, Journal of Physical Chemistry A, 115, 5936
 Ott, S. 2010, in Astronomical Society of the Pacific Conference Series, Vol. 434, Astronomical Data Analysis Software and Systems XIX, ed. Y. Mizumoto, K.-I. Morita, & M. Ohishi, 139
 Peng, R., Yoshida, H., Chamberlin, R. A., et al. 2010, The Astrophysical Journal, 723, 218
 Pilbratt, G. L., Riedinger, J. R., Passvogel, T., et al. 2010, A&A, 518, L1+
 Robertson, S. H. & Clary, D. C. 1995, Faraday Discuss., 100, 309
 Roueff, E. & Lique, F. 2013, Chemical Reviews, 113, 8906
 Salez, M., Frerking, M. A., & Langer, W. D. 1996, ApJ, 467, 708
 Schilke, P., Phillips, T. G., & Wang, N. 1995, Astrophysical Journal, 441, 334
 Schöier, F. L., van der Tak, F. F. S., van Dishoeck, E. F., & Black, J. H. 2005, A&A, 432, 369
 Semenov, D., Hersant, F., Wakelam, V., et al. 2010, A&A, 522, A42
 Shimajiri, Y., Takahashi, S., Takakuwa, S., Saito, M., & Kawabe, R. 2008, ApJ, 683, 255
 Tielens, A. G. G. M. 2005, The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium
 Tielens, A. G. G. M. & Hagen, W. 1982, A&A, 114, 245
 Vicente, S., Berné, O., Tielens, A. G. G. M., et al. 2013, ApJ, 765, L38
 Wakelam, V., Herbst, E., Loison, J.-C., et al. 2012, ApJS, 199, 21
 Zmuidzinas, J., Blake, G., & Carlstrom, J. 1995, Astrophysical ...

Appendix A: Hyperfine excitation of HCl by H₂

Rate coefficients for rotational excitation of HCl(¹S⁺) by collisions with H₂ molecules have been computed by Lanza et al. (2014a) for temperatures ranging from 5 to 300 K. The rate coefficients were derived from extensive quantum calculations using a new accurate potential energy surface obtained from highly correlated *ab initio* approaches (Lanza et al. 2014b).

However, in these calculations, the hyperfine structure of HCl was neglected. To model the spectrally resolved HCl emission from molecular clouds, hyperfine resolved rate coefficients

are needed. In this appendix, we present the calculations of HCl–H₂ hyperfine resolved rate coefficients from the rotational rate coefficients of Lanza et al. (2014a). Note that, for rotational levels, we use here the lowercase *j* instead of the astronomical *J* notation used in the main body of the paper.

A.1. Methods

In HCl, the coupling between the nuclear spin (*I*₁ = 3/2) of the chlorine atom and the molecular rotation results in a weak splitting of each rotational level *j*₁ into 4 hyperfine levels (except for the *j*₁ = 0 level which is split into only 1 level and for the *j*₁ = 1 level which is split into only 3 levels). Each hyperfine level is designated by a quantum number *F*₁ (*F*₁ = *I*₁ + *j*₁) varying between |*I*₁ − *j*₁| and *I*₁ + *j*₁. In the following, *j*₂ designates the rotational momentum of the H₂ molecule.

In order to get HCl–H₂ hyperfine resolved rate coefficients, we extend the Infinite Order Sudden (IOS) approach for diatom-atom collisions (Faure & Lique 2012) to the case of diatom-diatom collisions.

Within the IOS approximation, inelastic rotational rate coefficients $k_{j_1, j_2 \rightarrow j'_1, j'_2}^{IOS}(T)$ can be calculated from the “fundamental” rates (those out of the lowest *j*₁ = 0, *j*₂ = 0 channel) as follows (e.g Alexander 1979):

$$k_{j_1, j_2 \rightarrow j'_1, j'_2}^{IOS}(T) = \sum_{L_1, L_2} (2j'_2 + 1)(2j'_1 + 1) \begin{pmatrix} j_1 & L_1 & j'_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \times \begin{pmatrix} j_2 & L_2 & j'_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 k_{0,0 \rightarrow L_1, L_2}^{IOS}(T) \quad (\text{A.1})$$

Similarly, IOS rate coefficients among hyperfine structure levels can be obtained from the $k_{0,0 \rightarrow L_1, L_2}^{IOS}(T)$ rate coefficients using the following formula:

$$k_{j_1, F_1, j_2 \rightarrow j'_1, F'_1, j'_2}^{IOS}(T) = \sum_{L_1, L_2} (2j'_2 + 1)(2j_1 + 1)(2j'_1 + 1) \times (2F'_1 + 1) \begin{pmatrix} j_2 & L_2 & j'_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} j'_1 & j_1 & L_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \times \left\{ \begin{matrix} L_1 & F_1 & F'_1 \\ I_1 & j_1 & j_1 \end{matrix} \right\}^2 k_{0,0 \rightarrow L_1, L_2}^{IOS}(T) \quad (\text{A.2})$$

where () and { } are respectively the “3-j” and “6-j” Wigner symbols.

The IOS approximation is expected to be moderately accurate at low temperature. As suggested by Neufeld & Green (1994), we could improve the accuracy by computing the hyperfine rate coefficients as:

$$k_{j_1, F_1, j_2 \rightarrow j'_1, F'_1, j'_2}^{SIOS}(T) = \frac{k_{j_1, F_1, j_2 \rightarrow j'_1, F'_1, j'_2}^{IOS}(T)}{k_{j_1, j_2 \rightarrow j'_1, j'_2}^{IOS}(T)} k_{j_1, j_2 \rightarrow j'_1, j'_2}^{CC}(T) \quad (\text{A.3})$$

using the CC rate coefficients $k_{0,0 \rightarrow L_1, L_2}^{CC}(T)$ of Lanza et al. (2014a) for the IOS “fundamental” rates in Eqs. A.1–A.2. $k_{j_1, j_2 \rightarrow j'_1, j'_2}^{CC}(T)$ are the rotational rate coefficients also taken from Lanza et al. (2014a). We named the method ‘SIOS’ for scaled IOS.

In addition, fundamental excitation rates $k_{0,0 \rightarrow L_1, L_2}^{CC}(T)$ were replaced by the de-excitation fundamental rates using the detailed balance relation:

$$k_{0,0 \rightarrow L_1, L_2}^{CC}(T) = (2L_1 + 1)(2L_2 + 1) k_{L_1, L_2 \rightarrow 0,0}^{IOS}(T) \quad (\text{A.4})$$

M. Kama et al.: Depletion of chlorine into HCl ice in a protostellar core

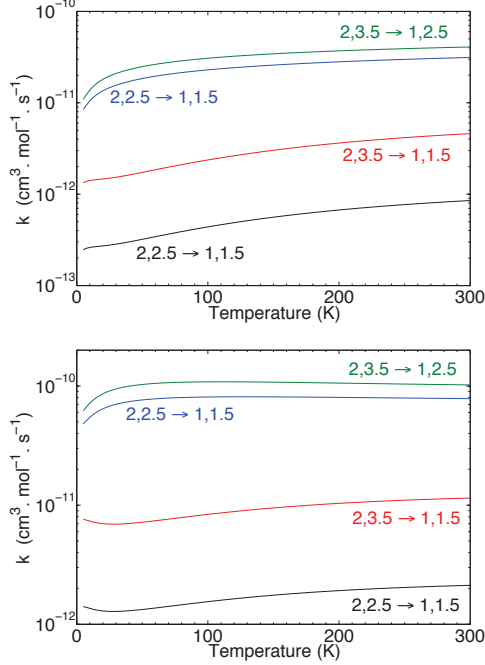


Fig. A.1. Temperature dependence of the hyperfine resolved HCl–para- H_2 (upper panel) and HCl–ortho- H_2 (lower panel) rate coefficients for HCl($j_1 = 2, F \rightarrow j'_1 = 1, F'$) transitions.

This procedure is found to significantly improve the results at low temperature due to important threshold effects.

Hence, we have determined hyperfine HCl– H_2 rate coefficients using the computational scheme described above for temperature ranging from 5 to 300K. We considered transitions between the 28 first hyperfine levels of HCl ($j, j' \leq 7$) due to collisions with para- H_2 ($j_2 = 0$) and ortho- H_2 ($j_2 = 1$). The present approach has been shown to be accurate, even at low temperature, and has also been shown to induce almost no inaccuracies in radiative transfer modeling compared to more exact calculations of the rate coefficients (Faure & Lique 2012).

A.2. Results

The complete set of (de)excitation rate coefficients is available on-line from the LAMDA⁶ (Schöier et al. 2005) and BASECOL⁷ (Dubernet et al. 2013) websites. For illustration, Fig. A.1 depicts the evolution of para- and ortho- H_2 rate coefficients as a function of temperature for HCl($j = 2, F \rightarrow j' = 1, F'$) transitions.

First of all and as already discussed in Lanza et al. (2014a), para- and ortho- H_2 rate coefficients differ significantly, the rate coefficients being larger for ortho- H_2 collisions. One can also clearly see that there is a strong propensity in favor of $\Delta j_1 = \Delta F_1$ transitions for both collisions with para- and ortho- H_2 . This trend is the usual trend for such a molecule (Roueff & Lique 2013).

Finally, we compare in Table A.1 our new hyperfine HCl– H_2 rate coefficients with the HCl–He ones calculated by Lanza & Lique (2012) which are scaled by a factor 1.38 to account for the mass difference (see Figure 6 for a visual comparison). Indeed, collisions with helium are often used to model collisions with para- H_2 . It is generally assumed that rate coefficients with para- H_2 ($j_2 = 0$) should be larger than He rate coefficients owing to the smaller collisional reduced mass.

As one can see, the scaling factor is clearly different from 1.38. The ratio varies with the transition considered and also with the temperature for a given transition. The ratio may be larger than a factor 10. This comparison indicates that accurate rate coefficients with para- H_2 ($j_2 = 0$) and ortho- H_2 ($j_2 = 1$) could not be obtained from He rate coefficients. HCl molecular emission analysis performed with HCl–He rate coefficients result in large inaccuracies in the HCl abundance determination.

Appendix B: CASSIS fitting of H_2Cl^+

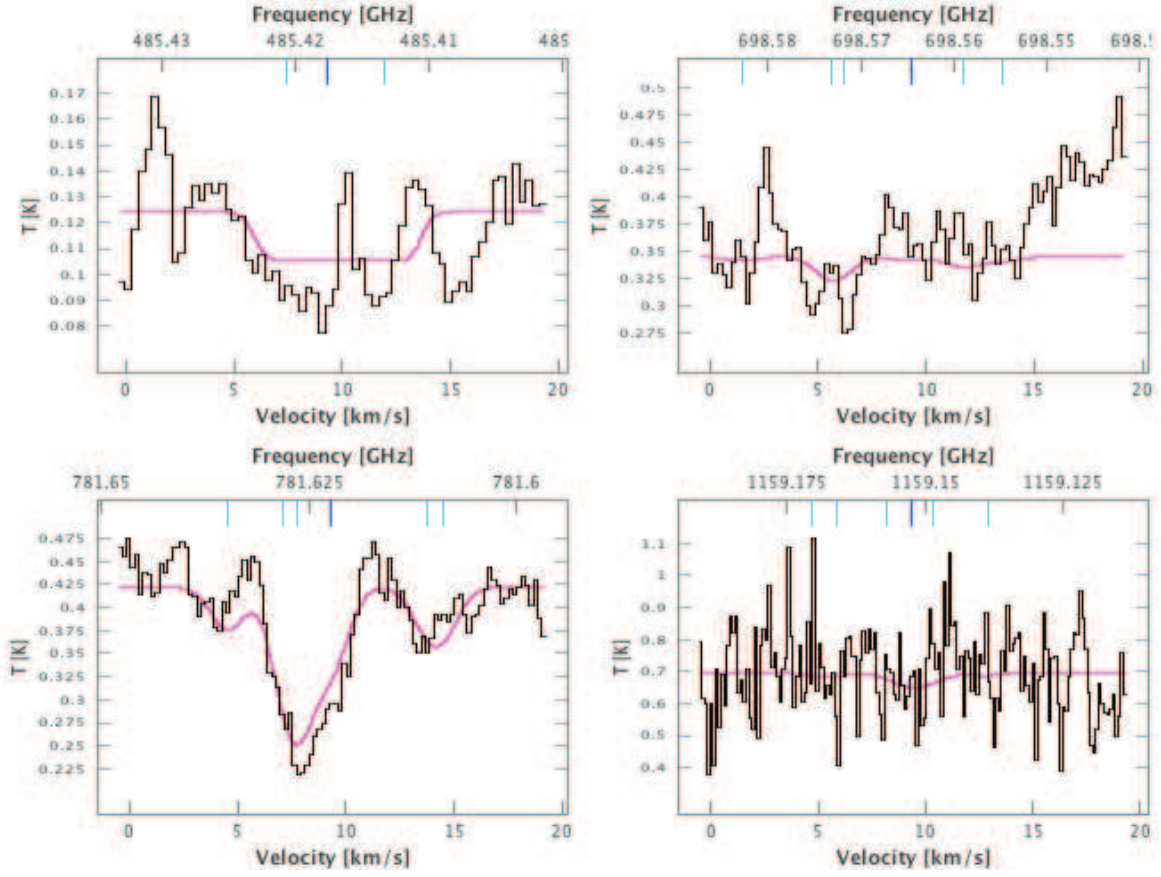
In Figure B.1, we show the H_2Cl^+ lines used in the LTE fitting with the CASSIS software (black) and the best-fit model resulting from the χ^2 minimization (purple). The data are all from the HIFI spectral survey of FIR 4, presented by Kama et al. (2013).

⁶ <http://www.strw.leidenuniv.nl/moldata/>

⁷ <http://basecol.obspm.fr/>

Table A.1. Comparison between present hyperfine rate coefficients for ortho- and para-H₂, and those of LL12 for He. The rates are in units of cm³ mol⁻¹ s⁻¹

$j_1, F_1 \rightarrow j_1', F_1'$	10 K			100 K			300 K		
	p-H ₂	o-H ₂	He×1.38	p-H ₂	o-H ₂	He×1.38	p-H ₂	o-H ₂	He×1.38
1, 1.5 → 0, 1.5	5.54e-11	1.53e-10	3.97e-12	6.99e-11	1.53e-10	1.99e-11	5.19e-11	1.13e-10	3.45e-11
2, 2.5 → 0, 1.5	2.01e-11	3.33e-11	2.64e-12	2.31e-11	5.07e-11	8.82e-12	2.53e-11	6.15e-11	2.40e-11
2, 3.5 → 1, 1.5	1.41e-12	7.35e-12	3.38e-12	2.37e-12	8.37e-12	3.35e-12	4.60e-12	1.15e-11	3.55e-12
2, 3.5 → 1, 2.5	1.38e-11	7.17e-11	1.54e-11	3.07e-11	1.08e-10	2.65e-11	4.08e-11	1.02e-10	4.27e-11
3, 3.5 → 0, 1.5	9.31e-12	1.08e-11	2.28e-12	8.72e-12	1.05e-11	3.06e-12	9.65e-12	1.16e-11	3.59e-12
3, 3.5 → 1, 1.5	6.28e-12	1.58e-11	2.04e-12	8.62e-12	2.47e-11	6.66e-12	1.39e-11	3.73e-11	1.92e-11
3, 2.5 → 1, 1.5	5.90e-12	1.48e-11	1.59e-12	8.07e-12	2.31e-11	5.56e-12	1.28e-11	3.42e-11	1.69e-11
3, 2.5 → 2, 3.5	3.85e-13	2.27e-12	1.45e-12	7.31e-13	3.13e-12	2.32e-12	2.37e-12	6.32e-12	6.15e-12
3, 4.5 → 2, 2.5	4.56e-13	2.69e-12	1.84e-12	8.05e-13	3.44e-12	2.29e-12	2.51e-12	6.65e-12	3.99e-12

**Fig. B.1.** The four H₂Cl⁺ lines (black) used in the LTE model fitting with CASSIS, and the best-fit model (purple).

Bibliographie

- Abramowitz M., Stegun I., 1964, Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables. Dover Publications
- Adler T. B., Knizia G., Werner H.-J., 2007, Journal of Chemical Physics, 127, 221106
- Agúndez M., Cernicharo J., Waters L. B. F. M., Decin L., Encrenaz P., Neufeld D., Teyssier D., Daniel F., 2011, Astronomy and Astrophysics, 533, L6
- Ajili Y., Hammami K., Jaidane N. E., Lanza M., Kalugina Y. N., Lique F., Hochlaf M., 2013, Physical Chemistry Chemical Physics, 15, 10062
- Alexander M., Dagdigian P., 1985, Journal of Chemical Physics, 83, 2191
- Alexander M. H., 1982, Journal of Chemical Physics, 76, 3637
- Alexander M. H., 1982, Journal of Chemical Physics, 76, 5974
- ALMA, 2014. Voir <http://almascience.eso.org/>.
- Andersson K., Malmqvist P., Roos B., Sadlej A., Wolinski K., 1990, Journal of Physical Chemistry, 94, 5483
- Appel H., 1968, Numerical Tables for Angular Correlation Computations : 3j-, 6j-, 9j-Symbols, F- and Gamma-Coefficients, Schopper H., ed., Landolt-Börnstein - Group I Elementary Particles, Nuclei and Atoms. Springer Berlin Heidelberg
- Arthurs A. M., Dalgarno A., 1960, Proceedings of the Royal Society A, 256, 540
- Bates D., 1950, Physical Review, 78, 492
- Binkley J., Pople J., 1975, International Journal of Quantum Chemistry, 9, 229
- Biondi M. A., 1963, Physical Review, 129, 1181
- Biondi M. A., Brown S. C., 1949, Physical Review, 76, 1697
- Blake G. A., Keene J., Phillips T. G., 1985, Astrophysical Journal, 295, 501
- Borkenhagen U., Malthan H., Toennies J. P., 1979, Journal of Chemical Physics, 71, 1722
- Born M., Oppenheimer R., 1927, Annalen Der Physik, 84, 0457
- Boys S. F., 1950, Proceedings of the Royal Society of London A, 200, 542
- Boys S. F., Bernardi F., 1970, Molecular Physics, 19, 553
- Burkhardt C. E., Leventhal J. J., 2006, The Quantum Defect. Topics in Atomic Physics. Springer New York, pp. 214–229

- Carata L., Orel A. E., Raoult M., Schneider I. F., Suzor-Weiner A., 2000, *Physical Review A*, 62, 052711
- Carty D., Goddard A., Sims I. R., Smith I. W. M., 2004, *Journal of Chemical Physics*, 121, 4671
- Cecchi-Pestellini C., Bodo E., Balakrishnan N., Dalgarno A., 2002, *Astrophysical Journal*, 571, 1015
- Cernicharo J., 2012, *European Astronomical Society Publications Series*, 58, 251
- Cernicharo J., Decin L., Barlow M. J., Agúndez M., Royer P., Vandenbussche B., Wesson R., Polehampton E. T., De Beck E., Blommaert J. A. D. L., Daniel F., De Meester W., Exter K. M., Feuchtgruber H., Gear W. K., Goicoechea J. R., Gomez H. L., Groenewegen M. A. T., Hargrave P. C., Huygen R., Imhof P., Ivison R. J., Jean C., Kerschbaum F., Leeks S. J., Lim T. L., Matsuura M., Olofsson G., Posch T., Regibo S., Savini G., Sibthorpe B., Swinyard B. M., Vandenbussche B., Waelkens C., 2010, *Astronomy and Astrophysics*, 518, L136
- Chakrabarti K., Backodissa-Kiminou D. R., Pop N., Mezei J. Z., Motapon O., Lique F., Dulieu O., Wolf A., Schneider I. F., 2013, *Physical Review A*, 87, 022702
- Chapman S., Green S., 1984, *Chemical Physics Letters*, 112, 436
- Chefdeville S., Kalugina Y., van de Meerakker S. Y. T., Naulin C., Lique F., Costes M., 2013, *Science*, 341, 1094
- Chefdeville S., Stoecklin T., Bergeat A., Hickson K. M., Naulin C., Costes M., 2012, *Physical Review Letters*, 109, 023201
- Codella C., Ceccarelli C., Bottinelli S., Salez M., Viti S., Lefloch B., Cabrit S., Caux E., Faure A., Vasta M., Wiesenfeld L., 2012, *Astrophysical Journal*, 744, 164
- Coester F., Kümmel H., 1960, *Nuclear Physics*, 17, 477
- Curtiss C., Adler F., 1952, *Journal of Chemical Physics*, 20, 249
- Daniel F., Cernicharo J., Dubernet M.-L., 2006, *Astrophysical Journal*, 648, 461
- Davidson E., Feller D., 1986, *Chemical Reviews*, 86, 681
- Dayou F., Balança C., 2006, *Astronomy and Astrophysics*, 459, 297
- de Graauw T., Helmich F. P., Phillips T. G., Stutzki J., Caux E., Whyborn N. D., Dieleman P., Roelfsema P. R., Aarts H., Assendorp R., Bachiller R., Baechtold W., Barcia A., Beintema D. A., Belitsky V., Benz A. O., Bieber R., Boogert A., Borys C., Bumble B., Caïs P., Caris M., Cerulli-Irelli P., Chattopadhyay G., Cherednichenko S., Ciechanowicz M., Coeur-Joly O., Comito C., Cros A., de Jonge A., de Lange G., Delforges B., Delorme Y., den Boggende T., Desbat J.-M., Diez-González C., di Giorgio A. M., Dubbeldam L., Edwards K., Eggens M., Erickson N., Evers J., Fich M., Finn T., Franke B., Gaier T., Gal C., Gao J. R., Gallego J.-D., Gauffre S., Gill J. J., Glenz S., Golstein H., Gouloze H., Gunsing T., Güsten R., Hartogh P., Hatch W. A., Higgins R., Honingh E. C., Huisman R., Jackson B. D., Jacobs H., Jacobs K., Jarchow C., Javadi H., Jellema W., Justen M., Karpov A., Kasemann C., Kawamura J., Keizer G., Kester D., Klapwijk T. M., Klein T., Kollberg E., Kooi J., Kooiman P.-P., Kopf B., Krause M., Krieg J.-M., Kramer C., Kruizenga B., Kuhn T., Laauwen W., Lai R., Larsson B., Leduc H. G., Leinz

- C., Lin R. H., Liseau R., Liu G. S., Loose A., López-Fernandez I., Lord S., Luinge W., Marston A., Martín-Pintado J., Maestrini A., Maiwald F. W., McCoey C., Mehdi I., Megej A., Melchior M., Meinsma L., Merkel H., Michalska M., Monstein C., Moratschke D., Morris P., Muller H., Murphy J. A., Naber A., Natale E., Nowosielski W., Nuzzolo F., Olberg M., Olbrich M., Orfei R., Orleanski P., Ossenkopf V., Peacock T., Pearson J. C., Peron I., Phillip-May S., Piazzo L., Planesas P., Rataj M., Ravera L., Risacher C., Salez M., Samoska L. A., Saraceno P., Schieder R., Schlecht E., Schlöder F., Schmölling F., Schultz M., Schuster K., Siebertz O., Smit H., Szczerba R., Shipman R., Steinmetz E., Stern J. A., Stokroos M., Teipen R., Teyssier D., Tils T., Trappe N., van Baaren C., van Leeuwen B.-J., van de Stadt H., Visser H., Wildeman K. J., Wafelbakker C. K., Ward J. S., Wesselius P., Wild W., Wulff S., Wunsch H.-J., Tielens X., Zaal P., Zirath H., Zmuidzinas J., Zwart F., 2010, *Astronomy and Astrophysics*, 518, L6
- Dohnal P., Kotrík T., Plašil R., Korolov I., Glosík J., 2011, *Journal of Physics : Conference Series*, 300, 012021
- Dubernet M.-L., Alexander M. H., Ba Y. A., Balakrishnan N., Balança C., Ceccarelli C., Cernicharo J., Daniel F., Dayou F., Doronin M., Dumouchel F., Faure A., Feautrier N., Flower D. R., Grosjean A., Halvick P., Kłos J., Lique F., McBane G. C., Marinakis S., Moreau N., Moszynski R., Neufeld D. A., Roueff E., Schilke P., Spielfiedel A., Stancil P. C., Stoecklin T., Tennyson J., Yang B., Vasserot A.-M., Wiesenfeld L., 2013, *Astronomy and Astrophysics*, 553, A50
- Dumouchel F., Kłos J., Lique F., 2011, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 8204
- Dunning, 1970, *Journal of Chemical Physics*, 53, 2823
- Dunning T. H., 1989, *Journal of Chemical Physics*, 90, 1007
- Eddington A. S., 1926, *The Observatory*, 49, 304
- Fantz U., 2005, *Molecular Diagnostics of Cold Edge Plasmas. Nuclear Fusion Research*, Clark R. E. H., Reiter D. H., eds. Springer Berlin Heidelberg, pp. 99–120
- Faure A., Lique F., 2012, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 425, 740
- Feller D., Sordo J. A., 2000, *Journal of Chemical Physics*, 112, 5604
- Flower D. R., 2007, *Molecular Collisions in the Interstellar Medium*, 2nd edn. Cambridge University Press, Cambridge, UK ; New York
- , 2012, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 425, 1350
- Fock V., 1930, *Zeitschrift für Physik*, 61, 126
- Fraser H. J., McCoustra M. R. S., Williams D. A., 2002, *Astronomy & Geophysics*, 43, 2.10–2.18
- Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery Jr. J. A., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega

- N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J., 2009, Gaussian 09. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009
- Gerin M., De Luca M., Black J., Goicoechea J. R., Herbst E., Neufeld D. A., Falgarone E., Godard B., Pearson J. C., Lis D. C., Phillips T. G., Bell T. A., Sonnentrucker P., Boulanger F., Cernicharo J., Coutens A., Dartois E., Encrenaz P., Giesen T., Goldsmith P. F., Gupta H., Gry C., Hennebelle P., Hily-Blant P., Joblin C., Kazmierczak M., Kolos R., Krelowski J., Martin-Pintado J., Monje R., Mookerjee B., Perault M., Persson C., Plume R., Rimmer P. B., Salez M., Schmidt M., Stutzki J., Teyssier D., Vastel C., Yu S., Contursi A., Menten K., Geballe T., Schlemmer S., Shipman R., Tielens A. G. G. M., Philipp-May S., Cros A., Zmuidzinas J., Samoska L. A., Klein K., Lorenzani A., 2010, *Astronomy and Astrophysics*, 518, L110
- Glosík J., Korolov I., Plašil R., Kotrík T., Dohnal P., Novotný O., Varju J., Roučka Š., Greene C. H., Kokouline V., 2009, *Physical Review A*, 80, 042706
- Goldflam R., Green S., Kouri D. J., 1977, *Journal of Chemical Physics*, 67, 4149
- Gordon R. G., Kim Y. S., 1972, *Journal of Chemical Physics*, 56, 3122
- Green S., 1974, *Physica*, 76, 609
- , 1975a, *Journal of Chemical Physics*, 62, 2271
- , 1975b, *Astrophysical Journal*, 201, 366
- , 1976, *Journal of Chemical Physics*, 64, 3463
- , 1977, *Chemical Physics Letters*, 47, 119
- , 1979, *Journal of Chemical Physics*, 70, 816
- Green S., Chapman S., 1983, *Chemical Physics Letters*, 98, 467
- Green S., Maluendes S., McLean A. D., 1993, *Astrophysical Journal Supplement Series*, 85, 181
- Green S., Monchick L., 1975, *Journal of Chemical Physics*, 63, 4198
- Green S., Monchick L., Goldflam R., Kouri D. J., 1977, *Journal of Chemical Physics*, 66, 1409
- Guberman S. L., 1983, *Journal of Chemical Physics*, 78, 1404
- Guberman S. L., 2013, *Journal of Physical Chemistry A*, 117, 9704
- Hall G. G., 1951, *Proceedings of the Royal Society of London A*, 205, 541
- Hartree D. R., 1928, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24, 89
- Heil T. G., Green S., Kouri D. J., 1978, *Journal of Chemical Physics*, 68, 2562
- Herbst E., Roueff E., 2011, *Journal of Physics : Conference Series*, 300, 012026
- Herbst E., van Dishoeck E. F., 2009, *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 47, 427

Herschel, 2014. Voir <http://www.cosmos.esa.int/web/herschel/home>.

Hibridon, 2014. HIBRIDON is a package of programs for the time-independent quantum treatment of inelastic collisions and photodissociation written by M. H. Alexander, D. E. Manolopoulos, H.-J. Werner, and B. Follmeg, with contributions by P. F. Vohralik, D. Lemoine, G. Corey, R. Gordon, B. Johnson, T. Orlikowski, A. Berning, A. Degli-Esposti, C. Rist, P. J. Dagdigian, B. Pouilly, G. van der Sanden, M. Yang, F. de Weerd, S. Gregurick, F. Lique, and J. Kłos. More information and/or a copy of the code can be obtained from the website <http://www2.chem.umd.edu/groups/alexander/hibridon/hib43/>.

Horne R., Colin R., 1972, Bulletin des Sociétés Chimiques Belges, 81, 93–107

Hutson J. M., Green S., 1994. Molscat computer code, version 14, distributed by Collaborative Computational Project No. 6 of the Engineering and Physical Sciences Research Council (UK)

Hydrides, projet ANR de janvier 2013 à décembre 2016. Voir <http://ipag.osug.fr/Hydrides/>

James P. L., Sims I. R., Smith I. W. M., Alexander M. H., Yang M. B., 1998, Journal of Chemical Physics, 109, 3882

Jungen C., Atabek O., 1977, Journal of Chemical Physics, 66, 5584

Jungen M., 2011, Ab Initio Calculations for Rydberg States. Handbook of High-resolution Spectroscopy. John Wiley & Sons, Ltd

Kalugina Y., Alpizar O. D., Stoecklin T., Lique F., 2012, Physical Chemistry Chemical Physics, 14, 16458

Kama M., Caux E., López-Sepulcre A., Wakelam V., Dominik C., Ceccarelli C., Lanza M., Lique F., Ochsendorf B., Lis D., Caballero R., Tielens A., 2014, soumis à Astronomy and Astrophysics

Knowles P. J., Werner H.-J., 1985, Chemical Physics Letters, 115, 259

Kłos J., Lique F., 2008, Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 390, 239

Kłos J., Lique F., Alexander M. H., 2007, Chemical Physics Letters, 445, 12

—, 2008, Chemical Physics Letters, 455, 1

—, 2009, Chemical Physics Letters, 476, 135

Lane I. C., Orr-Ewing A. J., 2000, Molecular Physics, 98, 793

Langhoff S., Davidson E., 1974, International Journal of Quantum Chemistry, 8, 61

Lanza M., Kalugina Y., Wiesenfeld L., Lique F., 2014, Journal of Chemical Physics, 140, 064316

Lanza M., Lique F., 2012, Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 424, 1261–

Larsson M., 1997, Annual Review of Physical Chemistry, 48, 151

Larsson M., Orel A. E., 2008, Dissociative Recombination of Molecular Ions. Cambridge University Press

- Launay J. M., 1976, *Journal of Physics B - Atomic Molecular and Optical Physics*, 9, 1823
- Launay J. M., 1977, *Journal of Physics B - Atomic Molecular and Optical Physics*, 10, 3665
- Lequeux J., 2004, *The Interstellar Medium, Astronomy and Astrophysics Library*. Springer Berlin Heidelberg, pp. 1–12
- Lequeux J., Roueff E., 1991, *Physics Reports*, 200, 241
- Lide D. R., 2008, *Handbook of Chemistry and Physics*, 89th Edition. CRC Press
- Lique F., 2010, *Journal of Chemical Physics*, 132, 044311
- Lique F., Alexander M. H., 2012, *Journal of Chemical Physics*, 136, 124312
- Lique F., Cernicharo J., Cox P., 2006, *Astrophysical Journal*, 653, 1342
- Lique F., Kłos J., 2008, *Journal of Chemical Physics*, 128, 034306
- Lique F., Spielfiedel A., Feautrier N., Schneider I. F., Kłos J., Alexander M. H., 2010, *Journal of Chemical Physics*, 132, 024303
- Lis D. C., Pearson J. C., Neufeld D. A., Schilke P., Müller H. S. P., Gupta H., Bell T. A., Comito C., Phillips T. G., Bergin E. A., Ceccarelli C., Goldsmith P. F., Blake G. A., Bacmann A., Baudry A., Benedettini M., Benz A., Black J., Boogert A., Bottinelli S., Cabrit S., Caselli P., Castets A., Caux E., Cernicharo J., Codella C., Coutens A., Crimier N., Crockett N. R., Daniel F., Demyk K., Dominic C., Dubernet M.-L., Emprechtinger M., Encrenaz P., Falgarone E., Fuente A., Gerin M., Giesen T. F., Goicoechea J. R., Helmich F., Hennebelle P., Henning T., Herbst E., Hily-Blant P., Hjalmarson Å., Hollenbach D., Jack T., Joblin C., Johnstone D., Kahane C., Kama M., Kaufman M., Klotz A., Langer W. D., Larsson B., Le Bourlot J., Lefloch B., Le Petit F., Li D., Liseau R., Lord S. D., Lorenzani A., Maret S., Martin P. G., Melnick G. J., Menten K. M., Morris P., Murphy J. A., Nagy Z., Nisini B., Ossenkopf V., Pacheco S., Pagani L., Parise B., Péroult M., Plume R., Qin S.-L., Roueff E., Salez M., Sandqvist A., Saraceno P., Schlemmer S., Schuster K., Snell R., Stutzki J., Tielens A., Trappe N., van der Tak F. F. S., van der Wiel M. H. D., van Dishoeck E., Vastel C., Viti S., Wakelam V., Walters A., Wang S., Wyrowski F., Yorke H. W., Yu S., Zmuidzinas J., Delorme Y., Desbat J.-P., Güsten R., Krieg J.-M., Delforge B., 2010, *Astronomy and Astrophysics*, 521, L9
- Luca M. D., Gupta H., Neufeld D., Gerin M., Teyssier D., Drouin B. J., Pearson J. C., Lis D. C., Monje R., Phillips T. G., Goicoechea J. R., Godard B., Falgarone E., Coutens A., Bell T. A., 2012, *Astrophysical Journal Letters*, 751, L37
- Machin L., Roueff E., 2005, *Journal of Physics B - Atomic, Molecular and Optical Physics*, 38, 1519
- Manolopoulos D. E., 1986, *Journal of Chemical Physics*, 85, 6425
- Maret S., Faure A., Scifoni E., Wiesenfeld L., 2009, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 399, 425
- McGuire P., Kouri D. J., 1974, *Journal of Chemical Physics*, 60, 463
- McKellar A., 1940, *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 52, 187

- Merrill P. W., 1934, Publications of the Astronomical Society of the Pacific, 46, 206
- Miller W., 1971, Chemical Physics Letters, 11, 535
- Mitchell J. B. A., Carles S., LeGarrec J. L., 2011, Journal of Physics : Conference Series, 300, 012022
- Molecules in Space, 2014. Voir <https://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules>.
- Møller C., Plesset M. S., 1934, Physical Review, 46, 0618
- Monje R. R., Lis D. C., Roueff E., Gerin M., De Luca M., Neufeld D. A., Godard B., Phillips T. G., 2013, Astrophysical Journal, 767, 81
- Motapon O., Niyonzima S., Chakrabarti K., Mezei J. Z., Backodissa D., Ilie S., Epee E. M. D., Peres B., Lanza M., Tchakoua T., Pop N., Argoubi F., Telmini M., Dulieu O., Bultel A., Robert J., Larson Å., Orel A., Schneider I. F., 2014, soumis à Eur. Phys. J. Web of Conferences
- Neufeld D. A., Green S., 1994, Astrophysical Journal, 432, 158
- Neufeld D. A., Wolfire M. G., 2009, Astrophysical Journal, 706, 1594
- Niyonzima S., 2013, Thèse : Collisions réactives dans les gaz d'intérêt énergétique. Université du Havre
- Niyonzima S., Lique F., Chakrabarti K., Larson Å., Orel A. E., Schneider I. F., 2013, Physical Review A, 87, 022713
- NOEMA Project, 2014. Voir <http://iram-institute.org/EN/noema-project.php>.
- Novotný O., Becker A., Buhr H., Domesle C., Geppert W., Grieser M., Krantz C., Kreckel H., Repnow R., Schwalm D., Spruck K., Stützel J., Yang B., Wolf A., Savin D. W., 2013, Astrophysical Journal, 777, 54
- Novotný O., Buhr H., Hamberg M., Geppert W., Krantz C., Mendes M., Petrignani A., Stützel J., Schwalm D., Savin D. W., Wolf A., 2012, Journal of Physics Conference Series, 388, 062047
- Offer A. R., van Hemert M. C., van Dishoeck E. F., 1994, Journal of Chemical Physics, 100, 362
- O'Malley T. F., 1967, Physical Review, 162, 98
- Pack R. T., 1974, Journal of Chemical Physics, 60, 633
- Peterson K. A., Woon D. E., Dunning, Jr. T. H., 1994, Journal of Chemical Physics, 100, 7410
- Phaneuf R. A., Havener C. C., Dunn G. H., Müller A., 1999, Reports on Progress in Physics, 62, 1143
- Pople J., Headgordon M., Raghavachari K., 1987, Journal of Chemical Physics, 87, 5968
- Pople J. A., Nesbet R. K., 1954, Journal of Chemical Physics, 22, 571
- Rabadán I., Tennyson J., 1996, Journal of Physics B - Atomic, Molecular and Optical Physics, 29, 3747

- Raghavachari K., Trucks G., Pople J., Headgordon M., 1989, *Chemical Physics Letters*, 157, 479
- Rohwedder T., Schneider R., 2013, *ESAIM : Mathematical Modelling and Numerical Analysis*, 47, 1553
- Roos B. O., Taylor P. R., Siegbahn P. E. M., 1980, *Chemical Physics*, 48, 157
- Roos J. B., Larsson M., Larson Å., Orel A. E., 2009, *Physical Review A*, 80, 012501
- Roothaan C. C. J., 1951, *Reviews of Modern Physics*, 23, 69
- Rose M. E., 1957, *Elementary theory of angular momentum*. Wiley
- Roueff E., Lique F., 2013, *Chemical Reviews*, 113, 8906
- Russell H. N., 1935, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 95, 610
- Sarrasin E., Ben Abdallah D., Wernli M., Faure A., Cernicharo J., Lique F., 2010, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 404, 518
- Schilke P., Phillips T. G., Wang N., 1995, *Astrophysical Journal*, 441, 334
- Schippers S., Bernhardt D., Müller A., Lestinsky M., Hahn M., Novotný O., Savin D. W., Grieser M., Krantz C., Repnow R., Wolf A., 2012, *Physical Review A*, 85, 012513
- Schmidt M. W., Gordon M. S., 1998, *Annual Review of Physical Chemistry*, 49, 233
- Schöier F. L., van der Tak F. F. S., van Dishoeck E. F., Black J. H., 2005, *Astronomy and Astrophysics*, 432, 369
- Schrödinger E., 1926, *Annalen Der Physik*, 79, 361
- Seaton M. J., 1966, *Proceedings of the Physical Society*, 88, 801
- Seaton M. J., 1983, *Reports on Progress in Physics*, 46, 167
- Secrest D., 1975, *Journal of Chemical Physics*, 62, 710
- Shavitt, 1998, *Molecular Physics*, 94, 3
- Shavitt I., 1977, *The Method of Configuration Interaction. Methods of Electronic Structure Theory*, Henry F. S. III, ed. Springer US, pp. 189–275
- Sidis V., Lefebvre-Brion H., 1971, *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics*, 4, 1040
- Sims I. R., Smith I. W. M., 1995, *Annual Review of Physical Chemistry*, 46, 109
- Slater J. C., 1929, *Physical Review*, 34, 1293
- Slater J. C., 1930, *Physical Review*, 36, 0057
- Sobolev V. V., 1960, *Cambridge : Harvard University Press*, 1960, 1
- Spielfiedel A., Feautrier N., Najar F., Ben Abdallah D., Dayou F., Senent M. L., Lique F., 2012, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 421, 1891
- Strömholm C., Schneider I. F., Sundström G., Carata L., Danared H., Datz S., Dulieu O., Källberg A., af Ugglas M., Urbain X., Zengin V., Suzor-Weiner A., Larsson M., 1995, *Physical Review A*, 52, R4320

- Tao F.-M., Pan Y.-K., 1992, *Chemical Physics Letters*, 194, 162
- Tennyson J., 2003, *Molecules in space*, Vol. 3. Wiley & Sons, Ltd, p. 56 – 369
- Tielens A. G. G. M., 2005, *The physics and chemistry of the interstellar medium*. Cambridge University Press
- Tobola R., Kłos J., Lique F., Chałasiński G., Alexander M. H., 2007, *Astronomy and Astrophysics*, 468, 1123
- van der Tak F. F. S., Black J. H., Schöier F. L., Jansen D. J., van Dishoeck E. F., 2007, *Astronomy & Astrophysics*, 468, 627
- Vera M. H., Kalugina Y., Denis-Alpizar O., Stoecklin T., Lique F., 2014, *Journal of Chemical Physics*, 140, 224302
- Waffeu Tamo F. O., Buhr H., Motapon O., Altevogt S., Andrianarijaona V. M., Grieser M., Lammich L., Lestinsky M., Motsch M., Nevo I., Novotny S., Orlov D. A., Pedersen H. B., Schwalm D., Sprenger F., Urbain X., Weigel U., Wolf A., Schneider I. F., 2011, *Physical Review A*, 84, 022710
- Wahl A. C., Das G., 1977, *The Multiconfiguration Self-Consistent Field Method*. *Methods of Electronic Structure Theory*, Henry F. Schaefer III, ed. Springer US, pp. 51–78
- Werner H., Knowles P., 1988, *Journal of Chemical Physics*, 89, 5803
- Werner H.-J., Follmeg B., Alexander M. H., Lemoine D., 1989, *Journal of Chemical Physics*, 91, 5425
- Werner H.-J., Knowles P. J., Knizia G., Manby F. R., Schütz M., et al., 2010, *Molpro*, version 2010.1, a package of ab initio programs
- Wernli M., 2006, Thèse : Collisions moléculaires inélastiques dans l'univers froid : Nouvelles surfaces de potentiel et taux de collision pour CO, HC3N et H2O avec H2 et He. Grenoble 1
- Wernli M., Valiron P., Faure A., Wiesenfeld L., Jankowski P., Szalewicz K., 2006, *Astronomy and Astrophysics*, 446, 367
- Wiesenfeld L., Faure A., 2013, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, stt616
- Wiklind T., 2004, *Molecules in the Interstellar Medium. Origin and Evolution of the Elements*. Cambridge University Press, p. 354
- Willey D., Choong V., Delucia F., 1992, *Journal of Chemical Physics*, 96, 898
- Williams H. L., Mas E. M., Szalewicz K., Jeziorski B., 1995, *Journal of Chemical Physics*, 103, 7374
- Wolf A., Buhr H., Novotný O., 2011, *Journal of Physics : Conference Series*, 300, 012008
- Wyrowski F., Menten K. M., Güsten R., Belloche A., 2010, *Astronomy and Astrophysics*, 518, A26
- Wunderlich D., Dietrich S., Fantz U., 2009, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 110, 62
- Yang C.-H., Sarma G., Parker D. H., ter Meulen J. J., Wiesenfeld L., 2011, *Journal of Chemical Physics*, 134, 204308

Zhang T. X., Ye M. Y., 2014, Ieee Transactions on Plasma Science, 42, 1430

Zmuidzinas J., Blake G. A., Carlstrom J., Keene J., Miller D., 1995, Astrophysical Journal Letters, 447, L125

Čížek J., 1966, Journal of Chemical Physics, 45, 4256