

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

Discipline : PHYSIQUE

Spécialité : Physique moléculaire

Présentée et soutenue publiquement par

David LAPIERRE

Le 12 décembre 2019

DESCRIPTION DES ÉTATS VIBRATIONNELS DE L'OZONE PRÈS DE LA LIMITE DE DISSOCIATION

Thèse dirigée par **ALEXANDER ALIJAH** et **VLADIMIR TYUTEREV**

JURY

M.	Professeur,	Université de,	Président
M. Alexander ALIJAH	Professeur,	UFR Sciences de Reims,	Directeur de thèse
M. Vladimir TYUTEREV	Professeur,	UFR Sciences de Reims,	Co-Directeur de thèse
M. Pascal HONVAULT	Professeur,	Université de Franche-Comté,	Rapporteur
M. Ioan SCHNEIDER	Professeur,	Université du Havre,	Rapporteur
Mme Nadine HALBERSTADT	DR,	Université Paul Sabatier,	Examinatrice
Mme Alexandra VIEL	Chargée de Recherche,	Université de Rennes,	Examinatrice
M. Mehdi AYOUB	Ecole CentraleSupélec	Maître de conférence	Examineur
M. Viatcheslav KOKOOLINE	Professeur,	University of Central Florida,	Invité

Table des matières

1	MOTIVATIONS	1
1.1	Intérêt fondamental	1
1.2	L'effet Jahn-Teller et le problème de la phase topologique	2
1.3	Le fractionnement isotopique anormal	3
1.3.1	L'abondance isotopique et le fractionnement isotopique	3
1.3.2	Fractionnement isotopique masse-dépendant	4
1.3.3	Fractionnement isotopique masse-indépendant	4
1.3.4	Cycle de formation de l'ozone	4
1.4	Caractéristiques de l'ozone	6
1.5	Possibilités de fractionnement de l'ozone	9
2	MÉTHODES UTILISÉES	15
2.1	SYMÉTRIE DE L'OZONE : $(^{16}\text{O})_3$	15
2.1.1	Symétrie fondamentale : Groupe Complet des Permutations Nucléaires $S_3 \times I$	15
2.2	COORDONNÉES HYPERSPHÉRIQUES	17
2.2.1	Les coordonnées de Jacobi	17
2.2.2	Inconvénients des coordonnées de Jacobi	18
2.2.3	Intérêts des coordonnées hypersphériques	18
2.2.4	Présentation des coordonnées hypersphériques	20
2.2.5	Les rotations cinématiques	21
2.2.6	Coordonnées hypersphériques	21
2.2.7	Coordonnées externes (d'orientation)	23
2.2.8	Coordonnées internes (de configuration)	26
2.2.9	Formules des coordonnées hypersphériques utilisées dans ce travail	30
2.2.10	Présentation des coordonnées hypersphériques ρ, θ, ϕ	31
2.2.11	Comment les utiliser intuitivement ?	33
2.3	RÉSOLUTION DE L'HAMILTONIEN EN COORDONNÉES HYPERSPHÉRIQUES	37
2.3.1	L'Hamiltonien en coordonnées hypersphériques	37
2.3.2	Plaidoyer pour l'utilisation des coordonnées hypersphériques	37
2.3.3	Résolution de l'Hamiltonien en coordonnées hypersphériques	38
2.3.4	Justification de l'approximation adiabatique	39
2.3.5	Avantages de la SVD (Slow Variable Discretization)	39
2.4	MÉTHODES NUMÉRIQUES UTILISÉES	39
2.4.1	Représentation d'une fonction d'onde ψ sur une grille spatiale	39
2.4.2	Utilisation des Basic-splines (B-splines) comme base de développement-	42
2.4.3	Résoudre l'équation de Schrödinger hyperangulaire avec des B-splines	44
2.4.4	La méthode de la grille de Fourier	47
2.5	Conclusion	54
3	L'OZONE $(^{16}\text{O})_3$ PRÈS DE LA LIMITE DE DISSOCIATION	55
3.1	Introduction	55
3.2	Considérations de symétrie : approche stationnaire	57
3.2.1	Position du problème	57
3.2.2	Cas des états purement vibrationnels $J = 0$	59

3.2.3	Cas des états rovibrationnels $J \neq 0$	62
3.3	La dynamique nucléaire	64
3.4	Les états proches de la limite de dissociation	67
3.5	Conclusion	72
4	L'OZONE ET SES ISOTOPOLOGUES ENRICHIS	77
4.1	SYMÉTRIE DE L'OZONE 16-16-18	77
4.1.1	$CNPI$ de l'ozone 16-16-18 et de l'ozone 16-18-16	77
4.1.2	Groupes Moléculaires de l'ozone 16-16-18 et de l'ozone 16-18-16	79
4.2	Les états liés près de la limite de dissociation	83
4.2.1	Précision de nos résultats	83
4.2.2	États liés et assignation des nombres quantiques vibrationnels	86
4.2.3	Comparaison de nos résultats avec les résultats de Tyuterev <i>et al.</i> [1]	92
4.2.4	Les états liés proches de la limite de dissociation	93
4.3	Les états métastables	95
4.4	Conclusion	97
5	L'ISOTOPOLOGUE DANS UNE APPROCHE NON-STATIONNAIRE	99
5.1	Motivations	99
5.2	Présentation des résultats	99
5.3	Conclusion	102
6	CONCLUSION	103
A	Démonstration de la fonction d'interpolation de Fourier	105
A.1	Point de départ	105
A.2	Formule de sommation de Poisson	105
A.3	Filtrage Passe-Bas	106
B	Tables des énergies des états liés du chapitre 4	109
B.1	Les états liés du puits 686	109
B.1.1	En symétrie A	109
B.1.2	En symétrie B	111
B.2	Les états liés du puits 668	112

Chapitre 1

MOTIVATIONS

1.1 Intérêt fondamental

La molécule d’ozone est d’une grande importance dans l’atmosphère. Malgré sa relativement faible abondance (10 ppm autour de 25 km d’altitude), elle forme, dans la stratosphère une couche qui nous protège des rayonnements solaires ultraviolets (longueur d’onde comprise entre 240 et 320 nm) néfastes pour notre organisme. De plus, dans la mesure où l’ozone absorbe des radiations dans le visible et l’infrarouge, l’ozone atmosphérique influence le bilan énergétique de la Terre ainsi que sa température.

D’autre part, cette molécule a fait l’objet de travaux pionniers récompensés par un Prix Nobel de Chimie en 1995¹ qui ont permis de comprendre comment l’ozone est formée et détruite par diverses réactions chimiques dans l’atmosphère. L’ozone peut, dès lors, s’enorgueillir de faire l’objet d’un contrôle systématique par les observations satellites (suite au protocole de Montreal en 1987 signé par la Communauté Économique Européenne ainsi que 24 autres pays, 196 pays signataires en 2009)². De plus, on a mis en place des programmes de qualité de l’air à cause de la pollution par l’ozone troposphérique³. En ce sens, l’ozone troposphérique est aussi comptée parmi les gaz à effets de serre. Enfin, la photolyse de l’ozone initie beaucoup de processus chimiques dans l’atmosphère et de ce fait, la signature isotopique de l’ozone affecte un grand nombre de constituants-traces contenant de l’oxygène.

Durant les dernières décennies, la spectroscopie et la dynamique de l’ozone ont vu l’émergence de nombreuses études à cause du rôle clef que l’ozone joue dans la physique et la chimie atmosphériques et les processus climatiques. Les situations complètes dans la spectroscopie de la molécule peuvent être trouvées dans le système informatique et la base de données “Spectroscopy and Molecular properties of Ozone”⁴ qui attestent de l’importance de cette molécule pour des applications atmosphériques. En dépit de considérables avancées, à la fois expérimentalement et dans la modélisation, plusieurs problèmes persistent.

L’ozone dans ses états quantiques excités et les processus de recombinaison de l’ozone restent des énigmes pour la physique moléculaire fondamentale. On peut citer, par exemple, l’interprétation de l’enrichissement isotopique anomal de l’ozone atmosphérique qui est relié à la réaction de formation et, par conséquent, à la dynamique moléculaire à la limite de dissociation (voir, par exemple, Mauersberger *et al.* [2], Thiemens [3], Hippler *et al.* [4], Janssen *et al.* [5], Gao and Marcus [6], Grebenshchikov and Schinke [7], Dawes *et al.* [8]).

1. En 1995, le Prix Nobel de Chimie a été attribué conjointement à Paul J. Crutzen, Mario J. Molina et F. Sherwood Rowland pour leur travail en chimie atmosphérique, en particulier concernant la formation et la décomposition de l’ozone.

2. Il y a même une Journée Internationale de protection de la couche d’ozone le 16 septembre!

3. On peut citer le programme ATMO Grand Est qui relève la concentration en ozone troposphérique dont la page web est disponible ici : <http://www.atmo-grandest.eu/>.

4. Disponible à l’adresse suivante : <http://smmpo.univ-reims.fr/>.

Pour la plupart des molécules, l’enrichissement isotopique évolue selon la différence des masses relatives mais le cas de l’ozone déroge à cette règle, comme observé dans la troposphère, la stratosphère et dans les expériences de laboratoire.

La détermination précise de la surface d’énergie potentielle de l’ozone est un préalable aux calculs de la cinétique de formation de la molécule, de dissociation, de transfert d’énergie et de recombinaison et pour les analyses spectroscopiques à haut écart d’énergie près de la limite de dissociation.

Dans ce contexte, la question de la forme de la PES dans l’état de transition (TS) s’est posée puisque certaines études suggéraient que le chemin d’énergie minimale (MEP) avait une forme de “récif” avec une barrière submergée avant la dissociation. Les données spectroscopiques ainsi que chimiques ont tranché en faveur d’une surface d’énergie potentielle sans “récif” de l’ozone et c’est donc la version sans “récif” de Tyuterev *et al.* [9] que nous utilisons dans ce travail.

1.2 L’effet Jahn-Teller et le problème de la phase topologique

L’autre problème important est de calculer les couplages non-adiabatiques étudiés dans [10]. En effet, l’ozone a ceci de particulier que sa configuration nucléaire au minimum d’énergie (configuration en triangle isocèle dite “configuration ouverte”) est de symétrie plus basse qu’une autre configuration possible (configuration en triangle équilatéral dite “configuration en anneau”). Même en l’absence de dégénérescence apparente, les caractéristiques de la surface d’énergie potentielle la plus basse sont modifiées (on pourra consulter avec profit cet article de Garcia-Fernandez, Bersuker et Boggs [11] qui fait une synthèse de ces modifications ou l’article très complet de Yarkony [12]). L’obtention d’une géométrie de plus basse symétrie est due à un effet Jahn-Teller⁵ au point de la configuration de haute symétrie entre la surface d’énergie de plus basse symétrie A'_1 et la surface d’énergie suivante de symétrie E' (voir Fig. 1.1 au centre, en $Q = 0$). Lorsque l’on s’écarte du centre de la configuration équilatérale, ce qui correspond à $Q = 0$, la dégénérescence de la surface E' est levée et l’état E' est scindé en deux composantes. La composante la plus haute a la symétrie A'_2 et la plus basse la symétrie A'_1 . La stabilisation de la plus basse des composantes aurait lieu pour des géométries correspondant à trois configurations de symétrie C_{2v} s’il n’y avait pas l’état de même symétrie A'_1 en dessous. À cause de la règle de non-croisement des surfaces de même symétrie (croisement évité, voir Fig. 1.1 en $Q = Q_c$), ces minima C_{2v} vont avoir lieu dans l’état électronique fondamental. C’est la raison pour laquelle l’état électronique adiabatique fondamental de l’ozone présente quatre minima : un minimum de symétrie D_{3h} (minimum dit “en anneau”) et trois minima de symétrie C_{2v} (minima dits “ouverts”).

Un autre point intéressant, souligné par Garcia-Fernandez, Bersuker et Boggs [11], est le comportement de la fonction d’onde électronique au voisinage de l’intersection conique de la surface d’énergie potentielle. Le mélange des états électroniques A' et E' soumis aux déplacements nucléaires dans la région autour du croisement évité (voir Fig. 1.1 au centre, en $Q = 0$) peut influencer les propriétés de la phase dans le minimum global. Si l’on veut faire des calculs rovibrationnels dans l’état électronique fondamental, une phase géométrique de π doit être ajoutée si le système tourne adiabatiquement autour de cette intersection conique.

Ce changement de phase des composantes de la fonction d’onde électronique, généralisé par Berry [14], est appelé problème de la phase topologique et peut avoir plusieurs conséquences. En premier lieu, si le couplage Jahn-Teller est suffisamment fort dans l’état E' , l’influence de la phase de Berry peut rendre l’état fondamental vibronique doublement dégénéré. En second lieu, sans prise en compte de la phase de Berry, l’ordre des niveaux vibroniques est :

$$(A,E), (E,A), (A,E) \dots \quad (1.1)$$

5. Le *Théorème de Jahn-Teller* [13] déclare que la dégénérescence électronique d’une molécule non linéaire sera scindée par une distortion non totalement symétrique qui réduit la symétrie de la molécule. En l’occurrence, la configuration en anneau a la symétrie D_{3h} et la configuration ouverte a la symétrie C_{2v} . C’est la raison pour laquelle la surface d’énergie potentielle de l’ozone a trois minimas correspondant aux trois configurations de l’ozone.

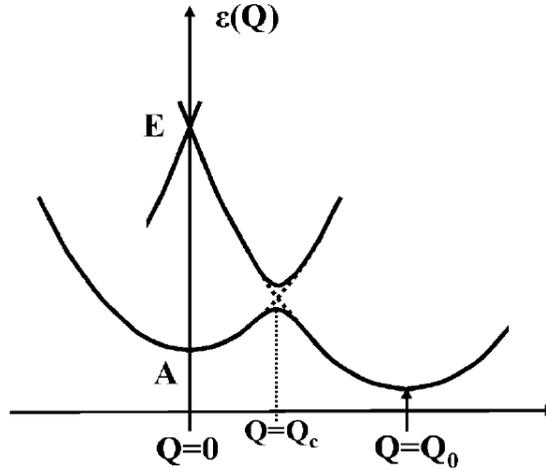


FIGURE 1.1 – Section droite de la PES d’un système avec un état fondamental A et un état excité E (Fig. issue de [11]). La coordonnée symétrisée Q mesure la déformation de la molécule d’ozone par rapport à sa symétrie la plus haute (“ring configuration” ou “configuration en anneau”). Dans la configuration non déformée, en $Q = 0$, le système a un état fondamental A non-dégénéré et un état excité E doublement dégénéré. On y voit aussi le croisement évité en Q_c et la barrière de potentiel en Q_c infranchissable à la température atmosphérique ainsi qu’un puits C_{2v} en $Q = Q_0$ correspondant à une configuration déformée (“open configuration” ou “configuration ouverte”).

Mais, comme l’a démontré Ham [15], la prise en compte de la phase de Berry peut donner l’ordre suivant :

$$(E,A),(A,E),(E,A) \dots \quad (1.2)$$

et l’espacement des niveaux d’énergie est aussi différent dans les cas (1.1) et (1.2).

Par conséquent, la question de savoir si la phase de Berry doit être incluse dans les calculs des états rovibroniques se pose car, comme souligné dans [16, 17], il y a trois autres intersections coniques accidentelles près du croisement évité ce qui signifie que cette phase peut être compensée par un changement de phase apporté par d’autres intersections coniques. On peut montrer [10] que cette phase n’a pas d’effet sur les niveaux rovibrationnels localisés au fond des trois puits équivalents C_{2v} mais qu’elle a un effet sur les états hautement excités près de la limite de dissociation où l’effet tunnel entre les trois puits C_{2v} est présent et où les effets de la phase topologique autour des quatre intersections coniques peuvent avoir un impact sur les niveaux d’énergie.

1.3 Le fractionnement isotopique anormal

1.3.1 L’abondance isotopique et le fractionnement isotopique

Considérons les trois isotopes stables de l’oxygène ^{16}O , ^{17}O et ^{18}O . En posant $^{17}R = \frac{N(^{17}\text{O})}{N(^{16}\text{O})}$ (en nombre d’atomes) le fractionnement isotopique est obtenu à partir de la relation :

$$\frac{^{17}R_{ech}}{^{17}R_{ref}} = \left(\frac{^{18}R_{ech}}{^{18}R_{ref}} \right)^\beta \quad (1.3)$$

R représentant l’abondance isotopique, ech et ref désignent respectivement l’échantillon analysé et la référence. Les abondances isotopiques peuvent également être exprimées par les δ (en pour mille) :

$$\delta(\text{‰}) = \left(\frac{R_{ech}}{R_{ref}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1.4)$$

Pour des effets isotopiques faibles, la relation (1.3) est approximée par :

$$\delta^{17}\text{O} = \beta(\delta^{17}\text{O}) \quad (1.5)$$

1.3.2 Fractionnement isotopique masse-dépendant

D’abord, pourquoi parle-t-on de fractionnements isotopiques masse-dépendant et masse-indépendant ? Si on regarde la relation (1.3), on y voit l’intervention d’un exposant β . Ce β est défini comme suit :

$$\beta = \frac{m[^{17}\text{O}] - m[^{16}\text{O}]}{m[^{18}\text{O}] - m[^{16}\text{O}]} \quad (1.6)$$

Les théories standards identifient 2 types de processus comme étant à la base du fractionnement isotopique dans la nature : les processus d’équilibre (thermodynamiques) et les processus cinétiques (liés à la vitesse, donc aux masses). Ces deux processus ont en commun que le fractionnement isotopique obtenu présente une dépendance avec la variation isotopique de masse : variation de masse atomique pour les processus d’équilibre et de masse effective pour les processus cinétiques.

On parle alors de “fractionnement masse-dépendant”. Ces processus “masse-dépendants” sont caractérisés par un β proche du rapport des masses. Dans le cas de l’oxygène, $\beta \simeq 0,5281$. En pratique, suivant les processus “masse-dépendants” considérés, on aura généralement un β voisin de 0,528.

1.3.3 Fractionnement isotopique masse-indépendant

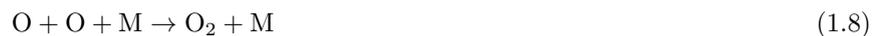
Les mesures de Clayton [18] sur la météorite Allende en 1973 et l’expérience de formation de l’ozone en laboratoire par Thiemens et Heidenreich en 1983 [3] mettent en évidence un fractionnement isotopique qui semble déroger aux théories standard. Cette anomalie porte le nom de “Non-Mass Dependent fractionation” (NOMAD) ou encore “Mass Independent Fractionation” (MIF).

Ce MIF se caractérise par une déviation importante de β : des β d’environ 1. Si l’on observe la Fig. 1.2, on peut y voir une ligne dite TFL (pour “Terrestrial Fractionation Line”) qui représente l’effet “masse-dépendant”. Elle indique le rapport ($\simeq 0,528$) entre le fractionnement en ^{17}O et ^{18}O observé chez une grande majorité de matériaux terrestres.

Des β d’environ 1, par exemple, ont été observés sur des météorites [18]. De même, Mauersberger et Thiemens ont aussi mesuré des β d’environ 1 sur l’ozone atmosphérique [3, 19] et une déviation conséquente de ce rapport (0,528) a également été observée sur d’autres espèces atmosphériques : CO_2 stratosphérique, CO et N_2O . Notons l’ambiguïté dans cette terminologie “mass independent fractionation” : le fait que certaines espèces atmosphériques ne suivent pas la ligne TFL ne signifie nullement que le processus ne dépende pas totalement de la masse. Cela ouvre la voie à d’éventuels effets de symétrie de spin nucléaire.

1.3.4 Cycle de formation de l’ozone

Chapman [20] a proposé en 1930 un cycle de formation et destruction de l’ozone atmosphérique. L’ozone est formé à partir de la réaction de recombinaison de O_2 avec de l’oxygène atomique O . Le dioxygène moléculaire est formé par recombinaison de deux oxygènes atomiques. Sa photodissociation produit de l’oxygène atomique.



Le M représente un partenaire de choc, un troisième corps sans qui la perte d’énergie nécessaire à la stabilisation serait impossible et l’astérisque signifie que l’espèce est dans un état d’énergie

plus élevée après le choc (qui participe aux mouvements internes ou aux mouvements externes). De même, la dissociation de l’ozone selon Chapman se fait par photodissociation :



ou par collision avec un autre corps :



Chapman propose que ce corps soit l’oxygène atomique. La formation et destruction de l’ozone suit un cycle continu suivant les réactions (1.7) à (1.11) jusqu’à ce qu’une molécule d’ozone entre en collision avec un oxygène atomique pour former deux oxygènes moléculaires (réaction 1.12) : en plus de ces réactions, des réactions de collision avec les ClO_x , NO_x et HO_x sont responsables de 70 à 90 % de perte d’ozone en fonction de l’altitude et de la latitude dans la stratosphère [21]. Aux composés d’origine naturelle s’ajoutent depuis la fin des années 1950 ceux produits par l’activité humaine qui jouent un rôle clé dans la destruction de l’ozone. En l’occurrence, le trou d’ozone observé en Antarctique depuis la fin des années 1970 a pour origine la réaction catalytique (sur des grains de glace) de l’ozone avec les chlorures et bromures produits par les CFCs [22] et les halons. Il y a des preuves indiquant que c’est partiellement à cause du fait que la formation (étape 1.9) est en compétition avec les processus d’échange (étape 1.10) qui sont gouvernés par des résonances réactives près de la limite de dissociation et qui sont les plus efficaces pour les fonctions d’ondes des isotopologues symétriques qui se superposent avec les états réactifs et les états produits.

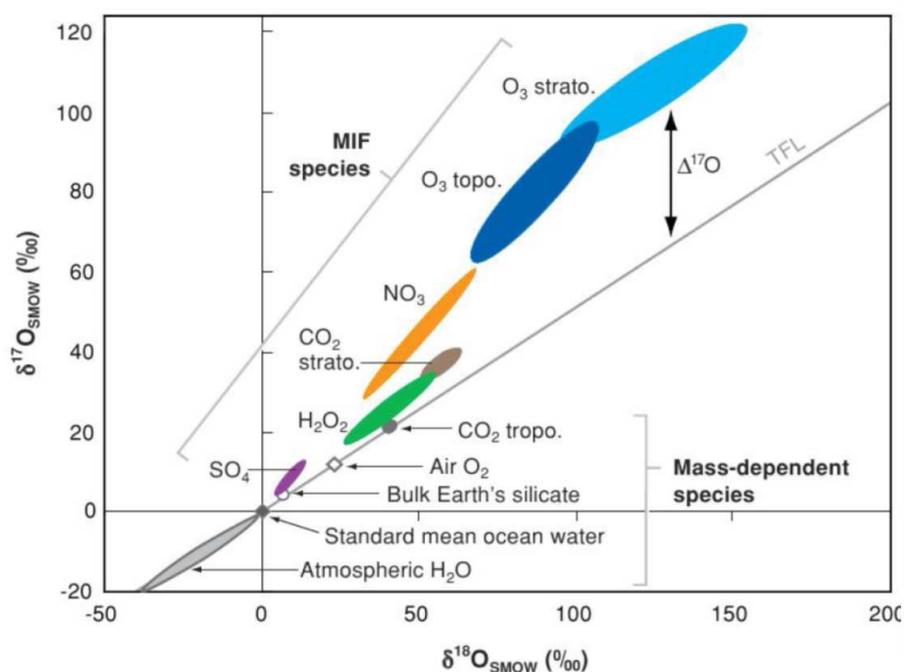


FIGURE 1.2 – Composition isotopique en oxygène d’espèces atmosphériques. La Fig. est tirée de [3]. Le 0 correspond à la valeur de référence du Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW). TFL est la “Terrestrial Fractionation Line“ qui indique le rapport $\beta \simeq 0.5$ entre le fractionnement en ^{17}O et ^{18}O .

Ce phénomène, connu sous le nom d’anomalie isotopique de l’ozone, a tendance à favoriser les isotopologues lourds et asymétriques par rapport aux isotopologues légers et symétriques (voir Fig. 1.3).

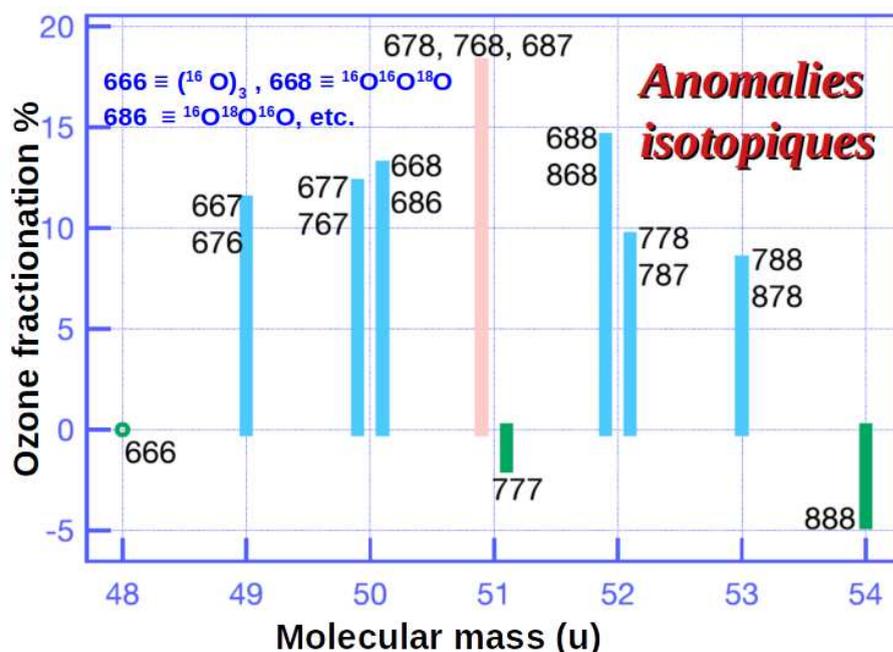


FIGURE 1.3 – Enrichissement et réduction des isotopologues de l’ozone. Les labels 6, 7 et 8 sont respectivement pour ^{16}O , ^{17}O et ^{18}O . Les valeurs sont normalisées telles que le $(^{16}\text{O})_3$ ait un enrichissement nul. La figure est tirée de [23].

1.4 Caractéristiques de l’ozone

La molécule a une structure électronique complexe qui réserve quelques surprises. D’abord, ses caractéristiques géométriques à l’équilibre sont les suivantes : $r_1 = 2,4$ u.a., $r_2 = 2,4$ u.a. et $\theta = 117^\circ$ (r_1 , r_2 et θ étant les coordonnées de valence de la molécule). On peut voir sur la Fig. 1.6 que le puits de potentiel le plus profond correspond à ces valeurs.

La PES de l’ozone ne présente pas de propriétés d’additivité par fragmentation moléculaire : elle requiert environ 1 eV pour provoquer la rupture d’une liaison (la même énergie pour provoquer la rupture de l’autre liaison, par symétrie)(Fig. 1.4 en haut) mais nécessite plus de 5 eV (Fig. 1.5) pour une rupture de deux liaisons. Ceci est dû au fait que la molécule de dioxygène a un puits de potentiel bien plus profond que celui de l’ozone ce qui signifie que la liaison de O_2 est bien plus forte que chacune des liaisons O-O de l’ozone.⁶

D’autre part, sur la Fig. 1.7 (ainsi que sur la Fig. 1.8), on peut voir la surface de potentiel tracée pour $r_2 = 2,4$ u.a. en fonction de r_1 et θ . Si l’on se place à l’intérieur du puits et que l’on fait varier θ autour de sa valeur à l’équilibre ($\theta = 117^\circ$), on peut voir que le potentiel a des bords très hauts, ce qui signifie que la molécule est très stable selon le mouvement de bending⁷. Néanmoins, on voit que lorsque r_1 augmente (r_2 étant maintenu constant à 2,4 u.a.), le potentiel devient plat ce qui signifie que, tandis que l’un des noyaux s’éloigne, les deux restants forment une molécule de dioxygène tandis que le troisième noyau peut tourner autour des deux autres puisque la plage de variation de l’angle θ n’est plus restreinte sur ce plateau. Par conséquent, cela pourrait autoriser la possibilité d’avoir un état de “roaming” avec un noyau d’oxygène qui tourne autour des deux autres. Cet état est important si l’on veut étudier la dissociation de l’ozone car la molécule doit rester suffisamment longtemps dans cet état pour que l’intervention d’un partenaire de choc puisse permettre à la molécule de retomber dans un état stable (état lié). Le changement de configuration des noyaux est alors rendu possible. Il suffit pour cela de considérer le même potentiel tracé en

6. Notons par ailleurs que, pour les mêmes raisons, la molécule de dioxygène a une longueur de liaison à l’équilibre de 2,24 u.a. inférieure aux 2,4 u.a. de la molécule d’ozone à l’équilibre.

7. Ce qui n’a rien de surprenant puisque le mouvement de pliage tire très peu sur les liaisons de la molécule.

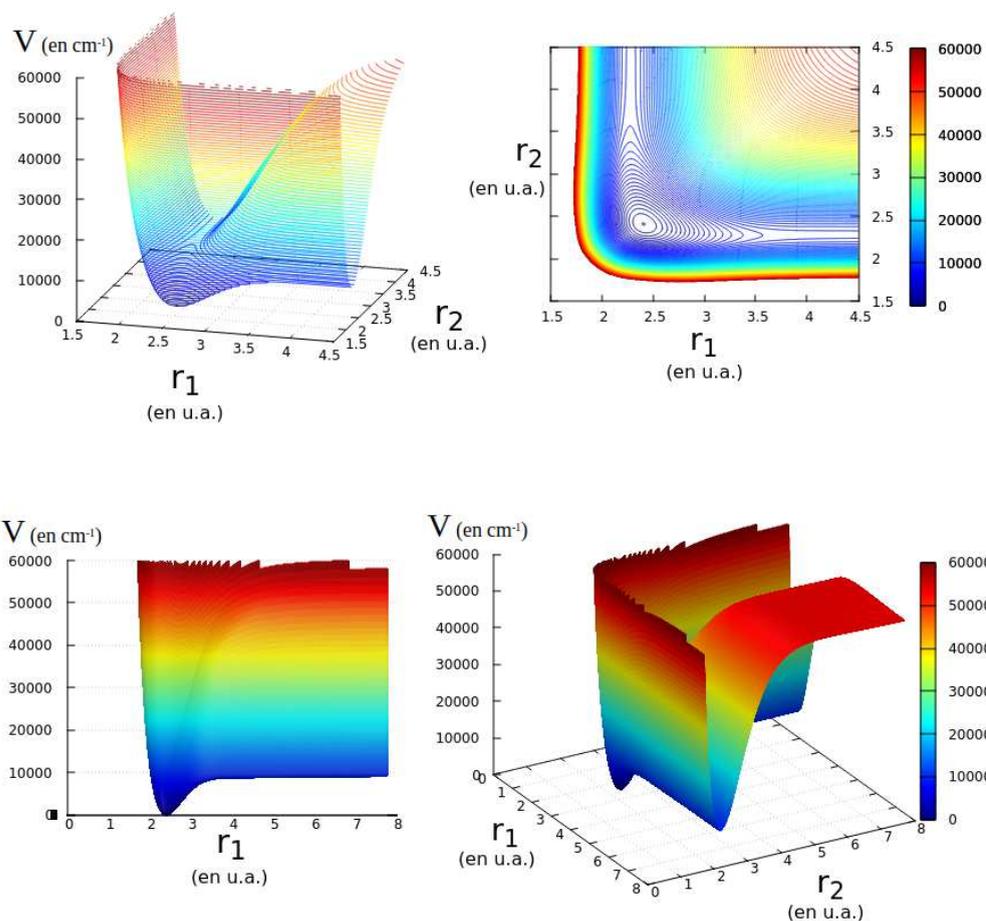


FIGURE 1.4 – La coupe de la surface de potentiel (version sans “récif”) de l’ozone correspondant à un stretch-stretch pour $\theta = 117^\circ$. En haut, les deux canaux de dissociation correspondant chacun à la rupture d’une liaison O-O. En bas, comparaison de l’asymptote correspondant à la rupture d’une liaison O-O (en bas à gauche) et celle correspondant à la rupture de deux liaisons simultanément (en bas à droite).

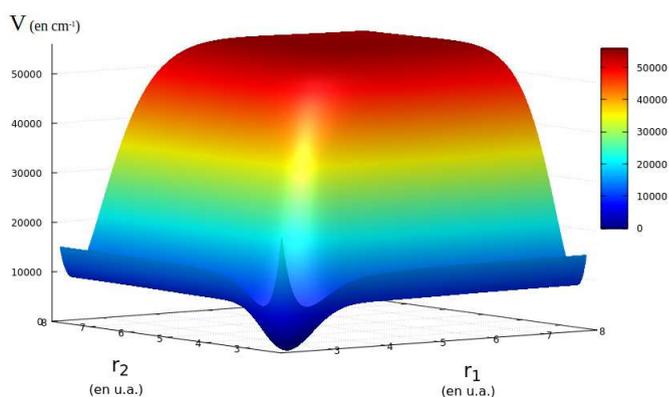


FIGURE 1.5 – Coupe stretch-stretch de la PES de l’ozone pour $\theta = 117^\circ$. On voit bien, à partir du puits de potentiel, les deux canaux de dissociation $\text{O}\hat{\text{O}} - \text{O}$ et $\text{O} - \hat{\text{O}}\text{O}$ et l’asymptote importante dans le plan bissecteur pour obtenir une fragmentation O-O-O.

coordonnées de Jacobi (voir Fig. 1.9).

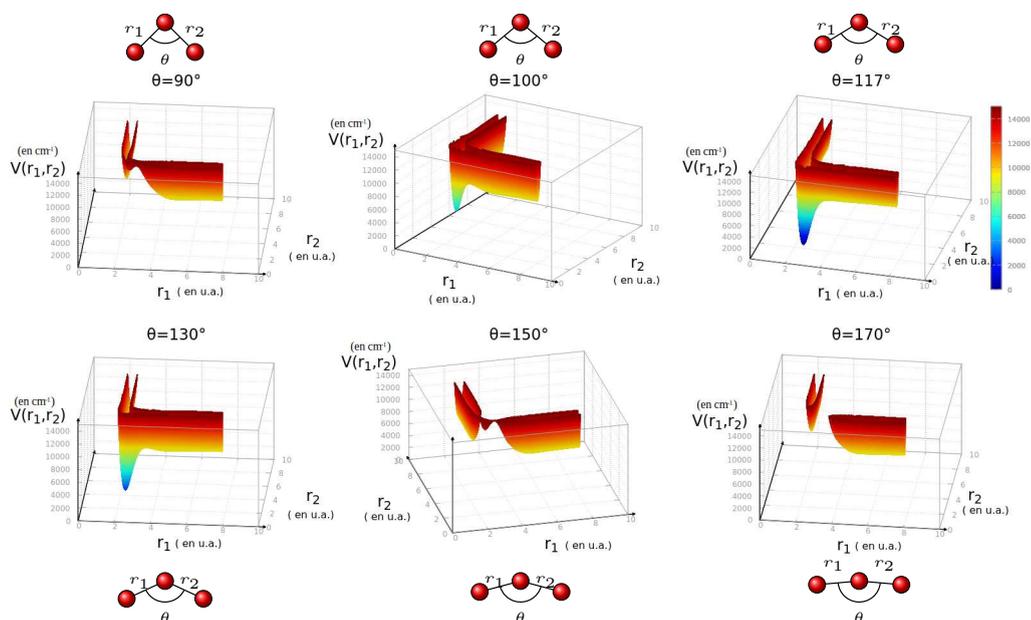


FIGURE 1.6 – Le puits de potentiel de l’ozone pour différentes valeurs de θ . Cette surface de potentiel est tirée de [9] dans sa version sans “récif”. On voit bien sur le premier panneau que la répulsion entre les noyaux pour $\theta = 90^\circ$ entraîne un puits de potentiel très peu profond et donc une molécule peu stable dans cette configuration. La configuration d’équilibre correspond à $\theta = 117^\circ$ où le puits est le plus profond (3ème panneau du haut).

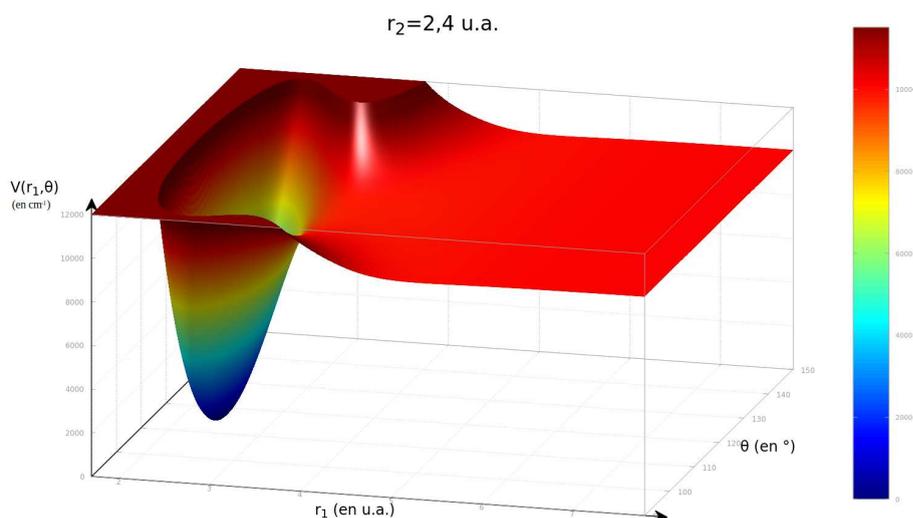
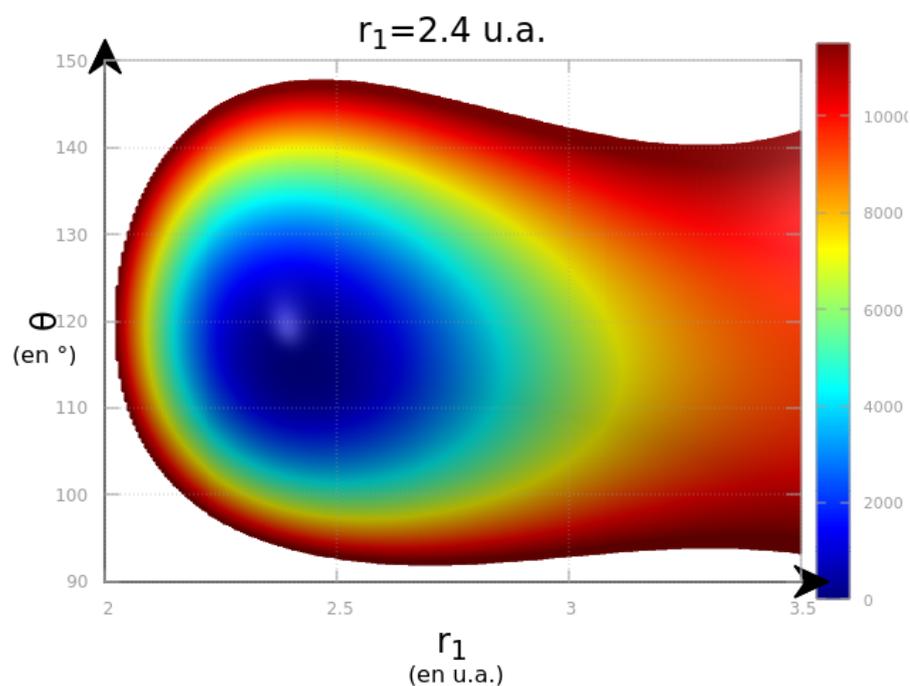
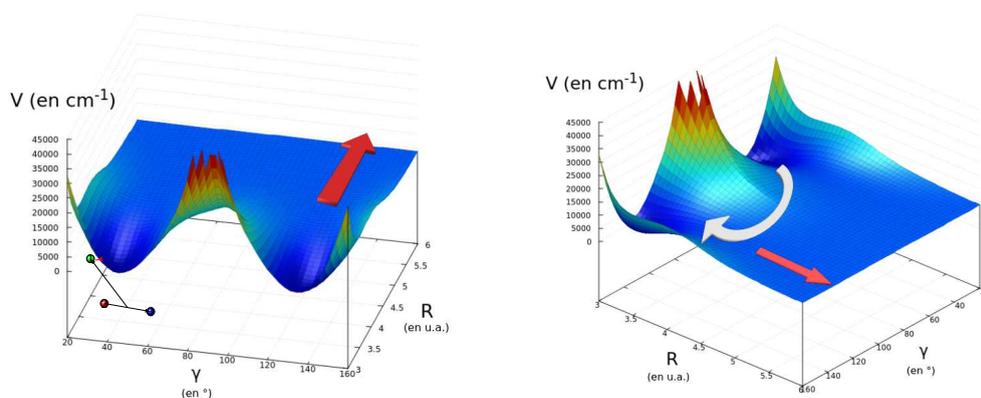


FIGURE 1.7 – Le puits de potentiel de l’ozone pour $r_2 = 2,4$ u.a. Partant du fond du puits de potentiel ($r_1 = 2,4$ u.a.) avec r_1 qui augmente (r_2 restant égal à 2,4 u.a.), on atteint un “plateau” à environ 10000 cm^{-1} . Cela correspond aux deux noyaux de l’ozone à une distance proche de la liaison du dioxygène (2,2 u.a.) tout en tirant (r_1 augmente) sur le troisième noyau.

FIGURE 1.8 – Le puits de potentiel de l’ozone pour $r_2 = 2,4$ u.a. vu de dessus.FIGURE 1.9 – Les deux puits de potentiel correspondant à deux configurations différentes de la molécule d’ozone en coordonnées de Jacobi. On y voit la possibilité de passer d’un puits à un autre en faisant pivoter le noyau vert et en tirant sur ce noyau. Les noyaux d’ ^{16}O , tous identiques, ont volontairement été colorés différemment pour pouvoir les suivre plus facilement.

1.5 Possibilités de fractionnement de l’ozone

Nous voulons comprendre les conditions de dissociation de l’ozone. Rappelons d’abord que l’énergie de dissociation (D_0) de l’ozone ($^{16}\text{O}_3$) est de 8555 cm^{-1} . Pour la discussion, adoptons une base très utilisée en spectroscopie : les coordonnées normales de vibrations (q_1, q_2, q_3) et considérons d’abord des coupes unidimensionnelles. Il semble évident que le mouvement de bending ne peut pas mener directement à ce fractionnement car il ne change pas la longueur des liaisons de la molécule⁸. Donc, examinons d’abord le mouvement de stretching antisymétrique q_3 . Une coupe de

8. Plus exactement : très peu. On peut consulter à cet effet la thèse de Habib Seguir [24].

la PES selon la coordonnée q_3 nous permettra d'illustrer notre propos :

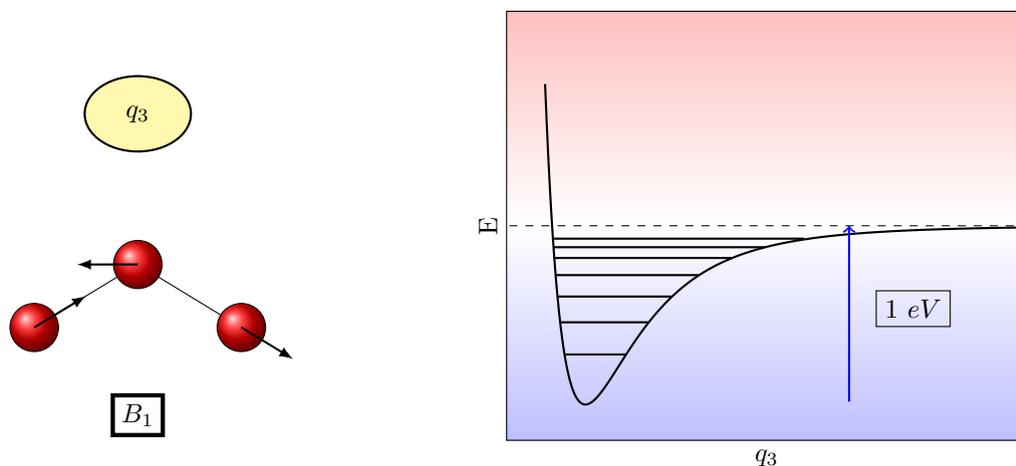


FIGURE 1.10 – Le mouvement de stretching antisymétrique de l'ozone.

On voit sur la Fig. 1.10, dans une vision unidimensionnelle, qu' "étirer" la molécule selon le mode q_3 est énergétiquement relativement facile puisque l'asymptote de dissociation n'est pas très haute ($\simeq 1$ eV). Cela correspond à une dissociation de la molécule en tirant sur le 3^{ème} noyau tout en gardant les 2 autres noyaux proches l'un de l'autre (Fig. 1.11). On a alors une molécule de dioxygène énergétiquement très stable et un troisième corps dû à la rupture d'une liaison de l'ozone de départ⁹ :

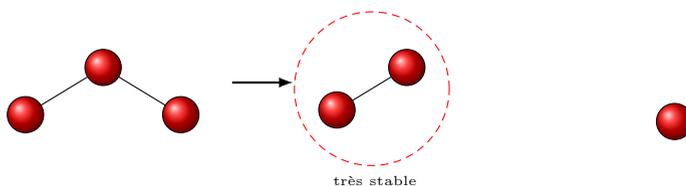


FIGURE 1.11 – Dissociation de la molécule d'ozone selon le mode q_3 .

Ici, un cadre habituel en spectroscopie, consiste à utiliser la base des modes propres de vibration et d'utiliser le groupe ponctuel C_{2v} pour discuter des effets de la symétrie de la surface de potentiel (bien qu'inopportun quand on veut étudier le rôle des symétries fondamentales de l'Hamiltonien). Plusieurs remarques s'imposent ici. D'abord, il convient de préciser que les états vibrationnels avec le nombre quantique v_3 impair ne sont pas permis par la statistique de spin. En effet, la molécule d'ozone (^{16}O)₃ étant un système composé de bosons ($I = 0$), la fonction d'onde totale $\Psi^{TOT} = \Psi^{ve}\Psi^{rot(J=0)}\Psi^{ns}$ (où Ψ^{ve} est la fonction d'onde vibronique de la fonction d'onde totale, Ψ^{rot} la fonction d'onde rotationnelle et Ψ^{ns} la fonction de spin nucléaire) doit être de symétrie A_1 dans le groupe ponctuel C_{2v} ce qui fait que le poids statistique du mode q_3 est nul pour une vibration pure de nombre quantique vibrationnel impair (tableau 1.1) :

Donc, en vibration pure, la moitié des niveaux vibrationnels du mode q_3 n'existent pas. Spectroscopiquement, c'est un abus de langage de parler des niveaux vibrationnels (0,0,1), (0,0,3) mais leur structure rotationnelle existe et donne naissance à une structure de bandes qui permet d'obtenir les centres de bandes en tant que limite lorsque J tend vers 0 aussi bien expérimentalement que

9. Une difficulté subsiste néanmoins : il convient d'abandonner alors la coordonnée normale q_3 pour parler plutôt en terme de longueur de liaison car, rigoureusement, si q_3 augmente, le troisième corps s'éloigne alors que les deux restants se rapprochent ce qui fait apparaître un potentiel répulsif. Cela souligne le fait que les coordonnées normales et les modes propres ne sont plus adaptés lorsque l'on approche de la dissociation.

nombre quantiques	Γ^{ve}	Γ^{ns}	Γ^{TOT}	g_{ns}
(v_1, v_2, v_3) avec v_3 pair	A_1	A_1	A_1	1
(v_1, v_2, v_3) avec v_3 impair	B_1	A_1	B_1	0

TABLE 1.1 – Poids statistiques g_{ns} des niveaux vibrationnels de l’ozone en modes normaux q_1 et q_3 dans C_{2v}

théoriquement.

Selon le mouvement de stretching symétrique q_1 , la situation est tout autre.

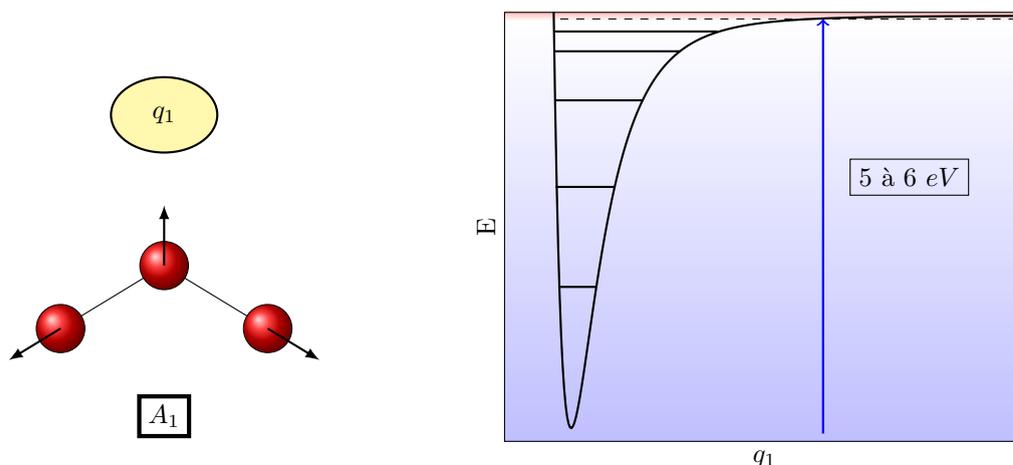


FIGURE 1.12 – Le mouvement de stretching symétrique de l’ozone.

La même figure selon q_1 (Fig. 1.12) exhibe une asymptote de dissociation nettement plus haute puisqu’elle est de 5 à 6 eV. Ce potentiel très élevé peut s’expliquer par le fait qu’étirer la molécule selon le mode q_1 est très difficile énergétiquement car, contrairement au cas précédent, on ne conserve pas la molécule de dioxygène très stable énergétiquement.

Les 5 à 6 eV sont bien plus hauts que la limite de dissociation de l’ozone ; ces états au-dessus de la limite de dissociation ne sont “liés” que lorsque l’on reste dans une vision unidimensionnelle (notons que ces états ont été détectés par Chang *et al.* [25] par spectroscopie Raman).

De même, comme vu précédemment sur la Fig. 1.5, le potentiel a des bords très hauts selon θ qui correspondent à une molécule en configuration quasi-linéaire pour un fort bending. Dans une vision unidimensionnelle, ce potentiel correspond à une coupe de la Fig. 1.5 pour $r_1 = 2,4$ u.a. Dans cette vision unidimensionnelle, les niveaux vibrationnels hauts du bending (par exemple : (0,13,0)) sont très au-dessus de la limite de dissociation de l’ozone. Ici encore, ces états au-dessus de la limite de dissociation de l’ozone ne sont “liés” que lorsque l’on reste dans une vision unidimensionnelle. Ce potentiel devient plat pour les grandes distances OO-O. Le passage par q_2 est nécessaire si on veut espérer changer la configuration des noyaux comme on peut s’en convaincre en traçant la même surface de potentiel en coordonnées de Jacobi (Fig. 1.9). Passer par ce plateau permet un mouvement angulaire de large amplitude pour changer de puits de potentiel donc de configuration des noyaux.

Que ce soit pour q_1 ou q_2 , notre discussion unidimensionnelle montre des niveaux “liés” qui sont au-dessus de la limite de dissociation de l’ozone. Mais, la surface d’énergie potentielle est très différente selon le degré de liberté considéré et c’est ce qui crée toute la dynamique de l’ozone. Si l’on considère maintenant dans la discussion les couplages anharmoniques, cela fait apparaître la

possibilité d'avoir des états résonnants. La possibilité d'avoir des états métastables vient du fait que des états "liés" hauts de q_1 et q_2 peuvent être au-dessus de la limite de dissociation de l'ozone mais qu'il peut y avoir couplage de ces états avec des états dissociatifs de q_3 . Pour illustrer ces couplages dans le cadre de modèles couramment utilisés en spectroscopie moléculaire, rappelons les notations de base concernant l'Hamiltonien de vibration-rotation.

L'Hamiltonien de vibration-rotation en coordonnées normales (q_1, q_2, q_3) $\hat{H}_{vib-rot}$ (ici en cm^{-1}) a été obtenu par Podolsky [26], Darling and Dennison [27], Wilson et Howard [28] ainsi que Watson [29]. Nous allons l'écrire en unités E/hc traditionnellement utilisées en spectroscopie avec les opérateurs sans dimension :

$$\hat{H}_{vib-rot} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{\beta=x,y,z} \mu_{\alpha\beta} (\hat{J}_\alpha - \hat{\pi}_\alpha) (\hat{J}_\beta - \hat{\pi}_\beta) + U + V(Q) \quad (1.13)$$

où on y trouve les éléments de la matrice μ dont l'expression, développée près de l'équilibre en série de Taylor selon les coordonnées normales est :

$$\mu_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta}^{eq} - \sum_r \mu_{\alpha\alpha}^{eq} a_r^{\alpha\beta} \mu_{\beta\beta}^{eq} q_r + \frac{3}{4} \sum_r \sum_\alpha \sum_\gamma \mu_{\alpha\alpha}^{eq} a_r^{\alpha\gamma} \mu_{\gamma\gamma}^{eq} a_s^{\gamma\beta} \mu_{\beta\beta}^{eq} q_r q_s + \dots \quad (1.14)$$

où $\mu_{\alpha\beta}^{eq} = [\mathbf{I}^{eq}]^{-1}_{\alpha\beta}$ est un élément de la matrice inverse du moment d'inertie de la molécule dans sa configuration d'équilibre et les coefficients $a_r^{\alpha\beta}$ dépendent de la géométrie nucléaire à l'équilibre, des masses atomiques et des éléments de la matrice l :

$$a_r^{\alpha\beta} = 2 \sum_{i=1}^N m_i^{1/2} \left(\delta_{\alpha\beta} \sum_\gamma \gamma_i^{eq} l_{\gamma i, r} - \alpha_i^{eq} l_{\beta i, r} \right) \quad (1.15)$$

Les \hat{J}_α et \hat{J}_β sont les composantes selon x, y ou z de l'opérateur moment angulaire. Les $\hat{\pi}_\alpha$ et $\hat{\pi}_\beta$ sont les composantes selon x, y ou z de l'opérateur moment vibrationnel angulaire. Ils sont donnés par :

$$\hat{\pi}_\alpha = \sum_r \sum_s \zeta_{r,s}^\alpha q_r \hat{P}_s \quad (1.16)$$

où les constantes de couplage Coriolis $\zeta_{r,s}^\alpha$ dépendent de la matrice l selon :

$$\zeta_{r,s}^x = -\zeta_{s,r}^x = \sum_{i=1}^N (l_{yi,r} l_{zi,r} - l_{zi,r} l_{yi,r}) \quad (1.17)$$

(et cycliquement pour les coefficients selon y et z). Le terme U est donné par :

$$U = \frac{\hbar^2}{8} \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha} \quad (1.18)$$

et peut être considéré comme une addition à l'énergie potentielle, dépendante de la masse.

On peut donc écrire la partie rotationnelle de l'Hamiltonien de vibration-rotation $\hat{H}_{vib-rot}$ sous la forme $\hat{H}_{rot} = \hat{H}_{rot}^0 + \hat{H}'_{rot}$ (\hat{H}'_{rot} exprime les différents types de couplages à l'intérieur d'une molécule) avec :

$$H_{rot}^0 = \frac{1}{2} \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha}^{eq} \hat{J}_\alpha^2 \quad (1.19)$$

qui correspond à un rotateur rigide et

$$\hat{H}'_{rot} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} (\mu_{\alpha\beta} - \mu_{\alpha\beta}^{eq}) \hat{J}_{\alpha} \hat{J}_{\beta} \quad (1.20)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \mu_{\alpha\beta} \hat{J}_{\alpha} \hat{\pi}_{\beta} \quad (1.21)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \mu_{\alpha\beta} \hat{J}_{\alpha} \hat{L}_{\beta} \quad (1.22)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \mu_{\alpha\beta} (\hat{\pi}_{\alpha} + \hat{L}_{\alpha}) (\hat{\pi}_{\beta} + \hat{L}_{\beta}) + U \quad (1.23)$$

Si on développe les termes (1.20) et (1.21) en y insérant (1.14) et (1.16), on obtient le terme de distortion centrifuge :

$$\hat{H}_1 = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}^{eq} a_r^{\alpha\beta} \mu_{\beta\beta}^{eq} q_r \hat{J}_{\alpha} \hat{J}_{\beta} \quad (1.24)$$

ainsi que le terme de couplage de Coriolis :

$$\hat{H}_2 = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}^{eq} \zeta_{r,s}^{\alpha} q_r \hat{P}_s \hat{J}_{\alpha} \quad (1.25)$$

D'autre part, pour la partie vibrationnelle de l' Hamiltonien, dans l'approche standard, on peut développer la fonction potentielle à des termes supérieurs en q_r et les termes matriciels supérieurs. On obtient alors :

$$V(Q) = \underbrace{\sum_{i=1,2,3} \frac{1}{2} \omega_i q_i^2}_{\text{partie harmonique}} + \underbrace{\sum_{i,j,l} \Phi_{ijl} q_i q_j q_l + \sum_{i,j,l,m} \Phi_{ijklm} q_i q_j q_l q_m + \dots}_{\substack{\text{partie anharmonique} \\ \text{(dont les termes} \\ \text{extradiagonaux)}}} \quad (1.26)$$

On a alors l' Hamiltonien de vibration-rotation suivant :

$$\hat{H}_{vib-rot} = \hat{H}_{rot} + \sum_{r=1}^{3N-6} \frac{1}{2} \omega_r \hat{P}_r^2 + V(Q) + U \quad (1.27)$$

Dans une base $|\varphi\rangle$, les éléments matriciels $\langle \varphi_{(v_1, v_2, v_3)} | \hat{H}_{vib-rot} | \varphi_{(v_1+\Delta v_1, v_2+\Delta v_2, v_3+\Delta v_3)} \rangle$ pour les grandes valeurs de $\Delta v = |v_1| + |v_2| + |v_3|$ deviennent non nuls grâce à des termes de puissances $q_i q_j \dots$ élevées dans le développement (1.26). Par exemple, pour q^2 on aura $\Delta v = 2$. Pour q^5 on aura $\Delta v = 5$, etc... L'anharmonicité du potentiel rend possible le "branchement" de deux modes normaux de vibration. Les coefficients Φ_{ijl} et Φ_{ijklm} sont faibles mais la partie $q_i q_j \dots$ peut rendre le branchement plus important en magnitude¹⁰. C'est ce branchement entre les modes q_1 et q_3 ou q_2 et q_3 qui donnent des états métastables. Les durées de vie de ces états métastables seront d'autant plus courtes que le terme de branchement résonnant sera élevé. Notons qu'il faudrait aussi considérer les termes (1.25) et (1.24) pour une discussion complète des couplages vibro-rotationnels.

10. puisque les termes $q_i q_j \dots$ prennent des valeurs plus importantes quand on s'écarte de la position d'équilibre, c'est à dire loin du centre du puits de potentiel.

Chapitre 2

MÉTHODES UTILISÉES

2.1 SYMÉTRIE DE L'OZONE (^{16}O)₃

2.1.1 Symétrie fondamentale : Groupe Complet des Permutations Nucléaires $S_3 \times I$ de l'ozone (^{16}O)₃

La molécule d'ozone O_3 est une molécule particulièrement symétrique. Elle possède bien sûr les invariances par translation et rotation, mais aussi possède 5 autres configurations de ses noyaux équivalentes à la configuration 123 : celles obtenues par permutation (12), (23) et (31) de 2 noyaux (on obtient alors les configurations 213, 321 et 132) et par permutation cyclique (132) et (123) (on obtient alors les configurations 312 et 231) ce qui porte à 6 configurations en tout (voir Fig. 2.1) .

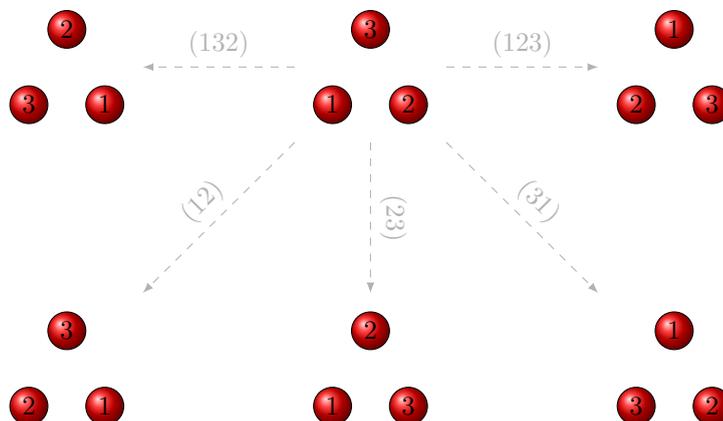


FIGURE 2.1 – Les 6 configurations de la molécule d'ozone par permutations circulaires (123) et (132) et par permutations d'échange (12), (23), (31).

L'Hamiltonien de O_3 commute avec toutes ces opérations de symétrie : translation selon une direction donnée de l'espace, rotation de la molécule autour d'un axe passant par le centre de masse de la molécule, permutation des coordonnées de spin et d'espace des électrons, permutation des coordonnées de spin et d'espace des noyaux et inversion des coordonnées de toutes les particules de la molécule selon le centre de masse de la molécule. Par conséquent, le groupe de l'Hamiltonien complet G_{complet} peut être écrit comme un produit direct des groupes correspondant aux symétries citées ci-dessus :

$$G_{\text{complet}} = G_T \otimes K_S \otimes S^{(e)} \otimes G^{\text{CNPI}} \quad (2.1)$$

où G_T est le groupe de symétrie des translations pures de la molécule, K_S est le groupe des rotations, $S^{(e)}$ est le groupe des permutations des électrons et G^{CNPI} est le groupe complet des permutations et inversions nucléaires. Mettons de côté, pour l'instant, le groupe de symétrie des

translations pures de la molécule G_T et le groupe des permutations des électrons $S^{(e)}$ (couches électroniques remplies). Il nous reste alors :

$$G_{\text{Comple}} = K_S \otimes G^{\text{CNPI}} \quad (2.2)$$

Le groupe complet des permutations et inversions nucléaires (CNPI) de O_3 est le groupe $S_3 \times I$, isomorphe de $D_{3h}(M)$.

Ce groupe contient l'opération d'Identité (E) ainsi que les permutations nucléaires (12), (23) et (31) des noyaux et les permutations nucléaires circulaires (123) et (132). On doit ajouter à cela l'opération d'inversion E^* ainsi que le pendant des opérations de permutations précédentes inversées : (12)*, (23)* et (31)*, (123)* et (132)*. On a alors la table de symétrie suivante (voir tableau 2.1) avec les 6 Représentations Irréductibles suivantes : A'_1 , A'_2 qui sont respectivement symétrique et antisymétrique par permutation de 2 noyaux identiques ainsi que A''_1 , A''_2 et les représentations deux fois dégénérées E' et E'' (le "prime" signifie que les états sont symétriques par inversion du système de coordonnées d'espace et le "double prime", antisymétriques).

TABLE 2.1 – Table de caractères du groupe $S_3 \times I$ ou $D_{3h}(M)$

$S_3 \times I$ $D_{3h}(M)$	E	(123) (132)	(12) (23) (31)	E^*	(123)* (132)*	(12)* (23)* (13)*
A'_1	1	1	1	1	1	1
A'_2	1	1	-1	1	1	-1
E'	2	-1	0	2	-1	0
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1
E''	2	-1	0	-2	1	0

Si on néglige le couplage spin-orbite et que l'on considère que les états de vibrations et les états de rotation restent non couplés, chaque opération \mathcal{O} peut être décomposée en un produit de 3 opérations de symétrie : la permutation de spin nucléaire P_T , une rotation R et une permutation de déplacement spatial des noyaux à partir de la structure à l'équilibre (groupe ponctuel D_{3h}) P_N (voir tableau 2.2).

TABLE 2.2 – Effet des opérations du groupe CNPI de O_3 , le groupe $D_{3h}(M)$

$D_{3h}(M)$	E	(123)	(12)	E^*	(123)*	(12)*
Groupe ponctuel D_{3h}	E	C_3	C_2	σ_h	$C_3 \sigma_h$	σ_v
Rotation équivalente	R^0	$R_z^{2\pi/3}$	R_x^π	R_z^π	$R_z^{-\pi/3}$	1
Permutation de Spin nucléaire	ρ_0	ρ_{123}	ρ_{12}	ρ_0	ρ_{123}	ρ_{12}

La fonction d'onde totale peut, par conséquent, s'exprimer comme un produit de 3 parties :

$$\Psi_{TOT}^n = \phi^{sn} \mathcal{R}(\alpha, \beta, \gamma) \Psi_{vib}(Q) \quad (2.3)$$

où α, β, γ sont les angles d'Euler qui définissent l'orientation du système de coordonnées fixé sur la molécule par rapport au système de coordonnées fixe dans l'espace, Q le triplet de coordonnées décrivant les distances internucléaires, ϕ^{sn} la fonction d'onde de spin nucléaire, $\mathcal{R}(\alpha, \beta, \gamma)$ la fonction d'onde de rotation et $\Psi_{vib}(Q)$ la fonction d'onde vibrationnelle.

À cause de ces trois possibilités de permutations ($S_3 \times I$), il y a trois structures à l'équilibre (configurations) équivalentes de la molécule. Cela correspond, en terme de surface de potentiel (Born-Oppenheimer) à trois puits que l'on peut représenter comme ceci (voir Fig. 2.2) sur une

“hyper”surface (le système de coordonnées sera explicité plus loin) :

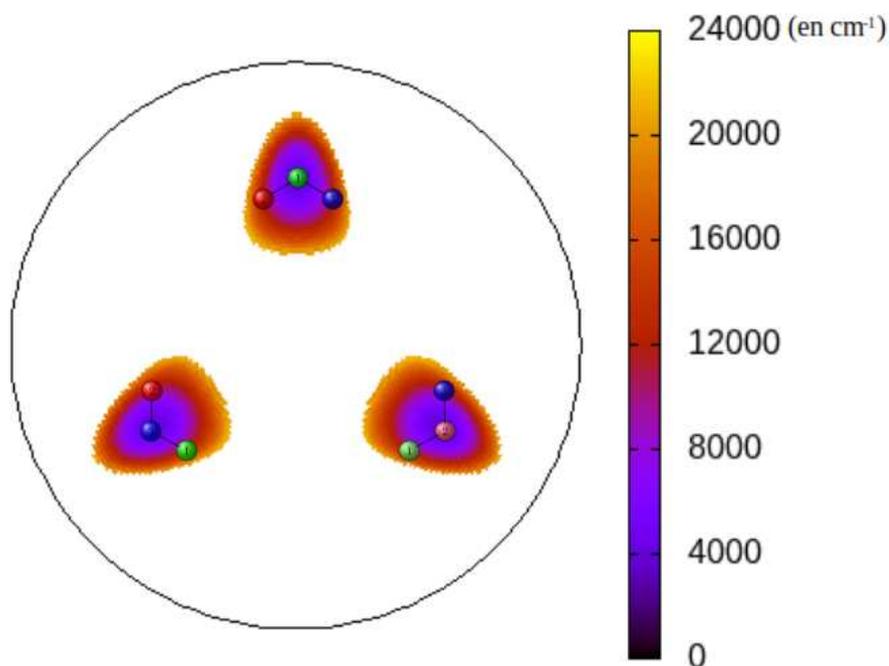


FIGURE 2.2 – Les 3 puits correspondant aux 3 configurations des noyaux.

Ces 3 puits sont séparés par une barrière de potentiel assez importante.

Pour étudier cette molécule ou les molécules possédant les mêmes symétries telles que O_3 , nous devons choisir un système de coordonnées bien adapté et traduisant toutes ces symétries. Les symétries de permutations sont des symétries ponctuelles et ne correspondent à aucune variable à l’instar des opérations de symétrie continues de translation et rotation. Il est toutefois possible de construire un système de coordonnées nommées hypersphériques transcrivant grâce à ces coordonnées θ et ϕ les permutations de deux particules et les permutations circulaires.

2.2 COORDONNÉES HYPERSPHÉRIQUES

Il existe plusieurs systèmes de coordonnées particulièrement adaptés à l’étude d’un système à 3 corps. On peut citer le système de coordonnées de Jacobi, le système de coordonnées de Radau et les coordonnées hypersphériques.

2.2.1 Les coordonnées de Jacobi

Les coordonnées de Jacobi sont particulièrement adaptées à l’étude des problèmes de dissociation des molécules triatomiques puisqu’on choisit de repérer le mouvement de 2 des noyaux et le mouvement du 3^{ème} noyau par rapport aux 2 autres (Fig. 2.3) :

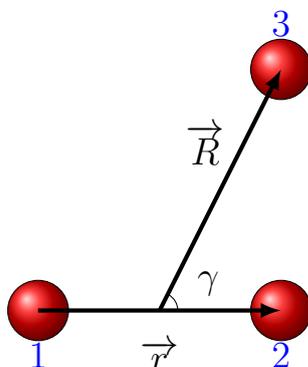


FIGURE 2.3 – Les coordonnées de Jacobi

2.2.2 Inconvénients des coordonnées de Jacobi

A priori, le système de coordonnées de Jacobi semble être un bon candidat : on “tire” sur une des liaisons de la molécule pour changer la place relative d’un noyau par rapport aux autres (Fig. 2.4).

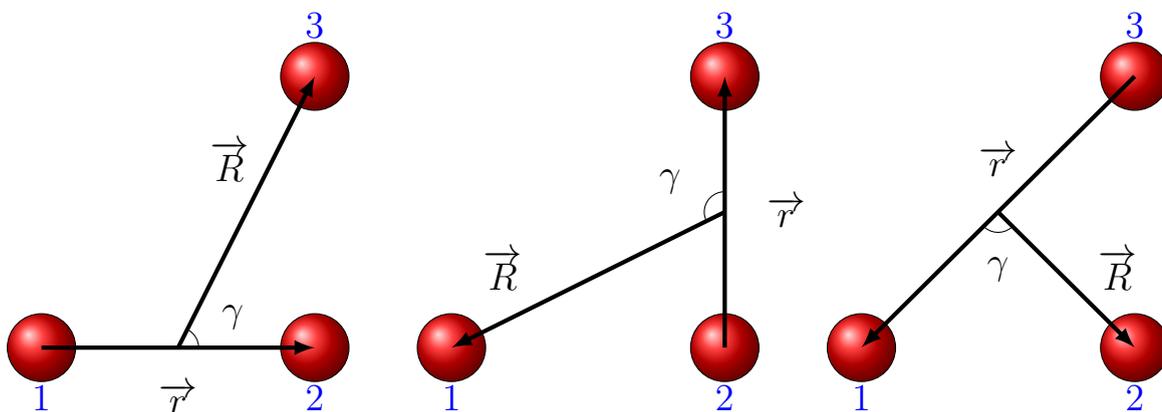


FIGURE 2.4 – Les 3 systèmes de coordonnées de Jacobi

Mais le système de Jacobi priorise une configuration par rapport aux autres ce qui rend la possibilité d’échange isotopique difficile à étudier (on doit changer de système de Jacobi). Pour étudier toutes les possibilités d’échange isotopiques, il nous faut utiliser 2 systèmes de Jacobi différents (voir Fig. 2.5 et 2.6).

Existe-t-il un système de coordonnées qui permette de traiter les 3 possibilités sur un pied d’égalité? Et est-ce que la symétrie fondamentale de la molécule d’ozone (groupe de symétrie $D_{3h}(M)$) apparaît naturellement dans un système de coordonnées? Un système de coordonnées répond aux deux conditions : le système de coordonnées hypersphériques.

2.2.3 Intérêts des coordonnées hypersphériques

Elles exhibent la symétrie de manière naturelle et non discriminante.

1. Non discriminante : on peut passer par chaque configuration de la molécule en faisant varier ρ , θ et ϕ de manière continue, sans particulariser une configuration plutôt qu’une autre.
2. Naturelle : puisqu’elles décrivent toutes les formes et les tailles d’ensemble de la molécule, les opérations de symétrie les plus fondamentales (permutations, échange etc...) trouvent un cadre naturel.

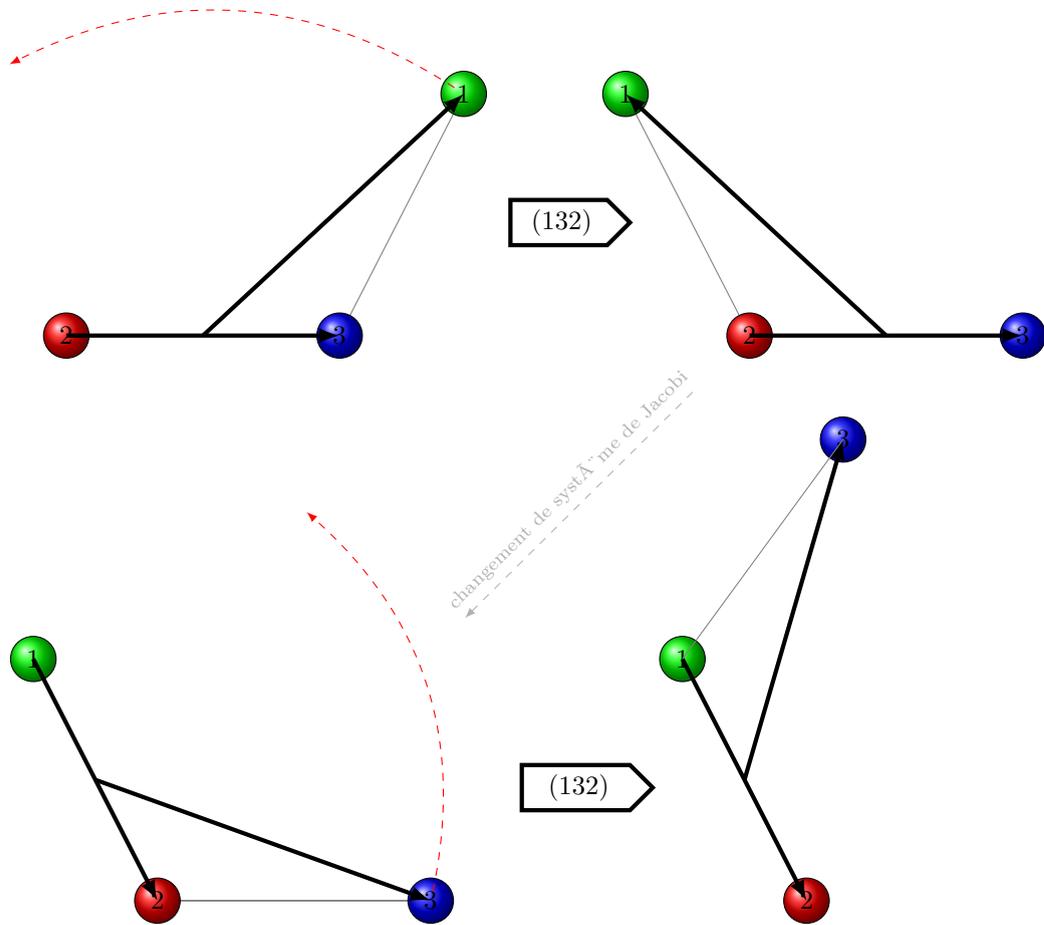


FIGURE 2.5 – En haut : échange $\underline{123} \rightarrow \underline{312}$ dans un système de coordonnées de Jacobi (permutation (132)). En bas : échange $\underline{321} \rightarrow \underline{213}$ (permutation (132)) en changeant de système de coordonnées de Jacobi.

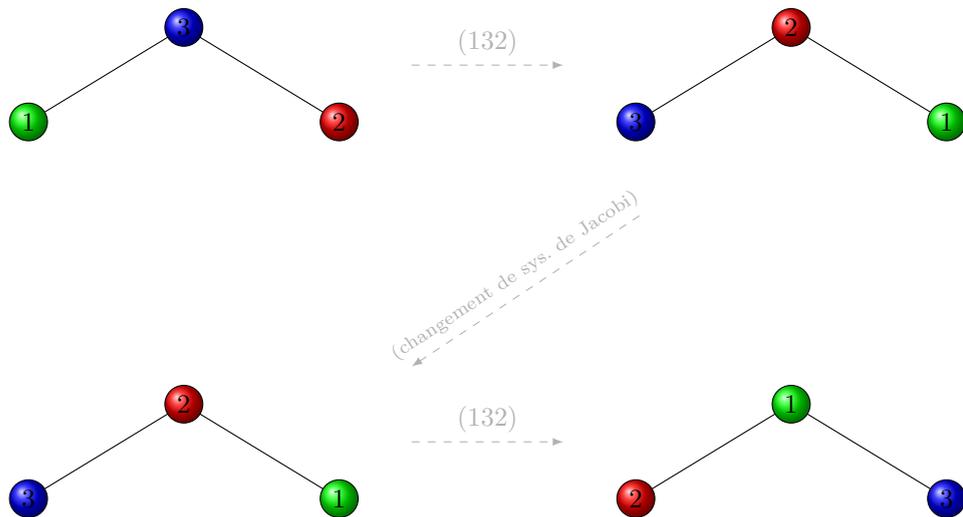


FIGURE 2.6 – Comme sur la Fig. 2.5 mais en orientant la molécule pour que ce soit plus facile à voir. On remarquera qu'on a bien $(132)(132)\underline{123} = (132)\underline{123}$.

2.2.4 Présentation des coordonnées hypersphériques

Pour présenter les coordonnées hypersphériques, je vais suivre la démarche de Johnson [30]. Considérons un système de trois particules. On a alors à disposition les trois systèmes de coordonnées (non scalées) de Jacobi suivants (Fig. 2.7) :

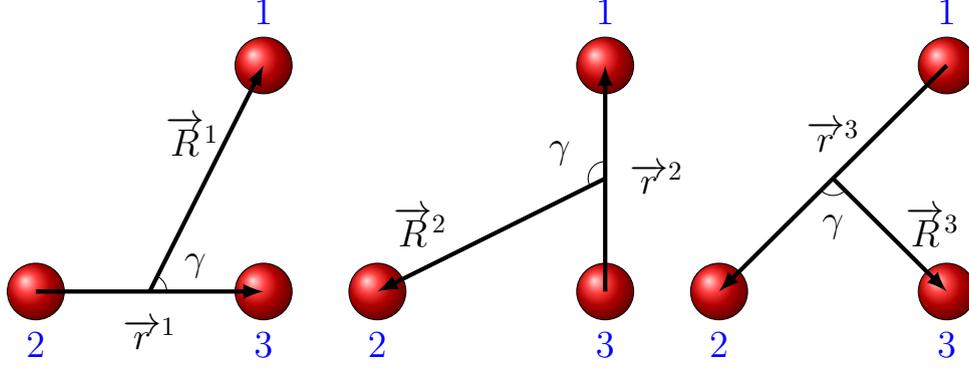


FIGURE 2.7 – Les 3 systèmes de coordonnées de Jacobi possibles. On repère chacun des systèmes par un indice k tel que (\vec{r}^k, \vec{R}^k) avec $k = 1, 2, 3$.

Si on utilise des coordonnées de Jacobi scalées, il nous faut définir les quantités suivantes :

$$M_{tot} = m_1 + m_2 + m_3 \quad (2.4)$$

$$\mu = \sqrt{\frac{m_1 m_2 m_3}{M}} \quad (2.5)$$

$$d_k = \sqrt{\frac{m_k}{\mu} \left(1 - \frac{m_k}{M}\right)} \quad (2.6)$$

M étant la masse totale, μ étant la masse réduite et d_k étant le paramètre dimensionnel ($k = 1, 2, 3$). Avec ces grandeurs, on peut définir les coordonnées de Jacobi scalées comme suit :

$$\vec{X}_{CM} = \frac{m_1 \vec{x}_1 + m_2 \vec{x}_2 + m_3 \vec{x}_3}{M_{tot}} \quad (2.7)$$

$$\vec{r}^k = \frac{\vec{x}^j - \vec{x}^i}{d_k} \quad (2.8)$$

$$\vec{R}^k = d_k \left[\vec{x}^k - \frac{m_i \vec{x}^i + m_j \vec{x}^j}{m_i + m_j} \right] \quad (2.9)$$

Ici, \vec{X}_{CM} est le centre de masse et les indices i, j, k sont une permutation cyclique de l'indice des 3 particules : $(i, j, k) = (1, 2, 3), (3, 1, 2), (2, 3, 1)$. Sans tenir compte des paramètres scalés de masse d_k , \vec{r}^k est la distance internucléaire entre les particules i et j et \vec{R}^k relie leur centre de masse à la 3^{ème} particule k comme sur la figure précédente (Fig. 2.7).

Avec cette définition des coordonnées de Jacobi scalées, on obtient l'Hamiltonien suivant qui a la propriété importante de ne pas contenir de termes cinétiques croisés :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu} (\vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 + \vec{\nabla}_{\vec{R}}^2) + V(\vec{r}, \vec{R}) \right] \Phi(\vec{r}, \vec{R}) = E \Phi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.10)$$

L'opérateur $\vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 + \vec{\nabla}_{\vec{R}}^2$ étant l'opérateur Laplacien à 6 dimensions.

2.2.5 Les rotations cinématiques

Les 3 systèmes de Jacobi $k = 1, 2, 3$ sont reliés par une transformation orthogonale appelée *rotation cinématique*. Ces transformations deviennent particulièrement simples si les coordonnées de Jacobi scalées sont utilisées : par inversion de (2.7), (2.8) et (2.9), les coordonnées de chaque noyau sont données par

$$\vec{x}_i = -\frac{m_k}{M_N} d_k^{-1} \vec{R}^k - \frac{m_j}{m_i + m_j} d_k \vec{r}^k, \quad (2.11)$$

$$\vec{x}_j = -\frac{m_k}{M_N} d_k^{-1} \vec{R}^k + \frac{m_j}{m_i + m_j} d_k \vec{r}^k, \quad (2.12)$$

$$\vec{x}_k = \frac{m_i + m_j}{M_N} d_k^{-1} \vec{R}^k. \quad (2.13)$$

En exprimant les vecteurs de Jacobi pour l'indice d'arrangement j , \vec{r}^k et \vec{R}^j , en termes de (2.11)-(2.12), les deux systèmes de Jacobi peuvent être reliés par :

$$\begin{pmatrix} \vec{r}^j \\ \vec{R}^j \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \beta_{jk} \mathbf{1} & -\sin \beta_{jk} \mathbf{1} \\ \sin \beta_{jk} \mathbf{1} & -\cos \beta_{jk} \mathbf{1} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \vec{r}^j \\ \vec{R}^j \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

où $\mathbf{1}$ est la matrice unité 3×3 and β_{jk} est appelé angle de la rotation cinématique dans l'espace à 6 dimensions. Cet angle a les propriétés suivantes :

$$\cos \beta_{jk} = -\sqrt{\frac{m_j m_k}{(m_i + m_j)(m_i + m_k)}} \quad (2.15)$$

$$\sin \beta_{jk} = -\sqrt{\frac{m_i M_N}{(m_i + m_j)(m_i + m_k)}} \quad (2.16)$$

$$\beta_{jk} = -\beta_{kj}, \quad \cos \beta_{jk} = +\cos \beta_{kj} \quad (2.17)$$

$$\tan \beta_{jk} = -\frac{m_i}{\mu}, \quad \sin \beta_{jk} = -\sin \beta_{kj} \quad (2.18)$$

Ces expressions sont invariantes par permutation cyclique de (i, j, k) et des expressions équivalentes peuvent être obtenues pour les angles β_{ij} et β_{ki} . Les 3 angles cinématiques sont reliés par :

$$\beta_{jk} + \beta_{ij} + \beta_{ki} = 2\pi \quad (2.19)$$

2.2.6 Coordonnées hypersphériques

IDÉES DE BASE

Les 6 composantes des 2 vecteurs tridimensionnels \vec{r} et \vec{R} peuvent être interprétés comme les composantes cartésiennes d'un espace à 6 dimensions. On peut considérer ces coordonnées comme les coordonnées d'un point dans un (hyper)espace à 6 Dim : ce point est un point d'une hypersphère (à 6 dim).

Par conséquent, le mouvement du système à 3 particules est équivalent au mouvement d'1 seule particule de masse réduite μ dans un espace à 6 dimensions. C'est un analogue au problème du système de 2 particules qui, après avoir séparé le mouvement du centre de masse, est équivalent au mouvement d'une seule particule de masse réduite se déplaçant dans l'espace à 3 dimensions. Dans le cas du problème à 2 particules, cette réduction canonique est ensuite résolue dans un système de coordonnées sphériques. On peut procéder de manière analogue pour un système de 3 particules en introduisant un système de coordonnées sphériques à 6 dimensions (coordonnées hypersphériques) dans un espace à 6 dimensions.

Ces 6 coordonnées sont l'hyperrayon $\rho^2 = |\vec{r}^k|^2 + |\vec{R}^k|^2$, k désignant le système de Jacobi choisi¹ et 5 hyperangles. L'hyperrayon ρ ne dépend pas du système de Jacobi choisi et possède cette propriété du fait que la rotation cinématique est orthogonale. Les hyperangles comprennent les 3 angles d'Euler α, β et γ , appelés coordonnées externes, qui décrivent l'orientation du triangle formé par la molécule par rapport à un repère fixe et les hyperangles θ et φ qui décrivent la forme de ce triangle tandis que ρ décrit la taille du triangle. Les coordonnées ρ, θ, φ sont appelées coordonnées internes ou coordonnées de configuration et le potentiel entre les particules n'est fonction que de ces coordonnées internes.

Ici aussi, comme pour la réduction canonique du problème des 2 particules, ce qu'on gagne en simplicité dans la résolution de l'Hamiltonien, on le perd en intuition. Sauf que dans le cas des coordonnées hypersphériques, l'intuition requise est plus exigeante que pour le problème à 2 particules.

On obtient alors un espace de toutes les configurations de la molécule (voir Fig. 2.8) où à une forme et une taille de molécule, correspond la donnée des 6 nombres $\rho, \theta, \phi, \alpha, \beta$ et γ . Il faut alors s'imaginer, pour un ρ donné (donc une taille d'ensemble donnée), toutes les formes possibles de la molécule attachées à une demi-sphère où l'on passe continuellement d'une forme à une autre en faisant varier θ et ϕ .

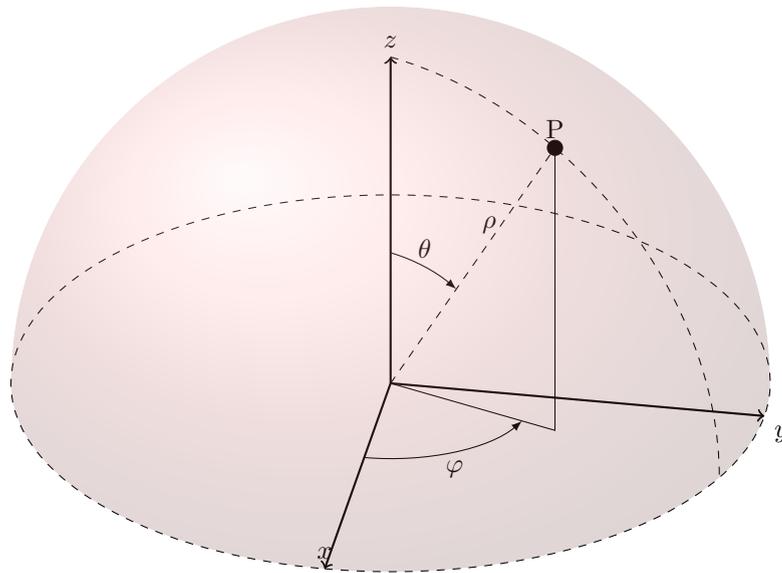


FIGURE 2.8 – Il faut s'imaginer les différentes formes de molécule sur la surface de cette hémiboule, le rayon correspondant à une valeur de ρ donnée.

Quelques grandeurs invariantes par changement de système de Jacobi

Les coordonnées hypersphériques peuvent être vues comme des coordonnées de Jacobi “symétrisées” c'est-à-dire que les propriétés de ce système de coordonnées sont non affectées par l'indice k du système de Jacobi.

Par exemple, l'hyperrayon $\rho^2 = |\vec{r}^k|^2 + |\vec{R}^k|^2$, (k désignant le système de Jacobi choisi) est la longueur du vecteur à six dimensions (\vec{r}, \vec{R}) et, du fait que la rotation cinématique est une transformation orthogonale, ne dépend pas de l'indice k du système de Jacobi. Ainsi, nous le

1. ρ est donc la longueur du vecteur à six dimensions (\vec{r}, \vec{R}) .

noterons :

$$\rho^2 = |\vec{r}|^2 + |\vec{R}|^2, \quad \rho \in [0, \infty] \quad (2.20)$$

sans référence aucune à l'indice k .

Un autre grandeur invariante par changement de système de Jacobi est le vecteur \vec{A} défini par le produit vectoriel des deux vecteurs de Jacobi

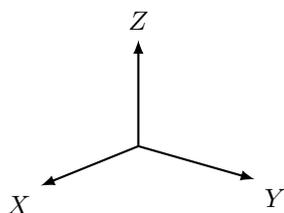
$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{r} \wedge \vec{R} \quad (2.21)$$

puisque $A = |\vec{A}|$ est l'aire du triangle formé par les 3 particules (et que cette aire ne dépend évidemment pas du système que l'on aurait choisi a posteriori et que de plus, sa direction en tant que vecteur reste inchangée.

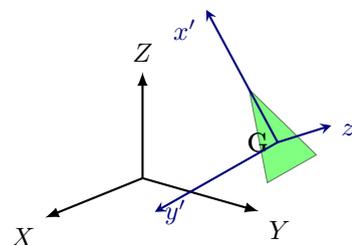
2.2.7 Coordonnées externes (d'orientation)

Les hyperangles comprennent les 3 angles d'Euler α, β et γ , appelés coordonnées externes, qui décrivent l'orientation du triangle formé par la molécule par rapport à un repère fixe. À cet effet, une convention pour le repère fixé à la molécule doit être adoptée : les axes du repère lié à la molécule seront orientés selon les axes d'inertie en utilisant la convention I^{r^2} : z' est orienté selon I_{cc} , y' est orienté selon I_{bb} et x' est orienté selon I_{aa} . Dans une molécule triatomique, l'axe perpendiculaire au plan de la molécule est identique à l'axe d'inertie de plus grand moment d'inertie I_{cc} .

On veut obtenir le repère final lié à la molécule suivant :

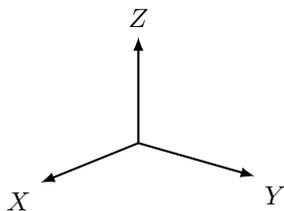


(a) Repère initial FIXE (X, Y, Z) .

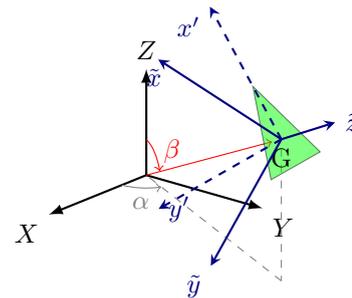


(b) Repère final (x', y', z') lié à la molécule.

Pour cela, on va utiliser un repère intermédiaire, fixé lui aussi à la molécule :



(a) Repère initial FIXE (X, Y, Z) .



(b) Repère intermédiaire $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ lié à la molécule.

2. Les 3 axes principaux sont étiquetés a, b et c de telle sorte que les moments d'inertie satisfont $I_{aa} < I_{bb} < I_{cc}$. L'axe z-moléculaire peut être identifié à n'importe lequel des 3 axes principaux et cela nous conduit à 3 conventions possibles : I, II ou III. L'indice additionnel r (r pour *right-handed* c'est-à-dire : direct) identifie le sens direct ou indirect d'un système de coordonnées menant à six définitions possibles.

L'axe \tilde{z} du repère intermédiaire fixé à la molécule est, par définition, perpendiculaire au plan formé par les 3 particules et peut être obtenu à partir du vecteur \vec{A} défini dans (2.21) par :

$$\vec{\tilde{z}} = \frac{\vec{A}}{|\vec{A}|} \quad (2.22)$$

Ceci définit les angles d'Euler α et β en termes de composantes sphériques de \vec{A} . Les vecteurs de Jacobi dans le repère intermédiaire $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ deviennent :

$$\vec{r}^k = \mathbb{R}^{-1}(\alpha, \beta, 0) \vec{r}^k \quad (2.23)$$

$$\vec{R}^k = \mathbb{R}^{-1}(\alpha, \beta, 0) \vec{R}^k \quad (2.24)$$

avec $\vec{r}_z^k = 0$ et $\vec{R}_z^k = 0$ et, toujours dans le même repère $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$:

$$I = \begin{bmatrix} I_{\tilde{x}\tilde{x}} & I_{\tilde{x}\tilde{y}} & 0 \\ I_{\tilde{y}\tilde{x}} & I_{\tilde{x}\tilde{x}} & 0 \\ 0 & 0 & I_{\tilde{z}\tilde{z}} \end{bmatrix} \quad (2.25)$$

qui est bloc-diagonalisé. Les composantes de ce tenseur d'inertie peuvent être obtenues par :

$$I_{\tilde{x}\tilde{x}} = \sum_{\alpha} m_{\alpha} (\tilde{y}_{\alpha}^2 + \tilde{z}_{\alpha}^2) = \mu [(\tilde{r}_{\tilde{y}}^k)^2 + (\tilde{R}_{\tilde{y}}^k)^2] \quad (2.26)$$

$$I_{\tilde{y}\tilde{y}} = \sum_{\alpha} m_{\alpha} (\tilde{x}_{\alpha}^2 + \tilde{z}_{\alpha}^2) = \mu [(\tilde{r}_{\tilde{x}}^k)^2 + (\tilde{R}_{\tilde{x}}^k)^2] \quad (2.27)$$

$$I_{\tilde{x}\tilde{y}} = I_{\tilde{y}\tilde{x}} = - \sum_{\alpha} m_{\alpha} (\tilde{x}_{\alpha} \tilde{y}_{\alpha}) = -\mu [\tilde{r}_{\tilde{x}}^k \tilde{r}_{\tilde{y}}^k + \tilde{R}_{\tilde{x}}^k \tilde{R}_{\tilde{y}}^k] \quad (2.28)$$

Le troisième angle d'Euler γ définit une rotation autour de l'axe \tilde{z} (ou z') qui est lié à la molécule et qui amène la ligne des noeuds N sur l'axe y' ainsi que l'axe \tilde{y} sur l'axe y' . Cet angle est choisi de telle sorte que l'axe y' lié à la molécule soit orienté selon le second plus grand axe d'inertie I_{bb} et l'axe x' selon I_{aa} . Cette rotation diagonalise le tenseur moment d'inertie dans le repère (x', y', z') :

$$\begin{bmatrix} I_{aa} & 0 & 0 \\ 0 & I_{bb} & 0 \\ 0 & 0 & I_{cc} \end{bmatrix} = \mathbb{R}_{z'}^{-1}(\gamma) \begin{bmatrix} I_{\tilde{x}\tilde{x}} & I_{\tilde{x}\tilde{y}} & 0 \\ I_{\tilde{y}\tilde{x}} & I_{\tilde{x}\tilde{x}} & 0 \\ 0 & 0 & I_{\tilde{z}\tilde{z}} \end{bmatrix} \mathbb{R}_{z'}(\gamma) \quad (2.29)$$

Cette transformation peut être explicitement calculée par :

$$I_{aa} = \cos^2(\gamma) I_{\tilde{x}\tilde{x}} + \sin^2(\gamma) I_{\tilde{y}\tilde{y}} + \sin(2\gamma) I_{\tilde{x}\tilde{y}} \quad (2.30)$$

$$I_{bb} = \sin^2(\gamma) I_{\tilde{x}\tilde{x}} + \cos^2(\gamma) I_{\tilde{y}\tilde{y}} - \sin(2\gamma) I_{\tilde{x}\tilde{y}} \quad (2.31)$$

$$I_{ab} = \frac{1}{2} \sin(2\gamma) (I_{\tilde{y}\tilde{y}} - I_{\tilde{x}\tilde{x}}) + \cos(2\gamma) I_{\tilde{x}\tilde{y}} \quad (2.32)$$

Les composantes des vecteurs de Jacobi dans le système (x', y', z') lié à la molécule sont

$$\vec{r}'^k = \mathbb{R}^{-1}(\alpha, \beta, \gamma) \vec{r}^k \quad (2.33)$$

$$\vec{R}'^k = \mathbb{R}^{-1}(\alpha, \beta, \gamma) \vec{R}^k \quad (2.34)$$

Ici, l'angle γ identifie une des solutions possibles de (2.47) et (2.48). Pour les configurations de la toupie symétrique aplatée, γ est indéfini puisque les moments d'inertie dans le plan sont égaux : $I_{aa} = I_{bb} < I_{cc}$.

Si on définit, comme Smith et Whitten [31] et [32] :

$$\tilde{s} = \frac{I_{\tilde{x}\tilde{x}} - I_{\tilde{y}\tilde{y}}}{\mu} \quad (2.35)$$

$$\tilde{t} = \frac{2I_{\tilde{x}\tilde{y}}}{\mu} \quad (2.36)$$

On obtient :

$$s' = \tilde{s} \cos(2\gamma) + \tilde{t} \sin(2\gamma) \quad (2.37)$$

$$t' = -\tilde{s} \sin(2\gamma) + \tilde{t} \cos(2\gamma) \quad (2.38)$$

Soit sous une forme équivalente :

$$\begin{pmatrix} s' \\ t' \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(2\gamma) & \sin(2\gamma) \\ -\sin(2\gamma) & \cos(2\gamma) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{s} \\ \tilde{t} \end{pmatrix} \quad (2.39)$$

On voit que s' et t' se comportent comme les composantes d'un vecteur que l'on tourne de -2γ autour de \tilde{z} . Donc, la longueur de notre "vecteur" $Q = \sqrt{s'^2 + t'^2}$ est conservée et l'on a :

$$Q = \sqrt{s'^2 + t'^2} = \sqrt{\tilde{s}^2 + \tilde{t}^2} \quad (2.40)$$

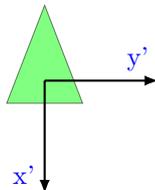
La transformation orthogonale (2.39) est facilement inversible et on obtient :

$$\begin{pmatrix} \tilde{s} \\ \tilde{t} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(2\gamma) & -\sin(2\gamma) \\ \sin(2\gamma) & \cos(2\gamma) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} s' \\ t' \end{pmatrix} \quad (2.41)$$

Par définition, le produit d'inertie $I_{\tilde{x}\tilde{y}}$ est nul dans le système de coordonnées (x', y', z') . Par conséquent, à partir de l'équation (2.36) :

$$t' = 0 \quad (2.42)$$

Par convention, $I_{\tilde{y}}$ est le plus fort et $I_{\tilde{x}}$ le plus faible :



Donc, $s' = Q \geq 0$ et :

$$\cos(2\gamma) = \frac{\tilde{s}}{Q} \quad (2.43)$$

$$\sin(2\gamma) = \frac{\tilde{t}}{Q} \quad (2.44)$$

Dans le système de coordonnées $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$:

$$\tilde{s} = (r_{\tilde{x}}^k)^2 + (R_{\tilde{x}}^k)^2 - (r_{\tilde{y}}^k)^2 - (R_{\tilde{y}}^k)^2 \quad (2.45)$$

$$\tilde{t} = 2(r_{\tilde{x}}^k r_{\tilde{y}}^k + R_{\tilde{x}}^k R_{\tilde{y}}^k) \quad (2.46)$$

et $Q = \sqrt{\tilde{s}^2 + \tilde{t}^2}$:

La condition $I_{ab} = 0$ nous permet de calculer γ :

$$\tan(2\gamma) = \frac{2I_{\tilde{x}\tilde{y}}}{I_{\tilde{x}\tilde{x}} - I_{\tilde{y}\tilde{y}}} \quad (2.47)$$

Les 4 solutions de (2.47) dans l'intervalle de variation $\gamma \in [0, 2\pi]$ sont restreintes par la convention III'' pour les axes parce que la condition $I_{aa} < I_{bb}$ doit être satisfaite. Cette condition est équivalente à :

$$(I_{\bar{x}\bar{x}} - I_{\bar{y}\bar{y}}) \cos(2\gamma) > 2 \sin(2\gamma) I_{\bar{x}\bar{y}} \quad (2.48)$$

et peut être obtenue de (2.30) et (2.31). Deux des quatre solutions de (2.47) doivent être rejetées mais il reste une indétermination de π : $\gamma_2 = \gamma_1 + \pi$ définit deux systèmes équivalents d'axes principaux qui sont tournés l'un par rapport à l'autre de π autour de l'axe z' . Cette ambiguïté dans la définition de γ ne peut être levée : les moments d'inertie définissent la position du repère lié à la molécule mais pas la direction des axes. Nous reviendrons à cette ambiguïté plus tard.

2.2.8 Coordonnées internes (de configuration)

Les coordonnées internes consistent en l'hyper-rayon ρ et les deux hyperangles θ et ϕ^k . Parmi ceux-ci, seul l'hyperangle ϕ^k dépend du système de Jacobi choisi. Les coordonnées sont définies en termes de composantes des vecteurs de Jacobi dans le repère (x', y', z') lié à la molécule par les relations fondamentales (Smith et Whitten [31] et [32]).

$$r'_x{}^k = +\rho \cos \theta_{sw} \cos \phi_{sw}^k, R'_x{}^k = \rho \cos \theta_{sw} \sin \phi_{sw}^k \quad (2.49)$$

$$r'_y{}^k = -\rho \sin \theta_{sw} \sin \phi_{sw}^k, R'_y{}^k = \rho \sin \theta_{sw} \cos \phi_{sw}^k \quad (2.50)$$

La définition des coordonnées internes nous assure que le tenseur moment d'inertie dans le repère lié à la molécule reste diagonal puisque la contrainte

$$I_{ab} = -\mu \left[R'_x{}^k R'_y{}^k + r'_x{}^k r'_y{}^k \right] = 0 \quad (2.51)$$

est toujours réalisée. Cela justifie la séparation des coordonnées en coordonnées externes et coordonnées internes : un changement dans les coordonnées internes n'a pas d'effet sur l'orientation relative du repère (x', y', z') lié à la molécule par rapport au repère fixe (X, Y, Z) dans l'espace et les angles d'Euler sont inchangés.

Détermination de l'hyper-rayon

L'hyper-rayon ρ peut être évalué à partir de (2.49) dans le système de coordonnées du système lié à la molécule par :

$$\rho = \sqrt{(r'_x{}^k)^2 + (r'_y{}^k)^2 + (R'_x{}^k)^2 + (R'_y{}^k)^2} \quad (2.52)$$

C'est évidemment le même hyper-rayon que celui défini précédemment puisque l'hyper-rayon est une grandeur indépendante de l'orientation du système de coordonnées.

Détermination de l'intervalle de définition de l'hyperangle θ

L'aire A du triangle est donnée par :

$$A = \frac{1}{2} (r'_x{}^k R'_y{}^k - r'_y{}^k R'_x{}^k) = \frac{1}{4} \rho^2 \sin(2\theta) \quad (2.53)$$

Même si nous savons que A est toujours positif, cette équation ne suffit pas pour établir la plage de valeurs de θ . Nous savons juste que l'angle est forcément compris entre $-\frac{\pi}{2}$ et $\frac{\pi}{2}$ mais il s'agit d'un intervalle a maxima. Pour cela, nous évaluons Q :

$$Q = (r'_x{}^k)^2 + (R'_x{}^k)^2 - (r'_y{}^k)^2 - (R'_y{}^k)^2 \quad (2.54)$$

Ainsi :

$$\cos(2\theta) = \frac{Q}{\rho^2} \quad (2.55)$$

Comme ρ et Q sont toujours positifs ou nuls et que A est toujours positif, θ est forcément compris entre $-\frac{\pi}{2}$ et $\frac{\pi}{2}$: $\theta \in [0, \frac{\pi}{4}]$

Détermination de l'intervalle de définition de l'hyperangle ψ

De même, pour définir ψ^k , on utilise :

$$v^k = 2\vec{r}^k \cdot \vec{R}^k \quad (2.56)$$

$$u^k = |\vec{r}^k|^2 - |\vec{R}^k|^2 \quad (2.57)$$

Puisque ce sont des grandeurs scalaires, on peut les utiliser dans n'importe quel système de coordonnées. Dans le système d'axes principaux, cela donne :

$$v^k = Q \sin(2\psi^k) \quad (2.58)$$

$$u^k = Q \cos(2\psi^k) \quad (2.59)$$

avec $\psi^k \in [0, 2\pi]$

Pour définir ψ^k , on utilise :

$$I_{aa} = \mu\rho^2 \sin^2(\theta) \quad (2.60)$$

$$I_{bb} = \mu\rho^2 \cos^2(\theta) \quad (2.61)$$

$$I_{cc} = \mu\rho^2 \quad (2.62)$$

Et de (2.21) :

$$\cos(\theta) = \frac{2}{\rho^2} |\vec{r} \wedge \vec{R}| \quad (2.63)$$

Or, les deux dernières Eq. (2.60) et (2.61) ont 2 solutions dans cette plage de valeurs : $\phi_a^k \in [0, \pi]$ (1^{er} système d'axes principaux que l'on a choisi, correspondant à γ_1) et $\phi_b^k = \phi_a^k + \pi$ (2^{ème} système d'axes principaux correspondant à $\gamma_2 = \gamma_1 + \pi$).

Comme nous avons choisi le système d'axes correspondant à γ_1 , on réinjecte ϕ_a^k dans les Éq. (2.49).

- Si cela produit les bonnes composantes du vecteur d'origine avec le bon signe algébrique, alors ce choix est correct et on a bien (γ_1, ϕ_a^k) et (γ_2, ϕ_b^k) .
- Si cela produit des composantes négatives par rapport au vecteur d'origine, alors on a (γ_1, ϕ_b^k) et (γ_2, ϕ_a^k) .

Donc, chaque arrangement des particules est décrit par 2 ensembles de coordonnées hypersphériques qui tombent dans la plage de valeurs des coordonnées : l'espace des coordonnées hypersphériques est divisée en 2 branches ! Les 3 systèmes de Jacobi sont reliés par une rotation cinématique et dans l'espace hypersphérique, cette rotation est accomplie en remplaçant ϕ^i par $\phi^j = \phi^i - \beta_{ij}$. En utilisant (2.49) et l'équation de départ de \vec{r}^k , on obtient la distance entre 2 particules i et j :

$$D_{ij} = |\vec{x}^j - \vec{x}^i| = \frac{\rho}{\sqrt{2}} d_k \sqrt{1 + \cos(2\theta) \cos(2\phi_k)} \quad (2.64)$$

Coordonnées modifiées et carte entre $V(\rho, \theta, \phi)$ et V dans un espace des configurations à 3 dimensions

Si l'on résume la situation, nous avons 3 coordonnées externes, les angles d'Euler :

$$0 \geq \alpha \geq 2\pi \quad (2.65)$$

$$0 \geq \beta \geq \pi \quad (2.66)$$

$$0 \geq \gamma \geq \pi \quad (2.67)$$

ainsi que 3 coordonnées internes, les coordonnées hypersphériques :

$$0 \geq \rho \geq \infty \quad (2.68)$$

$$0 \geq \theta \geq \frac{\pi}{4} \quad (2.69)$$

$$0 \geq \phi \geq 2\pi \quad (2.70)$$

Comment faire pour établir une correspondance entre $V(\rho, \theta, \phi)$ et V dans un espace des configurations à 3 dimensions ? D'abord, $\alpha, \beta, \gamma, \rho$ demeurent inchangés si θ et ϕ sont remplacés par $\Theta = \frac{\pi}{2} - 2\theta$ et $\varphi^k = \frac{\pi}{2} - 2\phi^k$.

On a alors :

$$0 \geq \Theta \geq \frac{\pi}{2} \quad (2.71)$$

$$0 \geq \varphi^k \geq 4\pi \quad (2.72)$$

L'intervalle de variation de φ^k englobe les deux branches de cette coordonnée $\phi_{a,b}^k$:

$$0 \geq \varphi_a^k \geq 2\pi \quad (\text{branche 1}) \quad (2.73)$$

$$2\pi \geq \varphi_b^k \geq 4\pi \quad (\text{branche 2}) \quad (2.74)$$

Ensuite, la procédure est simple : nous définissons juste ρ, θ et ϕ comme étant les coordonnées sphériques polaires du point représentatif dans l'espace des configurations :

$$x^k = \rho \sin \Theta \cos \varphi^k \quad (2.75)$$

$$y^k = \rho \sin \Theta \sin \varphi^k \quad (2.76)$$

$$z = \rho \cos \Theta \quad (2.77)$$

Puisque $0 \geq \Theta \geq \frac{\pi}{2}$, toutes les configurations sont représentées dans l'hémisphère ("hémiboule") Nord (Fig. 2.8) :

Donc, les relations $\phi^j = \phi^j - \beta_{ij}$ sont réécrites en :

$$\phi^j = \phi^j - 2\eta_{ij} \quad (2.78)$$

avec $0 \leq \eta_{ij} \leq \frac{\pi}{2}$ et $\eta_{ij} = -\eta_{ji}$ et :

$$|\vec{x}^j - \vec{x}^i| = \frac{\rho d_k}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \sin(\Theta) \sin(\phi_k)} \quad (2.79)$$

où i, j, k sont une permutation cyclique de (1, 2, 3) et

$$\tan \eta_{ij} = \frac{m_k}{\mu} \quad (2.80)$$

ainsi que :

$$A = \frac{1}{2} |\vec{r}^k \wedge \vec{R}^k| = \frac{1}{4} \rho^2 \cos \Theta \quad (2.81)$$

$$v^k = 2\vec{r}^k \cdot \vec{R}^k = \rho^2 \sin \Theta \cos \phi^k \quad (2.82)$$

$$u^k = |\vec{r}^k|^2 - |\vec{R}^k|^2 = \rho^2 \sin \Theta \sin \phi^k \quad (2.83)$$

Maintenant, toutes les équations ont été écrites d'une façon qui les rend indépendantes du système de Jacobi choisi ! Mais nous allons tout de même faire un choix parmi les 3 systèmes de coordonnées de Jacobi. Nous choisirons le système de Jacobi repéré par $k=1$ (Fig. 2.11) :

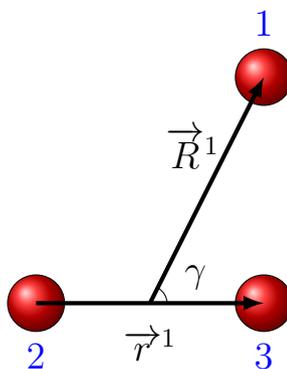


FIGURE 2.11 – système de Jacobi repéré par $k=1$

On a alors :

$$|\vec{x}^2 - \vec{x}^3| = \frac{d_1 \rho}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \sin \theta \sin(\phi + \varepsilon_1)}, \quad (2.84)$$

$$|\vec{x}^1 - \vec{x}^3| = \frac{d_2 \rho}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \sin \theta \sin(\phi - \varepsilon_2)}, \quad (2.85)$$

$$|\vec{x}^1 - \vec{x}^2| = \frac{d_3 \rho}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \sin \theta \sin(\phi + \varepsilon_3)} \quad (2.86)$$

Avec les paramètres de masse :

$$M = m_1 + m_2 + m_3 \quad (2.87)$$

$$\mu = \sqrt{\frac{m_1 m_2 m_3}{M}} \quad (2.88)$$

Ainsi que le paramètre dimensionnel :

$$d_i = \sqrt{\frac{m_i}{\mu} \left(1 - \frac{m_i}{M}\right)} \quad (2.89)$$

Et :

$$\varepsilon_1 = 0 \quad (2.90)$$

$$\varepsilon_2 = 2 \arctan\left(\frac{m_3}{\mu}\right) \quad (2.91)$$

$$\varepsilon_3 = 2 \arctan\left(\frac{m_2}{\mu}\right) \quad (2.92)$$

Bien que nous ayons arbitrairement choisi le système de coordonnées de Jacobi $k = 1$ spécifiquement, nous n'avons perdu aucune flexibilité puisque nous sommes encore libres d'étiqueter les particules comme bon nous semble.

2.2.9 Formules des coordonnées hypersphériques utilisées dans ce travail

Nous adopterons pour toute la suite la notation suivante. Par exemple, r_1 est la distance entre les noyaux 2 et 3 (Fig. 2.12) :

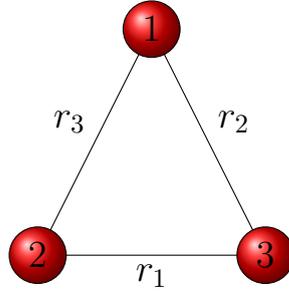


FIGURE 2.12 – Les conventions pour les coordonnées internucléaires r_1 , r_2 et r_3

Si on exprime les coordonnées (r_1, r_2, r_3) en fonction des coordonnées hypersphériques ρ , θ et ϕ , on obtient :

$$r_1 = \frac{d_1 \rho}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \sin \theta \sin(\phi)}, \quad (2.93)$$

$$r_2 = \frac{d_2 \rho}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \sin \theta \sin(\phi - \varepsilon_2)}, \quad (2.94)$$

$$r_3 = \frac{d_3 \rho}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \sin \theta \sin(\phi + \varepsilon_3)} \quad (2.95)$$

Avec les paramètres de masse :

$$M = m_1 + m_2 + m_3 \quad (2.96)$$

$$\mu = \sqrt{\frac{m_1 m_2 m_3}{M}} \quad (2.97)$$

Ainsi que le paramètre dimensionnel :

$$d_i = \sqrt{\frac{m_i}{\mu} \left(1 - \frac{m_i}{M}\right)} \quad (2.98)$$

Et :

$$\varepsilon_2 = 2 \arctan\left(\frac{m_3}{\mu}\right) \quad (2.99)$$

$$\varepsilon_3 = 2 \arctan\left(\frac{m_2}{\mu}\right) \quad (2.100)$$

Dans ces formules, l'hyperangle θ varie de 0 à $\pi/2$ tandis que l'hyperangle ϕ varie de 0 à 2π . L'hyper-rayon ρ , lui, s'étend de 0 à ∞ .

Dans le cas de l'isotopologue $(^{16}\text{O})_3$ de l'ozone, on obtient les résultats suivants :

$$M = 3m \quad (2.101)$$

$$\mu = \frac{m}{\sqrt{3}} \quad (2.102)$$

$$\varepsilon_1 = 0 \quad (2.103)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{2\pi}{3} \quad (2.104)$$

$$\varepsilon_3 = -\frac{2\pi}{3} \quad (2.105)$$

Et donc, les équations suivantes :

$$r_1 = \frac{d_1\rho}{\sqrt{2}}\sqrt{1 + \sin\theta \sin\phi}, \quad (2.106)$$

$$r_2 = \frac{d_2\rho}{\sqrt{2}}\sqrt{1 + \sin\theta \sin(\phi - 2\pi/3)}, \quad (2.107)$$

$$r_3 = \frac{d_3\rho}{\sqrt{2}}\sqrt{1 + \sin\theta \sin(\phi + 2\pi/3)} \quad (2.108)$$

avec, dans le cas de l'isotopologue $(^{16}\text{O})_3$ de l'ozone :

$$d_1 = d_2 = d_3 = 3^{\frac{1}{4}} \quad (2.109)$$

La donnée des 2 hyperangles et de l'hyperrayon est équivalente à la donnée de l'ensemble des coordonnées internucléaires (r_1, r_2, r_3) . Donc, en faisant varier de manière continue les coordonnées hypersphériques (ρ, θ, ϕ) , cela revient à faire varier de manière continue les coordonnées internucléaires (r_1, r_2, r_3) .

2.2.10 Présentation des coordonnées hypersphériques ρ, θ, ϕ

La coordonnée hypersphérique ρ

La coordonnée ρ est une coordonnée de taille d'ensemble de la molécule. Lorsque ρ augmente, à θ et ϕ données, la taille de la molécule augmente sans que la forme en soit changée (Fig. 2.13).

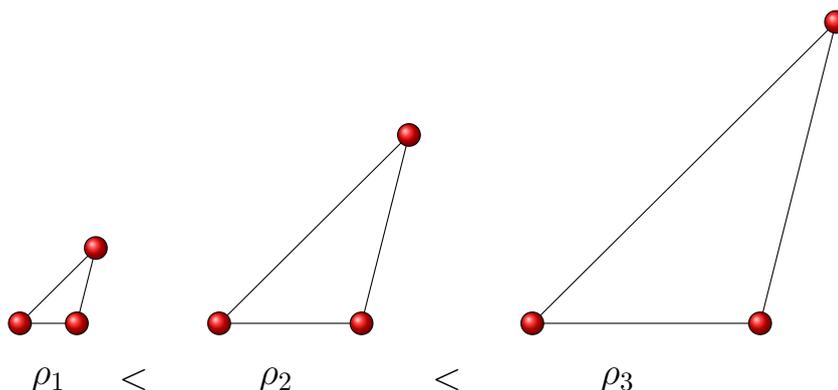


FIGURE 2.13 – Variation de ρ à θ et ϕ fixées. On voit bien que la forme de la molécule n'est pas modifiée mais que la taille d'ensemble augmente avec ρ .

Les coordonnées hypersphériques θ et ϕ

A contrario, pour un ρ donné, la forme de la molécule change lorsque θ et ϕ varient, sans que la taille d'ensemble ne soit modifiée (Fig.2.14).

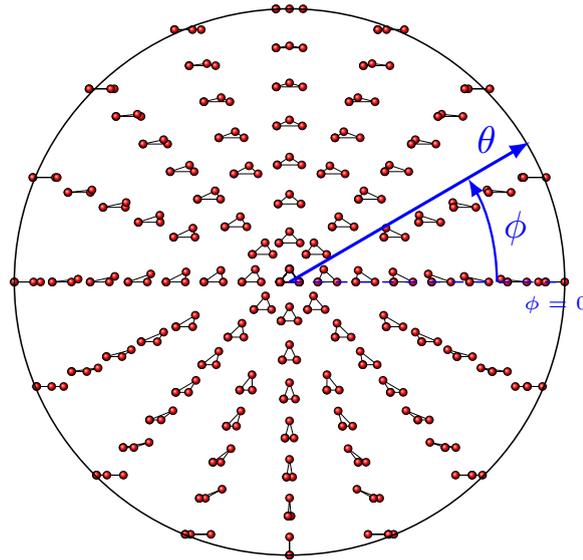


FIGURE 2.14 – Variation de θ et ϕ à ρ fixée. Puisque que l'on est à ρ fixée, la taille d'ensemble de la molécule est conservée : on obtient un sous-espace de toutes les configurations de la molécule à taille d'ensemble constante. Notons qu'il s'agit ici d'une projection orthogonale de la surface de la Fig. 2.8 sur le plan diamétral correspondant à $\rho = 0$.

Plus précisément, à ρ fixée, une augmentation de θ correspond à une modification de la forme de la molécule (voir Fig. 2.15) qui va de son aire la plus importante au centre ($\theta=0$) à son aire la plus petite ($\theta = 90^\circ$) (θ est directement reliée à l'aire du triangle par l'éq. (2.53)) :

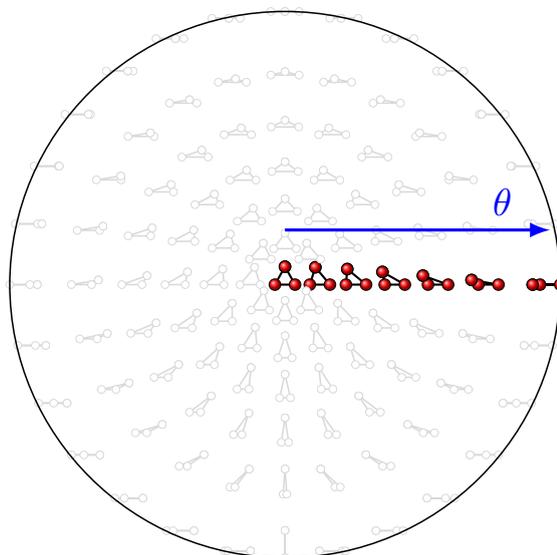


FIGURE 2.15 – Changement de la forme de la molécule selon θ à ϕ et ρ fixées. La variation de θ à ϕ constante provoque une modification de la forme de la molécule.

À ρ fixée, une augmentation de ϕ , à θ fixée (c'est-à-dire pour une aire constante) correspond à une modification de la forme de la molécule à aire constante. La seule possibilité pour un triangle de se modifier, à aire constante, est de diminuer sa hauteur en augmentant sa base (et inversement) :

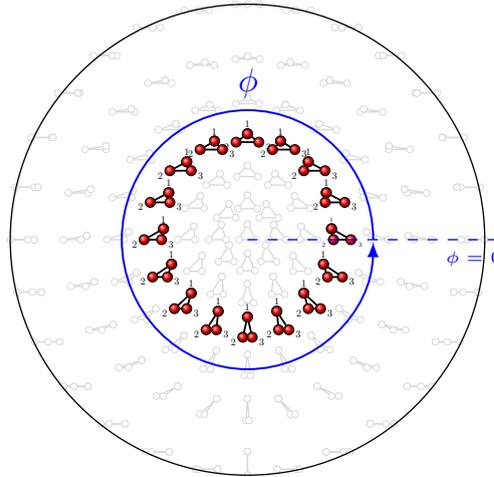


FIGURE 2.16 – Variation de ϕ à θ et ρ fixées. Puisque que l'on est à ρ et θ fixée, l'aire du triangle formé par la molécule est constante. La variation de ϕ à ρ et θ constante provoque une modification de la forme de la molécule à aire constante.

On peut donc dire que ρ est une coordonnée qui gère la taille d'ensemble de la molécule et que θ et ϕ gèrent la forme de la molécule.

2.2.11 Comment les utiliser intuitivement ?

Pour le lecteur non versé dans l'utilisation des coordonnées hypersphériques, quelles grandes lignes peut-on tracer qui lui permettraient d'appréhender ces coordonnées ?

centre

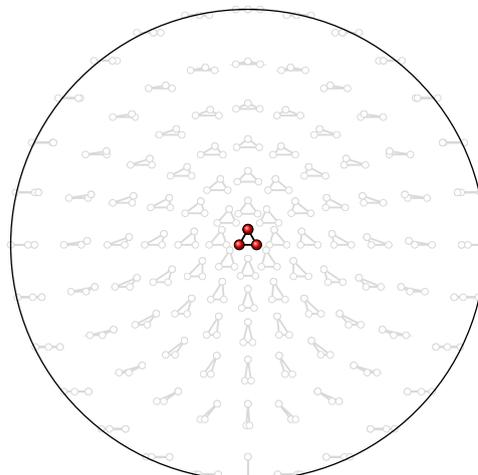


FIGURE 2.17 – Configuration du centre. On est à $\theta = 0$ et $\phi = 0$ donc il n'y a pas de modification de la forme de départ qui est la plus symétrique : on a un triangle équilatéral.

D'abord, on peut noter qu'au centre de l'espace hyperangulaire correspond la configuration de la molécule d'ozone la plus symétrique : il s'agit du triangle équilatéral (voir Fig. 2.17).

ligne verticale

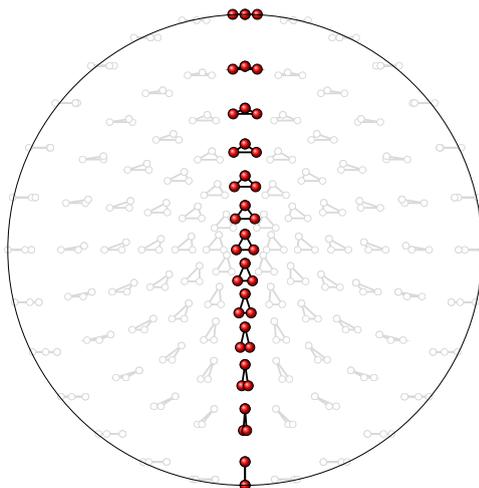


FIGURE 2.18 – Mouvement de pliage presque “pur”.

Ensuite, on peut tracer une ligne verticale qui passe par le centre du plan hyperangulaire (voir Fig. 2.18). Le long de cette ligne, on peut dire (à ρ donné) qu'il s'agit des mouvements de pliage (presque “purs”³) de la molécule.

3 quartiers

Considérons maintenant les aspects de symétrie de ces coordonnées hypersphériques. Prenons par exemple les 3 configurations entourées en vert sur la figure suivante (Fig. 2.20). Ces 3 configura-

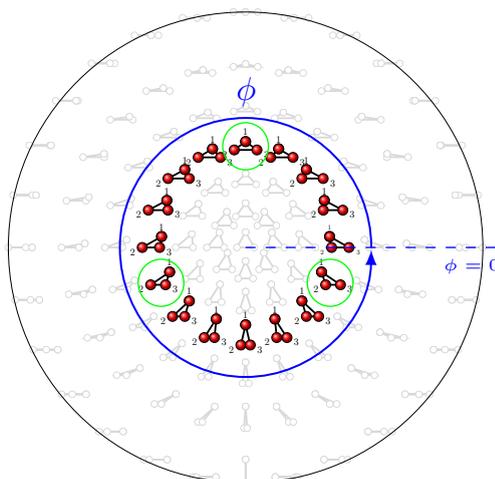
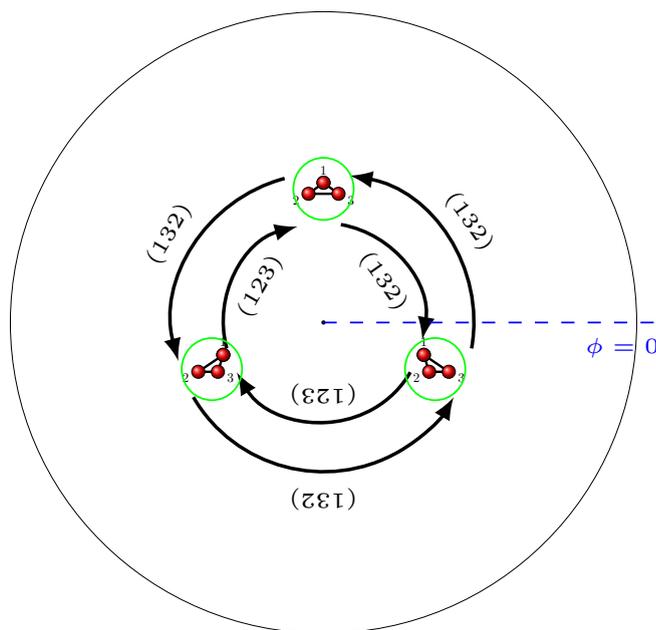


FIGURE 2.19 – Les 3 “quartiers” correspondant à la même molécule dans 3 configurations différentes.

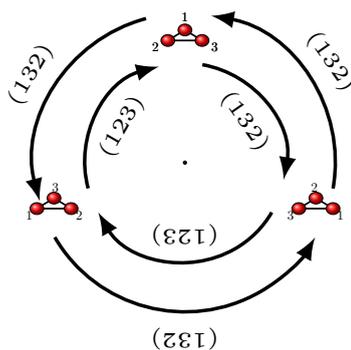
tions correspondent à la même forme de molécule mais aux permutations circulaires près (Fig. 2.20)!

3. Je dis presque purs car il faut bien garder à l'esprit que l'on est à ρ fixée et que les distances entre les noyaux évoluent en conséquence. Par conséquent c'est un mouvement de pliage...avec les distances r_1 et r_2 qui changent pour avoir une aire constante.

Ainsi, on obtient le schéma visible sur la Fig. 2.21 suivant qui met en lumière les permutations circulaires inhérentes aux coordonnées hypersphériques : on obtient une permutation circulaire (132) de n'importe quelle configuration par rotation de 120° dans le sens direct et une permutation circulaire (123) de n'importe quelle configuration par rotation de 120° dans le sens indirect.



(a) La même molécule dans 3 configurations différentes.



(b) Les 3 configurations sont bien différentes. On peut d'ailleurs vérifier que : $(123)(123) = (132)$ et $(123)(132) = E$.

FIGURE 2.20 – Les permutations circulaires dans le "plan" hyperangulaire

De même, les permutations d'échange ne sont pas en reste. On peut tracer des axes de symétrie (voir la Fig. 2.21). Par exemple, l'axe (23) qui est l'axe vertical sur la Fig. 2.21, représente la permutation (23) : si on considère une configuration donnée de la molécule, on obtient son homologue par permutation (23) en prenant le symétrique par rapport à cet axe.

On peut aussi tracer les axes (12) et (31) ce qui montre que toutes les opérations du groupe C_{3v} sont pilotées par l'hyperangle ϕ . On voit ainsi que la symétrie apparaît de manière naturelle dans ce système de coordonnées hypersphériques.

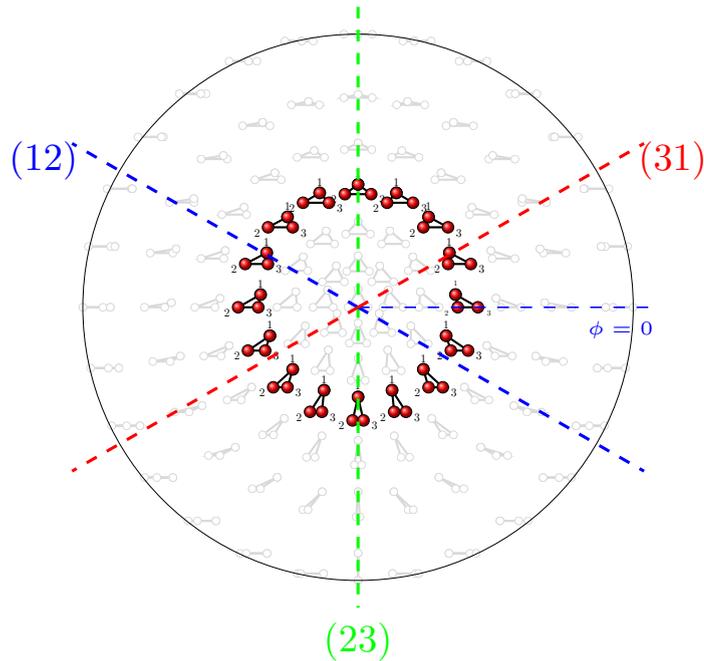


FIGURE 2.21 – Les permutations d'échange (12), (23) et (31) dans le plan hyperangulaire

équateur

L'équateur de l'hypersphère correspond au lieu de tous les points de l'espace à 6 dimensions pour lesquels $\theta = 90^\circ$. Cela revient à dire toutes les configurations de la molécule pour lesquelles l'aire du triangle est nulle c'est-à-dire : toutes les configurations linéaires de la molécule ! Enfin, on

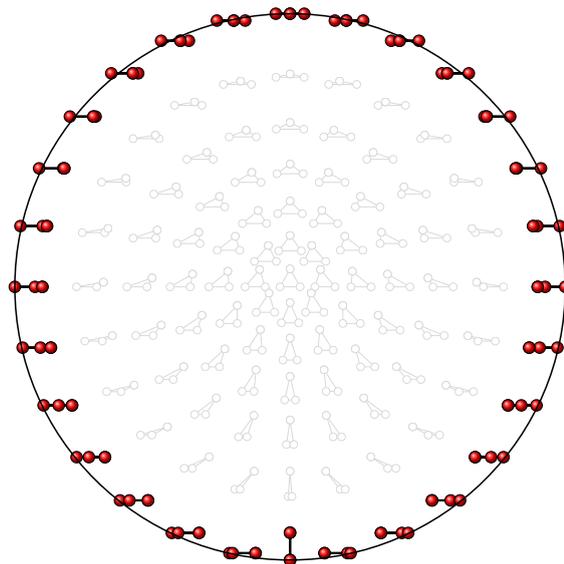


FIGURE 2.22 – Les configurations linéaires de la molécule

peut aussi signaler l'“équateur” du “plan” hyperangulaire (voir Fig. 2.22) qui concentre toutes les

configurations linéaires de la molécules de manière continue.

2.3 RÉOLUTION EXACTE DE L'HAMILTONIEN EN COORDONNÉES HYPERSPHÉRIQUES

2.3.1 L'Hamiltonien en coordonnées hypersphériques

Pour la résolution analytique de l'Hamiltonien en coordonnées hypersphériques, en suivant [33], nous utiliserons l'Hamiltonien suivant :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \frac{1}{\rho^5} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^5 \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{4}{\rho^2} \left(\frac{1}{\sin 2\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin 2\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right\} + \frac{1}{\mu \rho^2} \left[\frac{\hat{J}_x^2}{1 - \sin \theta} + \frac{\hat{J}_y^2}{1 + \sin \theta} + \frac{\hat{J}_z^2}{2 \sin^2 \theta} \right] + \frac{4i\hbar \cos \theta \hat{J}_z \frac{\partial}{\partial \phi}}{2\mu \rho^2 \sin^2 \theta} + V(\rho, \theta, \phi). \quad (2.110)$$

Que l'on voit souvent écrit sous cette forme :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\rho^5} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^5 \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{\hat{\Lambda}^2}{2\mu \rho^2} + V(\rho, \theta, \phi). \quad (2.111)$$

Dans l'équation du dessus, Λ^2 est le grand moment cinétique angulaire [31, 33] et μ est la masse réduite des 3 particules : pour des atomes d'oxygène identiques avec la masse m_O , on a $\mu = m_O/\sqrt{3}$.

2.3.2 Plaidoyer pour l'utilisation des coordonnées hypersphériques

Mettons en parallèle les cas de 3 particules traitées avec les coordonnées hypersphériques et le cas de 2 particules traitées dans un système de coordonnées sphériques :

Cas de 3 particules :

$$\hat{T}_{(\rho, \Omega)} = -\frac{\hbar^2}{2\mu \rho^5} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^5 \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{\hat{\Lambda}^2(\Omega)}{2\mu \rho^2}$$

$$\Omega = \alpha, \beta, \gamma, \theta, \phi$$

Harmoniques hypersphériques :

$$\hat{\Lambda}_{(\Omega)}^2 \psi_{K\nu s}^{JM} = \hbar^2 K(K+4) \psi_{K\nu s}^{JM}$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \psi_{K\nu s}^{JM}(\Omega) = \frac{\hbar \nu}{2} \psi_{K\nu s}^{JM}(\Omega)$$

Équation de Schrödinger :

$$[T(\rho, \Omega) + V(\rho, \theta, \phi)] \Phi_v(\rho, \Omega) = E_v \Phi_v(\rho, \Omega)$$

Développement des fonctions d'onde :

$$\Phi_v(\rho, \Omega) = \sum_{i=(K\nu s)} \psi_i(\Omega) \frac{R_{iv}(\rho)}{\rho^{5/2}}$$

Système d'équations radiales :

$$\sum_i \left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu \rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \hbar^2 \frac{\Lambda^2 + \frac{15}{4}}{2\mu \rho^2} - E_v \right] \delta_{ij} + \langle \psi_i | V(\rho, \theta, \phi) | \psi_j \rangle \right\} R_{iv}(\rho) = 0$$

Cas de 2 particules :

$$\hat{T}_{(r, \theta, \phi)} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hat{l}_{(\theta, \phi)}^2}{2\mu r^2}$$

Harmoniques sphériques :

$$\hat{l}_{(\theta, \phi)}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar m Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Équation de Schrödinger :

$$[T(r, \Omega) + V(r, \theta, \phi)] \Phi_v(\rho, \Omega) = E_v \Phi_v(\rho, \Omega)$$

Développement des fonctions d'onde :

$$\Phi(r, \theta, \phi) = \frac{R_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Système d'équations radiales :

$$\sum_i \left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \hbar^2 \frac{l(l+1)}{2\mu r^2} - E_v \right] \delta_{ij} + \langle \psi_i | V(r, \theta, \phi) | \psi_j \rangle \right\} R_{nl}(r) = 0$$

On voit ici la grande similitude formelle entre le cas à deux particules et le cas à trois particules. Cela devrait diminuer les réticences à utiliser le système de coordonnées hypersphériques malgré les appréhensions que l'on peut légitimement avoir. On pourra remarquer notamment cette similitude entre les harmoniques sphériques et harmoniques hypersphériques, même si ce travail n'utilise pas dans sa méthode numérique les harmoniques hypersphériques.

2.3.3 Résolution de l'Hamiltonien en coordonnées hypersphériques

Approximation adiabatique hypersphérique

Nous voulons résoudre l'équation de Schrödinger

$$[T(\rho, \theta, \phi) + V(\rho, \theta, \phi)] \Phi_v(\rho, \theta, \phi) = E_v \Phi_v(\rho, \theta, \phi) \quad (2.112)$$

pour 3 particules interagissant par le potentiel $V(\rho, \theta, \phi)$ en coordonnées hypersphériques ρ , θ , et ϕ . Premièrement, les courbes adiabatiques hypersphériques $U_a(\rho)$ et les états propres adiabatiques correspondants $\varphi_a(\rho_j; \theta, \phi)$ (États adiabatiques hypersphériques – HSA) sont obtenus en résolvant l'équation dans l'espace à 2 dimensions des hyperangles θ and ϕ pour plusieurs valeurs fixées de l'hyper-rayon ρ_j ($j = 1, 2, \dots$), i.e. l'équation suivante est résolue :

$$\left[\hbar^2 \frac{\Lambda^2 + \frac{15}{4}}{2\mu\rho_j^2} + V(\rho_j; \theta, \phi) \right] \varphi_a(\rho_j; \theta, \phi) = U_a(\rho_j) \varphi_a(\rho_j; \theta, \phi). \quad (2.113)$$

L'équation (2.113) est résolue en utilisant l'approche décrite dans [34]. Cette approche est un analogue de l'approximation de Born-Oppenheimer où il y a séparation des variables “rapides” (θ et ϕ) et de la variables “lente” (ρ) à ceci près que la justification ne vient pas du ratio masse électron/masse des noyaux.

La solution de l' Eq. (2.113) donne les courbes adiabatiques $U_a(\rho)$ et états propres adiabatiques $\varphi_a(\rho; \theta, \phi)$, définissant un ensemble de canaux HSA a . Les états HSA sont ensuite utilisés pour développer la fonction d'onde Φ_v dans l'Eq. (2.112)

$$\Phi_v(\mathcal{Q}) = \sum_a \psi_a(\rho_j) \varphi_a(\rho_j; \theta, \phi). \quad (2.114)$$

Les coefficients du développement $\psi_a(\rho_i)$ dépendent de l'hyper-rayon ρ .

Slow Variable discretization

En suivant l'idée originale de la Réf. [35] les fonctions d'onde hyper-radiales $\psi_a(\rho_i)$ sont ensuite développées dans la base DVR (Discrete Variable Representation) $\pi_j(\rho)$

$$\psi_a(\rho) = \sum_j c_{j,a} \pi_j(\rho). \quad (2.115)$$

En insérant les 2 développement du dessus dans l'équation de Schrödinger initiale (3.13), on obtient

$$\sum_{j', a'} \left[\langle \pi_{j'} | - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{d\rho^2} | \pi_j \rangle \mathcal{O}_{j'a', ja} + U_a(\rho_j) \delta_{j', j} \delta_{a'a} \right] c_{j'a'} = E \sum_{a'} \mathcal{O}_{j'a', ja} c_{ja'} \quad (2.116)$$

avec

$$\mathcal{O}_{j'a', ja} = \langle \varphi_{a'}(\rho_{j'}; \theta, \phi) | \varphi_a(\rho_j; \theta, \phi) \rangle. \quad (2.117)$$

Dans l'équation du dessus, les éléments matriciels de la dérivée seconde par rapport à ρ sont calculés analytiquement (voir, par exemple, [36, 37] et les références incluses).

2.3.4 Justification de l'approximation adiabatique

Cette procédure peut paraître injustifiée physiquement car il n'y a aucune intervention d'un ratio de deux masses où l'on pourrait faire émerger un mouvement lent qui deviendrait un paramètre (ici, ρ en l'occurrence) par rapport à un mouvement rapide qui reste une variable (ici, θ et ϕ), même s'il faut reconnaître qu'elle fait émerger des notions familières et rassurantes (potentiels adiabatiques et canaux de dissociation). Néanmoins, contrairement au cas de Born-Oppenheimer, il nous faut nous attendre à de multiples couplages non-adiabatiques entre ces différents canaux adiabatiques.

D'ailleurs, cette procédure peut sembler être contreproductive car elle fait apparaître deux caractéristiques gênantes qui conduisent à une augmentation de la charge de calcul :

1. L'équation requiert une évaluation explicite de la fonction de couplage non-adiabatiques $W_{a,a'}$.
2. Près des croisements évités des courbes de potentiel $U_a(\rho_i)$, les fonctions adiabatiques varient rapidement en ρ ce qui a pour conséquence une nette augmentation des couplages non-adiabatiques et donc, des variations rapides des coefficients $\psi_a(\rho_i)$ ce qui nécessite une grille plus resserrée en ces endroits.

Et ces 2 inconvénients sont évités grâce à la SVD (Slow variable discretization).

En réalité, cette approche (adiabatique) ne se justifie pas physiquement en termes de "lent" ou "rapide". En effet, les croisements évités ainsi que leur variations brusques sont des propriétés des valeurs propres et des fonctions propres de l'Hamiltonien adiabatique $H_{ad}(\rho_{j'}; \theta, \phi)$ (2.113) et sont, par conséquent, des propriétés de la représentation. Comme l'ont précisé Tolstikhin, Watanabe et Matsuzawa (Réf. [35]), c'est la régularité du mouvement selon la variable adiabatique ρ laquelle est définie par la dépendance paramétrique de l'Hamiltonien $H_{ad}(\rho_{j'}; \theta, \phi)$ lui-même, qui assure le caractère justifié de cette approche adiabatique ce qui donne une plus grande généralité que la traditionnelle "lenteur" du mouvement.

2.3.5 Avantages de la SVD (Slow Variable Discretization)

L'approche précédemment décrite, qui consiste à résoudre l'équation de Schrödinger en utilisant la base adiabatique (HSA), remplace la forme usuelle des couplages non-adiabatiques en termes de dérivées par rapport à ρ par des recouvrements entre les états adiabatiques $\varphi_a(\rho, \theta, \phi)$ évalués à différentes valeurs de ρ .

Cette approche est particulièrement avantageuse ici puisque l'adiabaticité du mouvement hyper-radial, quand il est séparé du mouvement hyperangulaire, n'est pas satisfaisante lorsque les multiples croisements évités entre les énergies HSA $U_a(\rho)$ ont lieu. C'est la situation usuelle dans la dynamique à 3 corps.

Représenter les couplages non-adiabatiques par les dérivées $\langle \varphi_{a'} | \partial / \partial \rho | \varphi_a \rangle$ et $\langle \varphi_{a'} | \partial^2 / \partial \rho^2 | \varphi_a \rangle$ près des croisements évités requerrait un très petit pas de grille en ρ . L'utilisation des recouvrements entre les états HSA réduit significativement le nombre de points grille selon ρ requis pour une représentation précise de la dynamique vibrationnelle.

2.4 MÉTHODES NUMÉRIQUES UTILISÉES

2.4.1 Représentation d'une fonction d'onde ψ sur une grille spatiale

Il y a plusieurs approches pour interpoler une fonction : l'approche globale et l'approche locale. Dans l'approche locale, on considère localement la fonction d'essai entre 2 points grille et cette fonction est choisie pour interpoler localement entre ces 2 points de la grille. Cette fonction ne sera pas la même pour les 2 points grille suivants. La plupart du temps, ces fonctions continues par

morceaux sont des polynômes par morceaux qui se raccordent au niveau des points grille⁴.

Au contraire, dans l'approche globale, on considère un vivier de fonctions qui satisfont aux conditions aux limites du problème physique considéré mais qui ne passent pas forcément par les points grille et on va chercher à écrire la fonction d'onde comme une somme de ces fonctions "vivier" de telle sorte que la fonction d'onde, elle, passe par les points grille. On considère donc globalement le problème (par le biais de ses conditions aux limites) mais la famille de fonctions globales s'étend sur tout l'espace considéré. Cette approche, due à Gauss, est appelée *collocation*. Dans une forme plus élaborée basée sur des fonctions orthogonales, elle est appelée *Représentation pseudo-spectrale* (*pseudo-spectral representation*).

La section suivante expose une approche locale avec des B-splines (Basic splines) et la section d'après expose une approche globale avec des fonctions de Fourier.

Une approximation globale d'une fonction d'onde $\psi(q)$ par un ensemble fini de N_f fonctions $g_n(q)$ peut s'écrire :

$$\psi(q) \approx \tilde{\psi}(q) = \sum_{n=0}^{N_f-1} a_n g_n(q), \quad (2.118)$$

qui sont des fonctions analytiques sur tout le domaine spatial considéré et qui satisfont **toutes** aux conditions aux limites du problème physique considéré. Ces fonctions sont donc choisies au départ et une fois pour toutes!

Le problème devient donc : comment trouver les coefficients a_n du développement ?

La méthode générale de collocation

En termes mathématiques, la méthode de collocation détermine les coefficients du développement en mettant en correspondance la solution approchée à la solution juste, sur un ensemble de points grille tels que $N_g = N_f$,

$$\psi(q_j) \equiv \bar{\psi}(q_j) = \sum_{n=0}^{N_g-1} a_n g_n(q_j), \quad (2.119)$$

où les q_j sont les abscisses des points échantillons où la fonction d'onde où $\Psi(q)$ est rigoureusement égale à la fonction d'onde approchée $\tilde{\psi}(q)$ (Fig. 2.23). ces points sont appelés en conséquence : points de "co-localion".⁵

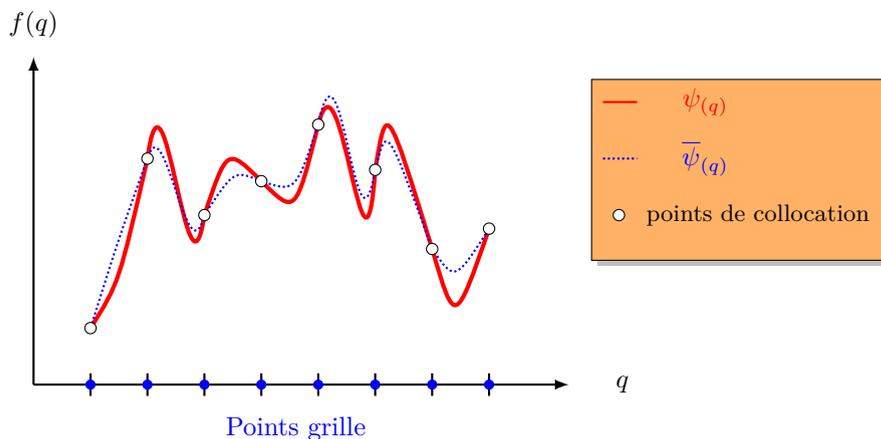


FIGURE 2.23 – La méthode de collocation

4. Cette interpolation locale est la base de la méthode des différences finies.

5. C'est l'origine du terme "collocation".

L'Éq. (2.119) est équivalente à un ensemble d'équations linéaires couplées : on peut donc faire appel à l'algèbre linéaire et réécrire opportunément cette équation sous forme matricielle :

$$\psi = \mathbf{G}\mathbf{a}, \quad (2.120)$$

où les coefficients du vecteur Ψ sont tels que $\psi_j = \psi(q_j)$ et les éléments matriciels G_{nj} sont tels que $G_{nj} = g_n(q_j)$. À condition que les $g_n(q_j)$ soient linéairement indépendants, la solution de l'Eq. (2.120) est :

$$\mathbf{a} = \mathbf{G}^{-1}\psi, \quad (2.121)$$

La base de fonctions qui fournit l'image globale est reliée à la grille spatiale par le biais des coefficients a_n du développement (2.119) ce qui nous permet de définir un produit scalaire :

Si

$$\psi(q) = \sum_n a_n g_n(q) \quad (2.122)$$

et

$$\phi(q) = \sum_m b_m g_m(q) \quad (2.123)$$

alors

$$\langle \psi | \phi \rangle \equiv \sum_m \sum_n S_{nm} a_n^* b_m \quad (2.124)$$

avec la matrice de recouvrement S_{nm}

$$S_{nm} = \int_D g_n^*(q) g_m(q) dq \quad (2.125)$$

Collocation orthogonale

On peut apporter une grande simplification du schéma de collocation si l'ensemble de fonctions $g_n(q)$ obéit à la relation :

$$\sum_{n=0}^{N_g-1} g_n(q_i) g_n^*(q_j) = \delta_{ij}, \quad (2.126)$$

Cette relation d'orthogonalité nous permet d'inverser directement l'Eq. (2.122) et d'obtenir :

$$a_n = \sum_{j=0}^{N_g-1} \psi(q_j) g_n^*(q_j) \quad (2.127)$$

Ce qui signifie que le coefficient a_n est une fonctionnelle discrète de la fonction d'onde Ψ ⁶. D'autre part, si

$$\langle g_n | g_m \rangle = \int_D g_n^*(q) g_m(q) dq = \delta_{nm}, \quad (2.128)$$

alors, le produit scalaire (2.124) est grandement simplifié :

$$\langle \psi | \phi \rangle = \sum_n a_n^* b_n, \quad (2.129)$$

6. Puisqu'une fonctionnelle donne d'une fonction, un nombre.

ce qui, en utilisant (2.122), (2.123) et (2.126), devient

$$\langle \psi | \phi \rangle = \sum_{j=0}^{N_g-1} \psi^*(q_j) \phi(q_j), \quad (2.130)$$

Une conséquence des relations d'orthogonalité est que le schéma de développement fonctionnel de collocation devient un espace de vecteurs discrets avec une transformation entre les points de grille q_j et la base fonctionnelle discrète a_n . La matrice \mathbf{G} est alors **unitaire**.

Direct grid collocation methods

On appelle inversion directe de l'Eq. (2.122) un développement où les coefficients a_n deviennent les valeurs de la fonction aux points d'interpolation : $a_n = \psi(q_n)$. Cette inversion "directe" peut être obtenue avec un choix adéquat de fonctions de développement $g_n(q)$. Cette représentation est générée par une fonction globale $U_{N_g}(q)$ qui possède N_g zéros simples aux points d'interpolation : $U_{N_g}(q_j)$ pour tous les points grille j .

On a alors la formule d'interpolation :

$$\tilde{\psi}(q) = \sum_{j=0}^{N_g-1} \psi(q_j) \frac{U_{N_g}(q)}{(q - q_j) U'_{N_g}(q_j)} \quad (2.131)$$

où $U'_{N_g}(q_j)$ est la dérivée première de $U_{N_g}(q)$ aux points d'interpolation q_j (pas nécessairement équidistants). La valeur de cette fonction $g_n(q) = \frac{U_{N_g}(q)}{(q - q_j) U'_{N_g}(q_j)}$ est de 1 sur le point grille q_n et 0 sur tous les autres points grille.

Cas de la fonction d'interpolation de Fourier. Si on veut faire le choix de points d'interpolation q_j équidistants, la fonction globale est alors $U_{N_g}(q_j) = \sin(\frac{2\pi q}{\Delta q})$. C'est intimement relié à la méthode de Fourier décrite plus loin dans ce chapitre et on obtient alors⁷ :

$$\bar{\psi}(q) = \sum_{n=-(\frac{N_g}{2}-1)}^{\frac{N_g}{2}} \psi(n\Delta q) \text{sinc}[k_{max}(q - n\Delta q)] \quad (2.132)$$

Soit :

$$\bar{\psi}(q) = \sum_{j=0}^{N_g-1} \psi(q_j) \text{sinc}[k_{max}(q - q_j)] \quad (2.133)$$

2.4.2 Utilisation des Basic-splines (B-splines) comme base de développement-

Les B-splines sont des polynômes par morceaux qui ont des propriétés particulièrement intéressantes pour l'analyse numérique en Physique Moléculaire.

1. Elles sont L2 intégrables ce qui est particulièrement intéressant lorsqu'on est amené à définir une "boîte" au delà de laquelle les fonctions d'ondes sont nulles.
2. Elles fournissent une base compacte.
3. Elles sont très flexibles puisqu'elles permettent de tracer une courbe continue entre les points avec une dérivée première et seconde continues en tous les points.
4. On a une grande liberté puisque l'on peut définir les morceaux en fonction du problème posé.

7. La notation $\text{sinc}(x)$ renvoie à la fonction $\frac{\sin x}{x}$.

Principe de l'algorithme de Carl De Boor

On doit les B-splines au travail de Carl De Boor et l'on peut se référer à son livre *A practical guide to Splines* [38] pour des développements plus rigoureux et plus exhaustifs.

On se donne une suite de nombres $x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_N$ appelés noeuds. Les fonctions $B_i^k(x)$ d'ordre $k \geq 1$ sont alors définies par la récurrence (sur k) :

$$B_i^k(x) = \frac{x - x_i}{x_{i+k-1} - x_i} B_i^{k-1}(x) + \frac{x_{i+k} - x}{x_{i+k} - x_{i+1}} B_{i+1}^{k-1}(x) \quad (2.134)$$

avec $B_i^1(x)$ la fonction porte égale à 1 sur $[x_i, x_{i+1}]$ (pour une illustration de cet algorithme en fonctionnement, voir la Fig. 2.25). Les $B_i^k(x)$ sont des polynômes par morceaux de support

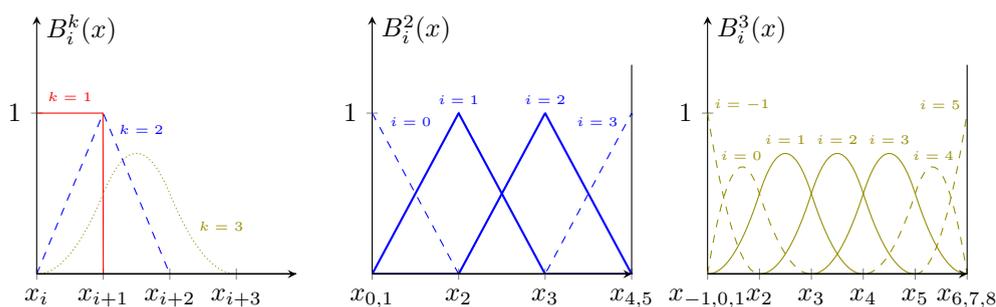


FIGURE 2.24 – évaluation récursive des B-splines jusqu'à l'ordre $k = 3$, relatif à la séquence de noeuds 0, 1, 2, 3, 4, 5, qui sont non nuls pour $2 < x < 3$. Chaque ensemble est obtenu du précédent en appliquant la formule de récurrence (2.134). Notons que, à chaque x , on obtient k valeurs de B-splines d'ordre k non nulles, ce qui donne une somme de ces valeurs égale à l'unité.

$[x_i, x_{i+k}]$, positifs, de degré $k - 1$, dérivable $k - 2$ fois (pour $k \geq 3$) et tels que $\sum_i B_i^k(x) = 1$. La Fig. 2.24 a) donne des exemples pour $k = 1, 2, 3$ et des noeuds x_i régulièrement espacés (B-splines uniformes). Notons que plusieurs noeuds peuvent cependant être confondus et il est souvent utile de considérer ce cas (voir Fig. 2.24 b) et c)).

L'approximation d'une fonction $f(x)$ par une combinaison linéaire de B-splines d'ordre fixé k s'adapte au cas où $f(x)$ est restreinte à un intervalle fini $[a, b]$ ($x_1 = a, x_N = b$).

Un intérêt de la représentation de $f(x)$ par des B-splines d'ordre fixé k :

$$f(x) \simeq \sum_{i=2-k}^{N-1} c_i B_i^k(x) \quad (2.135)$$

est que pour tout x elle n'implique qu'un petit nombre (k au plus) de $B_i^k(x)$. Un autre intérêt est qu'elle permet d'écrire simplement les conditions aux limites susceptibles d'être imposées à f en x_1 et x_N ; par exemple, pour $k = 3$, on a $c_{-1} = f(a)$ et $c_{N-1} = f(b)$. Enfin, comme pour les familles de polynômes orthogonaux, il existe des relations remarquables entre les B_i^k et leurs dérivées, par exemple :

$$B_i^k(x) = (k - 1) \left(\frac{B_i^{k-1}(x)}{x_{i+k-1} - x_i} - \frac{B_{i+1}^{k-1}(x)}{x_{i+k} - x_{i+1}} \right) \quad (2.136)$$

L'ensemble de ces propriétés fait que la représentation de f par des B-splines est bien adaptée à la résolution d'équations différentielles avec conditions aux limites.

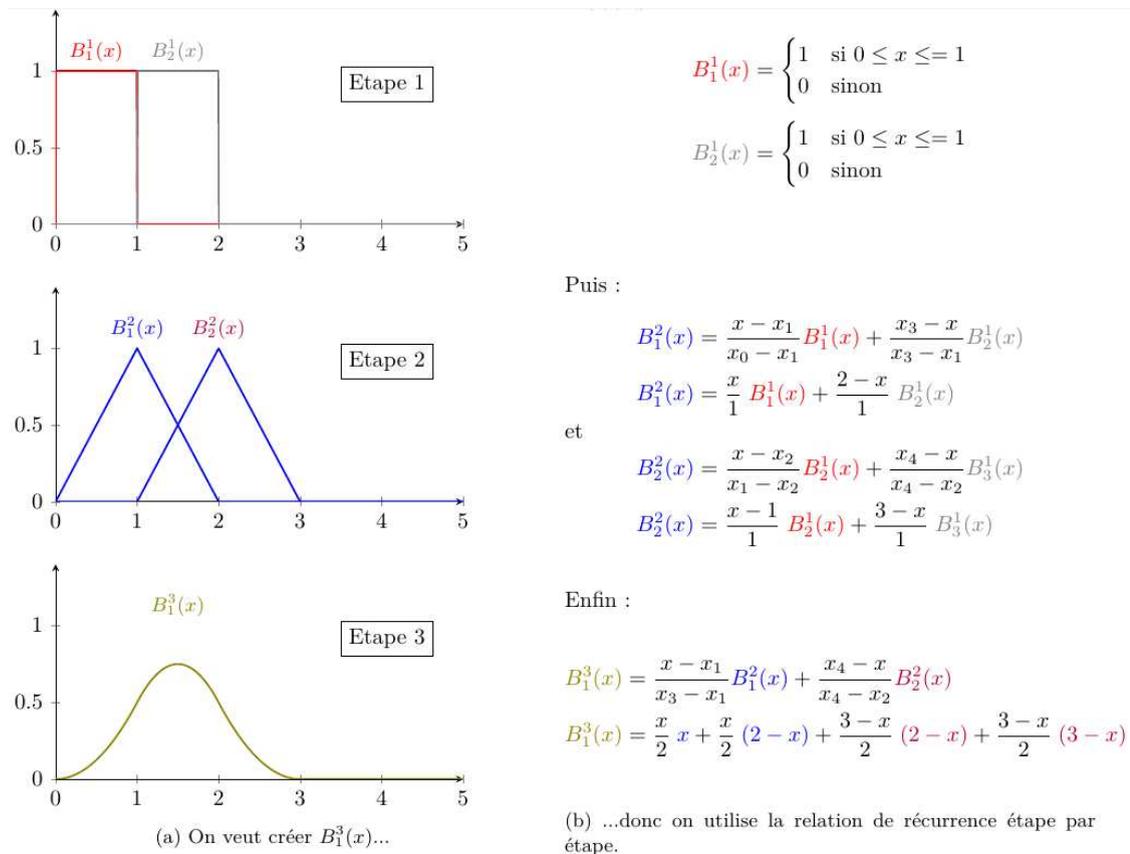


FIGURE 2.25 – Exemple d'utilisation de la relation de récurrence (2.134). On notera que chaque $B_i^k(x)$ nécessite deux B-splines de degré inférieur, ce qui a pour effet d'augmenter le support de la B-spline de proche en proche.

2.4.3 Résoudre l'équation de Schrödinger avec des B-splines (partie hyperangulaire)

Cas à 1 dimension : matrice S

Partons de l'équation de Schrödinger à 1 dimension :

$$H(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (2.137)$$

On cherche à résoudre cette équation en cherchant en développant Ψ sur la base des B-splines :

$$\Psi(x) = \sum_{l=1}^L c_l u_l(x) \quad (2.138)$$

$u_l(x)$ étant une B-spline d'ordre k et L étant le nombre de B-splines. On peut montrer que $L = N_x + k - 2$ avec N_x le nombre de points grille en x . Pour s'en convaincre, regardons le processus de création de l'ensemble des B-splines (Fig. 2.26) :

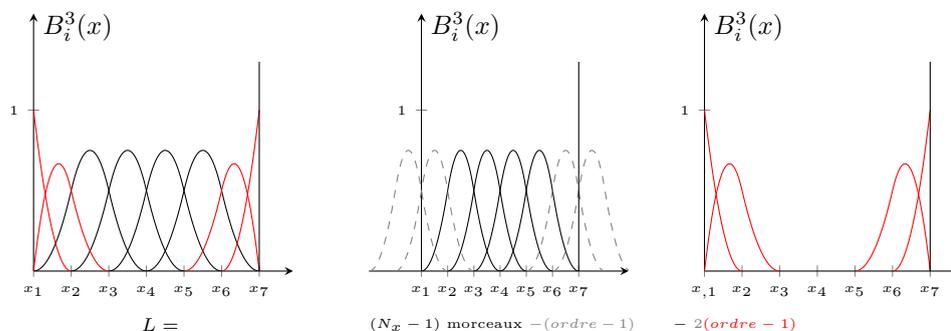


FIGURE 2.26 – Processus de création des B-splines. Le panneau de gauche montre les L B-splines. Le panneau du centre montre les B-Splines que l'on aurait si les bords de notre espace n'étaient pas considérés et le panneau de droite montre les B-splines du panneau du centre (en pointillés gris) recroquevillées.

On obtient alors :

$$\sum_l \hat{H}(x) c_l u_l(x) = E \sum_l c_l u_l(x) \quad (2.139)$$

C'est-à-dire, en notation matricielle :

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{S}\mathbf{c} \quad (2.140)$$

Avec :

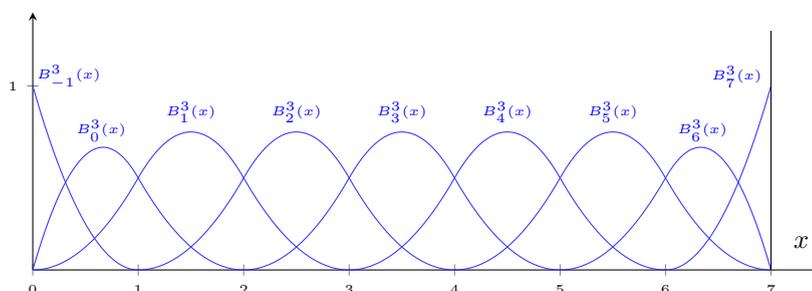
$$H_{ll'} = \int u_l^*(x) H(x) u_{l'}(x) dx \quad (2.141)$$

$$S_{ll'} = \int u_l^*(x) u_{l'}(x) dx \quad (2.142)$$

Puisque les fonctions $u_l(x)$ sont des polynômes d'ordre fini k , la matrice recouvrement \mathbf{S} peut être, en principe, évaluée exactement en utilisant une quadrature de Gauss avec $k+1$ points dans chaque intervalle de la grille (on se rappellera que la quadrature de Gauss intègre exactement - exactement voulant dire ici à la "précision machine" - des polynômes jusqu'au degré $2k-1$ avec k points de quadrature).

Le terme d'énergie cinétique peut aussi être calculé directement puisque l'on a la relation de récurrence pour la dérivée d'une B-spline qui est aussi une B-spline (Eq. (2.136)). Quant au terme de potentiel, il n'est généralement pas un polynôme simple. Il faut donc que les points grille soient choisis suffisamment denses pour que l'on puisse approximer le potentiel par un polynôme dans chaque intervalle. Dans ce cas, la quadrature gaussienne retournera des éléments matriciels avec une précision machine si on prend la précaution d'augmenter le nombre de points de quadrature jusqu'à plus de $k+1$ pour prendre en compte la nature localement approximativement polynomiale du potentiel.

Quant à la matrice recouvrement \mathbf{S} , à cause de la relation (2.142) ci-dessus, elle est de nature matrice bande. En effet, on a, dans le cas $N_x = 8$ et $k = 3$, $N_x + k - 2 = 9$ B-splines :



Si on renomme les B-splines, pour plus de commodité (Fig. 2.27) :

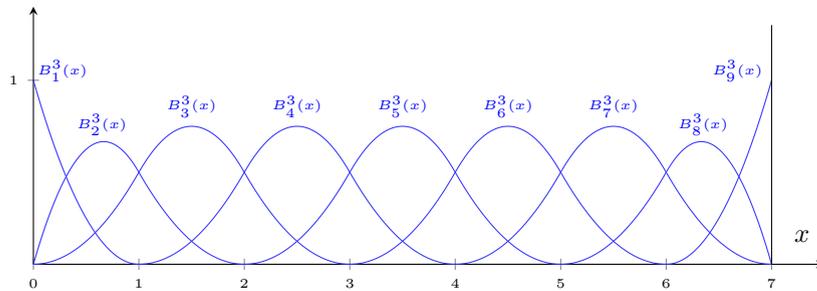


FIGURE 2.27 – Les 9 B-splines obtenues pour $N_x = 8$ et $k = 3$. Elles ont été renommées de la 1^{ère} à la 9^{ème}.

On obtient alors, pour la matrice \mathbf{S} (Fig. 2.28) :

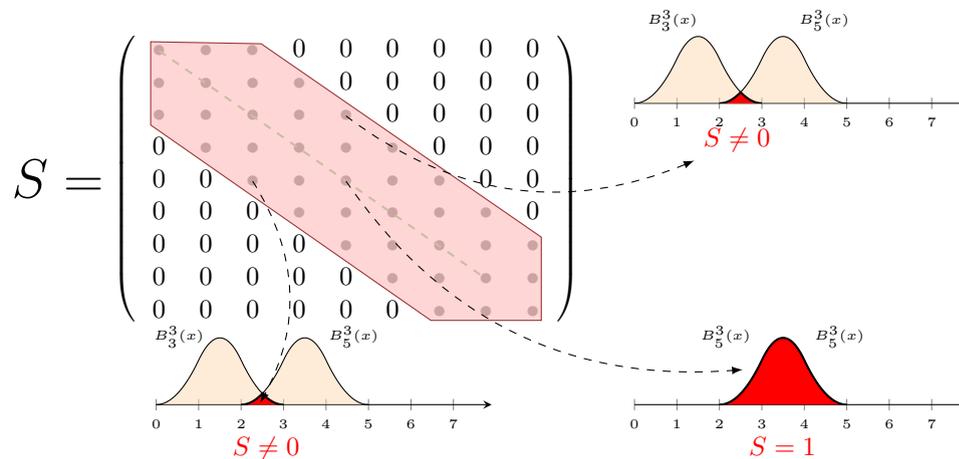


FIGURE 2.28 – Structure en bande de la matrice \mathbf{S} dans le cas où $N_x = 8$ et $k = 3$.

Il n'y a plus ensuite qu'à utiliser une routine FORTRAN pour résoudre l'équation matricielle et obtenir les énergies propres ainsi que les coefficients de développement de la fonction d'onde propre correspondante (coefficients qui permettent, le cas échéant, de reconstruire la fonction d'onde).

Cas à 2 dimensions

À 2 dimensions, on peut développer la fonction d'onde sur des B-splines :

$$\Psi(x,y) = \sum_{l,m}^{L,M} c_{lm}(x,y)u_l(x)v_m(y) \quad (2.143)$$

La fonction d'onde est alors caractérisée par ses coefficients c_{lm} décrivant sa dépendance en x et y sur la base des B-splines $u_l(x)$ et $v_m(y)$. La limite supérieure de la somme sont déterminées par le nombre de points grille, l'ordre des B-splines utilisées ainsi que les conditions aux limites. Par exemple, si N_x et N_y sont les nombres de points grilles en x et en y , et k l'ordre des B-splines utilisées (que l'on supposera le même pour les fonctions $u_l(x)$ et $v_l(x)$), on a $L = N_x + k - 2$ et $M = N_y + k - 2$. Ces bornes supérieures sont réduites de 1 pour toute condition placée sur $\Psi(x,y)$ au bord correspondant. Si la fonction est forcée de s'annuler sur les bords, alors $L = N_x + k - 4$ et

$$M = N_y + k - 4.$$

Partant de l'équation de Schrödinger à 2 dimensions :

$$H(x,y)\Psi(x,y) = E\Psi(x,y) \quad (2.144)$$

et en projetant cette équation sur $u_{l'}(x)v_{m'}(y)$, on obtient la relation matricielle :

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{S}\mathbf{c} \quad (2.145)$$

si les 2 indices l et m sont mis en correspondance avec un seul indice i . Deux mises en correspondance directes sont :

$$i = (l - 1)M + m \text{ et } i = (m - 1)L + l$$

La matrice Hamiltonienne \mathbf{H} est alors définie par :

$$H_{ii'} = \int dx \int dy u_{l'}(x)v_{m'}(y)H(x,y)u_l(x)v_m(y) \quad (2.146)$$

Et la matrice recouvrement \mathbf{S} par :

$$S_{ii'} = \int dx \int dy u_{l'}(x)v_{m'}(y)u_l(x)v_m(y) \quad (2.147)$$

Si on applique ces équations à l'équation de Schrödinger (2.113) en développant la fonction d'onde en produit de B-splines :

$$\varphi^{ad}(\phi,\theta;\rho) = \sum_l^L \sum_m^M b_{lm}^{ad}(\phi,\theta) u_l(\phi) v_m(\theta) \quad (2.148)$$

on obtient, pour \mathbf{H} et \mathbf{S} :

$$H_{ii'} = \int d\phi \int d\theta u_{l'}(\phi)v_{m'}(\theta)H(\phi,\theta)u_l(\phi)v_m(\theta) \quad (2.149)$$

$$S_{ii'} = \int d\phi \int d\theta u_{l'}(\phi)v_{m'}(\theta)u_l(\phi)v_m(\theta) \quad (2.150)$$

Puisque ces intégrales à 2 dimensions doivent être évaluées numériquement, on peut les scinder un en produit de 2 intégrales à 1 dimension, lorsque c'est possible. C'est a priori possible pour la matrice énergie cinétique ainsi que pour la matrice de recouvrement mais ça n'est généralement pas possible pour la matrice potentiel qui reste donc à 2 dimensions.

Puisque le développement (2.148) en fonctions de B-splines fait appel à des polynômes d'ordre k , la matrice recouvrement peut être calculée exactement à l'aide d'une quadrature de Gauss-Legendre à $k + 1$ points pour chaque intervalle de points grille. Il en est de même pour la matrice énergie cinétique puisque la routine *bvalue* de Carl De Boor peut calculer la dérivée de la B-spline d'ordre k tout comme la B-spline elle-même.

Par contre, la matrice potentiel, qui reste à 2 dimensions, ne sera pas un polynôme simple. Ici encore, comme pour le cas à 1 dimension, on veillera à prendre une grille de points suffisamment dense.

2.4.4 La méthode de la grille de Fourier

Présentation de la méthode de Fourier

Dans la méthode de Fourier, la fonction orthogonale $g_n(q)$ est choisie ainsi :

$$g_k(q) = e^{2\pi i k \frac{q}{L}}, \quad k = -\left(\frac{N_g}{2} - 1\right), \dots, 0, \dots, \frac{N_g}{2} \quad (2.151)$$

ce qui nous donne N_g points échantillons régulièrement espacés avec $q_j = (j - 1)\Delta q$, ($j = 1, \dots, N_g$) et L la longueur de l'intervalle spatial. Ce qui nous donne :

$$\bar{\Psi}(q) = \sum_{k=-\left(\frac{N_g}{2}-1\right)}^{\frac{N_g}{2}} a_k e^{2\pi i k \frac{q}{L}}, \quad k = -\left(\frac{N_g}{2}-1\right), \dots, 0, \dots, \frac{N_g}{2} \quad (2.152)$$

En utilisant la relation $L = N_g \Delta q$, la relation de fermeture (2.126) des fonctions du développement de Fourier devient :

$$\sum_{k=-\left(\frac{N_g}{2}-1\right)}^{\frac{N_g}{2}} g_k(q_m) g_k^*(q_n) = \delta_{mn} N_g \quad (2.153)$$

La seconde relation d'orthogonalité, équivalente à l'Eq. (2.128), est alors :

$$\langle g_n | g_m \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{imq'} e^{-inq'} dq' = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{1}{(m-n)} e^{i(m-n)q} \right]_{-\pi}^{\pi} = \delta_{mn} \quad (2.154)$$

où $q' = q\left(\frac{\pi}{L} - 1\right)$ avec $0 \leq q \leq L$. Ces relations impliquent que le domaine D a des conditions aux limites périodiques. La symétrie entre les indices n et k dans l'Eq. (2.153) nous conduit à la version discrète de l'Eq. (2.154) :

$$\sum_j g_k(q_j) g_l^*(q_j) = \delta_{kl} N_g \quad |k - j| < N_g \quad (2.155)$$

La relation (2.155) nous permet une inversion directe de la relation (2.152) (Collocation ORTHOGONALE) :

$$a_k = \frac{1}{N_g} \sum_{j=0}^{N_g-1} \psi(q_j) e^{-2\pi i k \frac{q_j}{L}} \quad (2.156)$$

On a donc, en symétrisant :

$$\bar{\psi}(q_j) = \sum_{k=-\left(\frac{N_g}{2}-1\right)}^{\frac{N_g}{2}} a_k e^{2\pi i k \frac{q_j}{L}} \quad (2.157)$$

$$a_k = \frac{1}{N_g} \sum_{j=0}^{N_g-1} \bar{\psi}(q_j) e^{-2\pi i k \frac{q_j}{L}} \quad (2.158)$$

CONSÉQUENCES

Les relations précédentes sont des analogues directs de la Transformation de Fourier (continue) qui changent une représentation coordonnée en représentation impulsion ! Cela a plusieurs conséquences :

1. a_k peut être interprétée comme la valeur de la fonction d'onde dans la représentation impulsion au point discret k : $a_k = \tilde{\psi}(p_k)$.
2. La grille dans l'espace des impulsions est automatiquement construite par le pas de la grille spatiale : $\Delta p = \frac{2\pi}{L}$.

3. Dans l'espace des phases, la méthode de Fourier nous donne un rectangle dont le volume est calculé comme suit : $V = 2\hbar L k_{MAX} = N_g h$.
4. Puisque $L = N\Delta q$, il s'ensuit que l'espacement échantillon Δq est relié au vecteur d'onde maximum via : $\Delta q = \frac{\pi}{|k_{MAX}|}$.

On obtient alors, dans l'espace des phases, le volume utile suivant (Fig. 2.29 :

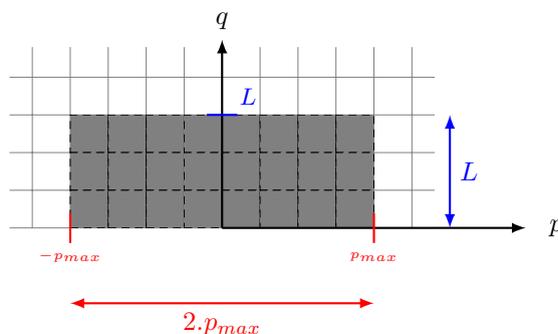


FIGURE 2.29 – Représentation schématique du volume de l'espace des phases représenté par la grille de Fourier.

Puisque les fonctions d'onde sont bande-limitées, l'Eq.(2.152) devient une somme de fonctions *sinc*⁸ :

$$\bar{\psi}(q) = \sum_{n=-\left(\frac{N_g}{2}-1\right)}^{\frac{N_g}{2}} \psi(n\Delta q) \text{sinc}[k_{max}(q - n\Delta q)] \quad (2.159)$$

Les opérateurs représentés par les méthodes de grille

Les opérateurs en Mécanique Quantique transforment une fonction d'onde en une autre fonction d'onde :

$$\phi = \mathbf{A}\Psi \quad (2.160)$$

Ce qui nous donne en "représentation grille" :

$$\phi(q_i) = \sum_j^{N_g} \Psi(q_j) \quad (2.161)$$

L'Eq. (2.161) stipule que dans cette représentation discrète, la mise en correspondance induite par l'opérateur est remaniée dans la représentation grille d'origine.

Les opérateurs locaux

Si l'on considère le cas des opérateurs locaux, c'est-à-dire des opérateurs qui sont des fonctions analytiques des coordonnées d'espace q tels que $\mathbf{A} = f(\mathbf{q})$, la mise en correspondance devient directe en coordonnées de grille :

$$\phi = \mathbf{V}\psi \Rightarrow \phi(q_i) = \hat{V}(q_i)\psi(q_i) \quad (2.162)$$

8. Pour une démonstration élémentaire ne faisant appel qu'à des notions de théorie du signal, on pourra consulter l'annexe A.

Ce qui signifie que l'opérateur potentiel \hat{V} est diagonal dans la représentation grille.

Les opérateurs différentiels

la mise en correspondance des opérateurs $\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$ et opérateur énergie cinétique $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q^2}$ sont évidemment de la plus haute importance.

Les fonctions d'interpolation $g_n(q)$ sont analytiques en tout point ce qui signifie qu'elles peuvent être dérivées en tout point :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial q} = \sum_{n=1}^{N_g} a_n \frac{\partial}{\partial q} g_n(q) \quad (2.163)$$

Et en particulier, sur les points grille (en utilisant la relation (2.121)) :

$$\left. \frac{\partial \Psi}{\partial q} \right|_{q_i} = \sum_{n=1}^{N_g} \frac{\partial}{\partial q} g_n(q_i) \sum_{j=1}^{N_g} G_{nj}^{-1} \Psi_j \quad (2.164)$$

En définissant la matrice opérateur différentiel : $\frac{\partial \Psi}{\partial q_i} = \sum_{j=1}^{N_g} D_{ij} \Psi_j$, cela devient :

$$\mathbf{D} = \mathbf{F}\mathbf{G}^{-1} \quad (2.165)$$

où la matrice \mathbf{F} devient :

$$F_{nj} = \frac{\partial}{\partial q} g_n(q_j) \quad (2.166)$$

et la matrice \mathbf{G} est définie par l'Eq. (2.120).

Une formule de dérivée améliorée peut être obtenue si la dérivée des fonctions de base peut être remaniée à l'intérieur de l'ensemble d'origine i.e. :

$$\frac{\partial g_n(q)}{\partial q} = \sum_{m=1}^{N_g} d_{nm} g_m(q), \quad (2.167)$$

Ou, sous forme matricielle : $\frac{\partial \mathbf{g}}{\partial q} = \mathbf{d}\mathbf{g}$. Alors l'opérateur dérivée \mathbf{D} a la forme simple :

$$\mathbf{D} = \mathbf{G}\mathbf{d}\mathbf{G}^{-1} \quad (2.168)$$

En représentation de Fourier, la matrice transformation $G = U_f$, $((U_f)_{jk}) = \frac{1}{\sqrt{N_g}} e^{2i\pi j \frac{k}{N_g}}$ est unitaire et nous fournit le moyen de transformer la fonction d'onde des coordonnées spatiales à l'espace des impulsions. De plus, les fonctions $g_k(q) = e^{2i\pi j \frac{q}{L}}$ sont les valeurs propres de la matrice dérivée \mathbf{D} . Donc :

$$\mathbf{d}_{kk'} = \frac{2\pi ik}{L} \delta_{kk'} \quad (2.169)$$

ce qui nous amène à la formule de dérivée de Fourier d'ordre n :

$$\frac{\partial^n}{\partial q^n} \Psi = \mathbf{U}\mathbf{d}^n \mathbf{U}^\dagger \quad (2.170)$$

Ce qui donne :

$$\mathbf{Ud}^n\mathbf{U}^\dagger = \sum_j \sum_k \frac{1}{\sqrt{N_g}} e^{2i\pi j' \frac{k}{N_g}} \left(\frac{2\pi ik}{L} \right)^2 \frac{1}{\sqrt{N_g}} e^{-2i\pi j \frac{k}{N_g}} \quad (2.171)$$

Soit, en réordonnant :

$$\mathbf{Ud}^n\mathbf{U}^\dagger = \left(-\frac{4\pi^2}{N_g L^2} \right) \sum_j \sum_k k^2 e^{-2i\pi(j-j') \frac{k}{N_g}} \quad (2.172)$$

$$\mathbf{D} = \mathbf{UdU}^\dagger \quad (2.173)$$

L'Hamiltonien dans la méthode de la grille de Fourier

Prenons l'exemple de l'Hamiltonien radial pour le mouvement relatif de 2 particules avec une masse réduite μ baignant dans un potentiel $\hat{V}(R)$:

$$(\hat{T} + \hat{V})\Psi(R) = \left(-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} \right) \Psi(R) = E\Psi(R) \quad (2.174)$$

La grille est composée de N points également espacés selon la coordonnée R , définis par R_i , ($i = 1, \dots, N$). On introduit un ensemble de fonctions définies aux points grilles :

$$\Phi_i(R_j) = \delta(R_i - R_j)(i, j = 1, N) \quad (2.175)$$

Que l'on peut expliciter comme suit⁹ :

$$\Phi_i(R_j) = \text{sinc} \left[2\pi \frac{(R_i - R_j)}{\Delta R} \right] \quad (2.176)$$

Dans cette base, les 2 opérateurs \hat{T} et \hat{V} sont représentés par des matrices $N \times N$. L'opérateur potentiel \hat{V} est diagonal dans cette représentation, tandis que l'opérateur énergie cinétique \hat{T} est non-diagonal dans cette représentation.

Par contre, l'opérateur énergie cinétique \hat{T} sera diagonal dans la représentation impulsion. On peut donc calculer les éléments matriciels de l'opérateur \hat{T} en appliquant une transformée de Fourier au développement de la fonction Ψ_j puis multiplier par $\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$ et enfin faire une transformée de Fourier inverse.

On peut aussi, en utilisant des propriétés bien connues des transformées de Fourier [39], écrire explicitement les éléments de matrice de l'opérateur \hat{T} comme des fonctions des nombres de points grille N - à condition qu'ils soient paires - et la longueur totale L de la grille :

$$T_{i,i} = \frac{\pi^2}{\mu L^2} \frac{N^2 + 2}{6}, \quad (2.177)$$

$$T_{i,i} = (-1)^{i-j} \frac{\pi^2}{\mu L^2} \frac{1}{\sin^2 \left[(i-j) \frac{\pi}{N} \right]}. \quad (2.178)$$

La méthode DVR et son lien avec la méthode de grille de Fourier

Finalité de la méthode.

Imaginons que nous voulions résoudre l'équation de Schrödinger pour un potentiel de Morse. En particulier, nous allons nous attacher à déterminer l'état fondamental que nous supposons donc toujours lié.

Il nous faut alors choisir une boîte de simulation de taille finie - au-delà de laquelle on supposera la fonction d'onde nulle - pour nous livrer à une étude numérique de l'équation de Schrödinger :

9. La notation $\text{sinc}(x)$ renvoie à la fonction $\frac{\sin x}{x}$.

celle-ci doit être suffisamment large pour prendre en compte le fait que la fonction d'onde recherchée est nulle en dehors de la boîte et assez petite pour ne pas augmenter le temps de calcul inutilement.

Nous devons donc choisir une base complète pour pouvoir représenter l'ensemble des fonctions nulles en dehors de la boîte et non nulles à l'intérieur de la boîte, dans le puits de potentiel. Imaginons, pour fixer les idées, que nous choisissons les fonctions d'onde solutions du puits de potentiel carré :

$$\Psi_p(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \left[\frac{p\pi}{L}(x - x_0) \right] \quad (2.179)$$

où p est un entier variant de 1 à l'infini : $p = 1, 2, 3, \dots, \infty$

L'ensemble des fonctions d'onde de la particule libre dans la boîte quantique forme une base de dimension infinie (puisque p varie jusqu'à $+\infty$) sur laquelle peut être développée n'importe quelle fonction $f(x)$ nulle en dehors de la boîte. Cette base est complète et orthonormée ce qui se traduit par les relations :

$$\int_{x_0}^{x_L} \Psi_p(x) \Psi_{p'}(x) dx = \delta_{pp'} \quad \text{relation d'orthogonalité} \quad (2.180)$$

$$\sum_{p=1}^{+\infty} \Psi_p(x) \Psi_p(x') \Delta x = \delta(x - x') \quad \text{relation de fermeture} \quad (2.181)$$

En introduisant les notations bra-ket, la fonction d'onde $\Psi_p(x)$ correspond à la représentation coordonnée du ket $|p\rangle$ sur le vecteur de base $|x\rangle$ de la représentation.

Dans le cas d'une particule placée dans un potentiel quelconque (comme par exemple un potentiel de Morse), la base $|p\rangle$ permet de réaliser une représentation matricielle de l'Hamiltonien. En effet, la résolution de l'équation de Schrödinger, qui correspond simplement à la recherche des valeurs propres et des vecteurs propres de H , revient à diagonaliser l'Hamiltonien. Cette procédure étant indépendante du choix de base, elle peut s'effectuer dans n'importe quelle base. Dès lors, dans la base $|p\rangle$, de dimension infinie, l'Hamiltonien sera représenté par une matrice de taille infinie dont les éléments sont :

$$H(p, p') = \langle p | \hat{H} | p' \rangle = \int_{x_0}^{x_L} \Psi_p(x) H(x) \Psi_{p'}(x) dx \quad (2.182)$$

Par définition, la base $|p\rangle$ diagonalise la partie cinétique de l'Hamiltonien si bien que l'on obtient, pour les éléments de matrice :

$$H(p, p') = \frac{\hbar^2 p^2 \pi^2}{2mL} + \int_{x_0}^{x_L} \Psi_p(x) V(x) \Psi_{p'}(x) dx \quad (2.183)$$

À ce stade, on pourrait penser que la procédure est terminée. En effet, on peut en principe diagonaliser la matrice $H(p, p')$ (numériquement) puis déterminer ses valeurs propres (qui donneront les niveaux d'énergie) et ces vecteurs propres (qui donneront les fonctions d'onde). Cependant, cette opération ne peut être menée à bien de manière rigoureuse pour la simple et bonne raison que la base est infinie : on ne peut pas numériquement rentrer une matrice de taille infinie !

L'une des façons de résoudre le problème est de tronquer la base et de ne retenir qu'un nombre fini de vecteurs de base. Par conséquent, il faut introduire un entier N et supposer que la base est formée par les N premiers vecteurs $|p\rangle$, $p = 1, 2, \dots, N$. De manière générale, la troncature de la base fournit des solutions approximatives de l'équation de Schrödinger, appelées solutions variationnelles. Les niveaux d'énergie approximatifs sont tous supérieurs ou égaux aux niveaux exacts. La base formée par les N premiers vecteurs $|p\rangle$, $p = 1, 2, \dots, N$ est appelée VBR (Variational Basis Representation).

La troncature de la base à l'ordre N entraîne l'existence d'un vecteur d'onde maximum égal à :

$$k_{max} = \frac{N+1}{L}\pi \quad (2.184)$$

Sachant que dans la fonction sinus apparaissent à la fois k et $-k$, on en déduit l'existence d'une longueur d'onde minimale :

$$\lambda_{min} = \frac{L}{N+1}\pi \quad (2.185)$$

Ainsi, la troncature de la base entraîne que l'on ne pourra pas avoir accès à des détails se produisant sur des échelles de longueurs inférieures à λ_{min} . En d'autres termes, lors du calcul de la fonction d'onde, on ne pourra connaître celle-ci qu'avec une précision supérieure ou égale à λ_{min} . Par conséquent, réaliser une troncature de la base revient à définir une grille de points à l'intérieur de la boîte de simulation et à discrétiser la coordonnée x dont les seules valeurs significatives seront les nœuds d'un réseau : $x_n = n\Delta + x_0$, avec $n = 1, 2, \dots, N$.

L'ensemble des N points x_n va nous permettre de définir ce que l'on appelle une DVR (discret variable representation). La notion de DVR fut introduite pour résoudre les problèmes de résolution de l'équation de Schrödinger par Lill, Parker et Light [1]. De manière générale, une DVR définit une base de dimension finie N formée par un ensemble de vecteurs notés $|x_n\rangle$ dont la représentation coordonnée conduit à des fonctions fortement localisées au voisinage des N points $|x_n\rangle$ de la DVR. Cette DVR est utilisée avec l'approximation que toute fonction de l'opérateur coordonnée \hat{X} est diagonale dans la DVR. En particulier, la représentation de l'opérateur potentiel $\hat{V}(\hat{X})$ sera diagonale dans la DVR.

De manière standard, une DVR est définie à travers la notion de quadrature de Gauss associée à un ensemble de polynômes orthogonaux. Les exemples typiques de tels polynômes ne manquent pas et l'on pourra citer les polynômes de Chebychev, d'Hermite, de Legendre ou encore de Laguerre. Considérons par exemple l'un des ces polynômes, noté $P_j(x)$, où j dénote l'ordre du polynôme. La propriété essentielle de tels polynômes est qu'ils sont orthogonaux par rapport à une intégration de la coordonnée sur leur intervalle de définition avec un poids spécifique noté $w(x)$. En d'autres termes, l'ensemble des polynômes $P_j(x)$ vérifie la relation :

$$\int P_j(x)P_{j'}(x) dx = \delta_{jj'} \quad \text{relation d'orthogonalité} \quad (2.186)$$

L'introduction de la DVR s'effectue naturellement en utilisant la quadrature de Gauss. Pour un type particulier de polynôme, la quadrature de Gauss spécifie l'existence de N points $x_n, n = 1, \dots, N$ avec des poids respectifs $w_n = w(x_n)$, tels que la relation d'orthogonalité devient :

$$\sum_{n=1}^N w_n P_j(x_n) P_{j'}(x_n) \Delta x = \delta_{jj'} \quad (2.187)$$

Cette relation, qui est exacte tant que l'ordre des polynômes est inférieur à N , nous permet de définir une nouvelle base, appelée DVR, reliée à la base des polynômes, appelé FBR (Finite Basis Representation). La relation précédente permet alors de générer une relation entre les deux bases. Ainsi, si l'on ne retient que les N premiers polynômes, ils forment une base de dimension N dont la notation ket s'écrit $\{|j\rangle\}$, $j = 1, \dots, N$. Le polynôme $P_j(x)$ n'est rien d'autre que la représentation coordonnée du ket $|j\rangle$, soit :

$$\langle x|j\rangle = P_j(x) \quad (2.188)$$

La DVR correspond alors à la base de dimension N formée par les N kets $|x_n\rangle$, $n = 1, \dots, N$. À partir de la quadrature de Gauss, la projection du ket $|x_n\rangle$ (DVR) sur un vecteur particulier $|j\rangle$ de la base des polynômes (FBR) est définie par :

$$\langle j|x_n\rangle = \sqrt{w_n}P_j(x_n) \quad (2.189)$$

A partir de cette relation, on en déduit facilement l'expression de la représentation coordonnée d'un ket de la DVR, notée $f_n(x)$, est définie par :

$$f_n(x) = \langle x|x_n\rangle = \sum_j \langle x|j\rangle \langle j|x_n\rangle = \sum_j \sqrt{w_n}P_j(x)P_j(x_n) \quad (2.190)$$

L'intérêt premier de la DVR est qu'elle représente une base dans laquelle, en première approximation, toute fonction de l'opérateur coordonnée \hat{X} est diagonale. Ainsi, la diagonalisation de l'Hamiltonien sera simplifiée en grande partie du fait que l'opérateur potentiel sera déjà diagonal dans la DVR. Il ne restera plus qu'à construire la partie cinétique, ce qui, généralement, ne pose pas de problème.

Dans notre cas, la quadrature de Gauss fait intervenir les fonctions propres $\Psi_p(x)$ de la particule libre dans la boîte quantique. En effet, on montre facilement que la troncature de la base à l'ordre N conserve la relation d'orthogonalité. Dans le cas où la coordonnée x varie de façon continue alors l'orthogonalité des fonctions d'ondes s'écrit (Eq.(4)) :

$$\int_{x_0}^{x_L} \Psi_p(x)\Psi_{p'}(x) dx = \delta_{pp'} \quad (2.191)$$

Si maintenant on tronque la base à l'ordre N , alors on montre facilement que cette relation devient :

$$\sum_{n=1}^N \Psi_p(x_n)\Psi_{p'}(x_n) dx = \delta_{pp'} \quad (2.192)$$

La relation précédente, qui ressemble à une approximation de l'intégrale est en fait exacte tant que l'on effectue une sommation sur les N points de la DVR : $x_n = n\Delta + x_0$, avec $n = 1, 2, \dots, N$.

2.5 Conclusion

Ce chapitre a mis en évidence les méthodes numériques utilisées dans cette thèse qui sont différentes de celles utilisées par le Pr Tyuterev (calcul variationnel avec la partie cinétique exacte mais dans un seul puits isolé). Elles se devaient d'être différentes car la volonté première de cette thèse est d'étudier la molécule d'ozone en symétrie complète pour prendre en compte les possibilités de permutation des noyaux et montrer que cette prise en compte est indispensable pour obtenir des résultats pertinents, dans le cadre théorique construit par Longuet-Higgins des groupes moléculaires ($D_{3h}(M)$ ici). Pour cela, j'utilise un code développé par le Pr Kokoouline qui implémente cette méthode. De plus, il a bien été montré que les coordonnées hypersphériques offrent un cadre naturel pour étudier cette symétrie complète, au prix, il est vrai, d'un effort d'intuition.

Le noeud de la méthode numérique consiste en l'utilisation d'une approche adiabatique en ρ et l'utilisation d'une base DVR (Slow variable Discretization) ce qui a pour effet de diminuer la charge computationnelle. D'autre part, la partie hyperangulaire est décrite en utilisant des B-splines qui ont l'avantage d'être très souples sur les conditions de raccordement (conditions aux limites).

Chapitre 3

L'OZONE (^{16}O)₃ : Les durées de vie et les fonctions d'onde des états vibrationnels métastables de l'ozone près de la limite de dissociation dans une approche symétrie complète

Abstract

Les énergies et les durées de vie (largeurs) des états vibrationnels au-dessus de la plus basse limite de dissociation sont déterminées en utilisant l'approche précédemment développée dans le chapitre 2, laquelle combine les coordonnées hypersphériques et un potentiel complexe absorbant (CAP). Les calculs sont basés sur la surface d'énergie potentielle récemment calculée et déterminée avec une précision spectroscopique [J. Chem. Phys. **139**, 134307 (2013)]. L'effet de la symétrie de permutation sur la dynamique rovibrationnelle et la densité des états résonnants de O₃ est discuté en détail. La correspondance entre les nombres quantiques rovibrationnels appropriés pour les parties des fonctions rovibrationnelles à courte et à longue distance du continuum rovibrationnel est établie. Il est montré, par des arguments de symétrie que les niveaux purement vibrationnels ($J = 0$) permis de $^{16}\text{O}_3$ et de $^{18}\text{O}_3$, tous les deux faits de bosons à spin nucléaires nuls, ne peuvent se dissocier sur la surface d'énergie potentielle fondamentale. Les énergies et les fonctions d'onde des états liés de l'isotopologue de l'ozone $^{16}\text{O}_3$ avec un moment angulaire rotationnel $J = 0$ et 1 jusqu'au seuil de dissociation ont été calculés. Pour les niveaux liés, un bon accord avec les énergies expérimentales est trouvé : la déviation RMS entre les énergies vibrationnelles observées et celles calculées est de 1 cm^{-1} . Les constantes rotationnelles ont été déterminées et utilisées pour une simple identification des modes vibrationnels des niveaux calculés.

3.1 Introduction

La connaissance des états rovibrationnels près de la limite de dissociation est obligatoire pour la compréhension de la dynamique moléculaire des processus de formation et de déplétion. À cet égard, la molécule d'ozone est un sujet particulièrement intéressant pour, à la fois la physique moléculaire fondamentale [11, 40–48] et les applications variées dues au rôle bien connu que cette molécule joue dans la physique de l'atmosphère et les processus climatiques [49, 50]. En dépit des progrès réalisés ces dernières décennies dans l'étude de la spectroscopie de l'ozone [47, 51–56] et de la dynamique [6–8, 40–45, 48, 57–65] beaucoup d'aspects de cette molécule aussi bien que le

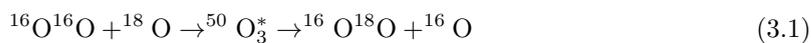
complexe $\text{O}_2 + \text{O}$ dans les états de haute énergie ne sont pas encore pleinement compris. Une des motivations principales aux récentes investigations de l'ozone excitée a été la découverte du fractionnement indépendant de la masse rapporté par Mauersberger *et al.* [5, 19, 66], Thiemens *et al.* [3], et Hippler *et al.* [4] dans des expériences atmosphériques et en laboratoire : pour la plupart des molécules, l'enrichissement de l'isotope "s'échelonne" selon les différences de masse relative mais le cas de l'ozone montre un écart à cette règle extrêmement marqué. Cela a été considéré comme "l'étape importante dans l'étude des effets isotopiques" [41] et "un aspect surprenant et fascinant . . . de l'enrichissement sélectif des isotopomères lourds de l'ozone" [8]. Du point de vue théorique, de nombreux efforts ont été consacrés à l'interprétation de ces découvertes, dans les groupes de recherche de Gao et Markus [6, 58], Troe *et al.* [4, 67], Grebenshchikov et Schinke [7, 68], Babikov *et al.* [65, 69], Dawes *et al.* [8] et dans beaucoup d'autres études, voir [40–45, 59–64, 70–73] et les références à l'intérieur. Plusieurs problèmes fondamentaux soulevés par les études de l'ozone ont un impact sur la compréhension d'importants phénomènes dans la physique moléculaire et dans la dynamique des transferts d'énergie des complexes près de la limite de dissociation.

Il a été reconnu qu'une prise en compte non triviale des propriétés de symétrie [45, 70], des méthodes variationnelles pour les calculs des mouvements nucléaires et la détermination précise de la surface d'énergie potentielle (PES) sont requises pour une description adéquate des états quantiques et des processus dans l'intervalle à haute énergie. La molécule d'ozone exhibe une structure électronique complexe et représente un défi pour des calculs *ab initio* précis [11, 46, 74–79].

Les précédentes études à PES 1D prédisent une "barrière d'activation" à l'état de transition (TS) le long du chemin d'énergie minimum (MEP) [80–82]. Plus tard, des calculs plus avancés de la structure électronique ont suggérées que la forme du MEP pourrait avoir une structure en forme de récif [83–85] avec une barrière submergée en-dessous de la limite de dissociation. À la suite des estimations préliminaires de Fleurat-Lessard *et al.* [85], cette caractéristique de "récif" a été incorporée dans une "PES hybride" par Babikov *et al.* [69] en introduisant une correction semi-empirique à 1D à la PES à 3 dimensions de Siebert-Schinke-Bittererova (SSB) [75, 76] avec des ajustements empiriques pour correspondre à la limite de dissociation expérimentale. Cette surface mSSB modifiée contenant un minimum de Van der Waals (vdW) peu profond le long de la coordonnée de réaction autour de $r_1 \sim 4,5 - 5,0 a_0$ a été utilisée pour étudier les états métastables [69] et aussi suggéré l'existence d'états liés de Van der Waals [86–89]. Une revue détaillée des investigations de l'ozone jusqu'à aujourd'hui a été présentée dans le "Status report of the dynamical studies of the ozone isotope effect" par Schinke *et al.* [40] qui concluait que les constantes des taux calculées étaient environ 3 à 5 fois plus petits que ceux mesurés et ont une dépendance en température incorrecte. Récemment, Dawes *et al.* [8, 90] ont défendu l'idée que la prise en compte de plusieurs états électroniques dans la région de l'état de transition (TS) aurait comme conséquence que la fonction potentielle de l'état fondamental n'aurait pas de structure en "récif" trouvée par les précédents calculs *ab initio*. Depuis ce travail, et en se basant sur des études de diffusion [44, 91, 92], la structure en "récif" a été considérée comme étant une déficience [93] de la PES SSB [75, 76] et de ses versions modifiées [69, 94], et a été vue comme une raison plausible du désaccord avec les calculs de constantes de taux [8, 40]. Ndengue *et al.* [93] ont mentionnés des énergies des états rovibrationnels $J = 0$ et $J = 1$ liés en-dessous de D_0 utilisant la PES de Dawes *et al.* [90]. Les calculs variationnels des 100 états liés vibrationnels en utilisant cette PES a eu pour résultat une erreur RMS obs-calc [93] de $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ par rapport aux centres de bandes de (^{16}O)₃ expérimentalement observés. En 2013, Tyuterev *et al.* [9] ont proposé une nouvelle représentation analytique de la PES de l'ozone prenant en compte sa forme compliquée le long du chemin menant à la limite de dissociation. Ils ont construit deux versions de PES basées sur des calculs *ab initio* étendus. Les deux PES ont été calculées à un haut niveau de la théorie de la structure électronique avec la plus grande base jamais utilisée pour l'ozone. À cette fin, la méthode des interactions de configuration multi-références avec des corrections de Davidson (MRCI+Q) et l'espace actif de valence pleine a été employée en utilisant des bases atomiques de valence augmentée (AV5Z, AV6Z) suivies de l'extrapolation à la limite de l'ensemble de base complet. La première PES, que l'on notera R_PES ("reef_PES") a été obtenue en incluant l'état électronique dans l'optimisation orbitale. Elle possède la caractéristique d'un état de transition avec un "récif", comme la plupart des surfaces d'énergie potentielle publiées le font. La seconde prend en compte les corrections de Dawes *et al.* [8] qui considèrent l'interaction avec les états excités. Ce dernier potentiel sera noté NR_PES ("no_reef_PES"). Les deux PES ont des configurations d'équilibre similaires au bas

du puits de potentiel principal C_{2v} et donnent la même limite de dissociation, très proche de la valeur expérimentale récente de Ruscic $D_0=8563 \text{ cm}^{-1}$ [95,96](comme cité dans [78]). Les calculs vibrationnels, en utilisant la NR_PES par Tyuterev *et al.* [9], de tous les centres de bandes de $(^{16}\text{O})_3$ observés dans les expériences de spectroscopie résolues rotationnellement ont donné une erreur obs-calc (RMS) de seulement $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ sans ajustement empirique.

Les états métastables de l’ozone au-dessus de la limite de dissociation doivent jouer un rôle clef dans le mécanisme de Linderman [69] de la formation de l’ozone aux faibles pressions. Ils ont été étudiés par Babikov *et al.* [69] et par Grebenshikov et Schinke [7, 68] ainsi que les calculs de temps de vie. Les deux investigations sont basées sur les surfaces de potentiel SSB ou mSSB [69] exhibants les caractéristiques d’une structure en forme de “récif”. L’assignement des expériences de spectroscopie aux lasers par abaïssement d’anneau de cavité très sensibles dans l’intervalle d’énergie de l’État de Transition (de 70% à 93% de D_0) ont été possibles [47, 97–103] grâce aux prédictions ro-vibrationnelles en utilisant la NR_PES de la Réf. [9] qui a changé le forme de l’intervalle en goulot d’étranglement le long du MEP et transformé le récif en une sorte d’épaulement lisse. Les prédictions des états liés avec cette dernière PES dans l’intervalle d’énergie de l’État de Transition (de 70% à 93% de D_0) montrent des erreurs moyennes de seulement $1 - 2 \text{ cm}^{-1}$ pour les six isotopologues de l’ozone, 666, 668, 686, 868, 886 et 888¹. Cela démontre clairement que la NR_PES de Tyuterev *et al.* [9] est la plus précise de toutes les surfaces disponibles pour la description des données spectroscopiques expérimentales, au moins jusqu’à 8000 cm^{-1} , c’est à dire pour les états liés jusqu’à au moins 93% du seuil de dissociation. Dans la publication originale de la Réf. [9], les états liés ont été calculés dans le puits de potentiel principal de symétrie C_{2v} . D’un point de vue dynamique, il a été récemment démontré par Honvault *et al.* [104] que cette fonction NR_PES [9] permet d’expliquer pour la première fois le taux de la réaction d’échange 3.1 avec la précision expérimentale.



Cette surface a également démontré sa validité pour les calculs *ab initio* des intensités de bandes de l’absorption en infra-rouge [105].

Dans ce travail, nous avons présenté les premiers calculs des énergies des états résonnants², les fonctions d’onde correspondantes et les durées de vie en utilisant cette surface d’énergie potentielle [107]. De plus, les états liés près de la limite de dissociation ont été étudiés en symétrie D_{3h} complète en prenant en compte la permutation des noyaux identiques dans les trois puits de potentiel.

3.2 Considérations de symétrie : approche stationnaire

Comme mentionné dans l’introduction de cette thèse, il y a un minimum local de symétrie D_{3h} (configuration en triangle équilatérale) positionné très haut en énergie et séparé du minimum $C_{2v}(M)$ par des barrières infranchissables à la température atmosphérique. Cette affirmation est étayée par le fait que tous les calculs de surface d’énergie potentielle *ab initio* [74–76] et par le fait que les données expérimentales peuvent être interprétées en termes d’Hamiltoniens effectifs de toupie asymétrique ce qui est cohérent avec une structure C_{2v} pour la molécule. Ce minimum n’est donc pas pertinent pour la spectroscopie et la dynamique de l’ozone en phase gazeuse et nous ne considérerons pour la suite que les minima globaux $C_{2v}(M)$.

3.2.1 Position du problème

Dans l’état électronique fondamental, la molécule d’ozone a la symétrie C_{2v} à l’équilibre de telle sorte que la surface d’énergie potentielle globale a trois minima, ces trois minima relativement profonds correspondants aux trois arrangements possibles des noyaux d’oxygène connus sous le terme “configurations ouvertes”. Comme les barrières entre les deux puits sont très hautes, les états

1. Ici, nous utilisons une abréviation courante pour les isotopologues de l’ozone : 666 $\equiv (^{16}\text{O})_3$, 668 $\equiv ^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, 686 $\equiv ^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, etc.

2. Plus précisément, nous avons publié un premier article simultanément à un article de Teplukhin et Babikov [106] sur le même sujet.

rovibrationnels les plus bas des isotopologues homonucléaires de l'ozone, tels que (^{16}O)₃, peuvent être caractérisés par les représentations irréductibles (irreps) du groupe de symétrie moléculaire $C_{2v}(M)$, qui est isomorphe au groupe ponctuel C_{2v} . Dans la terminologie de Longuet-Higgins [108, 109], les transformations entre les trois arrangements possibles des trois atomes d'oxygène de l'ozone ne sont pas faisables à basse énergie.

Pour les états rovibrationnels liés, cependant, pour lesquels l'effet tunnel à travers la barrière devient notable et pour les états de continuum de l'ozone au-dessus de la barrière, la transformation entre les arrangements devient faisable : la description de la dynamique de tels états ne peut pas se restreindre à un seul puits de potentiel. Dans cette situation, le groupe de symétrie moléculaire complet $D_{3h}(M)$ doit être employé pour classifier les mouvements nucléaires (voir Fig. 3.1).

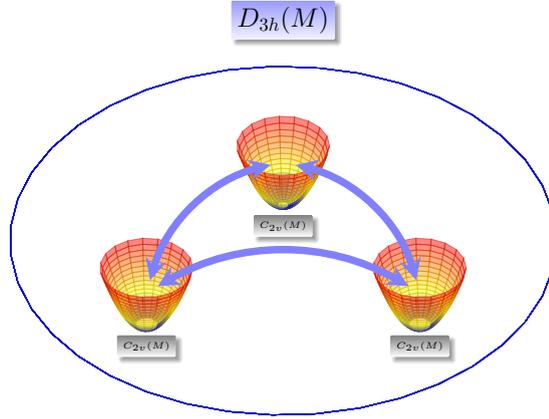


FIGURE 3.1 – La symétrie globale $D_{3h}(M)$ lorsque l'on considère les possibilités d'échange de noyaux comme possibles et la symétrie locale C_{2v} lorsque l'on ne considère pas cette possibilité d'échange.

L'hypersurface d'énergie potentielle montre alors trois minima équivalents que l'on peut noter simplement I , II et III . La fonction d'onde véritable doit être une superposition des trois fonctions localisées $|I\rangle, |II\rangle$ et $|III\rangle$. Si on utilise les projecteurs du groupe $D_{3h}(M)$ sur chacune de ces fonctions, on obtient les fonctions d'onde suivantes³ :

$$|A\rangle \sim [|I\rangle + |II\rangle + |III\rangle] \quad (3.2)$$

$$|E_a\rangle \sim [2|I\rangle - |II\rangle - |III\rangle] \quad (3.3)$$

$$|E_b\rangle \sim [|II\rangle - |III\rangle] \quad (3.4)$$

Ces fonctions d'onde conviennent mais semblent, pour la symétrie E , donner une primauté à certains puits. Si on veut utiliser des fonctions d'ondes d'aspect plus symétrique, on peut appliquer la transformation linéaire (base tournante) suivante :

$$|E_\eta\rangle = \frac{1}{2} [|E_a\rangle + i|E_b\rangle]$$

$$|E_\xi\rangle = \frac{1}{2} [|E_a\rangle - i|E_b\rangle]$$

On obtient alors, en notant $\omega = e^{i\frac{2\pi}{3}}$:

$$|A\rangle \sim [|I\rangle + |II\rangle + |III\rangle] \quad (3.5)$$

$$|E_\eta\rangle \sim [|I\rangle + \omega|II\rangle + \omega^2|III\rangle] \quad (3.6)$$

$$|E_\xi\rangle \sim [|I\rangle + \omega^2|II\rangle + \omega|III\rangle] \quad (3.7)$$

3. On utilise ici le symbole \sim plutôt que $=$ car on ne connaît pas explicitement les facteurs de normalisation qui dépendent du degré de recouvrement des fonctions d'onde localisées.

3.2.2 Cas des états purement vibrationnels $J = 0$

La dissociation de la molécule d'ozone sur la surface électronique de l'état fondamental mène à un atome d'oxygène et à une molécule de dioxygène, les deux dans leurs états électroniques fondamentaux, i.e. $O(^3P) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$. Le groupe de symétrie de l'atome d'oxygène est juste le groupe d'inversion I , tandis que celui de la molécule de dioxygène est le groupe des permutations inversions à deux particules $S_2 \times I$. Ce dernier peut être désigné par $D_{\infty h}(M)$ dans le but de retenir la nomenclature de $D_{\infty h}$ pour les représentations irréductibles⁴. Dans le canal asymptotique, l'échange de noyaux identiques entre l'atome et la molécule diatomique devient infaisable puisque la distance tend vers l'infini. Il est clair que le groupes moléculaires de symétrie $C_{2v}(M)$ et $D_{\infty h}(M)$ sont équivalents et fournissent juste un ensemble de labels pour les quatre représentations irréductibles. Il y a deux manifestations du groupe $S_2 \times I$. Pour rendre ce papier auto-suffisant, nous donnons les caractères et les labels de symétrie dans la table 3.1. Des éléments de symétrie du groupe ponctuel $D_{\infty h}$, seuls sont retenus pour le groupe moléculaire de symétrie $D_{\infty h}(M)$ ceux qui correspondent à une opération de permutation-inversion. Cela exclut les éléments de symétrie tels que $2C(\phi)$ qui laissent tous les noyaux à leur place. La molécule est placée dans le plan xz (Fig. 3.2) ce qui est la convention normalement utilisée en spectroscopie de l'ozone⁵.

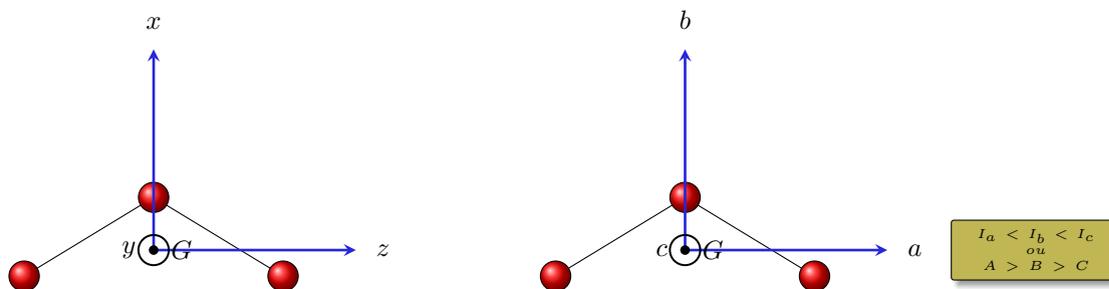
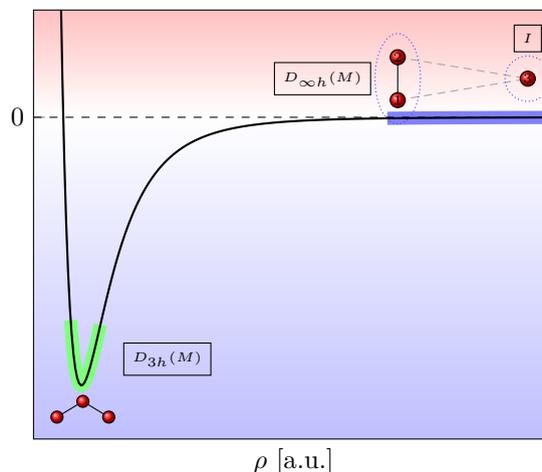


FIGURE 3.2 – Conventions d'axes utilisées en représentation I^r

La correspondance des axes est par conséquent, ($x \rightarrow b$, $y \rightarrow c$, $z \rightarrow a$). Les propriétés de transformation des orbitales p , dont on a besoin dans la discussion des états asymptotiques sont indiquées dans la dernière colonne du tableau.

La classification des états dans $S_2 \times I$ est pratique pour les états rovibrationnels situés profondément dans les puits, et les résonances dissociatives. Maintenant, nous souhaitons les mettre en relation avec le groupe complet des permutations inversions $S_3 \times I$, ou $D_{3h}(M)$. Ces corrélations sont montrées dans le tableau 3.2. En plus des éléments de symétrie de $S_2 \times I$, que sont l'identité E , la permutation par paire (12) , l'inversion du système de coordonnées spatiales E^* , et la combinaison $(12)^* = (12) \times E^* = E^* \times (12)$, une nouvelle classe apparaît, les permutations cycliques $\{(123), (132)\}$, aussi bien que la classe construite par sa combinaison avec l'inversion du système de coordonnées $(123)^*$, $(132)^*$. Ces nouvelles opérations décrivent l'échange entre les trois structures localisées.

4. Il est important de noter que les représentations non dégénérées sont incluses dans le groupe de symétrie moléculaire $D_{\infty h}(M)$, au contraire du groupe ponctuel $D_{\infty h}$, qui contient les représentations du type Π , Δ etc. L'ordre du groupe $D_{\infty h}(M)$ est de quatre tandis que celui du groupe ponctuel $D_{\infty h}$ est infini.

5. Ce choix est différent de celui du Bunker & Jensen [109]. En conséquence, les labels de symétrie B_1 et B_2 sont interchangés.

TABLE 3.1 – La table de caractères des groupes ponctuels C_{2v} , $D_{\infty h}$ et le groupe de permutation inversion $S_2 \times I$ en utilisant les nomenclatures de $C_{2v}(M)$ et $D_{\infty h}(M)$ pour les représentations irréductibles.

C_{2v}	E	C_{2b}	σ_{ab}	σ_{bc}	
$D_{\infty h}$	E	$\infty C'_2$	$\infty \sigma_v$	i	
$S_2 \times I$	E	(12)	E^*	(12)*	
$C_{2v}(M)$	$D_{\infty h}(M)$				
A_1	Σ_g^+	1	1	1	p_b (p_x)
B_1	Σ_u^+	1	-1	1	p_a (p_z)
A_2	Σ_u^-	1	1	-1	
B_2	Σ_g^-	1	-1	-1	p_c (p_y)

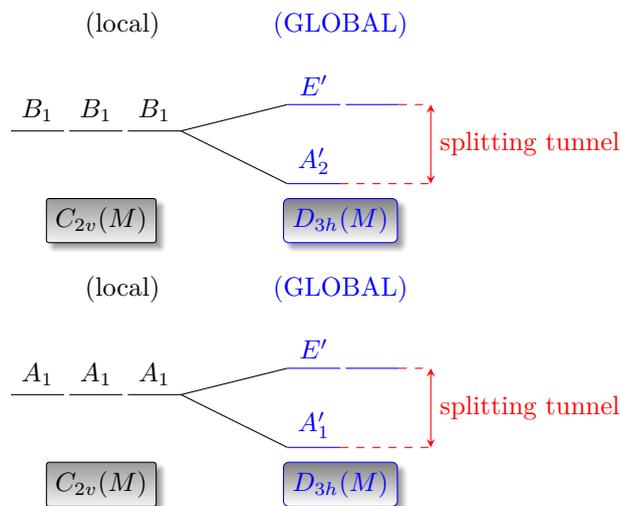
TABLE 3.2 – La table de caractères du groupe $S_3 \times I$ et la relation avec les représentations irréductibles du groupe $S_2 \times I$ en utilisant les nomenclatures $C_{2v}(M)$ et $D_{\infty h}(M)$.

$S_3 \times I$	E	{(123), (132)}	{(12), (23), (13)}	E^*	{(123)*, (132)*}	{(12)*, (23)*, (13)*}	$S_2 \times I$	
$D_{3h}(M)$							$C_{2v}(M)$	$D_{\infty h}(M)$
A'_1	1	1	1	1	1	1	A_1	Σ_g^+
A'_2	1	1	-1	1	1	-1	B_1	Σ_u^+
E'	2	-1	0	2	-1	0	$A_1 + B_1$	$\Sigma_g^+ + \Sigma_u^+$
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1	A_2	Σ_u^-
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1	B_2	Σ_g^-
E''	2	-1	0	-2	1	0	$A_2 + B_2$	$\Sigma_u^- + \Sigma_g^-$

La corrélation présentée dans le tableau 3.2 est obtenue en faisant une correspondance avec les caractères des opérateurs communs, i.e. l'opération d'identité, les permutations de paires et l'inversion du système de coordonnées.

Classification des états rovibrationnels dans le groupe $D_{3h}(M)$

Les états rovibrationnels peuvent maintenant être classifiés dans le groupe $D_{3h}(M)$ autorisant le passage par effet tunnel entre les trois puits. Ils peuvent être considérés comme les superpositions de trois états localisés dans leurs puits, ce qui donne lieu à une représentation à une dimension et une représentation à deux dimensions juste comme le cas du triplet H_3^+ qui a été discuté auparavant [110]. La différence en énergie entre les représentations à une dimension et à deux dimensions est appelée le dédoublement tunnel. Les états purement vibrationnels ont une parité positive, i.e. appartiennent à A'_1 , A'_2 ou E' , tandis que les états prime et double prime existent pour les états rotationnellement excités. Les états vibrationnels localisés à superposer peuvent être classifiés dans $C_{2v}(M)$ par les nombres quantiques des modes normaux de manière approchée $|v_1 v_2 v_3\rangle$ de la vibration de stretching symétrique caractérisée par le nombre quantique v_1 , la vibration de pliage caractérisée par le nombre quantique v_2 , et la vibration de stretching antisymétrique caractérisée par le nombre quantique v_3 . Puisque ceux-ci se transforment respectivement selon A_1 , A_1 et B_1 , la symétrie de $|v_1 v_2 v_3\rangle$ est A_1 pour v_3 pair et B_1 pour v_3 impair (que l'on peut résumer par $\Gamma(|v_1 v_2 v_3\rangle) = A_1^{v_1} \otimes A_1^{v_2} \otimes B_1^{v_3}$). Dans $D_{3h}(M)$, ils donnent lieu à des paires (A'_1, E'), (A'_1, E') et (A'_2, E') se référant aux représentations à deux dimensions et à une dimension.



$$\Gamma|v_1, v_2, v_3\rangle = A_1^{v_1} \otimes A_1^{v_2} \otimes B_2^{v_3}$$

FIGURE 3.3 – La nouvelle classification des symétries de la fonction d’onde vibrationnelle totale dans le groupe $D_{3h}(M)$.

Seuls les états vibrationnels qui ont la symétrie A_1' sont autorisés pour les isotopologues $(^{16}\text{O})_3$ comme nous pouvons le voir de l’analyse suivante : l’isotope ^{16}O est un boson avec un spin nucléaire égal à zéro, i.e. la fonction d’onde totale de $(^{16}\text{O})_3$ doit être symétrique par échange deux à deux de n’importe quelle paire de noyau de ^{16}O et se transforme selon A_1' ou A_1'' dans $D_{3h}(M)$. La fonction de spin nucléaire se transforme selon A_1' dans $D_{3h}(M)$ (c’est la seule possibilité puisque $I_{^{16}\text{O}} = 0$). De la même façon, la fonction d’onde électronique de l’état fondamental X^1A_1 dans la notation spectroscopique est totalement symétrique par n’importe quelle permutation nucléaire puisque le minimum de la structure ouverte a la symétrie C_{2v} . Cela signifie que la partie rovibrationnelle de $(^{16}\text{O})_3$ devrait aussi être symétrique par échange de n’importe laquelle paire de noyau d’oxygène, i.e. devrait se transformer selon la représentation irréductible A_1' ou la A_1'' .

Les niveaux manquants (missing levels)

Les états purement vibrationnels ont tous une parité positive. Par conséquent, on peut montrer que seule la symétrie A_1' est permise, les autres symétries étant interdites (voir table 3.3).

TABLE 3.3 – Table de caractères du groupe $S_3 \times I$ ou $D_{3h}(M)$

Γ^{ve}	Γ^{ns}	Γ^{TOT}	g_{ns}
A_1'	A_1'	A_1'	1
A_2'	A_1'	A_2'	0
E'	A_1'	E'	0

On notera en particulier que la composante dégénérée de passage par effet tunnel a un poids statistique de zéro ce qui donne lieu à des “niveaux manquants” (missing levels en langage spectroscopique). En conséquence, le dédoublement par effet tunnel des états purement vibrationnels ne peut pas être observé.

TABLE 3.4 – Les combinaisons permises des représentations irréductibles des facteurs vibrationnels et rotationnels dans le développement de l'Eq. (3.8). Les combinaisons symétrisées de fonctions avec $k = \pm 3$ se transforment telles que les représentations A_1' et A_2'' dans $D_{3h}(M)$. Les produits directes, $\Gamma^r \times \Gamma^v$, des deux représentations E conduisent à $A_1 + A_2 + E$ et contiennent la représentation A_1 . Seule la dernière est listée dans la dernière ligne du tableau. La parité est donnée par la règle usuelle ' \times ' =', '' \times ' =', ' \times ' ='', '' \times ' =''.

J	0	1	1	2	2	2	3	3	3	3
k	0	0	± 1	0	± 1	± 2	0	± 1	± 2	$\pm 3^*$
Γ^r	A_1'	A_2'	E''	A_1'	E''	E'	A_2'	E''	E'	A_1'' , A_2''
Γ^v	A_1'	A_2'	E'	A_1'	E''	E'	A_2'	E'	E'	A_1'' , A_2''
$\Gamma^r \times \Gamma^v$	A_1'	A_1'	A_1''	A_1'	A_1'	A_1'	A_1'	A_1''	A_1'	A_1'' , A_1''

3.2.3 Cas des états rovibrationnels $J \neq 0$

Les calculs ont été menés en coordonnées hypersphériques puisqu'elles permettent une implémentation directe de la symétrie totale de permutation-inversion. La fonction d'onde rovibrationnelle Ψ_v^{Jm} de l'ozone "tunneling" peut être écrite comme un développement en produits de facteurs rotationnels $\mathcal{R}_{Jkm}(\Omega)$ et vibrationnels $\psi_v^{Jk}(\mathcal{Q})$

$$\Psi_v^{Jm}(\Omega, \mathcal{Q}) = \sum_k \mathcal{R}_{Jkm}(\Omega) \psi_v^{Jk}(\mathcal{Q}), \quad (3.8)$$

où $\mathcal{R}_{Jkm}(\Omega)$ sont les fonctions d'onde rotationnelles top symétriques proportionnelles aux fonctions de Wigner D_{mk}^J

$$\mathcal{R}_{Jkm}(\Omega) = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} [D_{mk}^J(\Omega)]^*, \quad (3.9)$$

et dépendants des trois angles d'Euler Ω . La partie vibrationnelle de la fonction d'onde dépend de la projection interne k du moment angulaire (cinétique) selon l'axe perpendiculaire au plan de la molécule, désigné par l'axe y dans le tableau 3.1. Notons que la décomposition est faite en termes de mode normaux de $C_{2v}(M)$ ce qui serait une approximation.

Chaque produit du développement (3.8) devrait avoir la même symétrie dans le groupe $D_{3h}(M)$ que la fonction d'onde rovibrationnelle totale, i.e. A_1' ou A_1'' . La symétrie Γ^r des fonctions rotationnelles $\mathcal{R}_{Jkm}(\Omega)$ dans $D_{3h}(M)$ est bien connue (voir par exemple [109, 111]). Cela impose des restrictions sur les représentations irréductibles possibles des facteurs vibrationnels $\psi_v^{Jk}(\mathcal{Q})$: les fonctions d'onde vibrationnelles et rotationnelles devraient être de même type, soit toutes les deux A_1 , soit toutes les deux A_2 , soit toutes les deux E . Il n'y a pas de restrictions sur les parités des fonctions d'onde. La parité des fonctions vibrationnelles est toujours positive, la parité de la fonction rotationnelle est positive pour des k pairs et négative pour des k impairs. Des exemples de représentations irréductibles des fonctions rotationnelles et vibrationnelles sont donnés dans le tableau 3.4 pour $J \leq 3$.

Maintenant occupons-nous de la classification de symétrie des fonctions d'ondes des états résonnants métastables. La limite de dissociation la plus basse de l'ozone produit l'atome d'oxygène, $\text{O}(^3P)$, et la molécule de dioxygène, $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$, dans leurs états fondamentaux électroniques. La dégénérescence orbitale de l'état atomique P est trois. Une orbitale est orientée perpendiculairement au plan des trois noyaux, dénommée p_c dans le tableau 3.1.

Selon le tableau 3.2, cette orbitale p_c se transforme telle que A_2'' dans $D_{3h}(M)$. Les deux orbitales dans le plan se transforment selon E' . D'autre part, la symétrie électronique de la molécule de dioxygène est Σ_g^- dans $D_{\infty h}(M)$, ou A_2'' dans $D_{3h}(M)$. À longue distance, l'état électronique fondamental X^1A_1 de l'ozone se corrèle avec la composante perpendiculaire atomique (p_c) de l'état P plus l'état diatomique Σ_g^- lesquels ont tous les deux la symétrie A_2'' dans $D_{\infty h}(M)$ de telle sorte que leur produit est en effet A_1' .

L'état électronique fondamental de O_2 est antisymétrique par échange de deux noyaux. Puisque les états vibrationnelles de O_2 sont totalement symétriques, cela implique que les fonctions rotationnelles doivent être antisymétriques pour mener à une fonction d'onde totale symétrique. Les fonctions rotationnelles de O_2 se transforment selon Σ_g^+ pour des valeurs paires de j et selon Σ_g^- pour des valeurs impaires. Les états rotationnels de O_2 doivent être par conséquent de moment angulaire rotationnel impair, j , et l'état rovibrationnel le plus bas est ($v = 0, j = 1$).

Maintenant analysons la fonction d'onde asymptotique dans le canal de sortie κ avec $\kappa = 1, 2, 3$. Elle peut être développée en :

$$\Psi_{\kappa v_d j l}^{Jm}(\vec{r}_\kappa, \vec{R}_\kappa) \approx \frac{1}{r_\kappa R_\kappa} \varphi_a^{el} \varphi_d^{el} \chi_{v_d j}(r_\kappa) \mathcal{Y}_{j l}^{Jm}(\hat{r}_\kappa, \hat{R}_\kappa) e^{i(kR_\kappa - l\pi/2)}, \quad (3.10)$$

où $\exp(i(kR_\kappa - l\pi/2))$ est la fonction de diffusion de l'onde sortante et $\chi_{v_d j}(r_\kappa)$ la fonction d'onde vibrationnelle de la molécule de O_2 ; r_κ et R_κ sont les vraies distances, non masse-scalées, dans le système de coordonnées de Jacobi κ . Les fonctions φ_a^{el} et φ_d^{el} représentent les états électroniques de l'atome d' O (P) et la molécule O_2 ($X^3\Sigma_g^-$). Le moment angulaire du mouvement relatif atome-diatome l et de la rotation de la molécule d'oxygène j doivent être couplés pour mener au moment angulaire total J , qui est pris en compte par les harmoniques bipolaires $\mathcal{Y}_{j l}^{Jm}$.

Elles sont définies par :

$$\mathcal{Y}_{j l}^{Jm}(\hat{r}_\kappa, \hat{R}_\kappa) = \sum_{m_l, m_j} C_{j m_j l m_l}^{Jm} Y_{j m_j}(\hat{r}_\kappa) Y_{l m_l}(\hat{R}_\kappa), \quad (3.11)$$

où les Y sont les harmoniques sphériques et C sont les coefficients de Clebsch-Gordan. La fonction de diffusion dans l'éq. (3.10) n'est pas symétrique par permutation des trois noyaux bosoniques et par conséquent, ne peut pas être corrélée sous cette forme à une forme à courte distance de l'éq. (3.8) qui n'a pas le comportement correcte en symétrie (pour les combinaisons des nombres quantiques donnés dans le tableau 3.4).

Pour amener la fonction de l'équation (3.10) à la forme satisfaisant la symétrie permutationnelle des trois bosons, dans le langage de la théorie des groupes, on doit appliquer les projecteurs du groupe $D_{3h}(M)$ des deux représentations irréductibles A'_1 ou A''_1 . Une façon efficace de le faire est d'utiliser l'approche générale de la Réf. [112] applicable au système à trois corps avec un spin nucléaire total arbitraire.

L'équation (19) de cette référence ne prend pas en compte la partie électronique de la fonction d'onde totale. La fonction d'onde électronique du dioxygène φ_d^{el} change de signe par permutation des deux atomes et sous opération d'inversion et la φ_a^{el} atomique change de signe sous l'inversion seulement. Par conséquent, les éq. (19) de la réf. [112] prend la forme suivante pour le cas présent

$$\begin{aligned} (12) \Psi_{\kappa v_d j l}^{Jm}(\vec{r}_\kappa, \vec{R}_\kappa) &= (-1)^{j+1} \Psi_{\kappa v_d j l}^{Jm}(\vec{r}_\kappa, \vec{R}_\kappa) \\ E^* \Psi_{\kappa v_d j l}^{Jm}(\vec{r}_\kappa, \vec{R}_\kappa) &= (-1)^{l+j} \Psi_{\kappa v_d j l}^{Jm}(\vec{r}_\kappa, \vec{R}_\kappa) \end{aligned} \quad (3.12)$$

Avec ces propriétés, les projecteurs P_Γ prend la forme⁶ (voir éq. (20) de la réf. [112])

$$P_\Gamma \Psi_{\kappa v_d j l}^{Jm}(\vec{r}_\kappa, \vec{R}_\kappa) = (1 + \chi_{23}^\Gamma(23) + \chi_{31}^\Gamma(31)) (1 + (-1)^{j+1} \chi_{12}^\Gamma) (1 + (-1)^{l+j} \chi_{E^*}^\Gamma) \Psi_{\kappa v_d j l}^{Jm}(\vec{r}_\kappa, \vec{R}_\kappa)$$

pour n'importe laquelle des représentations de $D_{3h}(M)$. Ici, χ^Γ sont les caractères de la représentation Γ donnée dans le tableau 3.2. À partir de l'expression dans les secondes parenthèses du membre de droite de l'équation au-dessus, il est clair que pour les représentations permises A'_1 et A''_1 , si j est pair, les projecteurs donnent identiquement zéro. Ceci signifie simplement qu'une molécule libre $^{16}O_2$ ($X^3\Sigma_g^-$) peut seulement avoir des moments angulaires rotationnels j impairs. L'expression dans les troisièmes parenthèses signifie que les nombres quantiques l et j ont des parités différentes, les projecteurs donnent identiquement zéro pour A'_1 (mais pas pour A''_1). En particulier, cela implique que les états dissociatifs de $^{16}O_3$ avec des moments angulaires rotationnels $J = 0$ n'existent pas dans le cadre de l'approximation adiabatique.

6. le "+1" de la deuxième parenthèse du membre de droite vient du changement de signe par permutation des deux atomes et dans la troisième expression du membre de droite, il n'y a pas de "+1" car on a à la fois le changement de signe dû à l'opération d'inversion sur φ_d^{el} et le changement de signe dû à l'inversion de φ_a^{el} atomique.

3.3 La dynamique nucléaire

L'approche théorique stationnaire présente pour décrire la dynamique nucléaire a été développée précédemment par Kokouline *et al.* [110,113–115]. Elle est basée sur une procédure en deux étapes pour résoudre l'équation stationnaire de Schrödinger en coordonnées hypersphériques [30,33,116]. Bien que la méthode ait été précédemment appliquée à plusieurs problèmes à trois corps, elle n'a jamais été appliquée à un système à trois particules avec des masses aussi importantes et ni avec autant d'états liés : dans la Réf. [114], la méthode a été développée et testée sur un système test de trois noyaux bosoniques avec un potentiel très peu profond n'ayant qu'un seul état lié et une seule résonance. Dans la Réf. [115], la méthode a été employée pour calculer les résonances dans des collisions à trois corps d'atomes d'hydrogène. La surface d'énergie potentielle la plus basse de H₃ a deux nappes couplées sans aucun état lié mais avec beaucoup de résonances. La méthode a aussi été utilisée de manière systématique pour représenter les continuums vibrationnels dans l'étude des recombinaisons dissociatives des isotopologues de H₃⁺ [117,118]. Une différence importante de la présente étude avec la précédente est que le nombre d'états liés est large ce qui requiert une base significativement plus large pour représenter la dynamique vibrationnelle près et au-dessus de la dissociation.

Nous résumons brièvement les principaux éléments de cette approche. Pour résoudre l'équation de Schrödinger

$$[T(\rho,\theta,\phi) + V(\rho,\theta,\phi)] \Phi_v(\rho,\theta,\phi) = E_v \Phi_v(\rho,\theta,\phi) \quad (3.13)$$

pour trois particules interagissant selon le potentiel $V(\rho,\theta,\phi)$ dans les coordonnées hypersphériques, d'abord, on obtient les courbes adiabatiques hypersphériques $U_a(\rho)$ et les états hyperangulaires $\varphi_a(\rho_i; \theta, \phi)$ correspondants (hyperspherical adiabatic states – HSA) en résolvant l'équation dans un espace à deux dimensions des hyperangles θ et ϕ pour des valeurs fixes de l'hyperrayon ρ_j ($j = 1, 2, \dots$), i.e. l'équation suivante est résolue :

$$\left[\hbar^2 \frac{\Lambda^2 + \frac{15}{4}}{2\mu\rho_j^2} + V(\rho_i; \theta, \phi) \right] \varphi_a(\rho_j; \theta, \phi) = U_a(\rho_i) \varphi_a(\rho_j; \theta, \phi). \quad (3.14)$$

Dans l'équation du dessus, Λ^2 est le grand moment angulaire au carré [31,33] et μ est la masse réduite à trois particules : pour des atomes d'oxygène identiques avec des masses m_{O} , on a $\mu = m_{\text{O}}/\sqrt{3}$. L'équation est résolue en utilisant l'approche décrite dans [34]. La solution de l'Eq. (3.14) nous fournit les courbes adiabatiques $U_a(\rho)$ et les fonctions propres $\varphi_a(\rho; \theta, \phi)$, définissant un ensemble de canaux HSA a . Des états HSA sont ensuite utilisés pour développer la fonction d'onde Φ_v dans l'Eq. (3.13)

$$\Phi_v(\mathcal{Q}) = \sum_a \psi_a(\rho_j) \varphi_a(\rho_j; \theta, \phi). \quad (3.15)$$

Les coefficients de développement $\psi_a(\rho_i)$ dépendent de l'hyperrayon ρ . En suivant l'idée originale de la Réf. [35], les fonctions d'onde hyperradiales $\psi_a(\rho_i)$ sont développées dans la base de représentation variable discrète (DVR) $\pi_j(\rho)$.

$$\psi_a(\rho) = \sum_j c_{j,a} \pi_j(\rho). \quad (3.16)$$

en insérant les deux développements au-dessus dans l'équation de Schrödinger initiale (3.13), on obtient

$$\sum_{j',a'} \left[\langle \pi_{j'} | -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{d\rho^2} | \pi_j \rangle \mathcal{O}_{j'a',ja} + U_a(\rho_j) \delta_{j',j} \delta_{a'a} \right] c_{j'a'} = E \sum_{a'} \mathcal{O}_{ja',ja} c_{ja'} \quad (3.17)$$

avec

$$\mathcal{O}_{j'a',ja} = \langle \varphi_{a'}(\rho_{j'}; \theta, \phi) | \varphi_a(\rho_j; \theta, \phi) \rangle. \quad (3.18)$$

dans l'équation du dessus, les éléments matriciels des dérivées du second ordre selon ρ sont calculés analytiquement (voir, par exemple, [36,37] et les références à l'intérieur).

L'approche décrite pour résoudre l'équation de Schrödinger en utilisant la base adiabatique remplace les formes usuelles de couplages non-adiabatiques en termes de dérivées selon ρ avec des recouvrements entre les états adiabatiques $\varphi_a(\rho, \theta, \phi)$ évalués à différentes valeurs de ρ . L'approche décrite est particulièrement avantageuse ici, puisque l'adiabaticité du mouvement hyperradial, quand il est séparé du mouvement hyperangulaire, n'est pas satisfaisant si bien que de multiples croisements évités entre les énergies HSA $U_a(\rho)$ apparaissent. C'est la situation usuelle dans la dynamique à trois corps. Représenter les couplages non-adiabatiques par des dérivées $\langle \varphi_{a'} | \partial / \partial \rho | \varphi_a \rangle$ et $\langle \varphi_{a'} | \partial^2 / \partial \rho^2 | \varphi_a \rangle$ et près des croisements évités devraient requérir une grille avec des petits pas en ρ . L'utilisation d'intégrales de recouvrement entre les états HSA réduit significativement le nombre de points grille selon ρ requis pour une représentation précise de la dynamique vibrationnelle.

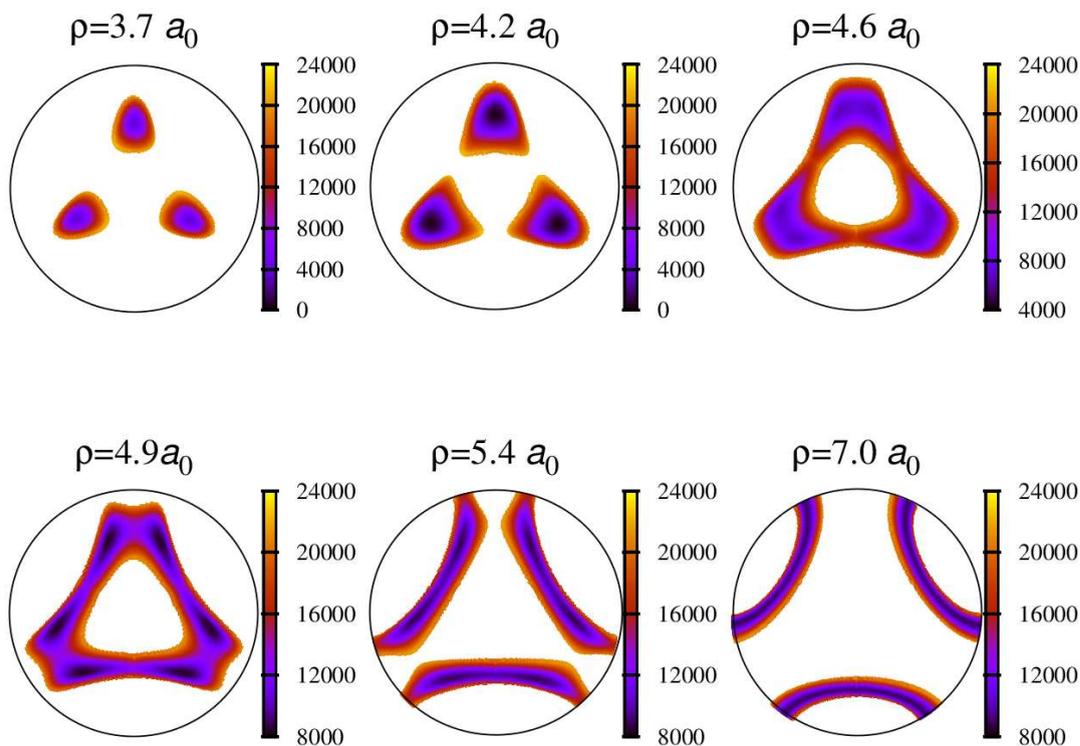


FIGURE 3.4 – Surface d'énergie potentielle de l'ozone, NR_PES de la Réf. [9], comme la fonction des deux hyperangles pour plusieurs valeurs de l'hyper-rayon. Dans les tracés, les hyperangles sont représentés dans le système de coordonnées polaires (voir Fig. 6 de la réf. [111]) : θ augmente à partir du centre de chaque tracé jusqu'à son bord; ϕ est une variable cyclique (angle polaire) variant de 0 à 2π . Le minimum de la PES, situé près de $\rho = 4,2 a_0$, est choisi comme origine. L'énergie électronique de dissociation de l'atome et la molécule diatomique à l'équilibre est de 9150 cm^{-1} .

Dans la Réf. [9], les principales caractéristiques de la PES ont été démontrées en coordonnées internes. Dans l'étude présente, la NR_PES de la Réf. [9] qui a été originellement définie dans les puits C_{2v} , a été symétrisée selon les permutations nucléaires et convertie en coordonnées hypersphériques [30, 33, 116]. La Fig. 3.4 montre la PES comme une fonction des deux hyperangles pour plusieurs valeurs de l'hyper-rayon. Comme le montre le tracé à $\rho = 5,4$ bohrs, la barrière de potentiel entre les puits est située aux énergies de 9000 cm^{-1} c'est-à-dire très proches de la limite de dissociation. Le passage entre les puits a lieu à des géométries au-delà de "l'épaule" du potentiel de l'ozone. Par conséquent, on peut s'attendre des résonances faiblement liées de basse énergie délocalisées entre les trois puits de potentiel. Pour représenter la dynamique nucléaire de telles résonances à des niveaux proches de la dissociation, nous avons besoin de prendre en compte les trois potentiels simultanément. L'énergie de dissociation D_0 de $^{16}\text{O} (^3P)$ et les produits

$^{16}\text{O}_2$ ($X^3\Sigma_g^- [v_d = 0, j = 0]$), calculée à partir de la PES de la Réf. [9], est de 8555 cm^{-1} au-dessus du niveau rovibrationnel fondamental de $^{16}\text{O}_3$.

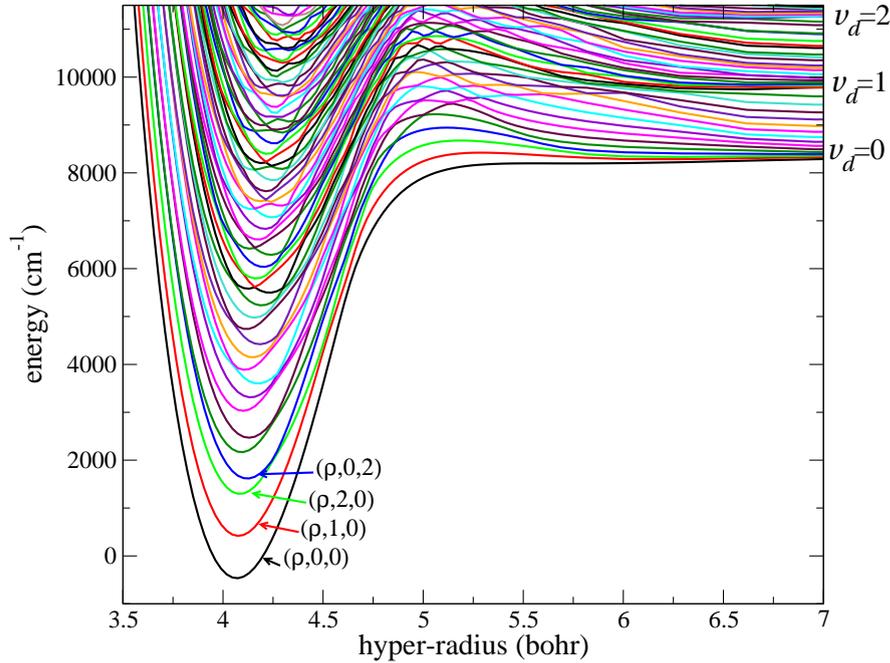


FIGURE 3.5 – Les courbes adiabatiques hypersphériques $U_a(\rho)$ de la représentation irréductible A_1 et $J = 0$ comme fonction de l'hyper-rayon obtenu pour $^{16}\text{O}_3$. Dans cette figure, l'origine des énergies est choisie au niveau vibrationnel fondamental de $^{16}\text{O}_3$, situé à $1443,524\text{ cm}^{-1}$ au-dessus du minimum du PES. Les labels $v_d = 0, 1, 2$ indiquent les énergies des canaux vibrationnels asymptotiques de $\text{O} + \text{O}_2(v_d)$. Les multiples courbes HSA entre les canaux vibrationnels correspondent aux différents canaux rotationnels j de la molécule d'oxygène en train de se dissocier. Pour les états vibrationnels A_1 , seuls les j pairs sont permis. À cause de $J = 0$, l'onde partielle dans chaque canal asymptotique (v_d, j, l) est déterminée simplement par $l = j$.

Une manière pratique d'analyser la dynamique nucléaire de trois atomes est donnée par les courbes HSA qui peuvent être vues de manière similaire aux courbes de Born-Oppenheimer pour des molécules diatomiques, excepté que la coordonnée adiabatique de dissociation dans les courbes HSA est l'hyper-rayon ρ , et non la distance interatomique. Au contraire du cas de la séparation entre les mouvements électroniques et vibrationnels de Born-Oppenheimer pour les molécules diatomiques, les couplages non-adiabatiques entre les états HSA sont toujours forts et ne peuvent pas être négligés. Néanmoins beaucoup de caractéristiques clés de la dynamique peuvent aisément être identifiées et qualitativement étudiées. Les courbes HSA obtenues pour la symétrie vibrationnelle A_1 et $J = 0$ sont montrées dans la Fig. 3.5. À des petites valeurs de l'hyper-rayon, près de $\rho = 4,2$ bohr, les courbes HSA les plus basses ont un minimum qui correspond à O_3 à l'équilibre. Chacune des courbes HSA les plus basses près du minimum représente approximativement une combinaison particulière de v_2 et v_3 les modes vibrationnels de O_3 . Le mode v_1 est représenté par la variable continue ρ , laquelle n'est pas quantifiée à la première étape dans l'espace des coordonnées HSA. Par conséquent, la courbe la plus basse $U_a(\rho)$ ($a = 1$) près de $\rho = 4,2$ bohr est une représentation adiabatique de l'ensemble des modes vibrationnels de O_3 correspondant aux nombres quantiques des modes normaux $v_2 = v_3 = 0$, la seconde et la troisième courbe HSA correspondent à $(v_2 = 1, v_3 = 0)$ et $(v_2 = 2, v_3 = 0)$, la quatrième est $(v_2 = 0, v_3 = 2)$, etc. v_3 impair n'est pas présent dans la symétrie vibrationnelle A_1 .

À des énergies proches et au-dessus de 6000 cm^{-1} au-dessus du niveau $(0,0,0)$, les modes normaux sont significativement mélangés et le mode d'assignement devient plus difficile. Cependant, les courbes HSA à grande énergie au-dessus de l'énergie de dissociation et à grand ρ , fournissent

une description pratique de la dynamique de dissociation. À grand ρ , chaque courbe adiabatique converge vers un canal asymptotique particulier représenté par un niveau rovibrationnel (v_a, j) de O_2 et une onde partielle de mouvements relatifs de O_2 et O . Comme on peut le voir, il y a de multiples croisements évités très ténus, spécialement dans la zone de transition des courts ρ aux larges ρ .

3.4 Les états liés près de la limite de dissociation et les résonances prédissociées

Une série de calculs avec différents paramètres de l’approche numérique a été menée pour estimer l’incertitude sur les énergies obtenues dans la procédure numérique. Le résultat final pour les niveaux vibrationnels A_1 et A_2 ont été obtenu avec 60 états HSA. Le nombre d’intervalles de B-splines utilisés pour chacun des angles hypersphériques θ et ϕ était de 120. De manière similaire au précédent travail accompli par Alijah et Kokoouline sur la molécule de H_3^+ , l’intervalle de variation de φ était de $\pi/6$ à $\pi/2$ dans les calculs des niveaux A_1 et A_2 . Les intervalles de variation de ρ étaient de 2,9 à 16 et une largeur de pas variable [37,113,115] selon la grille en ρ a été utilisé avec 192 points. L’incertitude estimée due à la méthode numérique employée est meilleure que $0,001 \text{ cm}^{-1}$ pour les niveaux vibrationnels bas est d’environ $0,01 \text{ cm}^{-1}$ pour les niveaux autour de 7500 cm^{-1} au-dessus du niveau vibrationnel fondamental. L’erreur de convergence est significativement plus basse que l’incertitude de la PES de l’ozone.

La figure 3.6 compare les énergies des centres de bandes de $^{16}O_3$ jusqu’à 8000 cm^{-1} obtenues dans cette étude avec les calculs précédents [9] et les données expérimentales [47,53–56,97–102]. La déviation RMS entre les calculs de la réf. [9] en symétrie C_{2v} et les présents calculs en symétrie D_{3h} est de $0,03 \text{ cm}^{-1}$ seulement jusqu’à ce cut-off en énergie. Cela confirme une bonne convergence de l’ensemble de la base nucléaire des deux méthodes. La déviation RMS pour tous les centres de bandes vibrationnelles directement observées dans les expériences de spectroscopie haute résolution est de 1 cm^{-1} . C’est environ un ordre de magnitude meilleur que la précision des calculs vibrationnels utilisant d’autres PES d’ozone disponibles dans la littérature. L’incertitude dans la détermination des énergies de résonance dépend de leur largeur et est grosso modo de 10% des largeurs respectives. L’incertitude dans les largeurs calculées est meilleure que 20% pour la plupart des résonances.

L’assignation des bandes vibrationnelles est simplifiée en utilisant la dépendance vibrationnelle des constantes rotationnelles prédites à partir de la PES et dérivée des analyses spectrales rovibrationnelles comme décrit dans les réf.s [54,97–101,103]. La constante rotationnelle la plus grande, A_v , correspondant à la “linéarisation” selon l’axe z est donnée par l’expression suivante en coordonnées hypersphériques [119]

$$A_v = \langle \Psi_v^{00} | \frac{1}{\mu \rho^2 (1 - \sin \theta)} | \Psi_v^{00} \rangle. \quad (3.19)$$

Pour des excitations vibrationnelles basses, la constante rotationnelle A_v a un comportement presque linéaire selon les nombres quantiques des modes normaux v_1, v_2 , ou v_3 avec des coefficients de proportionnalité différents pour chaque mode.

Ceci peut être vu sur la figure 3.7. Par exemple, quand $v_1 = v_3 = 0$, les niveaux $(0, v_2, 0)$ forment presque une droite sur le tracé de $A_v(E_v)$. La même chose est vraie pour les autres séries : $(v_1, 0, 0)$, $(0, 0, v_3)$, $(1, v_2, 0)$, etc. Près des limites de dissociation, l’approximation des modes normaux n’est plus valide et les séries commencent à se mélanger bien que les séries $(v_1, 0, 0)$ et $(0, v_2, 0)$ survivent même au-dessus de la dissociation. De tels états ne peuvent pas se dissocier en $O_2 + O$ à moins d’être mélangés au mode vibrationnel antisymétrique.

Les Fig. 3.8, 3.9 et le panneau supérieur de la Fig. 3.10 montrent les fonctions d’onde de cinq niveaux vibrationnels liés de symétrie vibrationnelle A_1 en terme de coordonnées de Jacobi R, r et γ , où r est la distance entre deux noyaux d’oxygène d’une paire choisie, R est la distance du centre de masse de cette paire au troisième noyau, et γ l’angle entre les vecteurs selon r et R . Les panneaux de gauche des figures montrent la dépendance des fonctions d’onde en R et γ . L’intervalle de variation de γ est de 0° à 180° , de sorte que cela couvre deux des trois arrangements équivalents

possibles des trois noyaux, i.e. cela représente deux des trois puits de potentiel du potentiel de l'ozone. De manière évidente, les fonctions d'onde obtenues sont symétriques par échange entre les deux puits. Puisque les calculs ont été menés en coordonnées hypersphériques, les fonctions d'onde sont aussi symétriques selon l'échange impliquant le troisième puits, mais les coordonnées de Jacobi ne peuvent pas aisément représenter une telle symétrie.

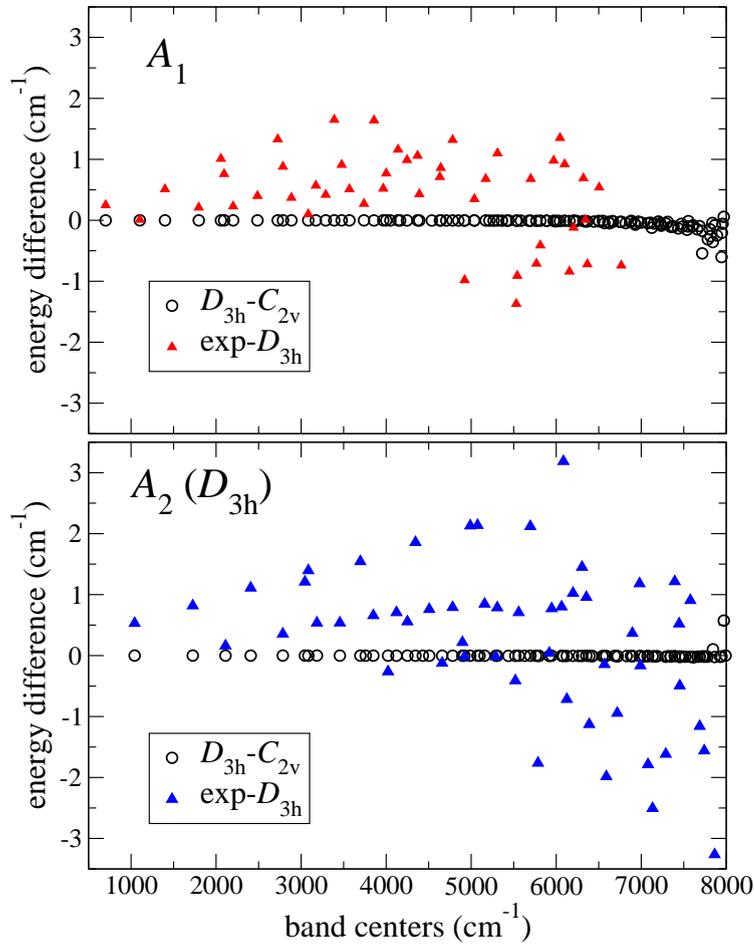


FIGURE 3.6 – Comparaison des énergies des centres de bandes obtenues dans cette étude avec les calculs précédents [9] et les données expérimentales [47, 53–56, 97–102] pour les deux symétries vibrationnelles (A_1 et A_2 dans le groupe D_{3h} employé ici, A_1 et B_1 dans le groupe C_{2v} employé dans la réf. [9]). La différence entre ces calculs et les précédents et les données expérimentales est étiquetée $D_{3h} - C_{2v}$ et $\text{exp}-D_{3h}$ respectivement.

Pour montrer la nature des fonctions d'onde des différents modes normaux, les fonctions d'onde choisies dans les Fig. 3.8, 3.9, et 3.10 représentent les modes vibrationnels “purs” : $(7,0,0)$, $(0,11,0)$, $(0,12,0)$, $(0,0,4)$, et $(0,0,6)$. Il est facile d'identifier les modes purs v_1 (symmetric stretching) et v_2 (bending) en comptant les noeuds en coordonnées de Jacobi, mais le comportement du mode stretching antisymétrique v_3 est plus compliqué en coordonnées de Jacobi.

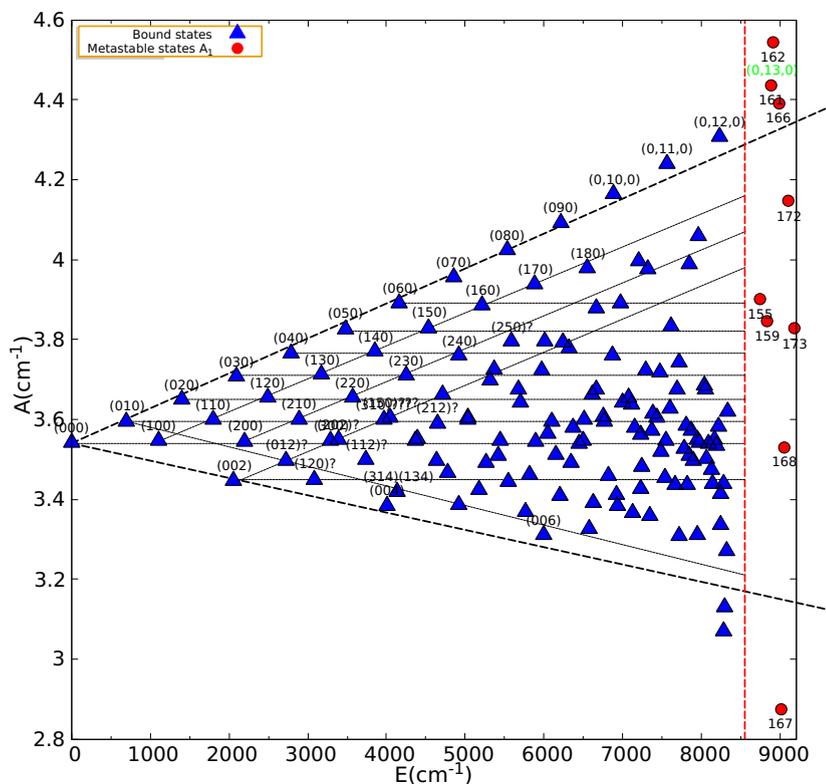


FIGURE 3.7 – La plus grande des trois constantes rotationnelles pour les états vibrationnels A_1 dans le groupe D_{3h} . La dépendance presque linéaire en énergie de la constante rotationnelle A_v des états vibrationnels permet un assignement des modes normaux pour les niveaux d'énergie bas. Les nombres quantiques des modes normaux sont spécifiés pour quelques niveaux. Notons que à haute énergie l'assignement des modes normaux devient "nominatif" et doit être pris avec précaution à cause du fort mélange des états de la base anharmonique.

Pour le calcul des états au-dessus de la limite de dissociation D_0 , un potentiel absorbant complexe (CAP) et un pas de grille variable adapté à la longueur d'onde de de Broglie locale ont été utilisés comme décrit dans la réf. [114]. Les paramètres du CAP ont été choisis pour absorber le flux de dissociation sortant pour l'intervalle d'énergie approximativement entre 100 et 4000 cm^{-1} . Quand la méthode du CAP est utilisée, le spectre de la matrice hamiltonienne pour les énergies au-dessus de la limite de dissociation contient non seulement les états résonnants de durée de vie relativement longue mais aussi les "états de boîte" non physiques. Les parties réelles et imaginaires des valeurs propres des états de boîte dépendent du CAP et des paramètres de grille. Une séparation manuelle des résonances et des états de boîte est difficile pour ce cas, à cause d'un large nombre de résonances. Plusieurs calculs avec des paramètres variables tels que le CAP, le nombre de points grille selon ρ , le nombre d'états HSA, le nombre de B-splines dans les calculs HSA ont été menés. Les spectres obtenus avec différents ensembles de paramètres ont été comparés nous permettant de séparer les états de boîte des résonances, étant donné que ces dernières ne dépendent pas des paramètres numériques dans les calculs convergés. Le panneau du bas de la Fig. 3.10 donne un exemple de fonction d'onde de résonance de symétrie vibrationnelle A_1 . Comme discuté au-dessus, de tels niveaux $J = 0$ ne sont pas permis pour l'ozone $^{16}\text{O}_3$, au moins dans l'approximation de la PES fondamentale isolée, mais nous les considérons parce que la même analyse peut être appliquée aux autres isotopologues de O_3 et aussi parce qu'un comportement similaire peut être exhibé par les facteurs vibrationnels des états A_2 rotationnellement excités lesquels sont autorisés pour l'ozone.

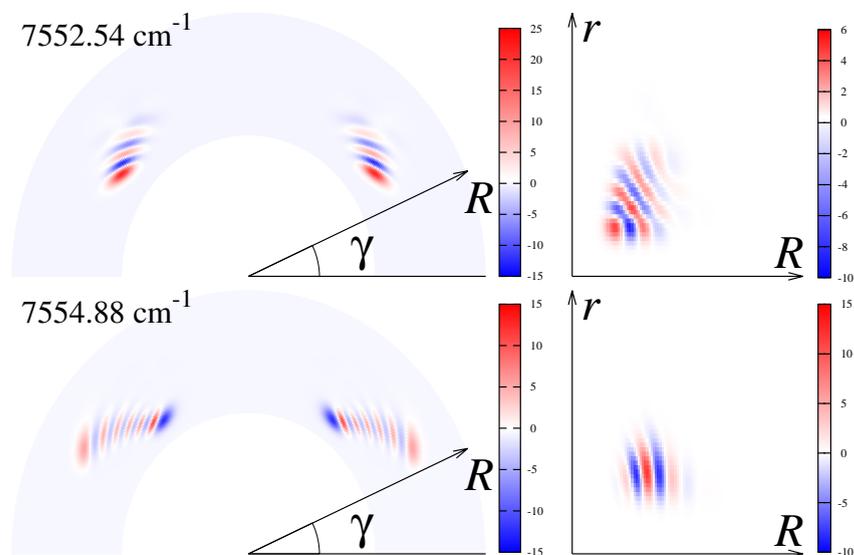


FIGURE 3.8 – Les fonctions d’onde des niveaux (7,0,0) (panneaux du haut) et (0,11,0) (panneaux du bas) comme fonctions des coordonnées de Jacobi R , r et γ . Seule la partie vibrationnelle (sans la partie rotationnelle) des fonctions d’onde est donnée. Sur les panneaux de gauche, la dépendance en R et γ est montrée pour une valeur fixée de $r = 2,28 a_0$, ce qui est la distance nucléaire à l’équilibre de la molécule de O_2 . Les panneaux de droite montrent la dépendance en R , r pour $\gamma = 40^\circ$ fixé.

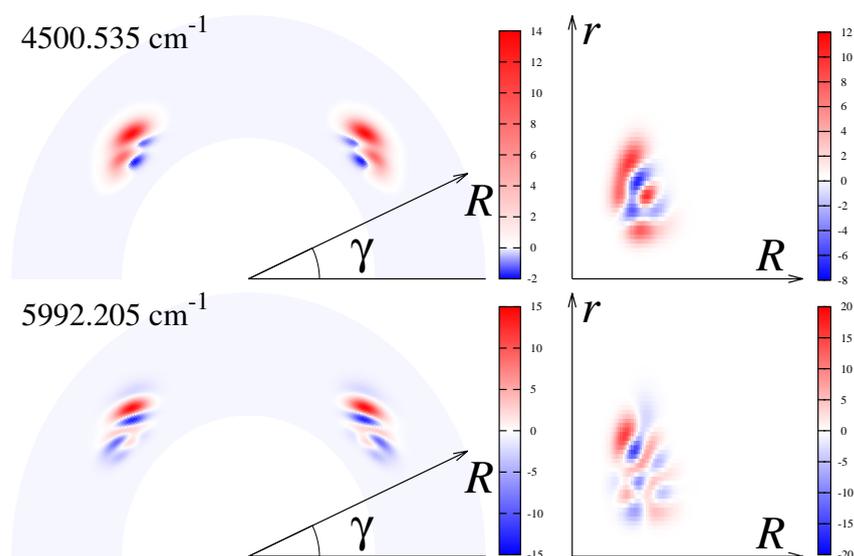


FIGURE 3.9 – Comme sur la Fig. 3.8, mais pour les modes stretching antisymétrique (0,0,4) (panneau du haut) et (0,0,6) (panneau du bas).

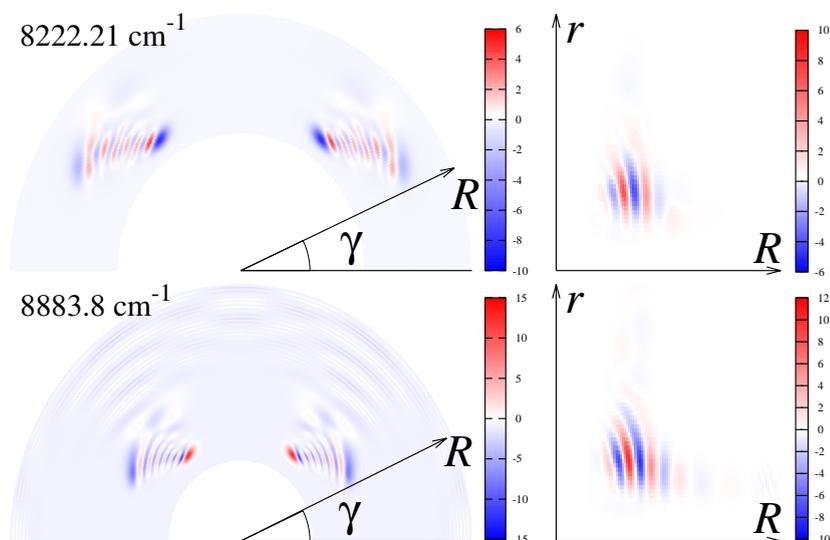


FIGURE 3.10 – Comme la Fig. 3.8, mais pour l'état vibrationnel lié (0,12,0) (panneau du haut) et l'état vibrationnel résonnant (0,13,0) (panneau du bas). L'intervalle de variation de R dans les tracés du panneau de gauche est plus grand que dans les Fig. 3.8 et 3.9 dans le but de montrer la queue des fonctions d'onde à grande distance. Notons que l'état montré dans la figure du bas existe seulement si la rotation est excitée. Par conséquent, les fonctions d'onde sont juste les parties vibrationnelles des fonctions rovibrationnelles totales.

À courte distance, la résonance est simplement décrite par la contribution du mode normal (0,13,0). Sa fonction d'onde paraît très similaire à celle de l'état (0,12,0). Il est encore lié mais il a un noeud de plus selon la coordonnée v_2 . Le flux dissociatif de sortie est clairement visible dans le tracé R, γ . Le contraste du tracé R, r n'est pas suffisant pour voir le flux clairement. La résonance vibrationnelle (0,13,0) correspond à un mouvement de bending de large amplitude de l'ozone. L'énergie de telles oscillations de bending est au-dessus de la limite de dissociation, mais le système ne se dissocie pas rapidement, du fait que la dissociation de $O_2 + O$ implique que deux des trois distances internucléaires devraient devenir très larges et que la troisième distance devrait rester petite tandis que, quand la molécule oscille dans les modes v_2 ou v_1 , toutes les distances internucléaires augmentent simultanément. La Fig. 3.11 montre la dépendance vibrationnelle des constantes rotationnelles A_v obtenues pour la symétrie vibrationnelle A_2 dans le groupe $D_{3h}(M)$. L'origine en énergie de la figure est la même que dans la Fig. 3.7, i.e. l'énergie du niveau rovibrationnel fondamental de l'ozone (0,0,0), $J = 0$. Les mêmes trois familles de niveaux vibrationnels correspondant aux trois modes normaux sont aisément identifiées. La figure inclut aussi des résonances prédissociées à basse énergie au-dessus de la limite de dissociation. La Fig. 3.14 montre des largeurs des niveaux vibrationnels A_2 situées au-dessus de la limite de dissociation. La plupart des résonances montrées sur la figure ont des largeurs entre 2 et 70 cm^{-1} (durée de vie entre 0,08 et 2 ps) avec quelques données ayant des largeurs significativement plus petites. Ces données qui dévient de la plupart des autres résonances sont les niveaux hautement excités dans le mode v_1 , comme montré dans les Fig. 3.16 et les Fig. 3.12.

Les Fig. 3.15, 3.16, 3.12 montrent quelques niveaux vibrationnels liés et résonnants obtenus pour la symétrie vibrationnelle A_2 dans le groupe $D_{3h}(M)$. Les niveaux vibrationnels (v_1, v_2, v_3) avec des v_3 impairs ont la symétrie globale A_2 . Comme mentionné ci-dessus, les états de continuum (incluant les états dissociatifs) de l'ozone $^{16}O_3$ peuvent seulement être de symétrie vibrationnelle A_2 .

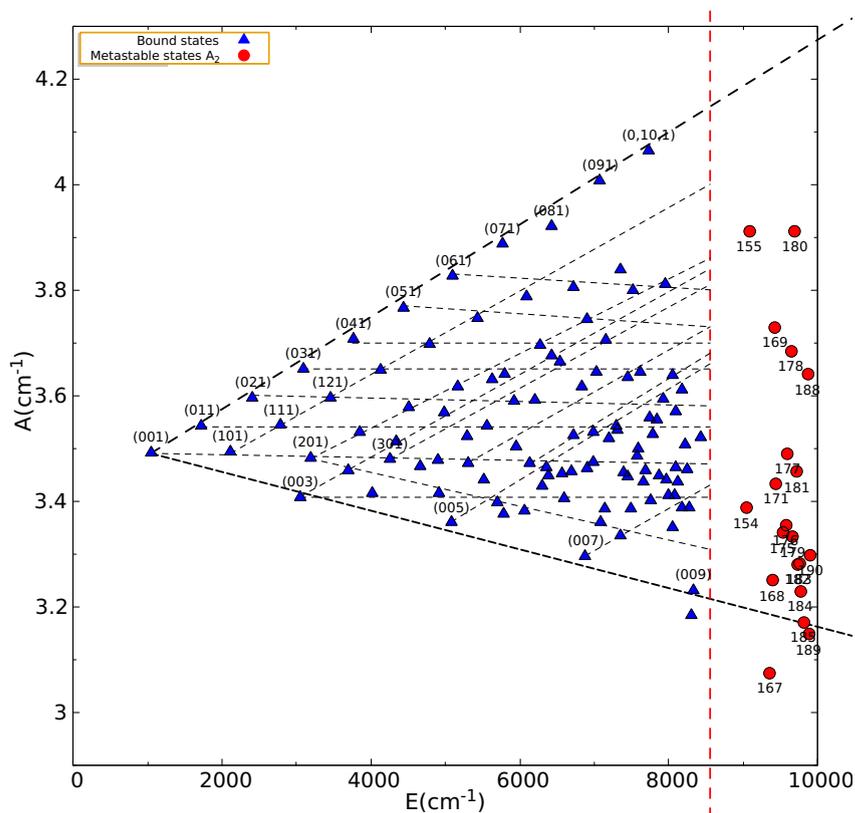


FIGURE 3.11 – Les constantes rotationnelles A_v pour les états vibrationnels $A_2(D_{3h})$. Les nombres quantiques normaux sont spécifiés pour quelques niveaux. Au-dessus du seuil de dissociation (la ligne verticale rouge en pointillés), les niveaux vibrationnels sont prédissociés.

La Fig. 3.16 montre deux fonctions d'onde résonnantes de la série $(v_1, 0, 1)$. Bien que l'excitation du mode v_1 diffère de ceux des deux niveaux seulement d'un quantum, leurs temps de vie sont très différents : 330 ps pour le niveau $(8, 0, 1)$ et 3.1 ps pour le niveau $(9, 0, 1)$. La Fig. 3.12 montre deux exemples de fonctions d'onde pour des niveaux où tous les modes sont excités et mélangés.

La Fig. 3.13 montre les énergies des niveaux permis par la symétrie pour les deux valeurs les plus basses du moment angulaire, $J = 0$ et 1. La notation standard $\{J_{K_a K_c}\}$ pour les états rotationnels des molécules toupies asymétriques est utilisée pour les états liés à l'intérieur du puits. La représentation irréductible dans le groupe de permutation S_3 de la partie vibrationnelle de la fonction d'onde totale est aussi spécifiée. Seuls les états vibrationnels des représentations irréductibles $A_2(D_{3h})$ peuvent dissocier et par conséquent, seules les résonances de cette symétrie sont montrées sur cette figure.

3.5 Conclusion

Dans cette étude, les énergies, les largeurs et les fonctions d'onde des résonances vibrationnelles de $^{16}\text{O}_3$ sont déterminées pour des niveaux jusqu'à environ 3000 cm^{-1} au-dessus de la limite de dissociation. Les résonances prédissociées ont des durées de vie entre 0,08 et 2 ps avec quelques niveaux de longue durée de vie. Ces outliers sont les niveaux hautement excités dans les modes v_1 et v_2 . Un exemple d'état à longue durée de vie est le niveau $(9, 0, 0)$ avec $J=1$ qui a une durée de vie de 330 ps. Les énergies des états liés de l'isotopologue de l'ozone $^{16}\text{O}_3$ jusqu'à la limite de dissociation ont aussi été calculées. La symétrie totale de permutation inversion $S_3 \times I$ des trois noyaux d'oxygène a été pris en compte en utilisant les coordonnées hypersphériques. L'effet de la symétrie est négligeable pour les niveaux au fond du potentiel de l'ozone, mais les niveaux vibrationnels près de la limite de dissociation ne peut pas être correctement représentés à l'intérieur

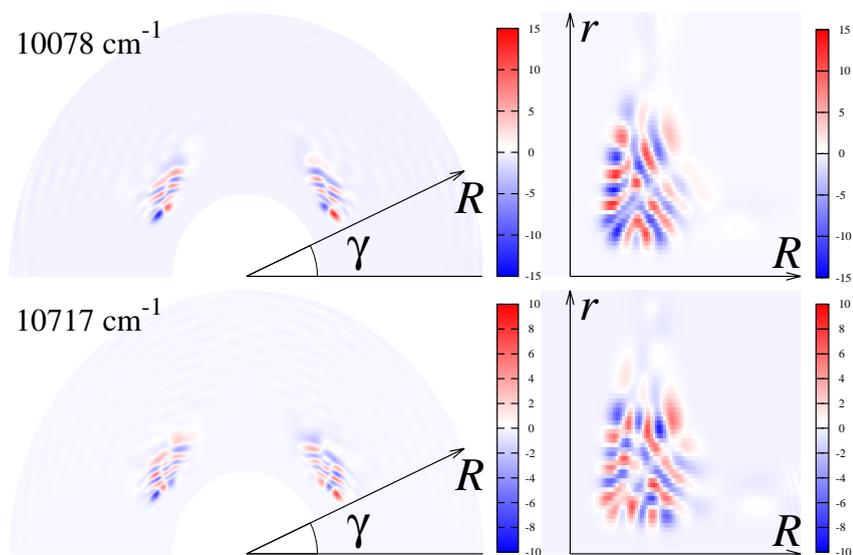


FIGURE 3.12 – Partie vibrationnelle des fonctions d’onde de deux niveaux hautement excités des symétries $A_2(D_{3h})$. Elles sont vibrationnellement assignées en $(8,1,1)$ et $(8,2,1)$ via la décomposition en modes normaux en utilisant la méthode des transformations de contact de la réf. [120]. Les largeurs calculées sont $\Gamma = 0,36 \text{ cm}^{-1}$ pour la fonction montrée dans les panneaux supérieurs et $0,8 \text{ cm}^{-1}$ pour la fonction montrée dans les panneaux inférieurs.

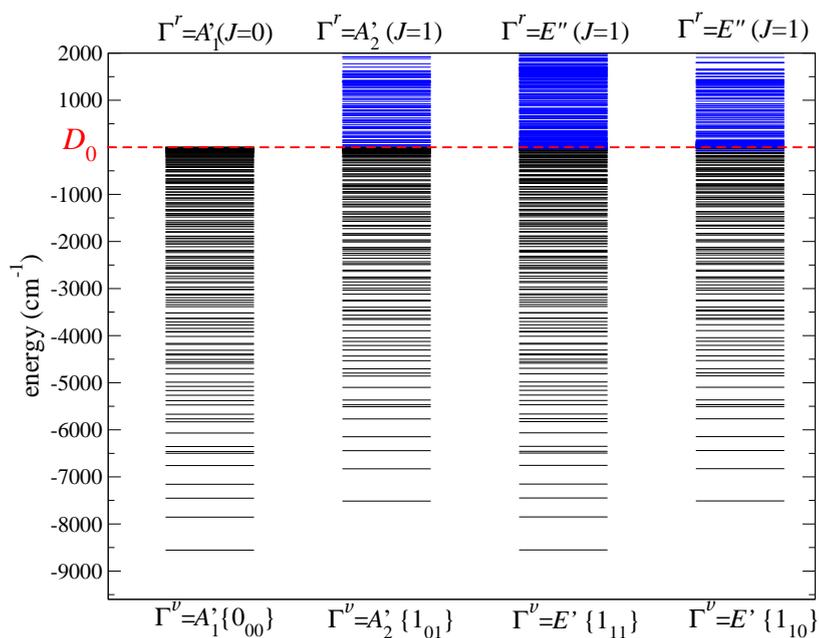


FIGURE 3.13 – Les énergies des niveaux vibrationnels pour $J = 0$ et $J = 1$. En plus du symbole $\{J_{K_a K_c}\}$ des états rotationnels d’une molécule en toupie asymétrique, les représentations irréductibles de la partie vibrationnelle (Γ^v , en-dessous du graphique) et la partie rotationnelle (Γ^r , au-dessus du graphique) de la fonction d’onde sont spécifiées. Les résonances correspondantes sont montrées en couleur bleue.

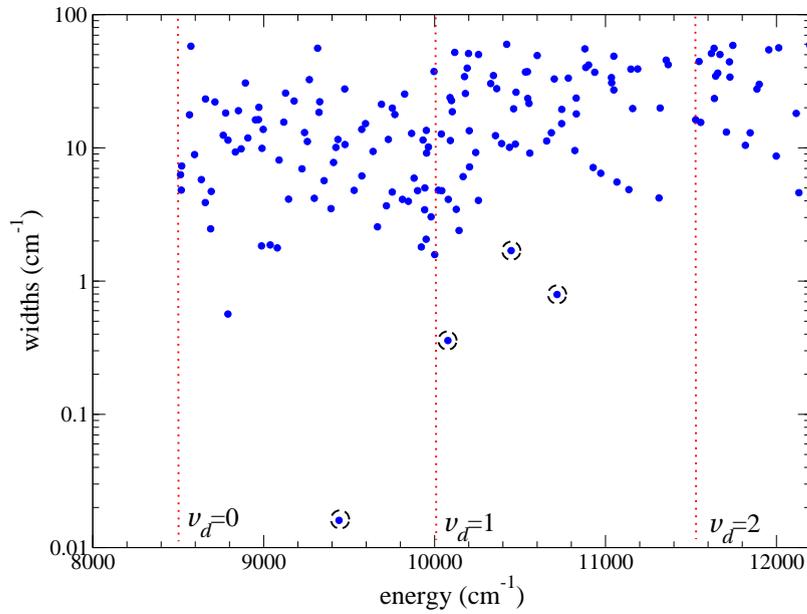


FIGURE 3.14 – Largeurs, Γ , de résonances des niveaux vibrationnels de $A_2(D_{3h})$. Les lignes verticales en pointillés indiquent les énergies seuil des canaux de dissociation avec différents niveaux d'excitation de la molécule de dioxygène $v_d = 0, 1$ et 2 . Numériquement, les durées de vie τ en ps sont reliées aux largeurs Γ en cm^{-1} par $\tau[\text{ps}] = (2\pi c\Gamma[\text{cm}^{-1}])^{-1}$, où c est la célérité de la lumière en unités cm/ps , $c = 0.0299792458 \text{ cm}/\text{ps}$. Les fonctions d'onde des niveaux entourés sont montrés dans les Fig. 3.16 et 3.12.

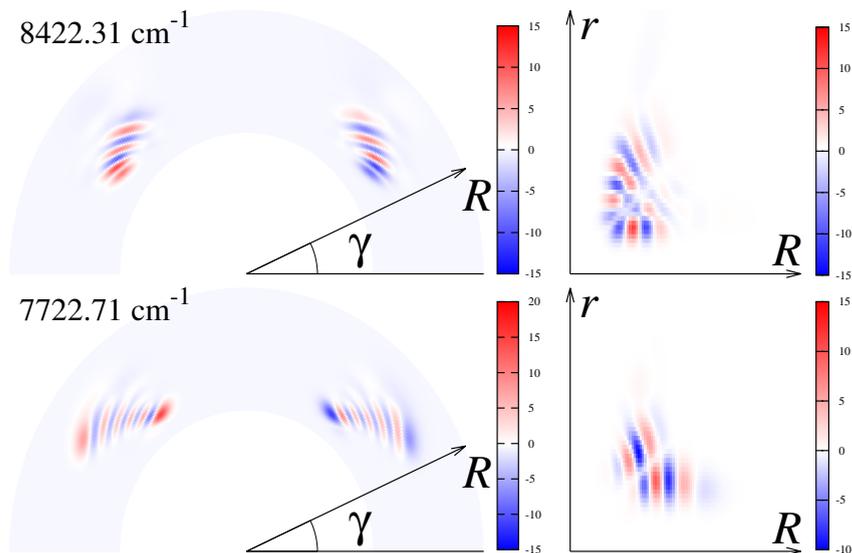


FIGURE 3.15 – Le même que la Fig. 3.8, mais pour les fonctions d'onde $(7,0,1)$ et $(0,10,1)$, de la symétrie vibrationnelle globale $A_2(D_{3h})$.

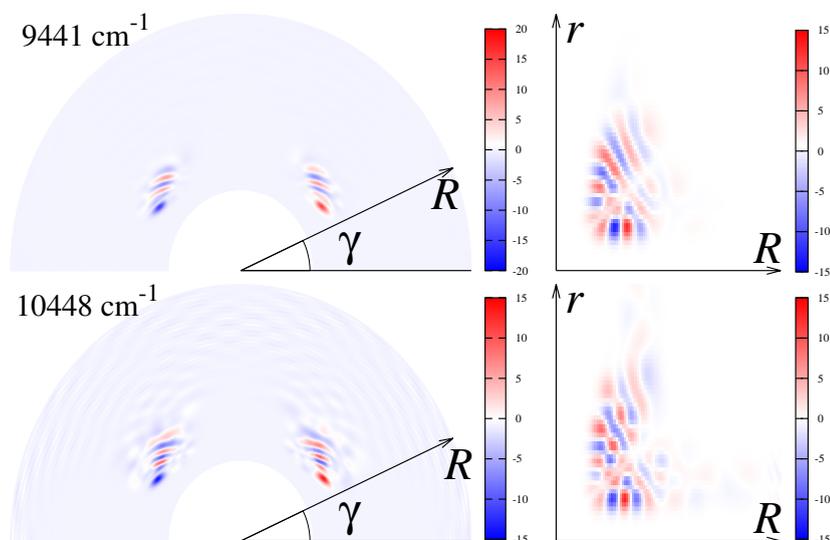


FIGURE 3.16 – Partie vibrationnelle des fonctions d’onde des niveaux (8,0,1) (panneaux du haut) et (9,0,1) (panneaux du bas) de symétrie vibrationnelle $A_2(D_{3h})$. Les largeurs calculées sont $\Gamma = 0.016 \text{ cm}^{-1}$ pour le niveau (8,0,1) et 1.7 cm^{-1} pour (9,0,1).

d’un puits de potentiel et, par conséquent, le groupe complet de symétrie de permutation devrait être utilisé.

Les propriétés de symétrie des niveaux rovibrationnels permis de l’ozone (applicable à $^{16}\text{O}_3$ et $^{18}\text{O}_3$) aussi bien que les diagrammes de corrélation entre les états liés et les régions de dissociation ont été dérivées et discutées. Les diagrammes de corrélation ne sont pas triviaux parce que l’ozone se dissocie en (ou est formée de) l’atome d’oxygène dans l’état P et la molécule de O_2 de symétrie $^3\Sigma_g^-$.

Dans le cadre du modèle employé incluant seulement la plus basse PES de l’ozone, les états purement vibrationnels, i.e. les états $J = 0$ de l’ozone $^{16}\text{O}_3$ (et $^{18}\text{O}_3$) ne peuvent pas dissocier en fragments permis par la symétrie de l’état électronique fondamental de la molécule de O_2 . Notons que les états rotationnels excités avec $J > 0$ satisfaisant à l’Eq. (3.10) existent vraiment. Les exemples de telles résonances sont montrés dans les Fig. 3.16 et 3.12. Nous voudrions souligner ici que le modèle de la PES seule néglige les couplages du moment angulaire du référentiel moléculaire \mathbf{R} , avec le moment angulaire électronique \mathbf{L} , qui n’est pas zéro. En général, le moment angulaire total \mathbf{J} (mais sans le spin nucléaire \mathbf{I}) peut être écrit tel que $\mathbf{J} = \mathbf{R} + \mathbf{L} + \mathbf{S} + \mathbf{\Pi}$, où \mathbf{S} est le spin électronique et $\mathbf{\Pi}$ le moment angulaire vibrationnel. Partant de là, nous obtenons le nombre quantique approximatif de rotation du référentiel de la molécule comme $\mathbf{R} = \mathbf{J} - \mathbf{L} - \mathbf{S} - \mathbf{\Pi}$. En négligeant les effets de \mathbf{L} et \mathbf{S} dans le problème rovibrationnel, $\mathbf{R} \approx \mathbf{J}$ est un “bon” nombre quantique. Nos énergies rovibrationnelles ont été calculées dans le cadre de cette approximation, comme d’autres obtenus dans d’autres travaux de ce champ de recherche. Cependant, l’importance du moment angulaire électronique est évident si l’on considère le comportement asymptotique de l’éq. (3.10) : à grande distance, entre O et O_2 , le moment angulaire électronique est non nul puisque l’atome d’oxygène est dans l’état électronique P et la molécule de O_2 dans l’état électronique $^3\Sigma_g^-$. Dans un modèle plus précis, le moment électronique devrait être pris en compte et couplé au moment angulaire du référentiel des noyaux, dû aux termes croisés générés par \mathbf{R}^2 , en conservant le moment angulaire total \mathbf{J} . Dans un modèle plus précis, le spectre vibrationnel continu pour $J \approx R = 0$ est permis (puisque R n’est plus “conservé”). Les résonances vibrationnelles correspondantes devraient avoir des durées de vie relativement longues parce qu’elle peuvent seulement décroître à cause des couplages “non Born-Oppenheimer” et des couplages de Coriolis impliquant que les

trois PES convergent jusqu'à la même limite de dissociation, avec un atome d'oxygène étant dans un état électronique triplement dégénéré. De tels états à durée de vie longue au-dessus du seuil de dissociation, par exemple (9,0,0) et (10,0,0), ont en effet été observés dans les expériences. Par conséquent, une détermination théorique plus précise des durées de vie des niveaux résonnants à $J = 0$ devrait impliquer des surfaces d'énergie à trois potentiels.

Un traitement à trois états a aussi été suggéré par Garcia-Fernandez *et al.* [11], puisqu'il y a une ligne d'intersection conique aux configurations triangulaires équilatérales entre le premier et deuxième états singulets excités et un croisement évité entre l'état fondamental et le premier état singulet excité. Les trois minima C_{2v} peuvent être vus comme dus à la stabilisation Jahn-Teller à travers la distortion vibronique des configurations équilatérales. La stabilisation d'énergie Jahn-Teller, i.e. la différence d'énergie entre le minimum de l'intersection conique et les minima C_{2v} , est très grande ($\approx 77600 \text{ cm}^{-1}$) ce qui signifie que le minimum de l'intersection est localisée haut dans le continuum de l'état fondamental électronique. Néanmoins, l'intersection donne lieu à une phase géométrique topologique dont l'inclusion affecte les poids statistiques des états vibrationnels calculés, comme démontré dans le cas du triplet de H_3^+ [110], où la stabilisation en énergie Jahn-Teller est d'environ 18000 cm^{-1} et le minimum de l'intersection conique est d'environ 15000 cm^{-1} au-dessus de la dissociation. Cependant, le rôle de la phase géométrique dans l'ozone est plus compliqué comme le prouve les intersections coniques suivantes [16, 17], ce qui ajoute au facteur de phase de l'intersection conique équilatérale discutée par Garcia-Fernandez *et al.* et peut l'annuler.

La discussion ci-dessus ne tient pas compte du couplage spin-orbite. Pour une description bien plus réaliste des états de mouvement nucléaire dans le continuum, on doit considérer les effets du couplage de l'état singulet électronique avec les états électroniques triplet, de symétrie B_1 et A_2 dans $C_{2v}(M)$, ou A_2'' et A_1' dans $D_{3h}(M)$, ou A'' dans $C_s(M)$, qui approchent la même limite de dissociation asymptotique, $\text{O}(^3P)$ et $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$, que l'état électronique fondamental. Rosmus, Palmieri et Schinke [121] ont déterminé les éléments de couplage spin-orbite avec tous les états triplets concernés dans le canal asymptotique. Les éléments de matrice sont de l'ordre de $\langle X^1A_1 | H_{so} | ^3A_2'' \rangle \approx 60 \text{ cm}^{-1}$. Le comportement à longue distance des surfaces d'énergie potentielle a été discuté dans la Réf. [122].

Pour étudier l'effet du couplage spin-orbite, la fonction d'onde nucléaire et électronique totale doit être développée, en incluant par souci de simplicité juste un état triplet générique, tel que

$$\Psi_{vJm}(\Omega, \mathcal{Q}) = \sum_k [c_1 |^1A_1'\rangle \psi_{vJk;^1A_1'}(\mathcal{Q}) + c_2 |^3A_2''\rangle \psi_{vJk;^3A_2''}(\mathcal{Q})] \mathcal{R}_{Jkm}(\Omega). \quad (3.20)$$

Comme avant, le produit des fonctions du mouvement nucléaire et électronique doit avoir la même symétrie que la fonction rotationnelle, sauf pour la parité. Cependant, la composante de mouvement nucléaire de l'état électronique $^3A_2''$ est antisymétrique et peut par conséquent, corrélérer avec la fonction d'onde asymptotique $\text{O}_2 + \text{O}$. Un traitement complet de la dynamique nucléaire de l'ozone prenant en compte le couplage spin-orbite impliquerait de résoudre l'équation rovibrationnelle de Schrödinger avec plusieurs surfaces d'énergie potentielle couplées, ce qui est difficilement réalisable actuellement. Cependant, une approche adiabatique par rapport au couplage spin-orbite devrait aussi être précise et pourrait être utilisée dans une étude future. Dans cette approche, la première étape serait de construire la matrice de l'énergie potentielle. La matrice devrait inclure les 3 plus basses surfaces d'énergie potentielle Born-Oppenheimer, mentionnées au-dessus, et le couplage spin-orbite tel que décrit dans la Réf. [121, 122]. La matrice devrait être diagonalisée pour chaque géométrie, ce qui produirait les surfaces d'énergie potentielle adiabatiques prenant en compte le couplage spin-orbite. À cause du fait que la plus basse surface d'énergie potentielle Born-Oppenheimer (X^1A_1) ne croise pas les deux autres PES à des énergies proches ou en-dessous du seuil de dissociation, après diagonalisation, les PES les plus basses obtenues seront très similaires à la PES Born-Oppenheimer originale X^1A_1 , excepté que la limite de dissociation sera abaissée. Les états rovibrationnels de basse énergie obtenus avec la nouvelle PES adiabatique seront presque identiques à ceux discutés dans cette étude. Les états près de la limite de dissociation (approximativement 60 cm^{-1} au-dessus et en-dessous de D_0) auront des énergies quelque peu différentes comparées à celles obtenues avec la PES sans le couplage spin-orbite. Cependant, qualitativement, la structure des niveaux rovibrationnels près de la dissociation restera la même.

Chapitre 4

L'OZONE ET SES ISOTOPOLOGUES ENRICHIS

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'isotopologue symétrique de l'ozone (^{16}O)₃, ses états liés et ses états métastables ainsi que sa symétrie. Il apparaît intéressant de faire la même étude pour son isotopologue asymétrique le plus abondant après l'ozone $^{16}\text{O} - ^{16}\text{O} - ^{16}\text{O}$: l'ozone $^{16}\text{O} - ^{16}\text{O} - ^{18}\text{O}$.

4.1 SYMÉTRIE DE L'OZONE 16-16-18

4.1.1 Groupes Complet de Permutation et d'Inversion Nucléaire de l'ozone 16-16-18 et de l'ozone 16-18-16

Les deux isotopologues de l'ozone peuvent être formés par la substitution d'un des noyaux ^{16}O par un noyau ^{18}O . Dans ce cas, nous avons deux noyaux d'oxygène ^{16}O et un noyau d'oxygène ^{18}O . Par conséquent, le groupe Complet des Permutations et Inversion Nucléaires (*CNPI*) qui convient est $S_2 \times I$. Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, les isotopologues $^{16}\text{O} - ^{16}\text{O} - ^{18}\text{O}$ et $^{16}\text{O} - ^{18}\text{O} - ^{16}\text{O}$ ont les mêmes caractéristiques géométriques que l'ozone (^{16}O)₃ à l'équilibre puisque l'on utilise alors la même PES. Ils présentent donc les caractéristiques suivantes (Fig. 4.1) :

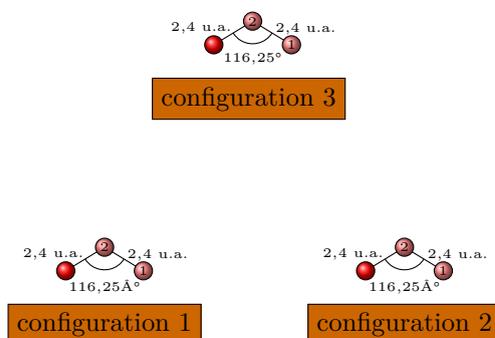


FIGURE 4.1 – Les trois configurations possibles des noyaux des isotopologues $^{16}\text{O} - ^{16}\text{O} - ^{18}\text{O}$ et $^{16}\text{O} - ^{18}\text{O} - ^{16}\text{O}$ de l'ozone.

Puisque la description de la molécule à l'aide des coordonnées hypersphériques nous permet d'exploiter directement les propriétés de symétrie de la molécule (description "exacte"), chaque configuration de l'isotopologue, dans l'espace hyperangulaire, correspond à un puits de potentiel. On peut dresser une carte des différentes configurations dans l'espace hyperangulaire (à ρ donné). On y reconnaît alors les trois configurations précédentes (Fig. 4.2) :

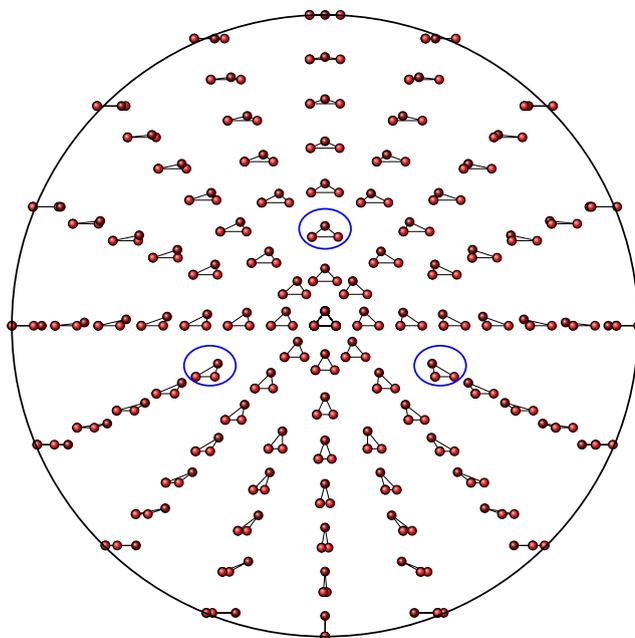


FIGURE 4.2 – Les trois configurations des noyaux des isotopologues $^{16}\text{O} - ^{16}\text{O} - ^{18}\text{O}$ et $^{16}\text{O} - ^{18}\text{O} - ^{16}\text{O}$ de l’ozone dans le plan hyperangulaire.

Ainsi, on s’attend à 3 puits de potentiel dans l’ (hyper)espace hypersphérique (Fig. 4.3) :

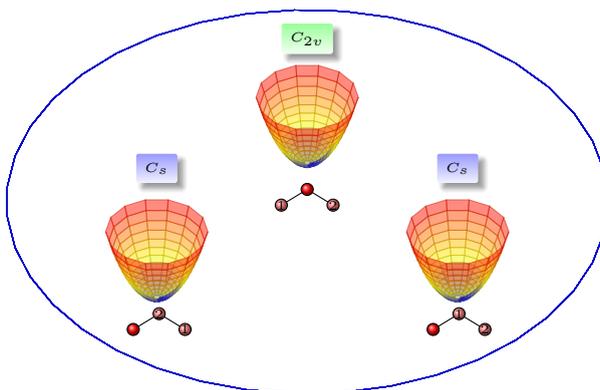


FIGURE 4.3 – Les 3 puits correspondants aux trois configurations des noyaux des isotopologues 16-16-18 et 16-18-16 de l’ozone dans le plan hyperangulaire. On montre à la section suivante que la symétrie “locale” (groupe ponctuel) est C_{2v} pour l’isotopologue 16-18-16 et C_s pour l’isotopologue 16-16-18 pour les 3 configurations des noyaux

L’utilisation des coordonnées hypersphériques permet l’utilisation des propriétés de symétrie exacte d’une molécule. Dans le cas présent, nous pourrions aisément classifier les états en termes de moment angulaire \mathbf{N} et de représentation irréductible Γ (affublé éventuellement d’un indice n pour l’ordre du niveau d’énergie) dans le groupe $S_2 \times I$. Ce groupe est isomorphe au groupe moléculaire $C_{2v}(M)$. Les quatre représentations irréductibles (A_1, A_2, B_1, B_2) sont interprétées de la manière suivante : A et B différencient les états qui sont symétriques ou antisymétriques par

rapport à l'opérateur permutation (12), tandis que les indices 1 et 2 distinguent les états de symétrie différents par rapport à l'opérateur $(12)^* = (12) \times E^*$, où E^* est l'opérateur inversion. Néanmoins, même si cette classification basée sur des symétries fondamentales est exacte, ça n'est généralement pas la plus utilisée en spectroscopie. On lui préfère souvent une classification basée sur un groupe ponctuel correspondant à un puits dans lequel se trouve un isotopomère. Cette description ne convient qu'imparfaitement à haute énergie.

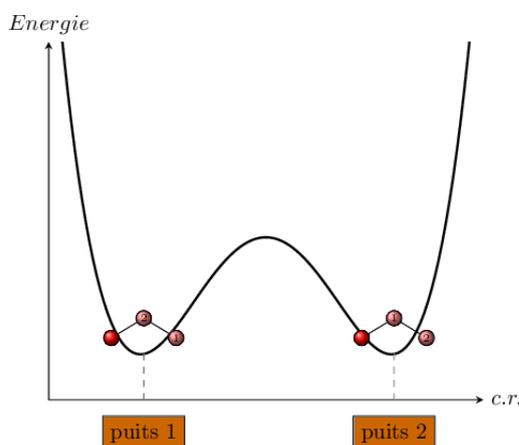
Pour $(^{16}\text{O})_3$, chaque état rovibrationnel pouvait être considéré comme une superposition des états localisés de la molécule dans chacun des 3 puits $C_{2v}(M)$. Cette superposition conduisait à un triplement des états de telle sorte que chaque état rovibronique de la molécule avait une composante de symétrie A et une composante de symétrie E dans le groupe $D_{3h}(M)$.

Pour l'ozone 16-16-18, la situation est différente puisqu'il existe 2 isotopologues : $^{16}\text{O}-^{16}\text{O}-^{18}\text{O}$ et $^{16}\text{O}-^{18}\text{O}-^{16}\text{O}$. Parmi ces 2 isotopologues, le premier existe sous 2 formes équivalentes (2 isotopomères) $^{16}\text{O}_{[1]}-^{16}\text{O}_{[2]}-^{18}\text{O}$ et $^{16}\text{O}_{[2]}-^{16}\text{O}_{[1]}-^{18}\text{O}$, chacun correspondant à un minimum de la surface d'énergie potentielle tandis que le troisième minimum correspond à $^{16}\text{O}-^{18}\text{O}-^{16}\text{O}$.

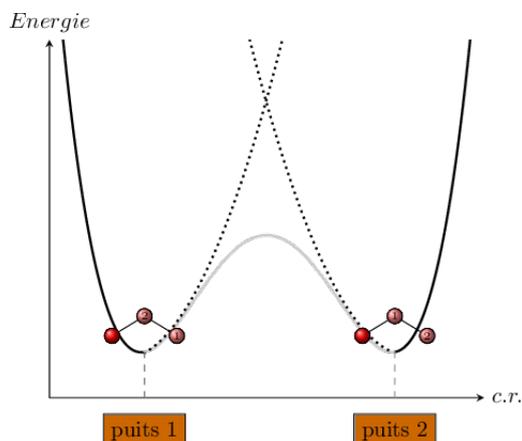
4.1.2 Groupes Moléculaires de l'ozone 16-16-18 et de l'ozone 16-18-16

Groupe moléculaire de l'ozone 16-16-18 : cas d'une molécule non rigide

Cette situation des configurations 1 et 2 entraîne qu'il y a une dégénérescence structurale dans le groupe $S_2 \times I$. Si on imagine une coupe selon le chemin de minimum d'énergie potentielle (coordonnée réactionnelle), on obtient la représentation habituelle :



Par contre, si on néglige le passage d'un puits à l'autre, on peut considérer la molécule comme "rigide" c'est-à-dire que les puits sont alors séparés par une barrière de potentiel infranchissable et la situation change quelque peu :



À l'intérieur de ces minima et en considérant la barrière comme infranchissable, les groupes ponctuels adaptés à la description de la molécule sont C_S pour chacune des deux configurations $^{16}\text{O}_{[1]}^{16}\text{O}_{[2]}^{18}\text{O}$ et $^{16}\text{O}_{[2]}^{16}\text{O}_{[1]}^{18}\text{O}$. En effet, la barrière nous prive de la possibilité de permutation (12) (et donc aussi de (12)^{*}) du groupe $S_2 \times I$ isomorphe de C_{2v} et on a alors (tableau 4.1¹) et Fig. 4.3) :

TABLE 4.1 – La table de caractères des groupes ponctuels C_{2v} et C_S et le groupe de permutation inversion $S_2 \times I$ en utilisant les nomenclatures de C_{2v} et $D_{\infty h}(M)$ pour les représentations irréductibles

C_{2v}	E	C_{2b}	σ_{ab}	σ_{bc}
$S_2 \times I$	E	(12)	E^*	(12) [*]
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

C_s	E	σ_{ab}
$C_s(M)$	E	E^*
A'	1	1
A''	1	-1

On peut voir sur ces tableaux 4.1 que, lorsqu'on se prive de la possibilité de permutation (12) (cas du groupe ponctuel C_S), on obtient la table de corrélation 4.2 :

TABLE 4.2 – La table de corrélation des groupes ponctuels C_{2v} et C_S .

C_{2v}	E	C_{2b}	σ_{ab}	σ_{bc}	$C_s(M)$
$S_2 \times I$	E	(12)	E^*	(12) [*]	
A_1	1	1	1	1	A'
A_2	1	1	-1	-1	A''
B_1	1	-1	1	-1	A'
B_2	1	-1	-1	1	A''

La symétrisation des 2 formes équivalentes $^{16}\text{O}_{[1]} - ^{16}\text{O}_{[2]} - ^{18}\text{O}$ et $^{16}\text{O}_{[2]} - ^{16}\text{O}_{[1]} - ^{18}\text{O}$ dans le groupe $S_2 \times I$, nous mène à des superpositions qui sont soit symétriques soit antisymétriques par application de l'opérateur permutation (12). Puisque ces superpositions doivent appartenir au $CNPI$ $S_2 \times I$, elles doivent en outre avoir une parité bien définie : par voie de conséquence, on ne peut former que des paires composées de fonctions d'onde soit chacune de parité positive soit

1. Les mêmes conventions qu'au chapitre 3 ont été adoptées (voir Fig. 4.4).

chacune de parité négative. On obtient donc nécessairement les paires (A_1, B_1) de parité positive ou (A_2, B_2) de parité négative. Néanmoins, les fonctions d'onde vibrationnelles de cet isotopologue sont toutes de symétrie A' dans le groupe ponctuel C_S . Ce qui fait que les seules paires possibles dans le groupe $S_2 \times I$ des deux versions de l'isotopologue sont (A_1, B_1) et (A_2, B_2) .

On peut noter les fonctions d'onde correspondantes comme suit, les chiffres romains I et II désignant les puits de potentiel I et II :

$$\begin{aligned}\Psi_A &\sim \Psi_I + \Psi_{II} \\ \Psi_B &\sim \Psi_I - \Psi_{II}\end{aligned}$$

Les indices A et B étant pris en référence aux labels correspondants à l'opération de symétrie (12) dans le groupe Complet de Permutation et Inversion des Noyaux : $\Gamma(12) = 1$ pour la symétrie A et $\Gamma(12) = -1$ pour la symétrie B (j'utilise ici le symbole \sim plutôt que $=$ car on ne connaît pas explicitement le facteur de normalisation si on considère la possibilité de passage tunnel).

Représentation spectroscopique des états rovibroniques de $^{16}\text{O} - ^{18}\text{O} - ^{16}\text{O}$

La molécule $^{16}\text{O} - ^{18}\text{O} - ^{16}\text{O}$ est un système composé de bosons ce qui signifie que sa fonction d'onde est symétrique par permutation (12) des noyaux et donc, se transforme selon les représentations irréductibles A_1 ou A_2 du groupe Complet des Permutations et Inversions Nucléaires $S_2 \times I$ qui est isomorphe au groupe ponctuel C_{2v} . Les nombres quantiques spectroscopiques reposent sur l'idée que la fonction d'onde s'écrit, dans le cadre d'une séparation des vibrations, des rotations et du spin nucléaire, sous la forme d'un produit

$$|\Psi\rangle = |I M_I\rangle |v_1 v_2 v_3\rangle |J K_a K_c\rangle \quad (4.1)$$

où $|I M_I\rangle$ désigne la fonction de spin nucléaire, $|v_1 v_2 v_3\rangle$ la fonction d'onde vibrationnelle et est $|J K_a K_c\rangle$ la fonction d'onde rotationnelle (toupie asymétrique).

Commençons par la symétrie rotationnelle : la symétrie des fonctions rotationnelles d'une toupie asymétrique est indépendante de J et dépend seulement des projections K_a relative à la limite de la toupie allongée et K_c relative à la limite de la toupie aplatie et l'identification des axes principaux d'inertie a, b, c . Pour $^{16}\text{O} - ^{18}\text{O} - ^{16}\text{O}$, on obtient la table des symétries suivante (tableau 4.3) : Pour la symétrie vibrationnelle, elle est assez simple : $\Gamma|v_1, v_2, v_3\rangle = A_1^{v_1} \otimes A_1^{v_2} \otimes B_1^{v_3} = B_1^{v_3}$.

Pour la symétrie nucléaire de spin, elle est aussi très simple. En effet, $I(^{16}\text{O}) = 0$ et $I(^{18}\text{O}) = 0$, donc, $|I M_I\rangle$ est de symétrie A_1 dans $C_{2v}(M)$.

TABLE 4.3 – La table de la symétrie rotationnelle pour $^{16}\text{O} - ^{18}\text{O} - ^{16}\text{O}$.

PROLATE LIMIT			OBLATE LIMIT			TOTAL		
K_a		Γ^{ROT}	K_a		Γ^{ROT}	K_a	K_c	Γ^{ROT}
0	J pair	A_1	0	J pair	A_1	p	p	A_1
	J impair	B_2		J impair	B_1	i	i	A_2
pair		$A_1 \oplus B_2$	pair		$A_1 \oplus B_1$	p	i	B_2
impair		$A_2 \oplus B_1$	impair		$A_2 \oplus B_2$	i	p	B_1

On peut donc résumer la symétrie rovibronique par ce tableau (tableau 4.5) :

TABLE 4.4 – La table de symétrie rovibronique pour $^{16}\text{O} - ^{18}\text{O} - ^{16}\text{O}$.

K_a	K_c	v_3	Γ^v	Γ^r	$\Gamma^{el.}$	Γ^{rve}
p	p	p	A_1	A_1	A_1	$A_1(1)$
i	i	p	A_1	A_2	A_1	$A_2(1)$
p	i	p	A_1	B_2	A_1	$B_2(0)$
i	p	p	A_1	B_1	A_1	$B_1(0)$
p	p	i	B_1	A_1	A_1	$B_1(0)$
i	i	i	B_1	A_2	A_1	$B_2(0)$
p	i	i	B_1	B_2	A_1	$A_2(1)$
i	p	i	B_1	B_1	A_1	$A_1(1)$

On notera, en particulier, que ce tableau fait apparaître des états rovibroniques de poids statistique nul en symétrie B . On doit donc s'attendre à des niveaux manquants dans le spectre de la molécule.

Classement des états rovibroniques pour la molécule $^{16}\text{O} - ^{16}\text{O} - ^{18}\text{O}$

Le classement est facile à obtenir à partir du cas précédent. En effet, la molécule est toujours un système composé de bosons et la symétrie nucléaire est inchangée. On peut faire le même traitement pour la partie rotationnelle dans le groupe $C_{2v}(M)$. Le centre de masse est légèrement déplacé et les axes principaux ont légèrement tourné mais les axes principaux ne sont pas bouleversés par rapport au cas précédent (Fig. 4.4) :

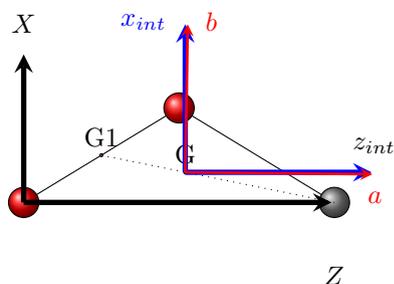


FIGURE 4.4 – Les conventions d'axes pour l'ozone 16-16-18.

La colonne v_3 n'est pas pertinente et on obtient à partir du tableau 4.5 précédent :

TABLE 4.5 – La table de symétrie rovibronique pour $^{16}\text{O} - ^{16}\text{O} - ^{18}\text{O}$.

K_a	K_c	Γ^{rve}
p	p	$A_1(1); B_1(0)$
i	i	$A_2(1); B_2(0)$
p	i	$B_2(0); A_2(1)$
i	p	$B_1(0); A_1(1)$

Ici, contrairement au cas précédent, il n'y a pas de niveaux manquants dans le spectre puisque les paires considérées ont toutes au moins une composante de poids statistique non nul.

4.2 Les états liés près de la limite de dissociation

Nous allons étudier les états près de la limite de dissociation et pour ce faire, il nous faut évaluer l'incertitude de nos calculs en fonction de chacun des paramètres inhérents à la méthode utilisée pour contrôler la précision de nos résultats.

4.2.1 Précision de nos résultats

Une série de calculs avec différents paramètres numériques a été menée pour estimer l'incertitude sur les énergies obtenues dans la procédure numérique. Les résultats pour les niveaux vibrationnels de symétrie A ont été obtenu avec 240 états adiabatiques hypersphériques. Le nombre d'intervalles de B-splines utilisées pour chaque chacun des angles hypersphériques θ et ϕ était $n\theta=120$ et $n\phi=120$. Contrairement au cas de l'ozone (^{16}O)₃, l'intervalle de variation de φ était de $-\pi/2$ à $\pi/2$ dans les calculs des niveaux de symétrie A . Les intervalles de variation de ρ étaient de 2,7 à 10,5 u.a. et on a utilisé 168 points (ce qui fait un pas en ρ de 0,046 u.a.).

Sur la Fig. 4.5, on peut voir que l'incertitude estimée due à la méthode numérique employée est d'environ $0,001 \text{ cm}^{-1}$ pour les niveaux d'énergie inférieurs à 7500 cm^{-1} au-dessus du niveau vibrationnel fondamental et d'environ $0,01 \text{ cm}^{-1}$ pour les niveaux au-dessus de 7500 cm^{-1} .

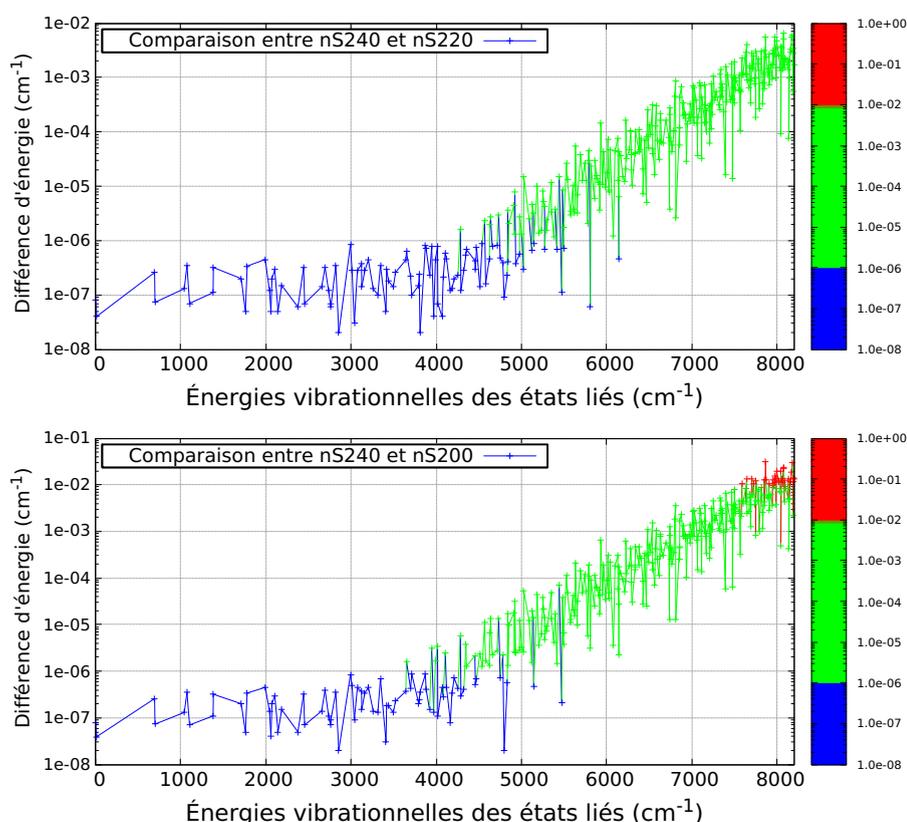


FIGURE 4.5 – Comparaison des énergies obtenues pour un nombre différent d'états adiabatiques hypersphériques (nS). La figure du haut trace la différence d'énergies entre les deux calculs $nS = 240$ (calcul le plus précis) et $nS = 220$ en fonction de l'énergie. La figure du bas trace la différence d'énergies entre les deux calculs $nS = 240$ et $nS = 200$.

On notera aussi l'influence de la largeur de la grille sur la convergence des énergies pour les états liés les plus proches de la limite de dissociation. On peut voir sur la Fig. 4.6 la différence des énergies pour deux jeux de paramètres : $nS = 180$, $n\phi = 120$, $n\theta = 120$, ρ de 2,7 à 10,48 u.a. et

$nS = 180$, $n\phi = 120$, $n\theta = 120$, ρ de 2,7 à 13,48 u.a. (pris comme référence des énergies).

La figure du bas montre que cette influence est notable pour des énergies comprises entre 8480 cm^{-1} et 8555 cm^{-1} au-dessus du niveau vibrationnel fondamental (de 0,01 cm^{-1} à 1,48 cm^{-1} de différence). C'est donc un paramètre à ne pas sous-estimer pour assurer une bonne convergence de ces états liés proches de la dissociation car, à cause d'une énergie cinétique plus importante, les fonctions d'onde de ces états pénètrent plus profondément à l'intérieur du potentiel. Une grille trop courte entraîne nécessairement une perturbation artificielle dans la convergence de ces états (une sorte d' "effet de boîte").

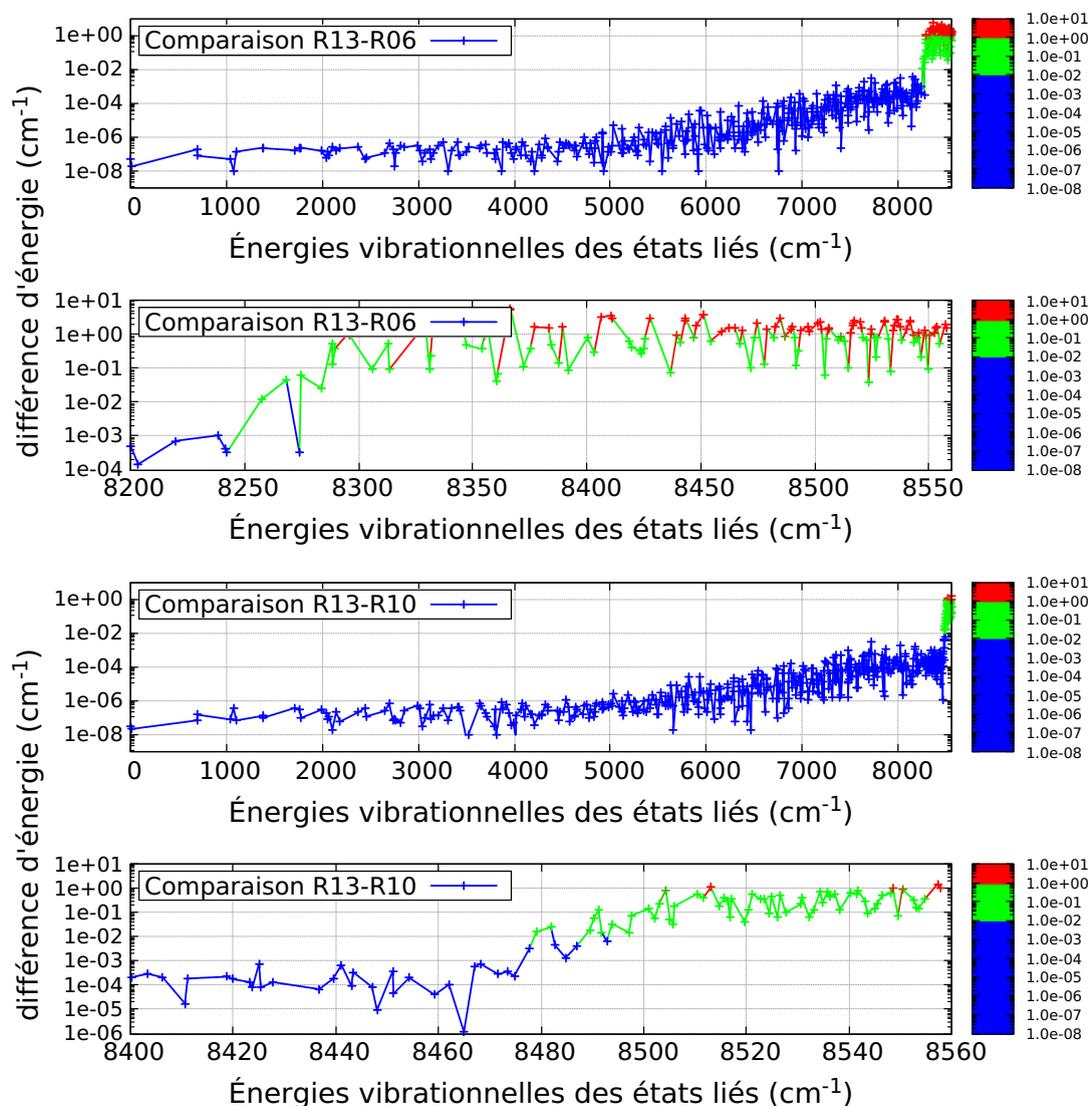


FIGURE 4.6 – Comparaison des énergies des états liés obtenues pour différentes largeurs de grille (à pas en ρ identique).

Par ailleurs, notons aussi qu'une fois choisie une largeur de grille suffisante, l'augmentation de la base en nS n'a pas un effet vraiment significatif (Fig. 4.7) puisque l'on obtient au pire une différence en énergie de 10^{-1}cm^{-1} (graphique du bas).

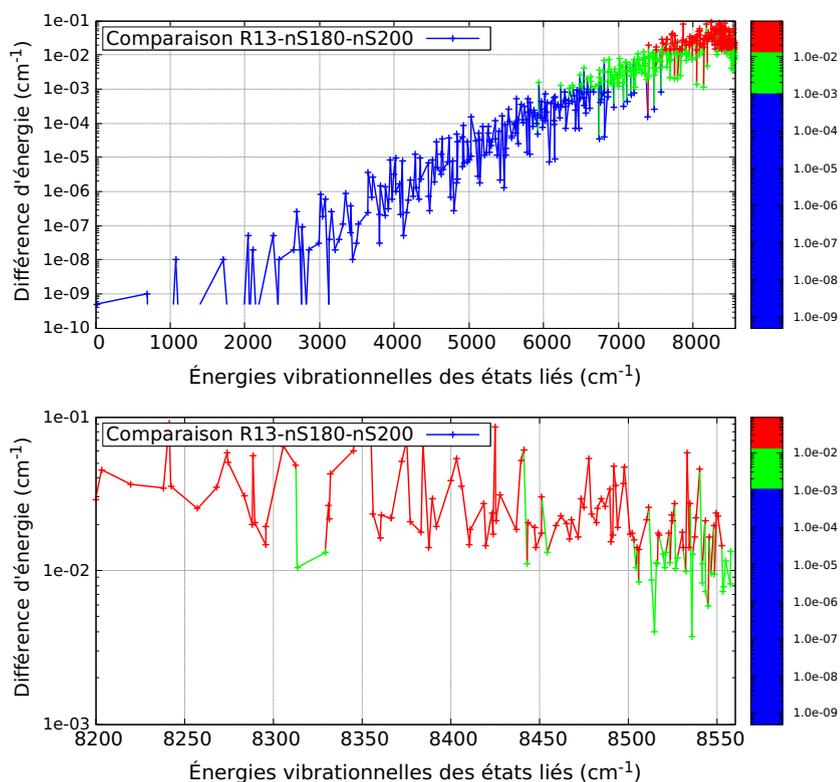


FIGURE 4.7 – Comparaison des énergies des états liés obtenues à largeur de grille et à pas en ρ identiques pour $nS = 180$ et $nS = 200$. Le graphique du bas montre spécifiquement la zone qui nous intéresse (la limite de dissociation étant de 8555 cm^{-1} au-dessus du ZPE)

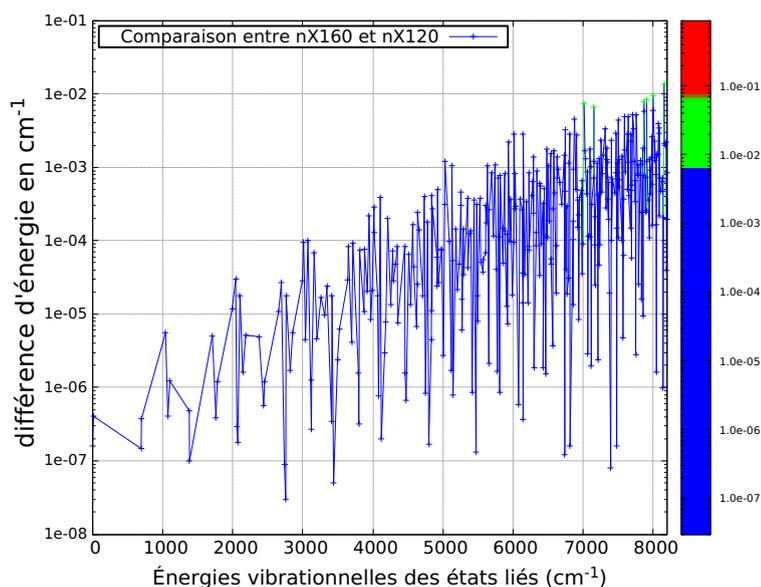


FIGURE 4.8 – Comparaison des énergies obtenues pour des nombres d'intervalles en B-splines différents en ϕ (notés nX ici). L'augmentation de la base de B-splines en ϕ n'apporte pas de différence supérieure à 10^{-2} cm^{-1} .

La Fig. 4.8 montre qu'un nombre d'intervalles de B-splines égal à 120 est suffisant pour atteindre une précision de l'ordre de $0,01 \text{ cm}^{-1}$ sur les énergies.

4.2.2 États liés et assignation des nombres quantiques vibrationnels

Ici encore, l'assignation des bandes vibrationnelles est simplifiée en utilisant la dépendance vibrationnelle des constantes rotationnelles prédites à partir de la PES et dérivées des analyses spectrales rovibrationnelles comme décrit dans les références [54,97–101,103]. La constante rotationnelle la plus grande, A_v , correspondant à la “linéarisation” de l'axe z est donnée par l'expression suivante en coordonnées hypersphériques [119] :

$$A_v = \langle \Psi_v^{00} | \frac{1}{\mu \rho^2 (1 - \sin \theta)} | \Psi_v^{00} \rangle. \quad (4.2)$$

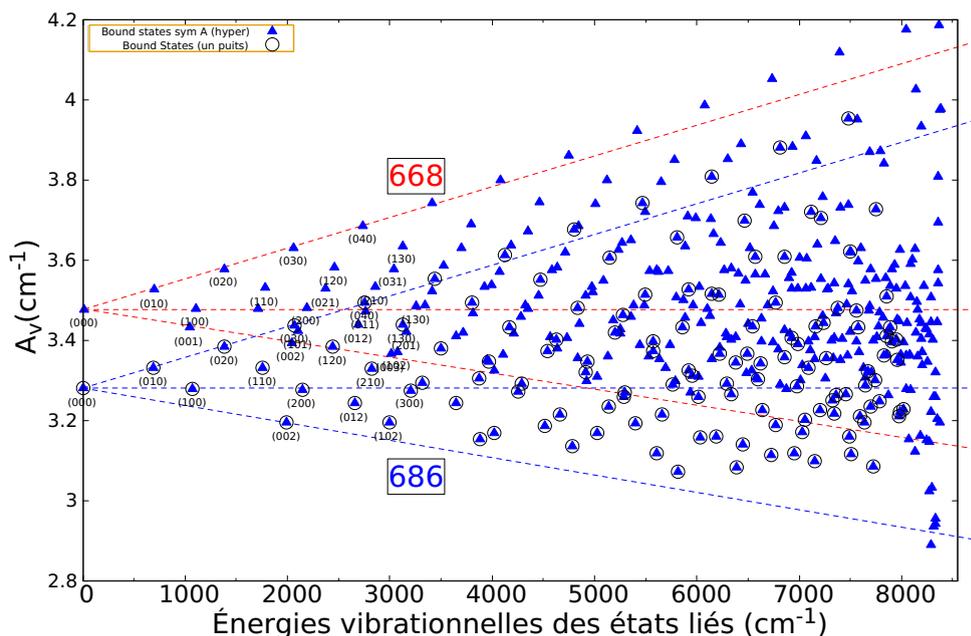


FIGURE 4.9 – La plus grande des trois constantes rotationnelles pour les états vibrationnels de symétrie A du groupe $S_2 \times I$ selon deux méthodes différentes. Les cercles désignent les états calculés à l'aide d'une méthode utilisant les puits isolés en coordonnées internes r_1, r_2, α et les triangles bleus désignent la méthode utilisée depuis le début dans cette thèse (coordonnées hypersphériques). Notre méthode permet de calculer les états vibrationnels correspondant au puits 686 et ceux correspondant au puits 668. Notons que le Point d'Énergie Zéro (ZPE) est de $1406,87 \text{ cm}^{-1}$ et que l'on utilise ce ZPE comme référence.

Comme pour le cas de l'ozone (^{16}O)₃, pour des excitations vibrationnelles basses, la constante rotationnelle A_v a un comportement presque linéaire selon les nombres quantiques des modes normaux v_1, v_2 , ou v_3 , avec des coefficients de proportionnalité différents pour chaque mode. Ceci peut être vu sur la Fig. 4.9. Par exemple, quand $v_1 = v_3 = 0$, les niveaux $(0, v_2, 0)$ forment presque une droite sur le tracé de $A_v(E_v)$. La même chose est vraie pour les autres séries $(v_1, 0, 0)$, $(0, 0, v_3)$, $(1, v_2, 0)$, etc. Près de la limite de dissociation, l'approximation des modes normaux n'est plus valide et les séries commencent à se mélanger. Par contre, d'emblée, le fait de calculer tous les états vibrationnels de symétrie A , entraîne une superposition des résultats des 3 puits (cas 686, 668 et 668) qui peut rendre difficile cette assignation des nombres quantiques vibrationnels (modes normaux).

Ici, pour faciliter l'assignation et discuter des différences avec l'ozone (^{16}O)₃, on peut visualiser quelques fonctions d'ondes à l'aide du logiciel Avogadro. Commençons par le cas du puits 686 avec la Fig. 4.10. Ces figures sont conformes à ce qu'on s'attend à obtenir : celles du haut de la Fig.

4.10 montrent un mouvement vibrationnel de pliage pur (notons juste que les noeuds apparaissent selon θ et ρ). Toujours sur la même figure, on a visualisé le cas du stretching antisymétrique pur (au milieu) : les noeuds apparaissent dans des plans perpendiculaires à ϕ car le stretching antisymétrique dépend peu de ρ et θ . Enfin, en bas de la même figure, on peut voir le cas du stretching symétrique pur.

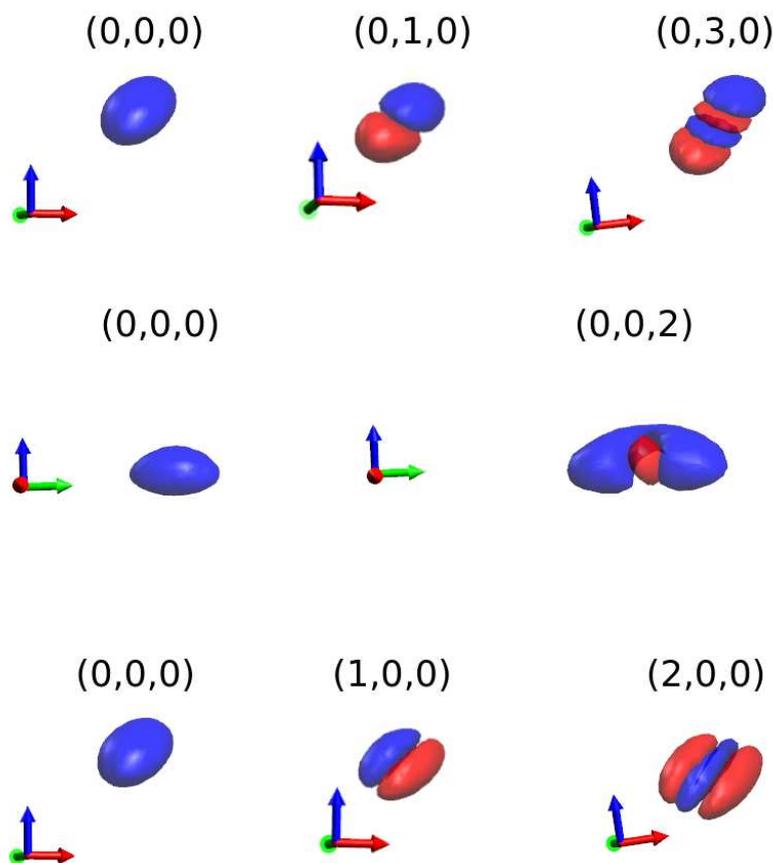


FIGURE 4.10 – Partie vibrationnelle des fonctions d’onde dans le puits de potentiel de l’ozone $^{16}\text{O} - ^{18}\text{O} - ^{16}\text{O}$ en symétrie A : l’axe rouge est ρ , le bleu est θ et le vert est ϕ . On fera attention que le système d’axes est ici cartésien car le logiciel Avogadro n’autorise pas d’autre système et il n’y a ici qu’une fonction d’onde localisée sur un seul puits. En haut : mouvement de bending pur. Au milieu : mouvement de stretching antisymétrique. En bas : mouvement de stretching symétrique pur

Le cas des deux puits 668 en symétrie A est tracé sur les Fig. 4.11, 4.12 et 4.13. Prenons le cas du mouvement de stretching antisymétrique pur pour l’ozone 668 : on voit bien sur la Fig. 4.11 deux fonctions d’onde, localisées sur les puits de l’ozone en configuration 668 et symétriques par permutation des deux noyaux d’ ^{16}O (donc symétriques selon la coordonnée ϕ^2). On peut tracer les mêmes fonctions pour l’ozone 668 dans le cas d’un bending pur (Fig. 4.13) ou dans le cas d’un stretching symétrique (Fig. 4.12).

2. Les axes de couleurs sont donnés pour mieux se représenter la situation. Le spectroscopiste sera plus à l’aise avec une vision cantonnée à un puits 668 ou 686 mais on doit prendre garde que l’origine a été modifiée et qu’il s’agit des coordonnées hypersphériques en système cartésien.

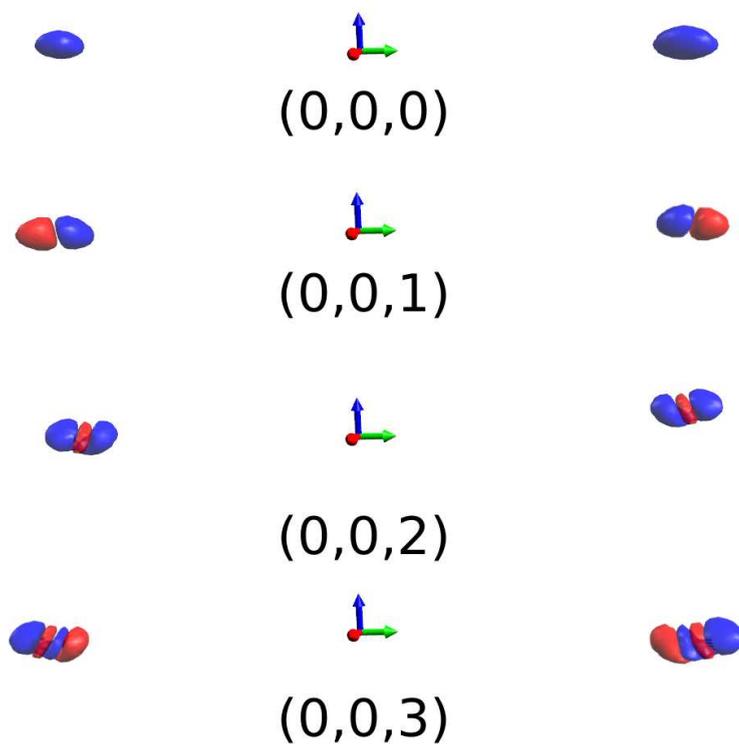


FIGURE 4.11 – Fonctions d’onde du mouvement de stretching antisymétrique des deux puits de potentiel de l’ozone en configuration 16-16-18 en symétrie A : cette fois, il y a deux fonctions d’onde localisées sur les deux puits 668 . On remarque bien que la fonction d’onde est symétrique par permutation des deux noyaux d’ ^{16}O .

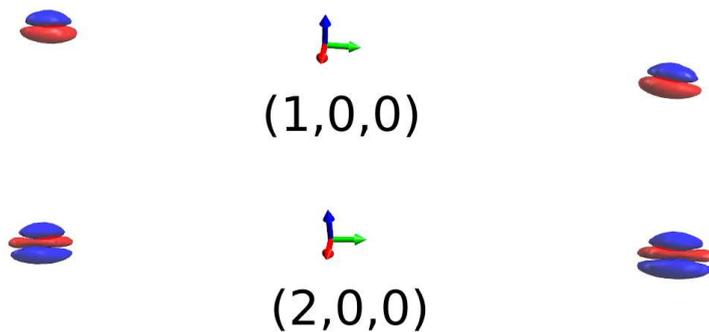


FIGURE 4.12 – Fonctions d’onde du mouvement de stretching symétrique des deux puits de potentiel de l’ozone en configuration 16-16-18 en symétrie A : ici encore, deux fonctions d’onde localisées sur les deux puits 668 avec des fonctions d’onde est symétriques par permutation des deux noyaux d’ ^{16}O .

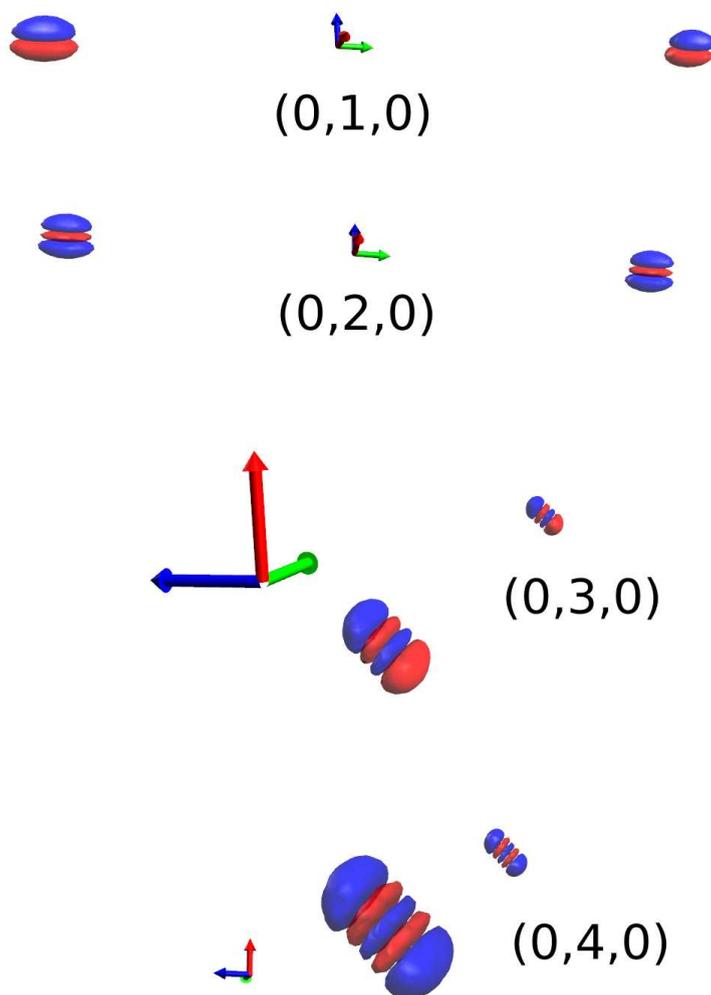


FIGURE 4.13 – Fonctions d’onde du mouvement de bending des deux puits de potentiel de l’ozone en configuration 16-16-18 en symétrie A .

La symétrie B n’est pas en reste. On peut appliquer la même procédure de calcul et ranger les constantes de rotation de la même manière (Fig. 4.14). On y voit, ici encore, une superposition des résultats des 3 puits de potentiel. En traçant les fonctions d’onde correspondantes à l’aide du logiciel Avogadro, on peut assigner facilement les cas les plus difficiles. Prenons le cas du mouvement de stretching antisymétrique pur pour l’ozone en configuration 16-16-18 : on voit bien sur la Fig. 4.16 deux fonctions d’onde, localisées sur les puits de l’ozone en configuration 16-16-18 et antisymétriques par permutation des noyaux d’ ^{16}O (donc antisymétriques selon la coordonnée ϕ). On peut tracer les mêmes fonctions pour l’ozone en configuration 16-16-18 dans le cas d’un bending pur (Fig. 4.15) ou dans le cas d’un stretching symétrique (Fig. 4.17).

Le même traitement peut être effectué pour le puits 686 (voir Fig. 4.18). On ne sera pas étonné de n’avoir que des fonctions d’onde de nombre v_3 impair puisque, conformément à notre précédente discussion, la symétrie vibrationnelle est $\Gamma|v_1, v_2, v_3\rangle \equiv B_1^{v_3}$.

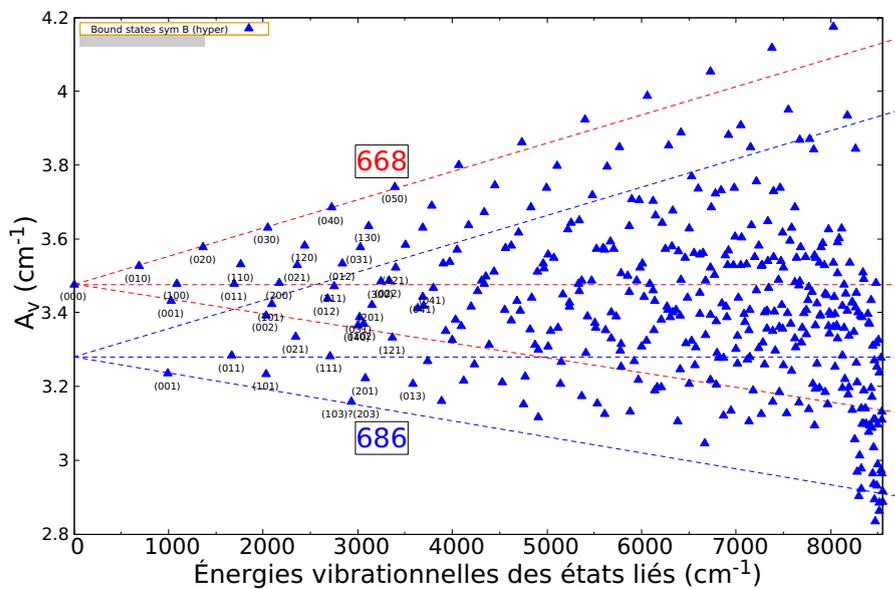


FIGURE 4.14 – La plus grande des trois constantes rotationnelles pour les états vibrationnels de symétrie B du groupe $S_2 \times I$ selon deux méthodes différentes.

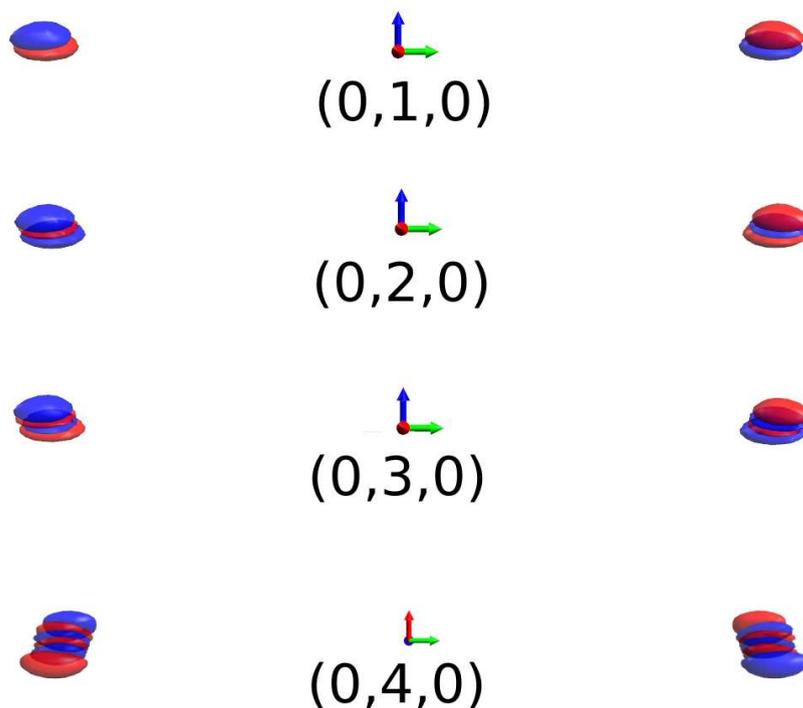


FIGURE 4.15 – Les fonctions d'onde vibrationnelles du mouvement de bending pur en symétrie B des deux puits de potentiel 668.

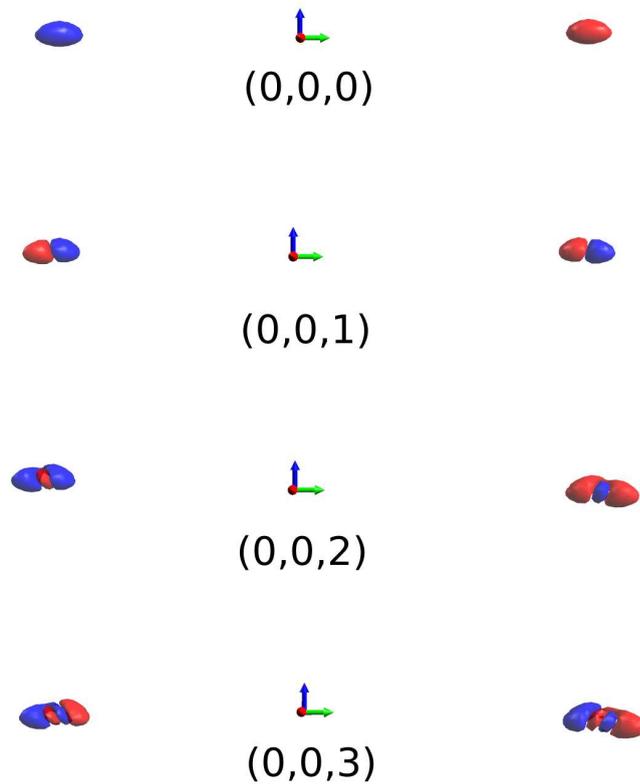


FIGURE 4.16 – Les fonctions d’onde vibrationnelles du mouvement de stretching antisymétrique pur en symétrie B des deux puits de potentiel 668 : même système d’axes mais on voit ici apparaître deux fonctions d’onde localisées sur deux puits de potentiel et antisymétriques par permutation des deux noyaux d’ ^{16}O .

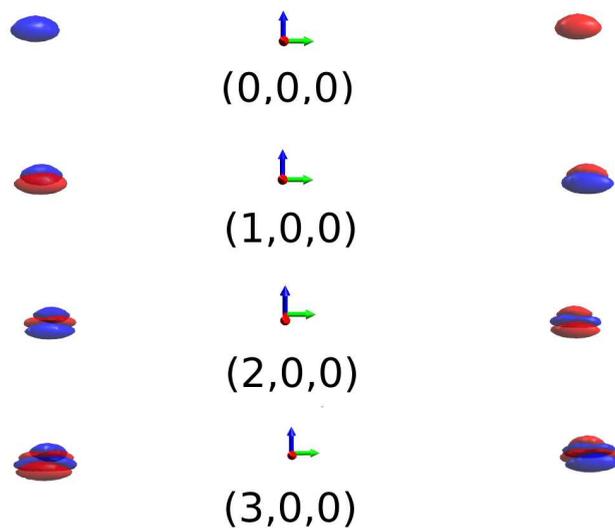


FIGURE 4.17 – Les fonctions d’onde vibrationnelles du mouvement de stretching symétrique pur en symétrie B des deux puits de potentiel 668 : toujours les deux puits mais cette fois, les fonctions d’onde localisées sur les deux puits de potentiel sont symétriques par permutation des deux noyaux d’ ^{16}O .

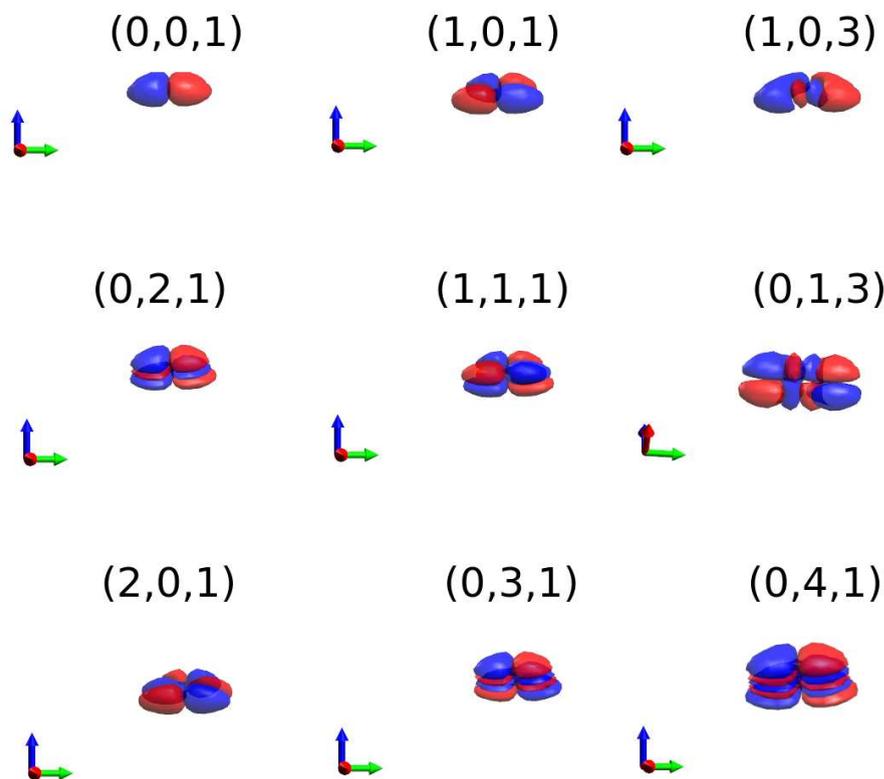


FIGURE 4.18 – Cas du puits 686 en symétrie B : ici, bien sûr, un seul puits donc une seule fonction d'onde. Elle ne peut être antisymétrique que si v_3 est impair.

4.2.3 Comparaison de nos résultats avec les résultats de Tyuterev *et al.* [1]

La Fig. 4.19 compare nos résultats à ceux de Tyuterev [1] obtenus avec une méthode totalement différente (calcul variationnel avec la partie cinétique exacte mais dans des puits isolés) et qui ne fait appel qu'à un seul puits C_{2v} (les 2 résultats obtenus avec ces deux méthodes sont bien sûr convergés pour la comparaison). Les résultats de cette méthode ont été expliqués dans [1] pour une fonction potentielle avec optimisation empirique. Nous avons tracé en ordonnée la différence entre nos résultats obtenus avec la meilleure précision ($nS=240$) et ceux de Tyuterev *et al.*. On peut voir sur le graphique du haut qu'en dessous de 6000 cm^{-1} la différence est inférieure à $0,001\text{ cm}^{-1}$. Ici, les deux méthodes (un seul puits isolé contre trois puits qui peuvent communiquer) donnent des résultats similaires. Sur le graphique du bas, au-delà de 7800 cm^{-1} au-dessus du ZPE et jusqu'à 8021 cm^{-1} , on peut voir que les différences entre les deux méthodes deviennent un peu plus significatives puisque l'on obtient des différences de $0,1\text{ cm}^{-1}$ à $0,78\text{ cm}^{-1}$ (notons que, pour cette gamme d'énergie, nos énergies sont quasiment toutes inférieures à celles de [1]). On observera que ces graphiques s'arrêtent en abscisse à l'énergie 8021 cm^{-1} . Il ne s'agit pas ici d'une limitation de notre méthode de calcul mais bien d'une limitation de celle des puits isolés. Signalons d'ailleurs, que la méthode utilisée par ce dernier requiert un travail d'horloger quand il s'agit de faire converger les énergies proches de la limite de dissociation. Mais en plus, consubstanciellement à sa méthode, la limitation à un seul puits de potentiel tue tout espoir d'obtenir des énergies réalistes puisque, comme nous allons le voir, les fonctions d'ondes, au-delà de cette limite, commencent à être délocalisées sur les trois puits correspondants à des configurations différentes de la molécule. Nous fournissons nos résultats comparés à ceux de Tyuterev *et al.* [1] pour le puits de l'ozone 686 de symétrie A dans C_{2v} (voir le tableau de l'annexe B.1), pour le puits de l'ozone 686 de symétrie

B dans C_{2v} (voir le tableau de l'annexe B.2) et pour le puits de l'ozone 668 dans C_s (voir le tableau de l'annexe B.3).

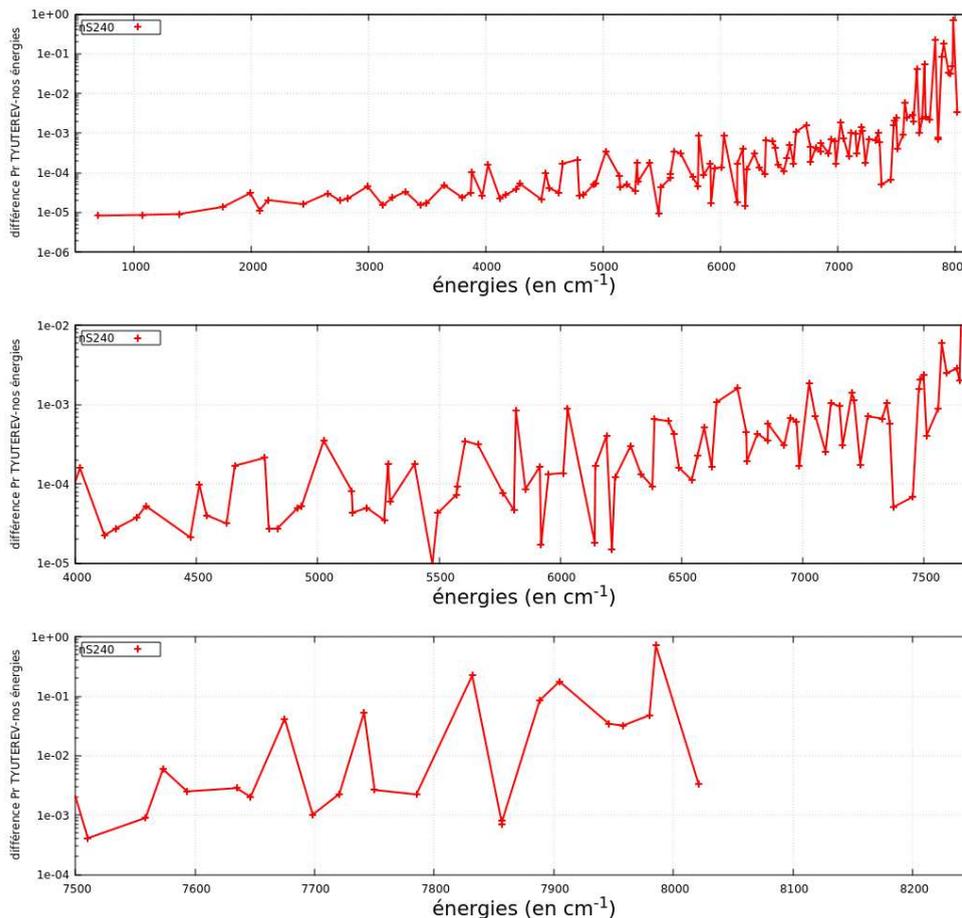


FIGURE 4.19 – Comparaison des énergies obtenues par Tyuterev *et al.* [1] par une méthode à un seul puits et la nôtre par une méthode à trois puits. En haut : différence d'énergie entre les énergies du Tyuterev *et al.* [1] et nos énergies les plus précises. Au milieu : même figure mais agrandissement au-dessus de 4000 cm^{-1} . En bas : même figure mais agrandissement au-dessus de 7500 cm^{-1} .

4.2.4 Les états liés proches de la limite de dissociation

C'est ici que notre méthode commence à prendre tout son intérêt. Comme nous l'avons vu précédemment, pour schématiser, jusqu'à 8021 cm^{-1} au-dessus du ZPE la méthode à un puits isolé donne des résultats comparables à notre méthode et les nombres quantiques vibrationnels (v_1, v_2, v_3) ont droit de citer (même si on peut s'attendre à beaucoup de mélange de la base harmonique au fur et à mesure que l'on se rapproche de la limite de dissociation). Mais lorsque l'on se rapproche de la limite de dissociation, on ne peut plus distinguer les trois puits C_{2v} ce qui signifie que l'on ne peut plus distinguer les isotopomères. L'effet tunnel, non pris en compte dans une méthode à un seul puits, n'est plus négligeable et la fonction d'onde est délocalisée sur les trois puits (voir Fig. 4.20).

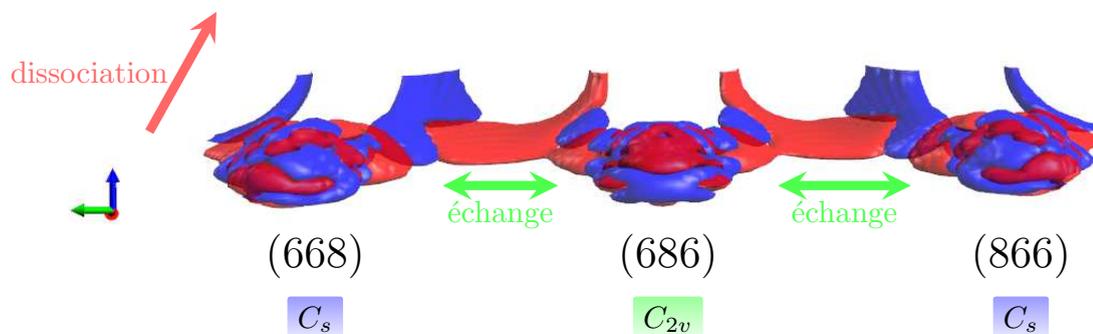


FIGURE 4.20 – Fonction d’onde de l’état lié correspondant à une énergie de $8372,45 \text{ cm}^{-1}$ au-dessus du ZPE qui correspond à l’état 404A du tableau 4.7. On y voit le puits 686 au centre avec les deux autres puits 668 à gauche et à droite.

Décrire alors le système à l’aide des nombres quantiques vibrationnels (v_1, v_2, v_3) , forcément attachés à un seul puits, n’a plus de sens. La seule description exacte de ces états quantiques est la donnée des nombres quantiques Γ, n, J où Γ désigne la symétrie, n un indice éventuel et J le moment angulaire total du système.

TABLE 4.6 – Table des énergies des centres de bandes des états liés de symétrie A dans $S_2 \times I$. L’énergie est donnée en cm^{-1} par rapport à l’énergie de l’état fondamental qui est de $1406,87 \text{ cm}^{-1}$.

n, Γ	Énergie								
348A	8038.11	380A	8274.12	412A	8400.21	444A	8481.90	476A	8524.48
349A	8042.27	381A	8274.74	413A	8403.34	445A	8482.71	477A	8524.86
350A	8045.75	382A	8283.70	414A	8406.29	446A	8484.77	478A	8526.03
351A	8045.86	383A	8288.26	415A	8410.61	447A	8486.90	479A	8526.63
352A	8051.50	384A	8288.67	416A	8411.13	448A	8489.49	480A	8527.61
353A	8067.99	385A	8289.72	417A	8418.79	449A	8490.30	481A	8530.59
354A	8076.79	386A	8295.82	418A	8419.85	450A	8491.17	482A	8530.79
355A	8080.96	387A	8296.01	419A	8423.15	451A	8491.82	483A	8532.27
356A	8085.19	388A	8305.85	420A	8423.76	452A	8492.79	484A	8533.10
357A	8088.59	389A	8312.87	421A	8425.05	453A	8493.80	485A	8534.33
358A	8090.11	390A	8313.48	422A	8425.41	454A	8497.15	486A	8534.81
359A	8104.63	391A	8329.26	423A	8427.76	455A	8497.64	487A	8535.76
360A	8131.33	392A	8331.16	424A	8436.76	456A	8500.97	488A	8536.23
361A	8132.77	393A	8331.48	425A	8439.50	457A	8502.13	489A	8537.26
362A	8138.96	394A	8332.33	426A	8441.11	458A	8502.98	490A	8538.21
363A	8140.22	395A	8345.07	427A	8443.04	459A	8504.29	491A	8540.30
364A	8146.64	396A	8347.32	428A	8443.37	460A	8505.09	492A	8541.53
365A	8155.11	397A	8353.88	429A	8447.06	461A	8505.79	493A	8541.78
366A	8158.14	398A	8355.08	430A	8448.02	462A	8505.93	494A	8543.13
367A	8173.57	399A	8356.32	431A	8451.07	463A	8510.32	495A	8543.51
368A	8182.44	400A	8360.25	432A	8451.26	464A	8511.60	496A	8544.91
369A	8191.65	401A	8360.83	433A	8454.33	465A	8513.09	497A	8545.47
370A	8192.34	402A	8366.33	434A	8459.27	466A	8514.70	498A	8546.41
371A	8195.92	403A	8366.52	435A	8462.06	467A	8515.74	499A	8548.13
372A	8200.03	404A	8372.45	436A	8464.97	468A	8516.44	500A	8548.49
373A	8203.42	405A	8375.25	437A	8467.06	469A	8516.71	501A	8549.53
374A	8219.91	406A	8377.24	438A	8468.15	470A	8517.14	502A	8550.35
375A	8238.33	407A	8383.28	439A	8471.68	471A	8519.68	503A	8552.61
376A	8241.59	408A	8384.37	440A	8473.36	472A	8520.44	504A	8553.11
377A	8242.36	409A	8387.78	441A	8474.78	473A	8521.13	505A	8553.63

à suivre

TABLE 4.6 – Table des énergies des centres de bandes des états liés de sym. A dans $S_2 \times I$, continuée.

n, Γ	Énergie								
378A	8257.44	410A	8389.53	442A	8477.79	474A	8522.81	506A	8554.74
379A	8268.32	411A	8391.95	443A	8479.10	475A	8523.54		

TABLE 4.7 – Table des énergies des centres de bandes des états liés de symétrie B dans $S_2 \times I$. L'énergie est donnée en cm^{-1} par rapport à l'énergie de l'état fondamental qui est de $1406,87 \text{ cm}^{-1}$.

n, Γ	Énergie								
317B	8038,64	338B	8193,37	359B	8331,8	380B	8407,77	401B	8465,28
318B	8045,9	339B	8197,77	360B	8332,52	381B	8411,65	402B	8467,26
319B	8047,54	340B	8205,03	361B	8333,02	382B	8419,63	403B	8468,98
320B	8052,22	341B	8208,51	362B	8344,13	383B	8419,88	404B	8471,5
321B	8058,64	342B	8221,35	363B	8349,86	384B	8420,42	405B	8472,99
322B	8064,23	343B	8238,21	364B	8355,95	385B	8423,58	406B	8474,07
323B	8078,39	344B	8239,87	365B	8356,22	386B	8425	407B	8474,92
324B	8082,39	345B	8243,64	366B	8357,52	387B	8427,86	408B	8477,75
325B	8083,23	346B	8258,27	367B	8361,57	388B	8428,83	409B	8478,4
326B	8085,55	347B	8269,38	368B	8367,25	389B	8437,2	410B	8479,02
327B	8089,76	348B	8275,11	369B	8368,04	390B	8440,76	411B	8480,28
328B	8105,51	349B	8276,55	370B	8370,06	391B	8442,12	412B	8482,35
329B	8131,92	350B	8284,56	371B	8376,75	392B	8443,41	413B	8484,09
330B	8135,47	351B	8285,2	372B	8381,35	393B	8447,58	414B	8489,87
331B	8139,81	352B	8288,89	373B	8386,71	394B	8447,89	415B	8490,52
332B	8143	353B	8290,5	374B	8387,71	395B	8449,21	416B	8491,06
333B	8156,43	354B	8296,44	375B	8389,32	396B	8450,71	417B	8493,52
334B	8159,5	355B	8307,83	376B	8391,57	397B	8451,92	418B	8494,29
335B	8163,67	356B	8307,93	377B	8402,75	398B	8454,38	419B	8494,96
336B	8174,66	357B	8313,9	378B	8404,14	399B	8459,61	420B	8497,82
337B	8191,82	358B	8329,61	379B	8407,27	400B	8462,76	421B	8498,68

4.3 Les états métastables

Ici encore, la difficulté réside dans le fait de pouvoir trier les états métastables calculés au-dessus de la limite de dissociation D_0 , à l'aide d'un potentiel complexe absorbant (CAP) et les états non physiques dus au fait que notre potentiel est inséré à une grille de dimension finie ce qui rajoute des bords artificiels à notre potentiel. En faisant varier, assez largement, les paramètres de notre grille en taille, en pas en ρ ainsi que les paramètres de notre potentiel complexe absorbant, on fait varier d'autant nos états de boîte ce qui les distingue des états métastables. On peut ensuite, en décidant de consignes sur les écarts aux largeurs Γ et sur les écarts en énergies, séparer les états physiques des états non physiques. Comme pour l'ozone $(^{16}\text{O})_3$, les paramètres du CAP ont été choisis pour absorber un flux de dissociation sortant pour l'intervalle d'énergie approximativement entre 100 et 4000 cm^{-1} . Nous avons obtenu pour les états vibrationnels métastables de symétrie A dans $S_2 \times I$ la Fig. 4.21 et pour les états vibrationnels métastables de symétrie B dans $S_2 \times I$ la Fig. 4.22.

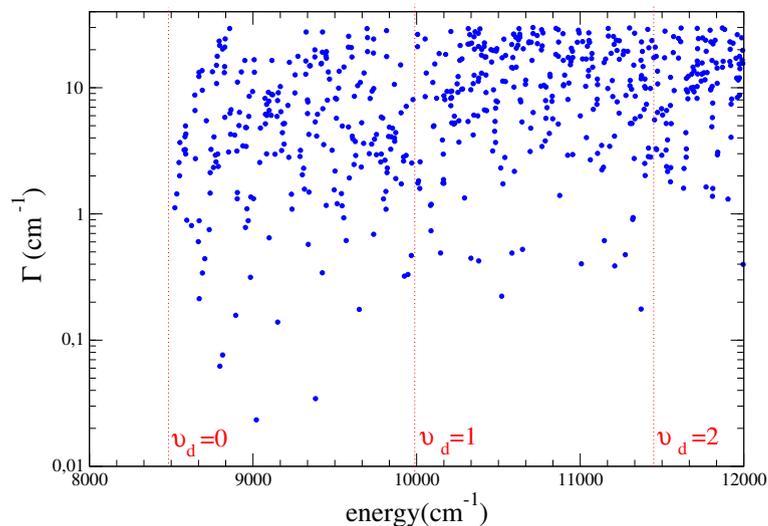


FIGURE 4.21 – Largeurs Γ de résonances des niveaux vibrationnels de symétrie A dans $S_2 \times I$. Les lignes verticales en pointillés indiquent les énergies seuil des canaux de dissociation avec différents niveaux d'excitation de la molécule de dioxygène $v_d = 0, 1$, et 2 . Numériquement, les durées de vie τ en ps sont reliées aux largeurs en cm^{-1} par $\tau[\text{ps}] = (2\pi c\Gamma[\text{cm}^{-1}])^{-1}$, où c est la célérité de la lumière en unités cm/ps , $c = 0.0299792458 \text{ cm}/\text{ps}$.

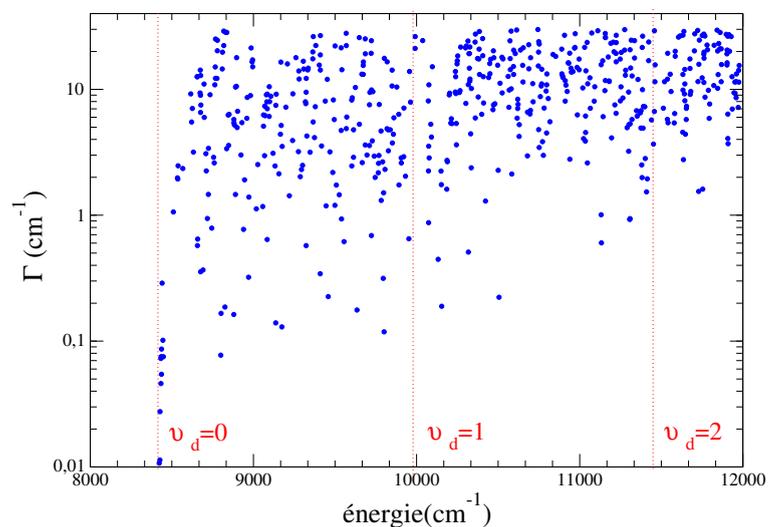


FIGURE 4.22 – Largeurs Γ de résonances des niveaux vibrationnels de symétrie B dans $S_2 \times I$. Les lignes verticales en pointillés indiquent les énergies seuil des canaux de dissociation avec différents niveaux d'excitation de la molécule de dioxygène $v_d = 0, 1$, et 2 . Numériquement, les durées de vie τ en ps sont reliées aux largeurs en cm^{-1} par $\tau[\text{ps}] = (2\pi c\Gamma[\text{cm}^{-1}])^{-1}$, où c est la célérité de la lumière en unités cm/ps , $c = 0.0299792458 \text{ cm}/\text{ps}$.

On peut aussi commenter les courbes HSA de symétrie A dans $S_2 \times I$ (Fig. 4.23) qui nous donnent des informations sur la dynamique nucléaire de la molécule.

On peut noter, par comparaison à l'isotopologue symétrique étudié au chapitre 3 (Fig. 3.5) que les courbes adiabatiques sont beaucoup plus ténues que dans le cas de l'ozone (^{16}O)₃ et il y a beaucoup plus de croisements évités. Ceci est dû au fait que l'isotopologue asymétrique a une symétrie plus faible que celui symétrique. De plus, il y a deux situations différentes pour la

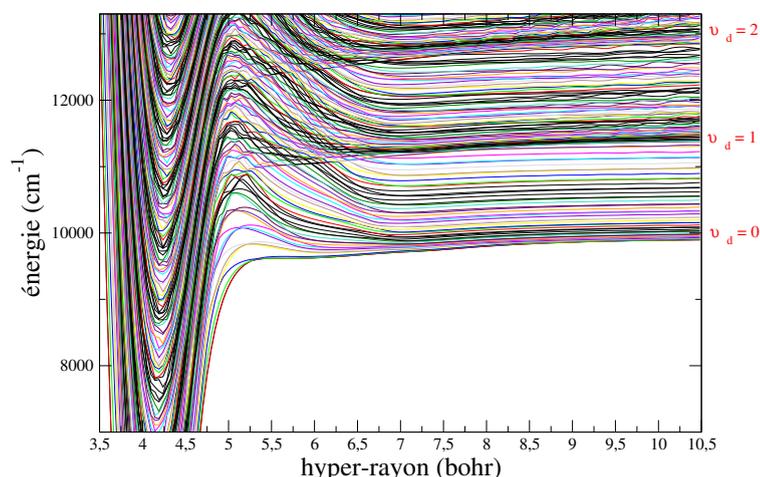


FIGURE 4.23 – Courbes adiabatiques pour la symétrie A dans $S_2 \times I$. Les courbes adiabatiques hypersphériques $U_a(\rho)$ de la représentation irréductible A du CNPI $S_2 \times I$ en fonction de l'hyper-rayon obtenu pour les isotopologues enrichis de l'ozone. Dans cette figure, l'origine des énergies est choisie au niveau vibrationnel fondamental situé à $1406,87 \text{ cm}^{-1}$ au-dessus du minimum du PES. Les labels $v_d = 0,1,2$ indiquent les énergies des canaux vibrationnels asymptotiques de $\text{O} + \text{O}_2(v_d)$. Les multiples courbes HSA entre les canaux vibrationnels correspondent aux différents canaux rotationnels j de la molécule d'oxygène en train de se dissocier. À cause de $J = 0$, l'onde partielle dans chaque canal asymptotique (v_d, j, l) est déterminée simplement par $l = j$. Notons la difficulté suivante : il y a deux situations différentes pour la dissociation vibrationnelle de la molécule. Soit $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O}(v_d)$ soit $^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}^{18}\text{O}(v'_d)$.

dissociation vibrationnelle de la molécule. Soit $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O}(v_d)$ soit $^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}^{18}\text{O}(v'_d)$. Or, dans un modèle d'oscillateur harmonique, ces deux molécules diatomiques ont un niveau d'énergie vibrationnelle fondamentale légèrement différent. En effet, dans le cadre de ce modèle simple, la fréquence du niveau vibrationnel fondamental est :

$$\nu_0 = \frac{1}{4\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4.3)$$

où k étant la constante de force dépendant la courbure du puits de potentiel de la molécule diatomique en fond du puits et ν étant la masse réduite de la molécule diatomique. Or la molécule d' $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ a une masse réduite plus faible que celle de $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. Donc, $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ a une fréquence (ou une énergie) plus grande que $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. Ainsi, les canaux de dissociation vibrationnels sont légèrement différents selon la molécule diatomique obtenue de même qu'on obtient deux limites de dissociation différentes. Ainsi, la superposition des courbes des deux situations différentes fait que les canaux de dissociation sont plus difficiles à distinguer. Les mêmes remarques peuvent être faites en symétrie B dans $S_2 \times I$ où l'on obtient des courbes HSA très similaires à ceci près que le minimum d'énergie vibrationnelle en symétrie B est de $1421,09 \text{ cm}^{-1}$ au lieu de $1406,87 \text{ cm}^{-1}$.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, les énergies des états liés, ainsi que les fonctions d'onde, ont été déterminées avec une précision de $0,001 \text{ cm}^{-1}$ pour les énergies vibrationnelles liées inférieures à 7500 cm^{-1} au-dessus du niveau vibrationnel fondamental et environ $0,01 \text{ cm}^{-1}$ pour les niveaux compris entre 7500 cm^{-1} et 8550 cm^{-1} . Nous espérons que ce travail sera utile aux spectroscopistes. Notamment, puisque l'utilisation par le Laboratoire Interdisciplinaire de Physique (LIPhy) de Grenoble de spectromètres CRDS (Cavity Ring-Down Spectroscopy) pour mesurer le spectre de l'ozone 16-16-16 a montré une précision exceptionnelle [47], on ne peut que souhaiter que nos calculs théoriques

leur permettront de faire les mêmes mesures avec la même précision.

La symétrie totale de permutation inversion $S_2 \times I$ des isotopologues 668 et 686 de l'ozone a été prise en compte en utilisant les coordonnées hypersphériques et il a été montré que son effet est primordial pour les énergies proches de la limite de dissociation.

De même, les états métastables en symétrie A et en symétrie B ont été calculés à l'aide de potentiels absorbants complexes (CAP) pour des énergies environ 3000 cm^{-1} au-dessus de la limite de dissociation de l'ozone.

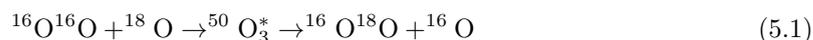
Chapitre 5

Les états vibrationnels métastables de l'isotopologue de l'ozone dans une approche dépendante du temps

5.1 Motivations

Indépendamment du travail effectué dans cette thèse, qui est un traitement stationnaire de l'Hamiltonien, il est apparu qu'un traitement de cet Hamiltonien par une méthode dépendante du temps était souhaitable et ce, pour plusieurs raisons.

D'abord, pour vérifier des résultats déjà obtenus par Honvault *et al.* dans la référence suivante : [104]. L'utilisation de la version "sans récif" de la PES et "avec récif" était un prérequis pour comprendre l'impact de la topographie de la surface d'énergie potentielle sur la dynamique de la molécule et notamment sur la réaction d'échange isotopique 5.1 et les constantes de taux thermique.



S'il est couramment admis par la communauté de la dynamique réactionnelle que les détails topographiques précis (comme une barrière en forme de récif, par exemple) ne sont pas quantitativement déterminants pour le calcul des constantes de taux à température ambiante, Honvault *et al.* ont obtenu des différences significatives entre ces deux surfaces. La surface sans récif a donné un taux de réaction qui non seulement, reproduisait la dépendance en température négative mais aussi en accord en magnitude avec les valeurs expérimentales, sans ajustements empiriques. Leur calcul a aussi permis d'obtenir les sections efficaces pour les états rotationnels $j = 1, 3$ ou 5 du réactif O_2 .

Ensuite, même si le traitement par une méthode dépendante du temps peut être plus lourd en termes de capacités de calculs, un avantage intéressant est de pouvoir bénéficier de l'évolution dans le temps de la fonction d'onde (paquet d'onde, devrais-je dire) pour obtenir des informations supplémentaires que la méthode stationnaire ne permet pas d'obtenir.

Ce traitement a été effectué à l'aide du logiciel MCTDH (Multi-Configuration Time-Dependent Hartree), d'abord initié par Lapierre et Chi Hong Yuen puis poursuivi et terminé par Chi Hong Yuen.

5.2 Présentation des résultats

Dans cette étude, l'intérêt a été porté sur la réaction 5.1. Pour mieux comprendre la dynamique de l'échange isotopique et de la recombinaison de l'ozone, deux versions de surface d'énergie

potentielle de l'ozone de Tyuterev *et al.* [9] ont été utilisées et implémentées dans le logiciel MCTDH.

Le logiciel MCTDH permet le calcul de la probabilité de la réaction 5.1. Deux séries de calculs avec un moment angulaire total $J = 0$ ont été conduites : une utilisant la NR_PES et une autre utilisant la R_PES (voir Fig. 5.1). La Fig. 5.1 compare aussi les résultats obtenus avec MCTDH par une méthode dépendante du temps et ceux obtenus par Honvault *et al.* par une méthode indépendante du temps.

On peut voir que la topographie, comme énoncée par Honvault *et al.*, a une importance car les spectres collisionnels de la R_PES et la NR_PES montrent des résonances à des positions différentes. D'autre part, sur le panneau du bas de la Fig. 5.1, on peut remarquer que les probabilités de la NR_PES sont généralement plus grandes que celles de la R_PES. Enfin, sur le panneau du haut, on voit que les résultats obtenus avec la NR_PES à l'aide de MCTDH s'accordent bien à ceux obtenus par Honvault *et al.*, pour des énergies supérieures à 0,034 eV, ce qui justifie a posteriori la validité de l'approche dépendante du temps pour les hautes énergies.

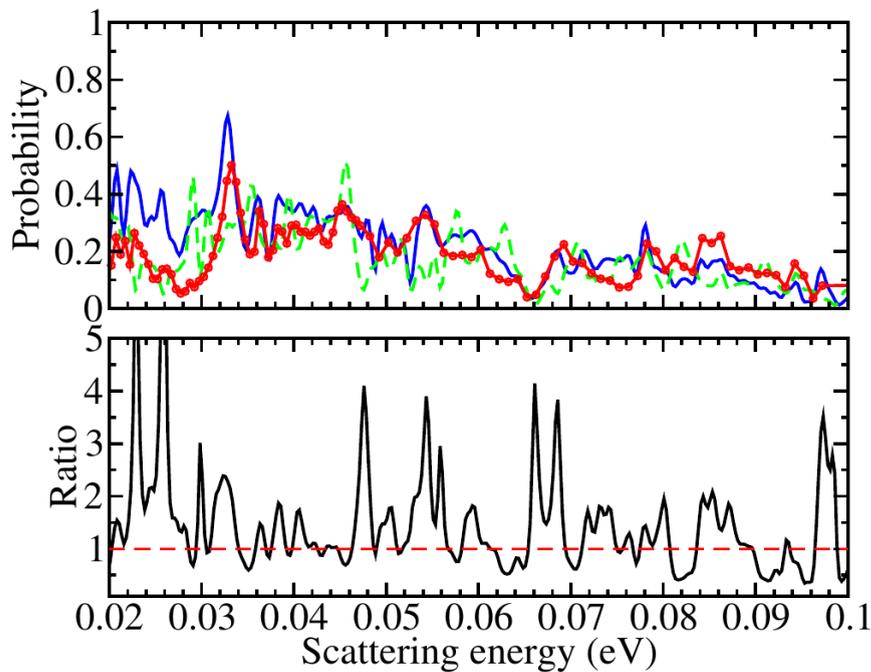


FIGURE 5.1 – Panneau du haut : Probabilité de réaction pour la réaction 5.1 avec un moment angulaire total $J = 0$, en utilisant la NR_PES (ligne pleine bleue), R_PES (ligne pointillée verte) et résultats des calculs indépendants du temps de Guillon *et al.* (cercles rouges). Panneau du bas : Ratio de la Probabilité de réaction calculée avec la NR_PES sur celle obtenue avec la R_PES.

La figure 5.2 montre la dynamique de la fonction densité en coordonnées (r, R) (r étant la distance $^{16}\text{O} - ^{16}\text{O}$) aux temps $t = 120, 240, 300$ et 440 fs pour la NR_PES et la R_PES. On peut voir que le flux entrant passe plus de temps dans le puits C_{2v} dans le cas de la NR_PES tandis qu'une part significative du flux entrant est réfléchi dans le cas de la R_PES (à $t = 300$ fs). Ensuite, à $t = 440$ fs, le complexe métastable O_3^* commence à décroître selon la molécule $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (partie du paquet d'ondes selon r).

La figure 5.3 montre la même situation mais en coordonnées (θ, R) . On peut voir que le chemin réactionnel est principalement proche de $\theta = 0,9$ rad ce qui est cohérent avec le MEP. De plus, le flux réfléchi est localisé près de $\theta = 0$ rad et se déplace selon le MEP pour sortir de la région d'interaction. Cela signifie que la diffusion a un caractère très anisotropique ce qui conforme à l'anisotropie de la réaction 5.1 observée dans les expériences.

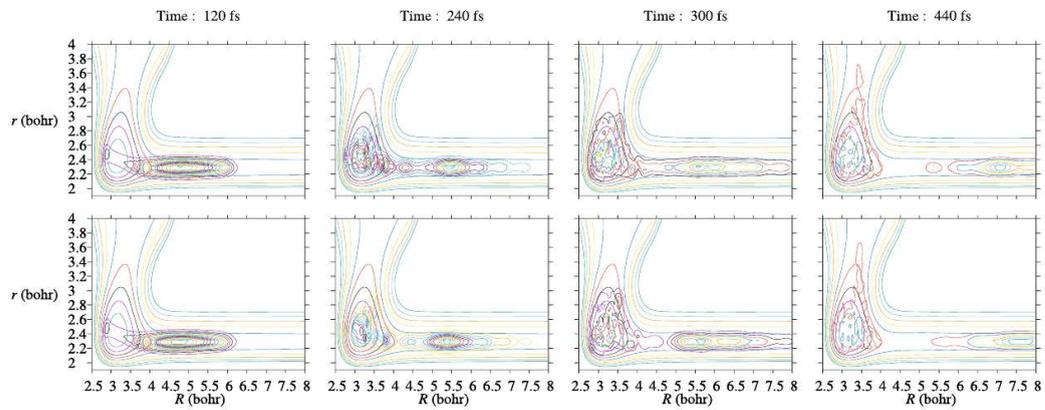


FIGURE 5.2 – Fonction densité du système propagée le long de la NR_PES (en haut) et le long de la R_PES (en bas).

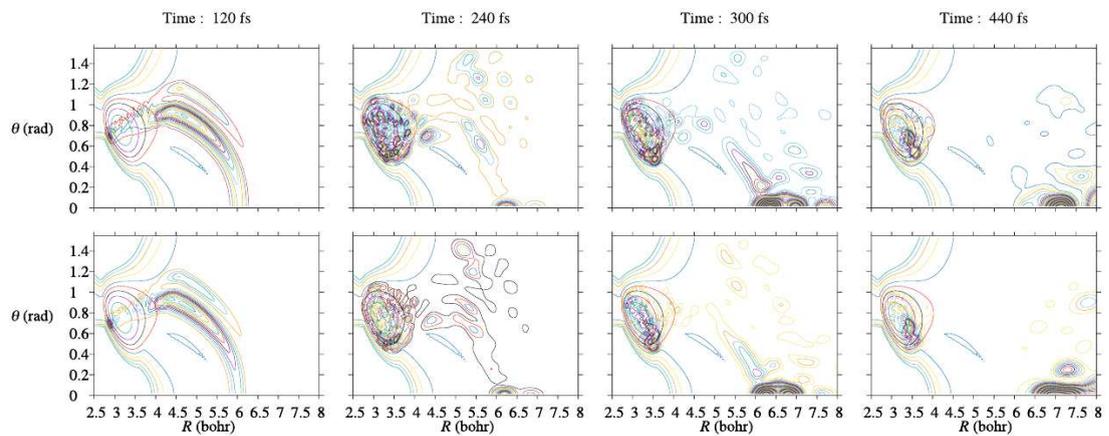


FIGURE 5.3 – Fonction densité du système propagée le long de la NR_PES (en haut) et le long de la R_PES (en bas).

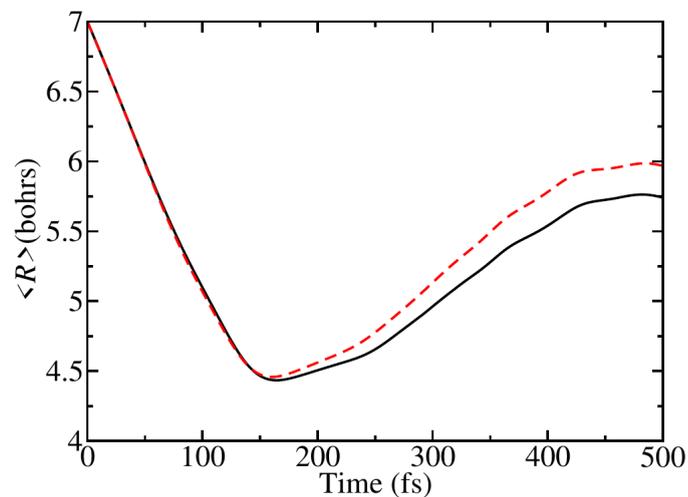


FIGURE 5.4 – Valeur attendue de la coordonnée R pour la NR_PES (ligne pleine) et la R_PES (ligne pointillée) en fonction du temps.

La figure 5.4 montre la valeur attendue de la coordonnée $\langle R \rangle$ en fonction du temps. Plus le noyau passe de temps dans la zone d'interaction, plus la probabilité de réaction est importante. On voit que le minimum de $\langle R \rangle$ a lieu à $t = 150$ fs pour une valeur d'environ $4,5 a_0$. Les deux courbes se superposent parfaitement jusqu'à $t = 150$ fs car les paquets d'onde se déplacent sur leurs surfaces respectives de la même façon. C'est entre 150 fs et 200 fs que la réflexion des paquets d'ondes a lieu et qu'un décalage s'installe : le paquet d'onde de la NR_PES est en retard par rapport à celui de la R_PES. Il passe environ 20 à 30 fs de plus dans le puits, où la réaction 5.1 a lieu, que son homologue de la R_PES, ce qui est cohérent avec les résultats montrés sur la figure 5.1. D'autre part, il faut que le complexe puisse vivre suffisamment longtemps pour que la collision puisse redistribuer l'énergie dans les différents canaux de dissociation de manière aléatoire.

5.3 Conclusion

Un bon accord entre les résultats de Honvault *et al.* et ces résultats a été trouvé pour des énergies supérieures à 0,034 eV avec la même surface de potentiel. L'utilisation de deux versions de cette surface (avec récif et sans récif) confirme les résultats de Honvault *et al.* quant à la nécessité d'avoir une surface sans récif pour rendre compte de la dynamique vibrationnelle. L'utilisation d'une approche dépendante du temps fournit une information supplémentaire : l'échelle de temps du processus est d'environ 0,3 à 0,5 ps ce qui est plus grand d'un ordre de grandeur à la période typique de vibration de O – O confirmant que la réaction 5.1 n'est pas un processus à 1D à éjection directe.

Les états de diffusion résonnants de l'ozone métastable O_3^* qui correspondent aux temps 0,24 ps à 0,3 ps dans les figures 5.2 et 5.3 jouent un rôle crucial dans le processus et ces temps sont compatibles avec les durées de vie calculées dans le chapitre 3 [107].

Chapitre 6

CONCLUSION

Ce travail sur l’ozone a été mené en symétrie complète ce qui a donné un premier article qui a été publié simultanément à ceux de Teplukhin et Babikov [106, 123–125], menés aussi en symétrie complète et Ndengé [93], mené en coordonnées de Jacobi. Toutes ces études ont utilisé la surface de potentiel fabriquée par Dawes. Notre travail a été conduit avec la surface d’énergie potentielle de Tyuterev *et al.* (version sans “récif”) qui a été validée à la fois spectroscopiquement et dynamiquement. Nous avons calculé les états liés de l’isotopologue principal de l’ozone, ses états métastables ainsi que leurs durées de vie et nous avons fait de même pour ses isotopologues enrichis 668.

La motivation autour de la molécule d’ozone a toujours été très forte [11, 40–48]. En effet, la problématique de l’ozone est singulière. Il y a d’abord le problème des anomalies isotopiques qui ont été découvertes dans l’atmosphère ainsi que dans des laboratoires et qui implique que la dynamique est forcément très riche. Ensuite, la structure complexe de l’ozone a plusieurs conséquences. D’abord, l’existence d’un effet Jahn-Teller et d’un croisement évité qui provoquent l’existence de trois puits équivalents de symétrie $C_{2v}(M)$ “locale” alors que la symétrie complète de la molécule d’ozone est $D_{3h}(M)$. Ensuite, un chemin de minimum d’énergie potentielle (MEP) coudé dû au fait que le dioxygène forme une liaison chimique très forte donc plus courte que celles de l’ozone.

Pour étudier cette symétrie complète, l’utilisation des coordonnées hypersphériques est particulièrement adaptée et il a fallu symétriser correctement la surface de potentielle de l’ozone. L’approche numérique utilisée (Slow Variable Discretisation) nous a permis de réduire la charge de calculs.

Ces techniques ont permis d’étudier l’ozone $(^{16}\text{O})_3$ en symétrie complète et de calculer les états liés en bas du puits de potentiel en retrouvant des énergies vibrationnelles conformes à celles calculées par d’autres méthodes dans d’autres travaux et surtout, les états proches de la limite de dissociation où la prise en compte des trois puits de potentiel C_{2v} est indispensable pour tenir compte des effets tunnels entre les trois puits et calculer des énergies vibrationnelles près de la limite de dissociation. D’autre part, étant donnée la structure électronique compliquée de l’ozone, les états métastables de l’ozone sont très spécifiques. L’énergie et la durée de vie de ces états métastables ont aussi été calculées à l’aide de potentiel absorbant complexe (CAP) en faisant varier la magnitude et la longueur des CAP. Après un tri des énergies et des durées de vie obtenues, on a pu mettre en évidence deux types de processus de durées de vie différentes : une durée de vie entre 0,08 ps et 2 ps qui est compatible avec les résultats obtenus par une méthode dépendante du temps pour la réaction d’échange isotopique et une autre de durée de vie très différente entre 330 ps et 3,1 ps compatible avec la durée de vie d’un mécanisme de désexcitation du complexe O_3^* . Ce mécanisme doit jouer un rôle dans la formation de l’ozone avec l’intervention d’un partenaire de choc (très vraisemblablement N_2 étant donnée son omniprésence en haute atmosphère) selon $\text{O}_3^* + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}^*$ (M étant le partenaire de choc et M^* signifiant que M est à un état de plus grande énergie, interne ou externe). Nous avons aussi utilisé la dépendance des constantes de rotation des états vibrationnels - ce qui a permis d’attribuer le type de mode vibrationnel - ainsi que les fonctions d’onde des états liés et des états métastables.

Le même travail a été effectué pour l’ozone $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ et l’ozone en configuration 16-16-18. Nous avons calculé les états liés jusqu’à la limite de dissociation avec une précision spectroscopique. Ce

travail théorique est nécessaire pour plusieurs types d'applications. Il y a d'abord, les applications spectroscopiques. Il est prévu, dans le cadre d'un partenariat franco-russe entre les équipes de Reims, de Grenoble et de Tomsk, de mesurer les spectres entre 8000 cm^{-1} et 8500 cm^{-1} au-dessus du ZPE de l'ozone 16-16-16 à l'aide de spectromètres CRDS (Cavity Ring-Down Spectroscopy). Jusqu'à présent, l'équipe LiPhy de Grenoble [47] a réussi à mesurer les états excités vibro-rotationnels jusqu'à presque 93 % de la limite de dissociation (93 % pour les niveaux vibrationnels et 95% lorsqu'on y ajoute niveaux rotationnels) ce qui correspond à presque 8000 cm^{-1} au-dessus du ZPE. Ces spectromètres CRDS ont une sensibilité exceptionnelle de $5 \times 10^{-13}\text{ cm}^{-1}$ [47] et ont permis d'obtenir des intensités de raie jusqu'à 10^{-30} cm/molécule! Nous espérons que ce travail théorique permettra de faire les mesures similaires dans le cas des isotopologues de l'ozone. Une autre application possible est l'utilisation des états à hautes énergies calculés dans notre travail pour des modèles de transfert radiatifs dans l'atmosphère dans des conditions non LTE (équilibre thermodynamique local).

Il reste à compléter ce travail par des calculs de probabilités de transitions radiatives qui nécessitent le calcul des surfaces dipolaires. De même, on pourrait envisager des calculs de probabilités collisionnelles.

Notons un autre point qui reste à investiguer. La surface de potentiel utilisée pour ce travail a été construite par calculs ab initio jusqu'à 12 u.a.. Au-delà, la surface repose sur une modélisation à grande distance par extrapolation jusqu'à la limite de dissociation. Dans un intervalle d'énergie d'environ 20 cm^{-1} en-dessous de la limite de dissociation, il y a quelques états liés qui nécessitent la prise en compte de potentiel à longue distances ainsi que les couplages spin-orbite [121,122]. Puisque la formation de l'ozone stable implique une grande variété de géométrie à longue distance, de l'ozone séparée en O et O₂ à O₃ liée, il nous faut une surface d'énergie potentielle qui soit précise à grande distance. Pour ce faire, il faut caractériser les interactions asymptotiques entre l'oxygène atomique O(³P) et la molécule de dioxygène O₂(³Σ_g⁻) [122]. Pour cela, on peut calculer l'énergie d'interaction induite par les quadrupoles électriques de O et O₂ et l'énergie de Van der Waals. Une façon de faire est de suivre la méthode employée dans [122] : on utilise un développement multipolaire de l'énergie électrostatique en puissance inverse de R entre les deux distributions de charges (l'une atomique et l'autre, diatomique). Ce développement est valide tant que les fonctions d'onde électroniques de O et O₂ ne se recouvrent pas et il permet d'obtenir les termes dominants dans les interactions à longue distance entre O et O₂ : le terme de premier ordre reflétant l'interaction entre les moments quadrupolaires permanents de O et O₂ en R^{-5} et le terme de second ordre (van der Waals) relatif à l'interaction entre les moments dipolaires induits en R^{-6} . Les surfaces d'énergie potentielles asymptotiques seront obtenues après diagonalisation de la matrice de potentiel d'interaction total dans le sous-espace sous-tendu par J_a et M_a (J_a et M_a étant en référence à O(³P)). Par ailleurs, cette surface de potentiel devra aussi inclure le couplage spin-orbite. L'inclusion du couplage spin-orbite lève la dégénérescence des états et vingt-sept états découlent de l'interaction entre O(³P) et O₂(³Σ_g⁻) ce qui réduit à neuf états si nous négligeons la structure fine de O₂. Un travail est en cours au GSMA pour rendre la surface d'énergie potentielle de l'ozone plus précise à grande distance en éliminant ce potentiel de Morse ad hoc et en prenant en compte le comportement asymptotique à grande distance. Ce travail est complémentaire pour la spectroscopie des niveaux d'énergie près de la limite de dissociation ainsi que pour l'étude des collisions à faible énergie entre O et O₂.

Annexe A

Démonstration de la fonction d'interpolation de Fourier

A.1 Point de départ

$$x(t) \xrightarrow{\text{TF}} X(f)$$

$$x^{ech}(t) = x(t) \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} T_e \delta(t - nT_e) \xrightarrow{\text{TF}} X^{ech}(f) = X(f) \otimes \frac{1}{T_e} \sum_{k=-\infty}^{k=+\infty} \delta(f - \frac{k}{T_e})$$

$$X^{ech}(f) = \sum_{k=-\infty}^{k=+\infty} X(f - \frac{k}{T_e})$$

$$\text{ou : } X^{ech}(f) = \sum_{k=-\infty}^{k=+\infty} X(f - kf_e)$$

A.2 Formule de sommation de Poisson

On veut montrer que :

$$\sum_{k=-\infty}^{k=+\infty} X(f - kf_e) = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \underbrace{T_e x(nT_e)}_{\text{coefficient de la serie de Fourier}} e^{-2j\pi n T_e f}$$

Démonstration :

$$\begin{aligned} \sum_{k=-\infty}^{k=+\infty} X(f - kf_e) &= \sum_{k=-\infty}^{k=+\infty} TF \left\{ x(t) e^{2j\pi \frac{k}{T_e} t} \right\} \\ &= TF \left\{ x(t) \sum_{k=-\infty}^{k=+\infty} e^{2j\pi \frac{k}{T_e} t} \right\} \end{aligned}$$

$$\text{Or : } \underbrace{\sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \delta(x - nT)}_{\text{fonction T-periodique}} = \underbrace{\sum_{k=-\infty}^{k=+\infty} \frac{1}{T} e^{-2j\pi \frac{k}{T} x}}_{\text{developpement en serie de Fourier}}$$

Donc :

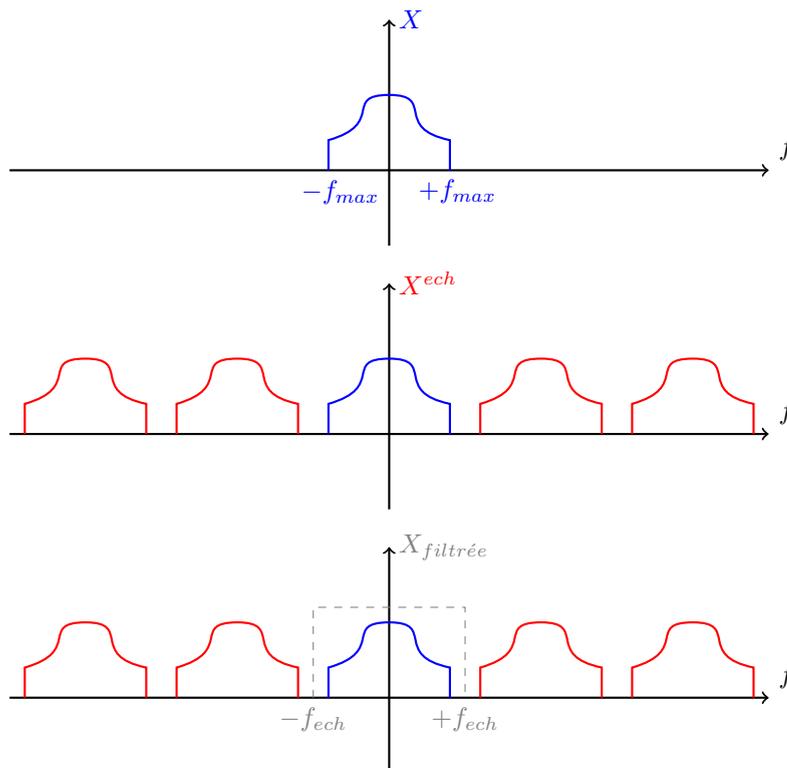
$$\begin{aligned} \sum_{k=-\infty}^{k=+\infty} X(f - kf_e) &= TF \left\{ x(t) T \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \delta(x + nT) \right\} \\ &= TF \left\{ \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} Tx(nT) \cdot \delta(x + nT) \right\} \\ &= \left\{ \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} Tx(nT) TF \{ \delta(x + nT) \} \right\} \end{aligned}$$

Donc :

$$\sum_{k=-\infty}^{k=+\infty} X(f - kf_e) = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} T_e \cdot x(nT_e) e^{-2\pi j n T_e f}$$

A.3 Filtrage Passe-Bas

Le point important est que si la fonction $X(f)$ est bande-limitée en fréquences alors il n'y a pas de recouvrements de $X^{éch}(f)$ et on peut effectuer un filtrage passe-bas dans l'espace des fréquences en multipliant $X^{éch}(f)$ par $\Pi(\frac{f}{f_e})$:



$$\begin{aligned}
X(f) &= \Pi\left(\frac{f}{f_e}\right) X^{\text{éch}}(f) \\
X(f) &= \Pi\left(\frac{f}{f_e}\right) \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} T_e x(nT_e) e^{-2\pi j n T_e f} \\
X(f) &= \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} x(nT_e) T_e \underbrace{\Pi\left(\frac{f}{f_e}\right) e^{-2\pi j n T_e f}}_{TF\left\{\text{sinc}\left(\frac{t-nT_e}{T_e}\right)\right\}} \\
\text{Donc : } X(f) &= TF \left\{ \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} x(nT_e) \text{sinc}\left(\pi \frac{t-nT_e}{T_e}\right) \right\}
\end{aligned}$$

D'où, par application de la TF^{-1} membre à membre :

$$\boxed{x(t) = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} x(nT_e) \text{sinc}\left(\pi \frac{t-nT_e}{T_e}\right)}$$

Soit, si on reprend les notations (coordonnées spatiales) du chapitre 2 :

$$\boxed{\bar{\psi}(q) = \sum_{n=-\left(\frac{N_q}{2}-1\right)}^{\frac{N_q}{2}} \psi(n\Delta q) \text{sinc}[k_{\max}(q-n\Delta q)]}$$

Annexe B

Tables des énergies des états liés du chapitre 4

B.1 Les états liés du puits 686

B.1.1 En symétrie A

TABLE B.1 – Table des énergies des centres de bandes des états liés du puits 686 de symétrie A dans le groupe $C_{2v}(M)$. L'énergie, en cm^{-1} , est donnée par rapport à l'énergie de l'état fondamental qui est de $1406,87 \text{ cm}^{-1}$. $\Delta = E_{(Tyut)} - E_{(hyper)}$ est la différence entre l'énergie obtenue par Tyuterev *et al.* [1] et l'énergie calculée à l'aide de coordonnées hypersphériques. $\langle\phi\rangle$ est la moyenne de l'hyperangle ϕ , en degrés, et $\langle r_{66}\rangle$ la distance entre les deux noyaux d' ^{16}O , en u.a.

$E_{(Tyut)}$	$E_{(hyper)}$	Δ	$\langle\phi\rangle$	$\langle r_{66}\rangle$	$E_{(Tyut)}$	$E_{(hyper)}$	Δ	$\langle\phi\rangle$	$\langle r_{66}\rangle$
693.14	693.14	0.8306E-05	87.63	4.14	6225.74	6225.74	0.1208E-03	85.39	4.24
1074.19	1074.19	0.8710E-05	87.54	4.14	6289.92	6289.92	0.3008E-03	83.66	4.25
1383.78	1383.78	0.9140E-05	87.61	4.15	6332.67	6332.67	0.1344E-03	86.87	4.21
1759.87	1759.87	0.1383E-04	87.51	4.15	6379.86	6379.86	0.9303E-04	82.15	4.28
1992.06	1992.06	0.3083E-04	84.13	4.17	6388.74	6388.74	0.6534E-03	79.91	4.29
2071.88	2071.88	0.1137E-04	87.59	4.16	6445.98	6445.98	0.6236E-03	80.90	4.27
2143.02	2143.02	0.2051E-04	87.38	4.15	6467.45	6467.45	0.4295E-03	86.31	4.25
2442.85	2442.85	0.1618E-04	87.47	4.16	6489.65	6489.65	0.1605E-03	83.31	4.28
2654.75	2654.75	0.3045E-04	84.09	4.18	6542.03	6542.03	0.1121E-03	84.67	4.26
2757.42	2757.42	0.1986E-04	87.57	4.17	6566.53	6566.53	0.2318E-03	84.60	4.26
2821.01	2821.01	0.2225E-04	87.33	4.17	6593.52	6593.52	0.5170E-03	85.24	4.24
2992.70	2992.70	0.4537E-04	83.83	4.19	6624.38	6624.38	0.1667E-03	82.63	4.28
3123.02	3123.02	0.1504E-04	87.42	4.17	6643.84	6643.84	0.1068E-02	83.44	4.25
3203.32	3203.32	0.2348E-04	87.25	4.17	6730.83	6730.83	0.1603E-02	81.11	4.27
3314.27	3314.27	0.3356E-04	84.06	4.20	6767.14	6767.14	0.4551E-03	80.37	4.31
3440.33	3440.33	0.1528E-04	87.55	4.18	6769.55	6769.55	0.1920E-03	83.47	4.29
3495.99	3495.99	0.1734E-04	87.26	4.18	6813.10	6813.10	0.4308E-03	87.39	4.24
3643.87	3643.87	0.4920E-04	83.77	4.20	6855.12	6855.12	0.3521E-03	83.82	4.27
3800.18	3800.18	0.2372E-04	87.35	4.19	6857.27	6857.27	0.5740E-03	85.86	4.26
3872.77	3872.77	0.3189E-04	86.65	4.18	6923.18	6923.18	0.3044E-03	84.99	4.25
3881.37	3881.37	0.1040E-03	82.78	4.21	6948.31	6948.32	0.6853E-03	79.48	4.32
3970.59	3970.59	0.2678E-04	84.04	4.21	6974.41	6974.41	0.6139E-03	85.99	4.23
4019.35	4019.35	0.1591E-03	83.33	4.21	6985.84	6985.84	0.1700E-03	82.02	4.31
4120.57	4120.57	0.2265E-04	87.53	4.20	7026.07	7026.07	0.1866E-02	83.10	4.25
4167.50	4167.50	0.2757E-04	87.13	4.19	7051.85	7051.85	0.7197E-03	81.13	4.29

à suivre

TABLE B.1 – Table des énergies des centres de bandes des états liés du puits 686 de symétrie A dans le groupe C_{2v} , continuée.

$E_{(T_{gut})}$	$E_{(hyper)}$	Δ	$\langle\phi\rangle$	$\langle r_{66}\rangle$	$E_{(T_{gut})}$	$E_{(hyper)}$	Δ	$\langle\phi\rangle$	$\langle r_{66}\rangle$
4255.23	4255.23	0.3804E-04	87.12	4.18	7094.06	7094.06	0.2561E-03	81.61	4.32
4290.83	4290.83	0.5309E-04	83.73	4.22	7115.97	7115.97	0.1044E-02	85.50	4.28
4474.02	4474.02	0.2132E-04	87.25	4.20	7151.81	7151.81	0.9588E-03	78.97	4.31
4512.12	4512.13	0.9824E-04	82.29	4.23	7164.22	7164.22	0.3053E-03	83.61	4.29
4541.03	4541.03	0.4052E-04	86.95	4.19	7202.66	7202.66	0.1411E-02	82.25	4.29
4623.69	4623.69	0.3178E-04	84.05	4.22	7211.79	7211.79	0.1129E-02	85.17	4.27
4657.72	4657.72	0.1704E-03	83.23	4.22	7237.27	7237.27	0.1764E-03	83.89	4.28
4781.67	4781.68	0.2138E-03	81.72	4.24	7267.60	7267.60	0.7124E-03	85.03	4.25
4798.06	4798.06	0.2718E-04	87.50	4.21	7327.42	7327.42	0.6688E-03	80.83	4.33
4834.56	4834.56	0.2772E-04	86.87	4.21	7346.70	7346.70	0.1050E-02	81.54	4.29
4917.32	4917.32	0.5005E-04	86.98	4.20	7358.07	7358.07	0.5821E-03	86.72	4.22
4933.62	4933.62	0.5287E-04	83.79	4.23	7373.78	7373.78	0.5119E-04	82.31	4.34
5024.47	5024.47	0.3523E-03	83.14	4.22	7453.32	7453.32	0.6849E-04	81.25	4.33
5140.16	5140.16	0.8227E-04	82.20	4.25	7478.48	7478.48	0.1579E-02	87.33	4.26
5143.99	5143.99	0.4368E-04	87.09	4.21	7485.55	7485.54	0.2051E-02	79.84	4.33
5202.96	5202.96	0.4994E-04	86.69	4.21	7498.11	7498.11	0.2403E-02	85.22	4.29
5273.68	5273.68	0.3508E-04	84.10	4.24	7510.62	7510.62	0.4099E-03	79.80	4.32
5289.85	5289.85	0.1780E-03	83.17	4.24	7558.82	7558.82	0.8984E-03	84.89	4.28
5298.42	5298.42	0.6002E-04	86.98	4.20	7573.29	7573.28	0.5932E-02	82.46	4.33
5398.88	5398.88	0.1785E-03	81.79	4.25	7593.56	7593.56	0.2507E-02	83.13	4.28
5472.72	5472.72	0.9440E-05	87.47	4.22	7634.84	7634.84	0.2843E-02	80.14	4.33
5494.77	5494.77	0.4293E-04	86.26	4.22	7646.53	7646.53	0.2019E-02	84.84	4.25
5572.60	5572.60	0.7371E-04	84.92	4.23	7675.09	7675.05	0.4185E-01	80.47	4.36
5574.29	5574.29	0.9261E-04	85.66	4.22	7698.50	7698.50	0.1018E-02	80.31	4.31
5607.76	5607.76	0.3477E-03	80.97	4.26	7720.77	7720.77	0.2281E-02	80.65	4.29
5660.05	5660.05	0.3138E-03	83.02	4.24	7741.44	7741.39	0.5354E-01	80.65	4.36
5763.21	5763.21	0.7792E-04	82.18	4.26	7750.21	7750.21	0.2647E-02	84.46	4.31
5809.09	5809.09	0.4677E-04	86.81	4.23	7785.20	7785.19	0.2231E-02	81.42	4.33
5816.84	5816.84	0.8545E-03	81.07	4.26	7831.85	7831.63	0.2231E+00	81.69	4.36
5856.51	5856.51	0.8629E-04	85.73	4.23	7856.74	7856.74	0.7131E-03	85.63	4.28
5915.85	5915.85	0.1662E-03	83.48	4.25	7856.85	7856.85	0.7962E-03	78.50	4.33
5921.08	5921.08	0.1730E-04	84.23	4.25	7888.32	7888.23	0.8556E-01	83.42	4.30
5951.66	5951.66	0.1324E-03	86.69	4.21	7904.84	7904.66	0.1770E+00	83.49	4.30
6012.71	6012.71	0.1378E-03	82.02	4.26	7946.16	7946.12	0.3431E-01	80.84	4.40
6030.13	6030.13	0.8933E-03	82.90	4.24	7958.10	7958.07	0.3231E-01	82.51	4.30
6142.28	6142.28	0.1842E-04	85.01	4.26	7979.90	7979.86	0.4788E-01	83.06	4.29
6144.47	6144.47	0.1683E-03	87.41	4.23	7985.35	7984.64	0.7149E+00	80.65	4.36
6190.75	6190.75	0.4061E-03	80.85	4.29	8021.02	8021.02	0.3379E-02	84.38	4.26
6213.07	6213.07	0.1495E-04	85.02	4.25					

B.1.2 En symétrie B

TABLE B.2 – Table des énergies des centres de bandes des états liés du puits 686 de symétrie B dans le groupe C_{2v} . l'énergie est donnée en cm^{-1} par rapport à l'énergie de l'état fondamental qui est de $= 1406,87 \text{ cm}^{-1}$, la différence d'énergie entre celles de Tyuterev *et al.* [1] et celles calculées à l'aide de coordonnées hypersphériques est en cm^{-1} , la moyenne de l'hyperangle ϕ est en degrés et la distance r_{66} entre les deux noyaux d' ^{16}O est en u.a.

$E_{(Tyut)}$	$E_{(hyper)}$	Δ	$\langle\phi\rangle$	$\langle r_{66}\rangle$	$E_{(Tyut)}$	$E_{(hyper)}$	Δ	$\langle\phi\rangle$	$\langle r_{66}\rangle$
693.14	693.14	0.8306E-05	87.63	4.14	6225.74	6225.74	0.1208E-03	85.39	4.24
1074.19	1074.19	0.8710E-05	87.54	4.14	6289.92	6289.92	0.3008E-03	83.66	4.25
1383.78	1383.78	0.9140E-05	87.61	4.15	6332.67	6332.67	0.1344E-03	86.87	4.21
1759.87	1759.87	0.1383E-04	87.51	4.15	6379.86	6379.86	0.9303E-04	82.15	4.28
1992.06	1992.06	0.3083E-04	84.13	4.17	6388.74	6388.74	0.6534E-03	79.91	4.29
2071.88	2071.88	0.1137E-04	87.59	4.16	6445.98	6445.98	0.6236E-03	80.90	4.27
2143.02	2143.02	0.2051E-04	87.38	4.15	6467.45	6467.45	0.4295E-03	86.31	4.25
2442.85	2442.85	0.1618E-04	87.47	4.16	6489.65	6489.65	0.1605E-03	83.31	4.28
2654.75	2654.75	0.3045E-04	84.09	4.18	6542.03	6542.03	0.1121E-03	84.67	4.26
2757.42	2757.42	0.1986E-04	87.57	4.17	6566.53	6566.53	0.2318E-03	84.60	4.26
2821.01	2821.01	0.2225E-04	87.33	4.17	6593.52	6593.52	0.5170E-03	85.24	4.24
2992.70	2992.70	0.4537E-04	83.83	4.19	6624.38	6624.38	0.1667E-03	82.63	4.28
3123.02	3123.02	0.1504E-04	87.42	4.17	6643.84	6643.84	0.1068E-02	83.44	4.25
3203.32	3203.32	0.2348E-04	87.25	4.17	6730.83	6730.83	0.1603E-02	81.11	4.27
3314.27	3314.27	0.3356E-04	84.06	4.20	6767.14	6767.14	0.4551E-03	80.37	4.31
3440.33	3440.33	0.1528E-04	87.55	4.18	6769.55	6769.55	0.1920E-03	83.47	4.29
3495.99	3495.99	0.1734E-04	87.26	4.18	6813.10	6813.10	0.4308E-03	87.39	4.24
3643.87	3643.87	0.4920E-04	83.77	4.20	6855.12	6855.12	0.3521E-03	83.82	4.27
3800.18	3800.18	0.2372E-04	87.35	4.19	6857.27	6857.27	0.5740E-03	85.86	4.26
3872.77	3872.77	0.3189E-04	86.65	4.18	6923.18	6923.18	0.3044E-03	84.99	4.25
3881.37	3881.37	0.1040E-03	82.78	4.21	6948.31	6948.32	0.6853E-03	79.48	4.32
3970.59	3970.59	0.2678E-04	84.04	4.21	6974.41	6974.41	0.6139E-03	85.99	4.23
4019.35	4019.35	0.1591E-03	83.33	4.21	6985.84	6985.84	0.1700E-03	82.02	4.31
4120.57	4120.57	0.2265E-04	87.53	4.20	7026.07	7026.07	0.1866E-02	83.10	4.25
4167.50	4167.50	0.2757E-04	87.13	4.19	7051.85	7051.85	0.7197E-03	81.13	4.29
4255.23	4255.23	0.3804E-04	87.12	4.18	7094.06	7094.06	0.2561E-03	81.61	4.32
4290.83	4290.83	0.5309E-04	83.73	4.22	7115.97	7115.97	0.1044E-02	85.50	4.28
4474.02	4474.02	0.2132E-04	87.25	4.20	7151.81	7151.81	0.9588E-03	78.97	4.31
4512.12	4512.13	0.9824E-04	82.29	4.23	7164.22	7164.22	0.3053E-03	83.61	4.29
4541.03	4541.03	0.4052E-04	86.95	4.19	7202.66	7202.66	0.1411E-02	82.25	4.29
4623.69	4623.69	0.3178E-04	84.05	4.22	7211.79	7211.79	0.1129E-02	85.17	4.27
4657.72	4657.72	0.1704E-03	83.23	4.22	7237.27	7237.27	0.1764E-03	83.89	4.28
4781.67	4781.68	0.2138E-03	81.72	4.24	7267.60	7267.60	0.7124E-03	85.03	4.25
4798.06	4798.06	0.2718E-04	87.50	4.21	7327.42	7327.42	0.6688E-03	80.83	4.33
4834.56	4834.56	0.2772E-04	86.87	4.21	7346.70	7346.70	0.1050E-02	81.54	4.29
4917.32	4917.32	0.5005E-04	86.98	4.20	7358.07	7358.07	0.5821E-03	86.72	4.22
4933.62	4933.62	0.5287E-04	83.79	4.23	7373.78	7373.78	0.5119E-04	82.31	4.34
5024.47	5024.47	0.3523E-03	83.14	4.22	7453.32	7453.32	0.6849E-04	81.25	4.33
5140.16	5140.16	0.8227E-04	82.20	4.25	7478.48	7478.48	0.1579E-02	87.33	4.26
5143.99	5143.99	0.4368E-04	87.09	4.21	7485.55	7485.54	0.2051E-02	79.84	4.33
5202.96	5202.96	0.4994E-04	86.69	4.21	7498.11	7498.11	0.2403E-02	85.22	4.29
5273.68	5273.68	0.3508E-04	84.10	4.24	7510.62	7510.62	0.4099E-03	79.80	4.32
5289.85	5289.85	0.1780E-03	83.17	4.24	7558.82	7558.82	0.8984E-03	84.89	4.28
5298.42	5298.42	0.6002E-04	86.98	4.20	7573.29	7573.28	0.5932E-02	82.46	4.33
5398.88	5398.88	0.1785E-03	81.79	4.25	7593.56	7593.56	0.2507E-02	83.13	4.28

à suivre

TABLE B.2 – Table des énergies des centres de bandes des états liés du puits 686 de symétrie B dans le groupe C_{2v} , continuée.

$E_{(T_{yut})}$	$E_{(hyper)}$	Δ	$\langle\phi\rangle$	$\langle r_{66}\rangle$	$E_{(T_{yut})}$	$E_{(hyper)}$	Δ	$\langle\phi\rangle$	$\langle r_{66}\rangle$
5472.72	5472.72	0.9440E-05	87.47	4.22	7634.84	7634.84	0.2843E-02	80.14	4.33
5494.77	5494.77	0.4293E-04	86.26	4.22	7646.53	7646.53	0.2019E-02	84.84	4.25
5572.60	5572.60	0.7371E-04	84.92	4.23	7675.09	7675.05	0.4185E-01	80.47	4.36
5574.29	5574.29	0.9261E-04	85.66	4.22	7698.50	7698.50	0.1018E-02	80.31	4.31
5607.76	5607.76	0.3477E-03	80.97	4.26	7720.77	7720.77	0.2281E-02	80.65	4.29
5660.05	5660.05	0.3138E-03	83.02	4.24	7741.44	7741.39	0.5354E-01	80.65	4.36
5763.21	5763.21	0.7792E-04	82.18	4.26	7750.21	7750.21	0.2647E-02	84.46	4.31
5809.09	5809.09	0.4677E-04	86.81	4.23	7785.20	7785.19	0.2231E-02	81.42	4.33
5816.84	5816.84	0.8545E-03	81.07	4.26	7831.85	7831.63	0.2231E+00	81.69	4.36
5856.51	5856.51	0.8629E-04	85.73	4.23	7856.74	7856.74	0.7131E-03	85.63	4.28
5915.85	5915.85	0.1662E-03	83.48	4.25	7856.85	7856.85	0.7962E-03	78.50	4.33
5921.08	5921.08	0.1730E-04	84.23	4.25	7888.32	7888.23	0.8556E-01	83.42	4.30
5951.66	5951.66	0.1324E-03	86.69	4.21	7904.84	7904.66	0.1770E+00	83.49	4.30
6012.71	6012.71	0.1378E-03	82.02	4.26	7946.16	7946.12	0.3431E-01	80.84	4.40
6030.13	6030.13	0.8933E-03	82.90	4.24	7958.10	7958.07	0.3231E-01	82.51	4.30
6142.28	6142.28	0.1842E-04	85.01	4.26	7979.90	7979.86	0.4788E-01	83.06	4.29
6144.47	6144.47	0.1683E-03	87.41	4.23	7985.35	7984.64	0.7149E+00	80.65	4.36
6190.75	6190.75	0.4061E-03	80.85	4.29	8021.02	8021.02	0.3379E-02	84.38	4.26
6213.07	6213.07	0.1495E-04	85.02	4.25					

B.2 Les états liés du puits 668

TABLE B.3 – Table des énergies des centres de bandes des états liés du puits 668 de symétrie C_s . l'énergie est donnée en cm^{-1} par rapport à l'énergie de l'état fondamental qui est de 1406.87 cm^{-1} , la différence d'énergie entre celles de Tyuterev *et al.* [1] et celles calculées à l'aide de coordonnées hypersphériques est en cm^{-1} , la moyenne de l'hyperangle ϕ est en degrés et la distance r_{66} entre les deux noyaux d' ^{16}O est en u.a..

$E_{(T_{yut})}$	$E_{(hyper)}$	Δ	$\langle\phi\rangle$	$\langle r_{66}\rangle$	$E_{(T_{yut})}$	$E_{(hyper)}$	Δ	$\langle\phi\rangle$	$\langle r_{66}\rangle$
698.56	698.56	0.1225E-04	-32.42	2.43	6290.12	6290.12	0.1898E-02	-32.08	2.51
1041.85	1041.85	0.6306E-05	-32.72	2.43	6297.84	6297.84	0.7721E-03	-32.82	2.47
1104.57	1104.57	0.1123E-04	-32.07	2.44	6332.62	6332.62	0.2096E-02	-32.72	2.50
1380.40	1380.40	0.1105E-04	-32.42	2.43	6340.15	6340.14	0.2243E-02	-30.48	2.57
1710.32	1710.32	0.1174E-04	-32.70	2.44	6382.36	6382.36	0.1448E-02	-29.41	2.59
1781.23	1781.23	0.1311E-04	-32.10	2.45	6405.06	6405.05	0.5667E-02	-34.84	2.45
2042.11	2042.11	0.8776E-05	-33.25	2.44	6426.98	6426.98	0.2862E-02	-32.05	2.50
2059.73	2059.73	0.9156E-05	-32.43	2.44	6427.43	6427.43	0.4789E-03	-32.27	2.48
2104.27	2104.27	0.1884E-04	-31.80	2.47	6472.02	6472.02	0.1142E-02	-29.63	2.58
2186.62	2186.62	0.8976E-05	-32.09	2.45	6482.58	6482.57	0.1038E-01	-36.68	2.44
2375.79	2375.79	0.8616E-05	-32.69	2.44	6500.28	6500.28	0.4610E-02	-32.92	2.50
2455.26	2455.26	0.9776E-05	-32.13	2.45	6515.89	6515.89	0.2012E-02	-32.55	2.50
2695.10	2695.10	0.2362E-04	-33.21	2.44	6539.10	6539.09	0.8585E-02	-33.39	2.51
2736.47	2736.47	0.1506E-04	-32.44	2.44	6540.13	6540.12	0.1530E-02	-33.49	2.46
2762.48	2762.48	0.1544E-05	-31.84	2.47	6572.16	6572.15	0.5514E-02	-33.52	2.48
2855.71	2855.71	0.7256E-06	-32.10	2.46	6582.59	6582.59	0.2836E-02	-28.81	2.62
3012.31	3012.31	0.1109E-03	-34.15	2.43	6613.55	6613.55	0.1908E-02	-31.79	2.52
3038.21	3038.21	0.3974E-05	-32.69	2.45	6628.12	6628.11	0.3929E-02	-31.17	2.55
3074.24	3074.24	0.5488E-04	-31.08	2.50	6634.00	6634.00	0.6512E-02	-32.86	2.51

à suivre

TABLE B.3 – Table des énergies des centres de bandes des états liés du puits 668, continuée.

$E_{(Tyut)}$	$E_{(hyper)}$	Δ	$\langle\phi\rangle$	$\langle r_{66}\rangle$	$E_{(Tyut)}$	$E_{(hyper)}$	Δ	$\langle\phi\rangle$	$\langle r_{66}\rangle$
3126.55	3126.55	0.6856E-05	-32.14	2.46	6663.84	6663.83	0.2877E-02	-32.08	2.50
3161.96	3161.96	0.1746E-05	-32.16	2.47	6694.24	6694.24	0.2988E-02	-30.27	2.58
3260.16	3260.16	0.2314E-05	-32.06	2.46	6738.47	6738.47	0.1005E-02	-32.59	2.46
3344.60	3344.60	0.5856E-04	-33.18	2.45	6740.77	6740.76	0.2355E-02	-31.25	2.54
3410.57	3410.57	0.7456E-05	-32.45	2.45	6745.43	6745.43	0.2628E-02	-32.21	2.52
3417.21	3417.21	0.1634E-04	-31.87	2.48	6752.29	6752.29	0.4387E-02	-34.10	2.46
3521.88	3521.88	0.1227E-04	-32.12	2.46	6791.79	6791.79	0.1172E-02	-32.05	2.51
3650.06	3650.06	0.2645E-03	-34.12	2.44	6799.51	6799.50	0.1165E-01	-35.93	2.45
3697.41	3697.41	0.1934E-04	-32.69	2.45	6810.69	6810.67	0.1606E-01	-35.14	2.47
3713.91	3713.91	0.4236E-05	-31.10	2.51	6854.90	6854.90	0.4136E-03	-31.54	2.52
3794.87	3794.87	0.3054E-05	-32.16	2.46	6860.70	6860.70	0.3847E-02	-31.03	2.57
3810.30	3810.30	0.4627E-04	-32.16	2.48	6877.41	6877.41	0.3144E-02	-30.00	2.59
3921.43	3921.43	0.4738E-04	-32.08	2.47	6896.58	6896.58	0.7900E-02	-33.36	2.49
3947.05	3947.05	0.7283E-03	-35.29	2.42	6904.37	6904.37	0.3475E-02	-32.00	2.52
3990.57	3990.57	0.1214E-03	-33.17	2.45	6925.50	6925.49	0.3360E-02	-30.71	2.56
4016.17	4016.17	0.1765E-03	-29.88	2.55	6929.17	6929.16	0.4755E-02	-32.08	2.53
4067.92	4067.92	0.4642E-04	-31.89	2.48	6937.44	6937.44	0.1369E-02	-33.00	2.47
4082.04	4082.04	0.1554E-05	-32.46	2.45	6986.38	6986.37	0.4105E-02	-31.38	2.54
4105.74	4105.74	0.2958E-04	-32.44	2.48	7003.89	7003.88	0.8406E-02	-33.94	2.48
4184.70	4184.70	0.2900E-04	-32.13	2.47	7012.55	7012.55	0.5313E-02	-32.41	2.53
4212.64	4212.64	0.4731E-04	-32.02	2.48	7030.12	7030.10	0.1640E-01	-38.00	2.42
4283.80	4283.80	0.4775E-03	-34.13	2.44	7062.80	7062.79	0.5576E-02	-32.06	2.51
4324.84	4324.84	0.1249E-03	-32.05	2.48	7067.21	7067.20	0.4647E-02	-32.42	2.49
4349.14	4349.14	0.1009E-03	-31.21	2.51	7071.67	7071.67	0.3582E-02	-29.76	2.59
4353.51	4353.51	0.4786E-04	-32.60	2.46	7094.62	7094.62	0.3438E-02	-30.18	2.59
4453.74	4453.74	0.1255E-03	-32.17	2.48	7108.64	7108.63	0.7716E-02	-30.86	2.58
4459.91	4459.91	0.4637E-04	-32.17	2.46	7120.56	7120.55	0.6043E-02	-33.39	2.50
4567.76	4567.76	0.1249E-02	-35.08	2.43	7153.95	7153.94	0.4018E-02	-32.01	2.53
4580.35	4580.35	0.2931E-03	-32.35	2.47	7155.72	7155.71	0.1080E-01	-31.92	2.54
4632.80	4632.80	0.2538E-03	-33.08	2.46	7169.52	7169.52	0.8287E-02	-33.96	2.46
4637.86	4637.86	0.4051E-04	-29.93	2.55	7174.97	7174.96	0.1023E-01	-34.49	2.47
4714.10	4714.10	0.1231E-03	-31.89	2.49	7213.28	7213.27	0.3712E-02	-30.53	2.58
4733.28	4733.28	0.3275E-03	-32.45	2.49	7227.82	7227.82	0.3299E-02	-31.54	2.54
4750.66	4750.66	0.1479E-04	-32.48	2.45	7230.97	7230.96	0.7589E-02	-31.11	2.56
4839.17	4839.16	0.2092E-02	-35.42	2.43	7256.45	7256.43	0.2631E-01	-38.89	2.41
4843.34	4843.34	0.1101E-03	-32.16	2.47	7275.74	7275.73	0.1053E-01	-31.59	2.56
4852.91	4852.91	0.7388E-03	-32.99	2.47	7285.56	7285.56	0.4532E-02	-32.02	2.52
4913.60	4913.60	0.8371E-03	-34.13	2.45	7315.46	7315.45	0.7437E-02	-32.05	2.52
4923.08	4923.08	0.2740E-03	-28.49	2.60	7336.76	7336.75	0.3997E-02	-29.03	2.62
4977.90	4977.90	0.3134E-03	-31.91	2.49	7339.37	7339.36	0.9225E-02	-31.04	2.58
4980.73	4980.73	0.2846E-03	-31.24	2.51	7345.90	7345.89	0.8912E-02	-32.78	2.51
5005.60	5005.60	0.1397E-03	-32.71	2.46	7347.92	7347.91	0.9065E-02	-33.69	2.49
5028.43	5028.43	0.6292E-03	-33.05	2.49	7358.97	7358.96	0.1823E-01	-34.69	2.49
5090.74	5090.74	0.3276E-03	-32.22	2.49	7394.26	7394.26	0.7109E-03	-32.67	2.47
5121.13	5121.13	0.4854E-05	-32.19	2.47	7403.45	7403.42	0.2202E-01	-33.89	2.50
5127.76	5127.76	0.9779E-04	-31.83	2.51	7406.04	7406.04	0.5132E-02	-31.22	2.55
5185.12	5185.12	0.2254E-02	-35.32	2.43	7421.12	7421.10	0.1457E-01	-28.41	2.66
5233.13	5233.13	0.3895E-03	-32.08	2.48	7464.16	7464.15	0.9250E-02	-32.01	2.51
5254.57	5254.57	0.2152E-03	-30.44	2.54	7470.75	7470.74	0.1019E-01	-30.06	2.59
5256.16	5256.16	0.3018E-03	-31.48	2.51	7477.22	7477.20	0.1955E-01	-33.55	2.49
5271.94	5271.94	0.4677E-03	-33.21	2.46	7484.66	7484.64	0.1928E-01	-33.71	2.50

à suivre

TABLE B.3 – Table des énergies des centres de bandes des états liés du puits 668, continuée.

$E_{(T_{yut})}$	$E_{(hyper)}$	Δ	$\langle\phi\rangle$	$\langle r_{66}\rangle$	$E_{(T_{yut})}$	$E_{(hyper)}$	Δ	$\langle\phi\rangle$	$\langle r_{66}\rangle$
5353.96	5353.96	0.7910E-03	-32.50	2.49	7500.54	7500.54	0.8013E-02	-32.31	2.53
5354.82	5354.82	0.4022E-03	-31.94	2.49	7507.32	7507.31	0.1734E-01	-32.78	2.52
5380.53	5380.53	0.7348E-03	-32.05	2.49	7515.44	7515.43	0.1343E-01	-30.17	2.59
5416.39	5416.39	0.1271E-03	-32.51	2.46	7559.94	7559.90	0.3594E-01	-37.68	2.43
5443.29	5443.28	0.4191E-02	-35.96	2.43	7569.22	7569.21	0.4672E-02	-33.23	2.47
5482.63	5482.63	0.8521E-03	-32.28	2.50	7579.96	7579.93	0.2665E-01	-33.10	2.53
5495.64	5495.64	0.1862E-03	-32.29	2.48	7588.98	7588.96	0.1923E-01	-32.88	2.53
5527.18	5527.18	0.5488E-04	-28.56	2.60	7601.31	7601.30	0.1462E-01	-32.32	2.52
5540.13	5540.13	0.1407E-02	-34.06	2.45	7632.16	7632.10	0.5916E-01	-28.60	2.66
5606.86	5606.86	0.4342E-03	-31.06	2.53	7643.99	7643.94	0.4476E-01	-32.66	2.55
5627.12	5627.12	0.6656E-03	-32.17	2.49	7649.80	7649.76	0.3621E-01	-30.60	2.60
5634.67	5634.66	0.2128E-02	-33.29	2.49	7678.42	7678.41	0.1005E-01	-32.25	2.54
5653.92	5653.92	0.3263E-03	-32.76	2.47	7686.04	7686.02	0.1844E-01	-32.61	2.52
5695.38	5695.38	0.6434E-02	-36.64	2.42	7691.04	7691.03	0.1050E-01	-33.02	2.49
5718.52	5718.52	0.8364E-03	-32.37	2.50	7694.68	7694.61	0.7248E-01	-35.04	2.48
5741.94	5741.94	0.1216E-02	-31.85	2.52	7706.28	7706.27	0.1245E-01	-29.35	2.62
5777.59	5777.59	0.6214E-03	-32.21	2.48	7728.33	7728.28	0.4863E-01	-33.67	2.52
5787.26	5787.26	0.6467E-04	-27.62	2.63	7749.29	7749.18	0.1150E+00	-33.67	2.51
5797.54	5797.54	0.3643E-02	-35.24	2.44	7755.21	7755.20	0.1805E-01	-31.77	2.54
5864.39	5864.39	0.5799E-03	-29.86	2.57	7776.69	7776.57	0.1190E+00	-32.54	2.57
5881.60	5881.60	0.8215E-03	-32.10	2.50	7781.63	7781.41	0.2238E+00	-32.42	2.57
5883.08	5883.08	0.4160E-03	-31.98	2.50	7789.92	7789.91	0.1533E-01	-34.84	2.45
5907.44	5907.44	0.1092E-02	-33.32	2.46	7816.54	7816.46	0.8403E-01	-30.88	2.58
5932.92	5932.91	0.4399E-02	-33.91	2.48	7832.36	7832.35	0.1342E-01	-30.93	2.56
5966.65	5966.65	0.2197E-02	-32.90	2.49	7845.53	7845.30	0.2365E+00	-34.58	2.49
5988.58	5988.58	0.6765E-03	-31.85	2.50	7851.38	7851.22	0.1599E+00	-27.13	2.69
6015.25	6015.25	0.5021E-03	-31.19	2.54	7867.65	7867.60	0.5120E-01	-32.80	2.54
6025.73	6025.73	0.1517E-02	-32.06	2.49	7869.32	7869.17	0.1516E+00	-32.96	2.54
6040.93	6040.92	0.6270E-02	-35.57	2.44	7893.05	7892.46	0.5861E+00	-32.40	2.56
6079.06	6079.06	0.1525E-03	-32.54	2.46	7906.69	7906.65	0.3884E-01	-32.40	2.53
6098.71	6098.71	0.1544E-02	-31.23	2.54	7910.26	7910.00	0.2567E+00	-34.41	2.50
6132.02	6132.02	0.8348E-03	-29.69	2.58	7928.24	7927.96	0.2775E+00	-32.45	2.55
6135.05	6135.05	0.1618E-02	-32.95	2.48	7949.31	7949.20	0.1102E+00	-33.75	2.50
6145.78	6145.78	0.9569E-03	-32.13	2.52	7957.62	7956.78	0.8400E+00	-30.89	2.61
6165.93	6165.93	0.2183E-02	-33.35	2.47	7975.14	7974.68	0.4595E+00	-32.61	2.56
6226.87	6226.86	0.5148E-02	-34.50	2.47	7988.30	7987.96	0.3335E+00	-31.12	2.60
6230.73	6230.73	0.1538E-02	-31.23	2.53	7992.20	7992.04	0.1581E+00	-35.19	2.50
6267.83	6267.83	0.1288E-02	-31.93	2.50	7996.85	7996.79	0.6182E-01	-33.14	2.53

Table des figures

1.1	Section droite des PES d'un sys. avec un état fondamental A et un état excité E .	3
1.2	Composition isotopique en oxygène d'espèces atmosphériques	5
1.3	Enrichissement et réduction des isotopologues de l'ozone	6
1.4	Coupe stretch-stretch de la PES de l'ozone pour $\theta = 117^\circ$	7
1.5	Coupe stretch-stretch de la PES de l'ozone pour $\theta = 117^\circ$ vue différente	7
1.6	Le puits de potentiel de l'ozone pour différentes valeurs de θ	8
1.7	Le puits de potentiel de l'ozone en fonction de r_1 et θ pour $r_2 = 2,4$ u.a	8
1.8	Idem mais en vue de dessus	9
1.9	Possibilité de passer d'un puits à un autre en changeant de configuration	9
1.10	Le mouvement de stretching antisymétrique de l'ozone	10
1.11	Dissociation de la molécule d'ozone selon le mode q_3	10
1.12	Le mouvement de stretching symétrique de l'ozone.	11
2.1	Configurations de l'ozone par permutations circulaires et par permutations d'échange	15
2.2	Les 3 puits correspondant aux 3 configurations des noyaux.	17
2.3	Les coordonnées de Jacobi	18
2.4	Les 3 systèmes de coordonnées de Jacobi	18
2.5	Les 3 arrangements possibles dans le système de Jacobi	19
2.6	Idem mais en orientant la molécule différemment	19
2.7	Les 3 systèmes de coordonnées de Jacobi possibles (suite)	20
2.8	Demisphère hypersphérique	22
2.11	Système de Jacobi repéré par $k=1$	29
2.12	Les conventions pour les coordonnées internucléaires r_1, r_2 et r_3	30
2.13	Variation de ρ à θ et ϕ fixées	31
2.14	Variation de θ et ϕ à ρ fixée	32
2.15	Changement de la forme de la molécule selon θ à ϕ et ρ fixées	32
2.16	Variation de ϕ à θ et ρ fixées	33
2.17	La configuration du centre du plan hyperangulaire	33
2.18	Mouvement de pliage presque "pur".	34
2.19	Les 3 "quartiers" correspondant à la même molécule dans 3 configurations différentes.	34
2.20	Les permutations circulaires dans le "plan" hyperangulaire	35
2.21	Les permutations d'échange (12), (23) et (31) dans le plan hyperangulaire	36
2.22	Les configurations linéaires de la molécule	36
2.23	La méthode de collocation	40
2.24	évaluation récursive des B-splines jusqu'à l'ordre $k = 3$	43
2.25	Exemple de fonctionnement de la relation de récurrence de Karl De Boor	44
2.26	Processus de création des B-splines.	45
2.27	Les 9 B-splines obtenues pour $N_x = 8$ et $k = 3$	46
2.28	Structure en bande de la matrice \mathbf{S}	46
2.29	Représentation schématique du volume de l'espace des phases.	49
3.1	Symétrie globale $D_{3h}(M)$ et symétrie locale C_{2v}	58
3.2	Conventions d'axes utilisées en représentation I^r	59
3.3	Classification des symétries de la fonction d'onde vibrationnelle dans $D_{3h}(M)$. . .	61

3.4	PES de l'ozone en coordonnées θ et ϕ pour plusieurs valeurs de ρ	65
3.5	Les courbes abiatiques hypersphériques $U_a(\rho)$ de la rep. irréductible A_1 et $J = 0$	66
3.6	Comparaison des énergies obtenues avec d'autres résultats	68
3.7	La plus grande des constantes rotationnelles pour les états vibrationnels A_1 dans D_{3h}	69
3.8	Les fonctions d'onde des niveaux (7,0,0) et (0,11,0) en coordonnées de Jacobi	70
3.9	Les fonctions d'onde des niveaux (0,0,4) et (0,0,6) en coordonnées de Jacobi	70
3.10	Les fonctions d'onde des niveaux (0,12,0) et (0,13,0) en coordonnées de Jacobi	71
3.11	Les constantes rotationnelles A_v pour les états vibrationnels $A_2(D_{3h})$	72
3.12	Partie vibrationnelle des fonctions d'onde des niveaux excités (8,1,1) et (8,2,1)	73
3.13	Les énergies des niveaux vibrationnels pour $J = 0$ et $J = 1$	73
3.14	Largeurs de résonances des niveaux vibrationnels de $A_2(D_{3h})$	74
3.15	Les fonctions d'onde des niveaux (7,0,1) et (0,10,1) en coordonnées de Jacobi	74
3.16	Les fonctions d'onde des niveaux (8,0,1) et (9,0,1) en coordonnées de Jacobi	75
4.1	Les 3 configurations possibles des noyaux de $^{16}\text{O} - ^{16}\text{O} - ^{18}\text{O}$ et $^{16}\text{O} - ^{18}\text{O} - ^{16}\text{O}$	77
4.2	Idem mais dans le plan hyperangulaire	78
4.3	La symétrie "locale" C_{2v} et C_s pour les 3 configurations des noyaux	78
4.4	Les conventions d'axes pour l'ozone 16-16-18.	82
4.5	Comparaison des énergies obtenues pour un nombre différent d'états HSA	83
4.6	Comparaison des énergies des états liés obtenues pour différentes largeur de grille	84
4.7	Comparaison des énergies à largeur et pas en ρ identiques pour $nS = 180$ et $nS = 200$	85
4.8	Comparaison des énergies pour des nomb. d'int. en B-splines différents en ϕ	85
4.9	La plus grande des constantes rot. de sym. A dans $S_2 \times I$ selon 2 méthodes différentes	86
4.10	Fonctions d'onde vib. dans le puits de potentiel de l'ozone $^{16}\text{O} - ^{18}\text{O} - ^{16}\text{O}$ en sym. A	87
4.11	Fonctions d'onde du stretching antisym. de l'ozone 16-16-18 en sym. A	88
4.12	Fonctions d'onde du stretching sym. de l'ozone 16-16-18 en sym. A	88
4.13	Fonctions d'onde du bending de l'ozone 16-16-18 en sym. A	89
4.14	La plus grande des constantes rot. de B dans $S_2 \times I$ selon 2 méthodes différentes.	90
4.15	Les fonctions d'onde du bending en sym. B des 2 puits de potentiel 668.	90
4.16	Les fonctions d'onde du stretching antisym. en sym. B des 2 puits de potentiel 668	91
4.17	Fonctions d'onde du stretching sym. en sym. B des 2 puits de potentiel 668	91
4.18	Cas du puits 686 en symétrie B	92
4.19	Comparaison de nos énergies avec celles de Tyuterev <i>et al.</i> [1]	93
4.20	Fonction d'onde d'un état lié près de la limite de dissociation	94
4.21	Largeurs Γ de résonances des niveaux vibrationnels de symétrie A dans $S_2 \times I$	96
4.22	Largeurs Γ de résonances des niveaux vibrationnels de symétrie B dans $S_2 \times I$	96
4.23	Courbes adiabatiques pour la symétrie A dans $S_2 \times I$	97
5.1	Probabilité de réaction pour la réaction d'échange isotopique	100
5.2	Fonction densité du système propagée le long de la NR_PES et le long de la R_PES101	101
5.3	Fonction densité du système propagée le long de la NR_PES et le long de la R_PES	101
5.4	Valeur attendue de la coord. R pour la NR_PES et la R_PES en fonction du temps	101

Liste des tableaux

1.1	Poids stat. g_{ns} des niveaux vib. de l'ozone en modes normaux q_1 et q_3 dans C_{2v} . . .	11
2.1	Table de caractères du groupe $S_3 \times I$ ou $D_{3h}(M)$	16
2.2	Effet des opérations du groupe CNPI de O_3 , le groupe $D_{3h}(M)$	16
3.1	La table de caractères des groupes ponctuels $C_{2v}, D_{\infty h}$	60
3.2	La table de caractères du groupe $S_3 \times I$	60
3.3	Table de caractères du groupe $S_3 \times I$ ou $D_{3h}(M)$	61
3.4	Les combinaisons permises des rep. irréd. des facteurs vib. et rot. dans le dév. de la fonction d'onde	62
4.1	La table de caractères des groupes C_{2v} et C_S et du groupe $S_2 \times I$	80
4.2	La table de corrélation des groupes ponctuels C_{2v} et C_S	80
4.3	La table de la symétrie rotationnelle pour $^{16}O -^{18}O -^{16}O$	81
4.4	La table de la symétrie rovibronique pour $^{16}O -^{18}O -^{16}O$	82
4.5	La table de la symétrie rovibronique pour $^{16}O -^{16}O -^{18}O$	82
4.6	Table des énergies des centres de bandes des états liés de symétrie A dans $S_2 \times I$.	94
4.6	Table des énergies des centres de bandes des états liés de sym. A dans $S_2 \times I$, continuée.	95
4.7	Table des énergies des centres de bandes des états liés de symétrie B dans $S_2 \times I$.	95
B.1	Table des énergies des états liés du puits 686 de sym. A dans le groupe $C_{2v}(M)$. .	109
B.1	Table des énergies des états liés du puits 686 de sym. A dans le groupe C_{2v}	110
B.2	Table des énergies des états liés du puits 686 de sym. B dans le groupe C_{2v}	111
B.2	Table des énergies des états liés du puits 686 de sym. B dans le groupe C_{2v}	112
B.3	Table des énergies des états liés du puits 668 dans le groupe C_s	112
B.3	Table des énergies des centres de bandes des états liés du puits 668, continuée. . .	113
B.3	Table des énergies des centres de bandes des états liés du puits 668, continuée. . .	114

Bibliographie

- [1] V. G. Tyuterev, R. V. Kochanov, and S. A. Tashkun. Analytical representation for accurate potential energy function of the ozone molecule and extended vibration calculations. *Proceedings of the XVII International Symposium HighRus-2012.*, pages 29–50, 2012.
- [2] K. Mauersberger, D. Krankowsky, C. Janssen, and R. Schinke. Assessment of the ozone isotope effect. *Adv. At., Mol., Opt. Phys.*, 50 :1–54, 2005.
- [3] M. H. Thiemens and J. E. Heidenreich. The mass-independent fractionation of oxygen : A novel isotope effect and its possible cosmochemical implications. *Science*, 219(4588) :1073–1075, 1983.
- [4] H. Hippler, R. Rahn, and J. Troe. Temperature and pressure dependence of ozone formation rates in the range 1–1000 bar and 90–370 k. *J. Chem. Phys.*, 93(9) :6560–6569, 1990.
- [5] C. Janssen, J. Guenther, D. Krankowsky, and K. Mauersberger. Temperature dependence of ozone rate coefficients and isotopologue fractionation in ^{16}O – ^{18}O oxygen mixtures. *Chem. Phys. Lett.*, 367(1) :34–38, 2003.
- [6] Y. Q. Gao and R. A. Marcus. Strange and unconventional isotope effects in ozone formation. *Science*, 293(5528) :259–263, 2001.
- [7] S. Y. Grebenshchikov and R. Schinke. Towards quantum mechanical description of the unconventional mass-dependent isotope effect in ozone : Resonance recombination in the strong collision approximation. *J. Chem. Phys.*, 131(18) :181103, 2009.
- [8] R. Dawes, P. Lolur, J. Ma, and H. Guo. Communication : Highly accurate ozone formation potential and implications for kinetics. *J. Chem. Phys.*, 135(8) :081102, 2011.
- [9] V. G. Tyuterev, R. V. Kochanov, S. A. Tashkun, F. Holka, and P. G. Szalay. New analytical model for the ozone electronic ground state potential surface and accurate ab initio vibrational predictions at high energy range. *J. Chem. Phys.*, 139(13) :134307, 2013.
- [10] A. Alexander, D. Lapierre, and V. Tyuterev. Non-adiabatic coupling in the ozone molecule. *Molecular Physics*, 116(19-20) :2660–2670, 2018.
- [11] P. Garcia-Fernandez, I. B. Bersuker, and J. E. Boggs. Lost topological (Berry) phase factor in electronic structure calculations. example : The ozone molecule. *Phys. Rev. Lett.*, 96(16) :163005, 2006.
- [12] D. R. Yarkony. Diabolical conical intersections. *Rev. Mod. Phys.*, 68(4) :985, Oct 1996.
- [13] H. A. Jahn, E. Teller, and F. G. Donnan. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states - I-orbital degeneracy. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, 161(905) :220–235, 1937.
- [14] M.V. Berry. Quantal phase factors accompanying adiabatic changes. *Proc. R. Soc.*, A392 :45, 1984.
- [15] F. S. Ham. Berry’s geometrical phase and the sequence of states in the Jahn-Teller effect. *Phys. Rev. Lett.*, 58 :725–728, 1987.
- [16] D. Theis, J. Ivanic, T. L. Windus, and K. Ruedenberg. The transition from the open minimum to the ring minimum on the ground state and on the lowest excited state of like symmetry in ozone : A configuration interaction study. *J. Chem. Phys.*, 144(10) :104304, 2016.
- [17] L. De Vico, L. Pegado, J. Heimdal, P. Söderhjelm, and B. O. Roos. The ozone ring closure as a test for multi-state multi-configurational second order perturbation theory (ms-caspt2). *Chem. Phys. Lett.*, 461(1) :136–141, 2008.

- [18] R. N. Clayton, L. Grossman, and T. K. Mayeda. A component of primitive nuclear composition in carbonaceous meteorites. *Science*, 182(4111) :485–488, 1973.
- [19] K. Mauersberger. Measurement of heavy ozone in the stratosphere. *Geophys. Res. Lett.*, 8(8) :935–937, 1981.
- [20] S. Chapman. A theory of upper-atmospheric ozone. *Memoirs of the Royal Meteorological Society*, 3(26) :103, 1930.
- [21] G. Brasseur and S. Solomon. *Aeronomy of the Middle Atmosphere*. Reidel Publishing Company; Dordrecht, Holland, 1984.
- [22] M.J. Molina and F.S. Rowland. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes : Chlorine atom-catalysed destruction of ozone. *Nature*, 249 :810, 1974.
- [23] K. Mauersberger, J. Morton, B. Schueler, J. Stehr, and S. M. Anderson. Multi-isotope study of ozone : Implications for the heavy ozone anomaly. *Geophysical Research Letters*, 20(11) :1031–1034, 1993.
- [24] H. Seghir. *Calculs formels assistés par ordinateur pour les transformations de contact : Dérivation systématique des hamiltoniens effectifs rovibrationnels à partir des surfaces d'énergie potentielle*. PhD thesis, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2004.
- [25] B.-Y. Chang, C.-Y. Kung, C. Kittrell, C.-W. Hsiao, B. R. Johnson, S. G. Glogover, and J. L. Kinsey. High-accuracy measurement of vibrational raman bands of ozone at 266 and 270 nm excitations. *J. Chem. Phys.*, 101(3) :1914–1922, 1994.
- [26] B. Podolsky. Quantum-mechanically correct form of hamiltonian function for conservative systems. *Phys. Rev.*, 32 :812–816, Nov 1928.
- [27] B. T. Darling and D. M. Dennison. The water vapor molecule. *Phys. Rev.*, 57 :128–139, Jan 1940.
- [28] E. B. Wilson and J. B. Howard. The vibration-rotation energy levels of polyatomic molecules i. mathematical theory of semirigid asymmetrical top molecules. *J. Chem. Phys.*, 4(4) :260–268, 1936.
- [29] J. K.G. Watson. Simplification of the molecular vibration-rotation hamiltonian. *Molecular Physics*, 15(5) :479–490, 1968.
- [30] B. R. Johnson. On hyperspherical coordinates and mapping the internal configurations of a 3 body system. *J. Chem. Phys.*, 73 :5051, 1980.
- [31] R. C. Whitten and F. T. Smith. *J. Math. Phys.*, 9 :1103, 1968.
- [32] F. T. Smith. A symmetric representation for three-body problems. I. motion in a plane. *Journal of Mathematical Physics*, 3(4) :735–748, 1962.
- [33] B. R. Johnson. The quantum dynamics of three particles in hyperspherical coordinates. *J. Chem. Phys.*, 79 :1916, 1983.
- [34] B. D. Esry. *Many-body effects in Bose-Einstein condensates of dilute atomic gases*. PhD thesis, University of Colorado, 1997.
- [35] O. I. Tolstikhin, S. Watanabe, and M. Matsuzawa. 'Slow' variable discretization : A novel approach for Hamiltonians allowing adiabatic separation of variables. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 29 :L389, 1996.
- [36] I. Tuvi and Y. B. Band. Hermiticity of the hamiltonian matrix in a discrete variable representation. *J. Chem. Phys.*, 107(21) :9079–9084, 1997.
- [37] V. Kokoouline, O. Dulieu, R. Kosloff, and F. Masnou-Seeuws. Mapped Fourier methods for long-range molecules : Application to perturbations in the Rb_2 (0_u^+) photoassociation spectrum. *J. Chem. Phys.*, 110(20) :9865–9876, 1999.
- [38] C. de Boor. *A Practical Guide to Splines*. Springer, New York, 2001.
- [39] W. Meyer. Trigonometric Interpolation Method for One-Dimensional Quantum-Mechanical Problems. *J. Chem. Phys.*, 52(52) :2053–2059, 1970.
- [40] R. Schinke, S. Y. Grebenshchikov, M.V. Ivanov, and P. Fleurat-Lessard. Dynamical studies of the ozone isotope effect : A status report. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 57 :625–661, 2006.

- [41] R. A. Marcus. Theory of mass-independent fractionation of isotopes, phase space accessibility, and a role of isotopic symmetry. *Proc. Nat. Ac. Scien.*, 110(44) :17703–17707, 2013.
- [42] M. V. Ivanov and D. Babikov. On molecular origin of mass-independent fractionation of oxygen isotopes in the ozone forming recombination reaction. *Proc. Nat. Ac. Scien.*, 110(44) :17708–17713, 2013.
- [43] Z. Sun, L. Liu, S. Y. Lin, R. Schinke, H. Guo, and D. H. Zhang. State-to-state quantum dynamics of $O + O_2$ isotope exchange reactions reveals nonstatistical behavior at atmospheric conditions. *Proc. Nat. Ac. Scien.*, 107(2) :555–558, 2010.
- [44] Y. Li, Z. Sun, B. Jiang, D. Xie, R. Dawes, and H. Guo. Communication : Rigorous quantum dynamics of $O + O_2$ exchange reactions on an ab initio potential energy surface substantiate the negative temperature dependence of rate coefficients. *J. Chem. Phys.*, 141(8) :081102, 2014.
- [45] T. R. Rao, G. Guillon, S. Mahapatra, and P. Honvault. Huge quantum symmetry effect in the $O + O_2$ exchange reaction. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6(4) :633–636, 2015.
- [46] S. Y. Grebenshchikov, Z.-W. Qu, H. Zhu, and R. Schinke. New theoretical investigations of the photodissociation of ozone in the Hartley, Huggins, Chappuis, and Wulf bands. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9 :2044–2064, 2007.
- [47] V. G. Tyuterev, R. V. Kochanov, A. Campargue, S. Kassi, D. Mondelain, A. Barbe, E. Starikova, M.-R. De Backer, P. G. Szalay, and S. Tashkun. Does the reef structure at the ozone transition state towards the dissociation exist ? New insight from calculations and ultrasensitive spectroscopy experiments. *Phys. Rev. Lett.*, 113(14) :143002, 2014.
- [48] F. A. L. Mauguière, P. Collins, Z. C. Kramer, B. K. Carpenter, G. S. Ezra, S. C. Farantos, and S. Wiggins. Phase space barriers and dividing surfaces in the absence of critical points of the potential energy : Application to roaming in ozone. *J. Chem. Phys.*, 144(5) :054107, 2016.
- [49] Q-B Lu. Correlation between cosmic rays and ozone depletion. *Phys. Rev. Lett.*, 102(11) :118501, 2009.
- [50] A. Boynard, C. Clerbaux, P-F. Coheur, D. Hurtmans, S. Turquety, M. George, J. Hadji-Lazaro, C. Keim, and J. Meyer-Arneke. Measurements of total and tropospheric ozone from iasi : comparison with correlative satellite, ground-based and ozonesonde observations. *Atmos. Chem. Phys.*, 9(16) :6255–6271, 2009.
- [51] J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, and V. M. Devi. *Atlas of ozone spectral parameters from microwave to medium infrared*. San Diego, CA (United States); Academic Press Inc., 1990.
- [52] S. Mikhailenko, A. Barbe, V. G. Tyuterev, L. Regalia, and J.J. Plateaux. Line positions and intensities of the $\nu_1 + \nu_2 + 3\nu_3$, $\nu_2 + 4\nu_3$, and $3\nu_1 + 2\nu_2$ bands of ozone. *J. Mol. Spectrosc.*, 180(2) :227–235, 1996.
- [53] A. Campargue, S. Kassi, D Romanini, A. Barbe, M.-R. De Backer-Barilly, and V. G. Tyuterev. CW-cavity ring down spectroscopy of the ozone molecule in the 6625–6830 cm^{-1} region. *J. Mol. Spectrosc.*, 240(1) :1–13, 2006.
- [54] A. Barbe, S. Mikhailenko, E. Starikova, M.-R. De Backer, V. G. Tyuterev, D. Mondelain, S. Kassi, A. Campargue, C. Janssen, S. Tashkun, R. V. Kochanov, R. Gamache, and J. Orphal. Ozone spectroscopy in the electronic ground state : High-resolution spectra analyses and update of line parameters since 2003. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 130 :172–190, 2013.
- [55] D. Mondelain, R. Jost, S. Kassi, Richard H. Judge, V. G. Tyuterev, and A. Campargue. Predissociation and spectroscopy of the $^3A_2(000)$ state of $^{18}O_3$ from CRDS spectra of the $^3A_2(000) \leftarrow X^1A_1(110)$ hot band near 7900 cm^{-1} . *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 113(11) :840–849, 2012.
- [56] Y. L. Babikov, S. N. Mikhailenko, A. Barbe, and V. G. Tyuterev. S&MPO—an information system for ozone spectroscopy on the web. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 145 :169–196, 2014.

- [57] L. Xiao and M. E. Kellman. Unified semiclassical dynamics for molecular resonance spectra. *J. Chem. Phys.*, 90(11) :6086–6098, 1989.
- [58] Y. Q. Gao and R. A. Marcus. On the theory of the strange and unconventional isotopic effects in ozone formation. *J. Chem. Phys.*, 116(1) :137–154, 2002.
- [59] D. Charlo and D. C. Clary. Quantum-mechanical calculations on pressure and temperature dependence of three-body recombination reactions : Application to ozone formation rates. *J. Chem. Phys.*, 120(6) :2700–2707, 2004.
- [60] T. Xie and J. M. Bowman. Quantum inelastic scattering study of isotope effects in ozone stabilization dynamics. *Chem. Phys. Lett.*, 412(1) :131–134, 2005.
- [61] M. R. Wiegell, N. W. Larsen, T. Pedersen, and H. Egsgaard. The temperature dependence of the exchange reaction between oxygen atoms and dioxygen molecules studied by means of isotopes and spectroscopy. *Int. J. Chem. Kinet.*, 29(10) :745–753, 1997.
- [62] R. Schinke, P. Fleurat-Lessard, and S. Y. Grebenshchikov. Isotope dependence of the lifetime of ozone complexes formed in $O + O_2$ collisions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5(10) :1966–1969, 2003.
- [63] S. Y. Lin and H. Guo. Quantum statistical study of $O + O_2$ isotopic exchange reactions : Cross sections and rate constants. *J. Chem. Phys. A*, 110(16) :5305–5311, 2006.
- [64] A. L. Van Wyngarden, K. A. Mar, K. A. Boering, J. J. Lin, Y. T. Lee, S.-Y. Lin, H. Guo, and G. Lendvay. Nonstatistical behavior of reactive scattering in the $^{18}O + ^{32}O_2$ isotope exchange reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 129(10) :2866–2870, 2007.
- [65] E. Vetoshkin and D. Babikov. Semiclassical wave packet treatment of scattering resonances : Application to the delta zero-point energy effect in recombination reactions. *Phys. Rev. Lett.*, 99(13) :138301, 2007.
- [66] D. Krankowsky and K. Mauersberger. Heavy ozone—a difficult puzzle to solve. *Science*, 274(5291) :1324–1325, 1996.
- [67] K. Luther, K. Oum, and J. Troe. The role of the radical-complex mechanism in the ozone recombination/dissociation reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7(14) :2764–2770, 2005.
- [68] S. Y. Grebenshchikov. A quantum mechanical study of ozone isotope effect. *Few-Body Systems*, 45(2-4) :241–243, 2009.
- [69] D. Babikov, B. K. Kendrick, R. B. Walker, R. T. Pack, P. Fleurat-Lessard, and R. Schinke. Formation of ozone : Metastable states and anomalous isotope effect. *J. Chem. Phys.*, 119(5) :2577–2589, 2003.
- [70] C. Janssen and R. A. Marcus. Does symmetry drive isotopic anomalies in ozone isotopomer formation? *Science*, 294(5544) :951–951, 2001.
- [71] G. Guillon, T. R. Rao, S. Mahapatra, and P. Honvault. Quantum dynamics of the $^{18}O + ^{36}O_2$ collision process. *J. Phys. Chem. A*, 119(50) :12512–12516, 2015.
- [72] S. A. Ndengué, R. Dawes, F. Gatti, and H.-D. Meyer. Resonances of HCO computed using an approach based on the multiconfiguration time-dependent hartree method. *J. Chem. Phys. A*, 119(50) :12043–12051, 2015.
- [73] S. A. Ndengué, R. Dawes, and F. Gatti. Rotational excitations in CO–CO collisions at low temperature : Time-independent and multiconfigurational time-dependent hartree calculations. *J. Phys. Chem. A*, 119(28) :7712–7723, 2015.
- [74] S. S. Xantheas, G. J. Atchity, S. T. Elbert, and K. Ruedenberg. Potential energy surfaces of ozone. i. *J. Chem. Phys.*, 94(12) :8054–8069, 1991.
- [75] R. Siebert, R. Schinke, and M. Bittererová. Spectroscopy of ozone at the dissociation threshold : Quantum calculations of bound and resonance states on a new global potential energy surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3(10) :1795–1798, 2001.
- [76] R. Siebert, P. Fleurat-Lessard, R. Schinke, M. Bittererová, and S.C. Farantos. The vibrational energies of ozone up to the dissociation threshold : Dynamics calculations on an accurate potential energy surface. *J. Chem. Phys.*, 116(22) :9749–9767, 2002.

- [77] A. Kalemios and A. Mavridis. Electronic structure and bonding of ozone. *J. Chem. Phys.*, 129(5) :054312–054312, 2008.
- [78] F. Holka, P. G. Szalay, T. Müller, and V. G. Tyuterev. Toward an improved ground state potential energy surface of ozone? *J. Phys. Chem. A*, 114(36) :9927–9935, 2010.
- [79] T. Shiozaki and H.-J. Werner. Explicitly correlated multireference configuration interaction with multiple reference functions : Avoided crossings and conical intersections. *J. Chem. Phys.*, 134(18) :184104, 2011.
- [80] G.J. Atchity and K. Ruedenberg. Global potential energy surfaces for the lowest two $^1A'$ states of ozone. *Theor. Chem. Acc.*, 96(3) :176–194, 1997.
- [81] P. J. Hay, R. T. Pack, R. B. Walker, and E. J. Heller. Photodissociation of ozone in the Hartley band. exploratory potential energy surfaces and molecular dynamics. *J. Phys. Chem.*, 86(6) :862–865, 1982.
- [82] A. Banichevich, S. D. Peyerimhoff, and F. Grein. Potential energy surfaces of ozone in its ground state and in the lowest-lying eight excited states. *Chem. Phys.*, 178(1-3) :155–188, 1993.
- [83] R. Hernandez-Lamonedá, M. R. Salazar, and R. T. Pack. Does ozone have a barrier to dissociation and recombination? *Chem. Phys. Lett.*, 355(5) :478–482, 2002.
- [84] R. Schinke and P. Fleurat-Lessard. The transition-state region of the $O(^3P) + O_2(^3\Sigma_g^-)$ potential energy surface. *J. Chem. Phys.*, 121(12) :5789–5793, 2004.
- [85] P. Fleurat-Lessard, S. Y. Grebenshchikov, R. Siebert, R. Schinke, and N. Halberstadt. Theoretical investigation of the temperature dependence of the $O + O_2$ exchange reaction. *J. Chem. Phys.*, 118(2) :610–621, 2003.
- [86] S. Y. Grebenshchikov, R. Schinke, P. Fleurat-Lessard, and M. Joyeux. Van der waals states in ozone and their influence on the threshold spectrum of $O_3(X^1A_1)$. I. bound states. *J. Chem. Phys.*, 119(13) :6512–6523, 2003.
- [87] M. Joyeux, S. Y. Grebenshchikov, J. Bredenbeck, R. Schinke, and S. C. Farantos. Intramolecular dynamics along isomerization and dissociation pathways. *Adv. Chem. Phys.*, 130 :267–303, 2005.
- [88] D. Babikov. Entrance channel localized states in ozone : Possible application to helium nanodroplet isolation spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 119(13) :6554–6559, 2003.
- [89] H.-S. Lee and J. C. Light. Vibrational energy levels of ozone up to dissociation revisited. *J. Chem. Phys.*, 120(13) :5859–5862, 2004.
- [90] R. Dawes, P. Lolur, A. Li, B. Jiang, and H. Guo. Communication : An accurate global potential energy surface for the ground electronic state of ozone. *J. Chem. Phys.*, 139(20) :201103, 2013.
- [91] W. Xie, L. Liu, Z. Sun, H. Guo, and R. Dawes. State-to-state reaction dynamics of $^{18}O + ^{32}O_2$ studied by a time-dependent quantum wavepacket method. *J. Chem. Phys.*, 142(6) :064308, 2015.
- [92] Z. Sun, D. Yu, W. Xie, J. Hou, R. Dawes, and H. Guo. Kinetic isotope effect of the $^{16}O + ^{36}O_2$ and $^{18}O + ^{32}O_2$ isotope exchange reactions : Dominant role of reactive resonances revealed by an accurate time-dependent quantum wavepacket study. *J. Chem. Phys.*, 142(17) :174312, 2015.
- [93] S. A. Ndengué, R. Dawes, X.-G. Wang, T. Carrington, Z. Sun, and H. Guo. Calculated vibrational states of ozone up to dissociation. *J. Chem. Phys.*, 144(7) :074302, 2016.
- [94] M. Ayouz and D. Babikov. Global permutationally invariant potential energy surface for ozone forming reaction. *J. Chem. Phys.*, 138(16) :164311, 2013.
- [95] B. Ruscic, R. E. Pinzon, M. L. Morton, N. K. Srinivasan, M.-C. Su, J. W. Sutherland, and J. V. Michael. Active thermochemical tables : Accurate enthalpy of formation of hydroperoxyl radical, ho2. *J. Phys. Chem. A*, 110(21) :6592–6601, 2006.
- [96] B. Ruscic. Updated active thermochemical tables (atct) values based on ver. 1.110 of the thermochemical network (2012). *available at ATcT. anl. gov*, 2014.

- [97] D. Mondelain, A. Campargue, S. Kassı, A. Barbe, E. Starikova, M.-R. De Backer, and V. G. Tyuterev. The CW-CRDS spectra of the $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ isotopologues of ozone between 5930 and 6340 cm^{-1} . Part 1 : $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 116 :49–66, 2013.
- [98] E. Starikova, A. Barbe, D. Mondelain, S. Kassı, A. Campargue, M.-R. De Backer, and V. G. Tyuterev. The CW-CRDS spectra of the $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ isotopologues of ozone between 5930 and 6340 cm^{-1} . Part 2 : $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 119 :104–113, 2013.
- [99] M.-R. De Backer, A. Barbe, E. Starikova, V. G. Tyuterev, D. Mondelain, S. Kassı, and A. Campargue. The CW-CRDS spectra of the $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ isotopologues of ozone between 5930 and 6340 cm^{-1} . Part 3 : $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ and $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 127 :24–36, 2013.
- [100] A. Barbe, M.-R. De Backer, E. Starikova, X. Thomas, and V. G. Tyuterev. Analyses of ft spectra of C_{2v} ozone isotopologues in the 4500–5700 cm^{-1} region : $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ and $^{18}\text{O}_3$. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 149 :51–63, 2014.
- [101] E. Starikova, A. Barbe, M.-R. De Backer, V. Tyuterev, D. Mondelain, S. Kassı, and A. Campargue. Three new bands of $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ by CW-CRDS between 6340 and 6800 cm^{-1} . *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 149 :211–218, 2014.
- [102] A. Campargue, S. Kassı, D. Mondelain, A. Barbe, E. Starikova, M.-R. De Backer, and V. G. Tyuterev. Detection and analysis of three highly excited vibrational bands of $^{16}\text{O}_3$ by CW-CRDS near the dissociation threshold. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 152 :84–93, 2015.
- [103] E. Starikova, D. Mondelain, A. Barbe, V. G. Tyuterev, S. Kassı, and A. Campargue. CRDS detection and modelling of vibrational bands of $^{18}\text{O}_3$ approaching the dissociation threshold (7400–7920 cm^{-1}). *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 161 :203–214, 2015.
- [104] G. Guillon, P. Honvault, R. Kochanov, and V. Tyuterev. First-principles computed rate constant for the $\text{O} + \text{O}_2$ isotopic exchange reaction now matches experiment. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(8) :1931–1936, 2018. PMID : 29595990.
- [105] V. G. Tyuterev, R. V. Kochanov, and S. A. Tashkun. Accurate ab initio dipole moment surfaces of ozone : First principle intensity predictions for rotationally resolved spectra in a large range of overtone and combination bands. *J. Chem. Phys.*, 146(6) :064304, 2017.
- [106] A. Teplukhin and D. Babikov. A full-dimensional model of ozone forming reaction : the absolute value of the recombination rate coefficient, its pressure and temperature dependencies. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18 :19194–19206, 2016.
- [107] D. Lapierre, A. Alijah, R. Kochanov, V. Kokoouline, and V. Tyuterev. Lifetimes and wave functions of ozone metastable vibrational states near the dissociation limit in a full-symmetry approach. *Phys. Rev. A*, 94 :042514, Oct 2016.
- [108] H. C. Longuet-Higgins. The symmetry groups of non-rigid molecules. *Mol. Phys.*, 6(5) :445–460, 1963.
- [109] P. R. Bunker and P. Jensen. *Molecular Symmetry and Spectroscopy*. NRC Research Press, 1998.
- [110] A. Alijah and V. Kokoouline. Vibrational states of the triplet electronic state of H_3^+ the role of non-adiabatic Jahn-Teller coupling. *Chem. Phys.*, 460 :43, 2015.
- [111] V. Kokoouline and C. H. Greene. Unified theoretical treatment of dissociative recombination of D_{3h} triatomic ions : Application to H_3^+ and D_3^+ . *Phys. Rev. A*, 68 :012703, 2003.
- [112] N. Douguet, J. Blandon, and V. Kokoouline. Correlation diagrams in collisions of three identical particles. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 41 :045202, 2008.
- [113] V. Kokoouline and F. Masnou-Seeuws. Calculation of loosely bound levels for three-body quantum systems using hyperspherical coordinates with a mapping procedure. *Phys. Rev. A*, 73 :012702, 2006.
- [114] J. Blandon, V. Kokoouline, and F. Masnou-Seeuws. Calculation of three-body resonances using slow-variable discretization coupled with a complex absorbing potential. *Phys. Rev. A*, 75 :042508, 2007.

- [115] J. Blandon and V. Kokoouline. Geometrical Phase Driven Predissociation : Lifetimes of $2^2A'$ Levels of H_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 102 :143002, 2009.
- [116] B. R. Johnson. The classical dynamics of three particles in hyperspherical coordinates. *J. Chem. Phys.*, 79 :1906, 1983.
- [117] V. Kokoouline and C. H. Greene. Photofragmentation of the H_3 molecule, including Jahn-Teller coupling effects. *Phys. Rev. A*, 69 :032711, 2004.
- [118] S. Fonseca dos Santos, V. Kokoouline, and C. H. Greene. Dissociative recombination of H_3^+ in the ground and excited vibrational states. *J. Chem. Phys.*, 127 :124309, 2007.
- [119] V. Kokoouline and C. H. Greene. Triatomic dissociative recombination theory : Jahn-Teller coupling among infinitely many Born-Oppenheimer surfaces. *Faraday Discuss.*, 127 :413, 2004.
- [120] V. G. Tyuterev, S. Tashkun, M. Rey, R. V. Kochanov, A. Nikitin, and T. Delahaye. Accurate spectroscopic models for methane polyads derived from a potential energy surface using high-order contact transformations. *J. Phys. Chem. A*, 117(50) :13779–13805, 2013.
- [121] P. Rosmus, P. Palmieri, and R. Schinke. The asymptotic region of the potential energy surfaces relevant for the $O(^3P) + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightleftharpoons O_3$ reaction. *J. Chem. Phys.*, 117(10) :4871–4877, 2002.
- [122] M. Lepers, B. Bussery-Honvault, and O. Dulieu. Long-range interactions in the ozone molecule : Spectroscopic and dynamical points of view. *J. Chem. Phys.*, 137(23) :234305, 2012.
- [123] A. Teplukhin and D. Babikov. Several levels of theory for description of isotope effects in ozone : Symmetry effect and mass effect. *The Journal of Physical Chemistry A*, 122(47) :9177â9190, 2018. PMID : 30380876.
- [124] A. Teplukhin, I. Gayday, and D. Babikov. Several levels of theory for description of isotope effects in ozone : Effect of resonance lifetimes and channel couplings. *J. Chem. Phys.*, 149(16) :164302, 2018.
- [125] A. Teplukhin and D. Babikov. Properties of Feshbach and shape-resonances in ozone and their role in recombination reactions and anomalous isotope effects. *Faraday Discuss.*, 212 :259–280, 2018.

DESCRIPTION DES ÉTATS VIBRATIONNELS DE L'OZONE PRÈS DE LA LIMITE DE DISSOCIATION

Les énergies vibrationnelles de l'ozone des états proches de la limite de dissociation ont été calculées. Ces états concernent les états faiblement liés en-dessous de la limite de dissociation $O_2 + O$ et les états métastables au-dessus de la limite de dissociation.

Les coordonnées hypersphériques ont été utilisées pour représenter la dynamique vibrationnelle des atomes d'oxygène de l'ozone. Ces coordonnées hypersphériques permettent de représenter la symétrie du système par rapport à la permutation des noyaux et de tenir compte des effets tunnels entre les trois puits $C_{2v(M)}$. L'énergie et la durée de vie des états métastables ont été calculées à l'aide de potentiels absorbants complexes.

Les énergies et les fonctions d'onde des états liés de l'isotopologue de l'ozone $^{16}O_3$ avec un moment angulaire rotationnel $J = 0$ et 1 jusqu'au seuil de dissociation ont été calculées. Pour les niveaux liés, un bon accord avec les énergies expérimentales est trouvé : la déviation RMS entre les énergies vibrationnelles observées et celles calculées est de 1 cm^{-1} . Les constantes rotationnelles ont été déterminées et utilisées pour une identification des modes vibrationnels des niveaux calculés. Les trois isotopologues $^{16}O^{16}O^{16}O$, $^{16}O^{16}O^{18}O$ et $^{16}O^{18}O^{16}O$ ont été considérés. Les propriétés de ces états ont été analysées. Les énergies, les largeurs et les fonctions d'onde des résonances vibrationnelles de $^{16}O_3$ sont déterminées pour des niveaux jusqu'à environ 3000 cm^{-1} au-dessus de la limite de dissociation. Les résonances prédissociées ont des durées de vie entre $0,08$ et 2 ps avec quelques niveaux de longue durée de vie. Ces états à longue durée de vie sont les niveaux hautement excités dans les modes ν_1 et ν_2 de l'ozone.

Les propriétés de symétrie des niveaux rovibrationnels permis de l'ozone (applicable à $^{16}O_3$ et $^{18}O_3$) aussi bien que les diagrammes de corrélation entre les états liés et les régions de dissociation ont été dérivées et discutées. Les diagrammes de corrélation ne sont pas triviaux parce que l'ozone se dissocie en (ou est formée de) l'atome d'oxygène dans l'état P et la molécule de O_2 de symétrie $^3\Sigma_g^-$. Il est montré, par des arguments de symétrie que les niveaux purement vibrationnels ($J = 0$) permis de $^{16}O_3$ et de $^{18}O_3$, tous les deux faits de bosons à spins nucléaires nuls, ne peuvent se dissocier sur la surface d'énergie potentielle fondamentale.

Ozone, coordonnées hypersphériques, états liés près de la limite de dissociation, durées de vie des états métastables

DESCRIPTION OF VIBRATIONAL STATES OF OZONE NEAR THE DISSOCIATION THRESHOLD

Energies of vibrational levels of the ozone molecule near the dissociation threshold have been studied theoretically. Both, weakly bound - below the dissociation threshold $O_2 + O$, and metastable levels - above the dissociation threshold, were considered.

Hyperspherical coordinates were used to represent dynamics of oxygen atoms of the molecule. The hyperspherical coordinates allow us to represent the symmetry of the system with respect to permutation of the three nuclei and take into account the tunneling between three equivalent wells of the potential energy surface of O_3 . Energies and lifetimes (widths) of the metastable levels have been computed using the method of the complex absorbing potential.

Energies and wave functions of the bound levels of the symmetric ozone isotopologue $^{16}O_3$ with rotational angular momenta $J = 0$ and 1 up to the dissociation threshold were calculated. For the bound levels, good agreement with experimental energies was found: the RMS deviation between observed vibrational energies and the present results is only 1 cm^{-1} . Rotational constants were also computed and used for a characterization of vibrational modes of the obtained levels. The three isotopologues $^{16}O^{16}O^{16}O$, $^{16}O^{16}O^{18}O$, and $^{16}O^{18}O^{16}O$ have been considered. Properties of these states have been analyzed. Energies, widths and wave functions of vibrational resonances of $^{16}O_3$ have been determined for levels up to about 3000 cm^{-1} above the dissociation threshold. Predissociated resonances have lifetimes between 0.08 and 2 ps with a few levels of longer lifetimes. These long-lifetime levels are highly excited levels in the ν_1 and ν_2 modes of ozone.

Symmetry properties of allowed rovibrational levels of ozone (applicable to $^{16}O_3$ and $^{18}O_3$) as well as correlation diagrams between bound levels and dissociation channels have been derived and discussed. Correlation diagrams are not trivial because ozone dissociate to (or is formed in collisions) an oxygen atom in a P state and O_2 molecule of $^3\Sigma_g^-$ symmetry. It is shown, by symmetry arguments that the $J=0$ levels of $^{16}O_3$ and $^{18}O_3$, both composed of zero nuclear spin bosons, cannot dissociate on the electronic ground state potential energy surface.

Ozone, hyperspherical coordinates, bound states near the dissociation threshold, lifetimes of metastable states

Discipline : PHYSIQUE

Spécialité : Physique moléculaire

Université de Reims Champagne-Ardenne

GSMA - CNRS UMR 7331

