



HAL
open science

Photodissociation de l'ozone : sélectivité isotopique

Steve Ndengue

► **To cite this version:**

Steve Ndengue. Photodissociation de l'ozone : sélectivité isotopique. Physique [physics]. Université de Grenoble; Université de Douala, 2011. Français. NNT : 2011GRENY074 . tel-00698322

HAL Id: tel-00698322

<https://theses.hal.science/tel-00698322>

Submitted on 16 May 2012

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique de la Matière Condensée et du Rayonnement**

Arrêté ministériel : 7 Août 2006

Présentée par

Steve Alexandre Ndengué

Thèse dirigée par **Rémy Jost**
et codirigée par **Ousmanou Motapon**

préparée au sein du **Laboratoire Interdisciplinaire de Physique**
dans l'**Ecole Doctorale de Physique**

Photodissociation de la Molécule d'Ozone : Sélectivité Isotopique

Thèse soutenue publiquement le **16 Décembre 2011**,
devant le jury composé de :

M. Vladimir Tyuterev

Professeur, Université de Reims, Président

M. Johannes Orphal

Professeur, Karlsruhe Institute of Technology, Rapporteur

M. Christof Janssen

CR1, Université de Paris VI, Jussieu, Examineur

M. Marc Joyeux

CR1, Université de Grenoble, Examineur

M. Fabien Gatti

CR1, Université de Montpellier, Examineur

M. Rémy Jost

Professeur, Université de Grenoble, Co-Directeur de thèse

M. Ousmanou Motapon

Professeur, Université de Douala, Co-Directeur de thèse



Photodissociation de la Molécule d'Ozone: Sélectivité Isotopique



Steve Alexandre Ndengué

Laboratoire Interdisciplinaire de Physique

Université de Grenoble

Thèse soumise pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Grenoble – Doctorat/PhD de l'Université de Douala

16 Décembre 2011

Je voudrais dédier cette thèse au Seigneur Jésus-Christ en qui je crois ...

Remerciements

Au terme de ces trois années effectuées entre deux voire trois institutions, je trouve utile d'accorder mes remerciements à certaines personnes. Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres du jury qui ont accepté d'examiner cette thèse. Mes remerciements vont à l'AUF à travers le programme de Bourse de Formation à la Recherche qui a financé l'essentiel des années de cette thèse et aussi de nombreux déplacements et à l'ANR IDEO pour le financement des derniers mois de thèse. Je remercie également l'accueil qui m'a été accordé au sein du LIPhy où ma thèse s'est déroulée pour l'essentiel. Notamment à l'équipe LAME, où les discussions avec les uns et les autres m'ont beaucoup apporté ; je pense à Alain Campargue, Serge Béguier, Didier Mondelain, Irène Ventrillard et la liste continue... Mes remerciements vont au Pr Ayina Ohandja Louis Max qui suit mon évolution de pas si loin et aux enseignants du département de Physique de l'Université de Douala.

Ces années ont été l'occasion de retrouvailles et rencontres, impromptues, inattendues, enrichissantes, amusantes même si parfois tardives. Laurence, Cyril, Marcel, Larissa, Magloire, Nathalie, Pamela, Marielle, Anne-Daniella, Bill, Timothé, Charlie, Richard, Jeff, Daniel, Carine, Nadira, Marie, Coralie, Kevin, Nevra, Pearl, Awa et j'en oublie ... Autant de personnes qui ont rendu ces moments plutôt agréables. Des occasions de partage également, plutôt scientifique ou non, avec des doctorants présents ou passés Benjamin, Jacques, Olga, Peter, Cyrille, Michel, Anne, Mickaël, Ana-Maria.

Particulièrement je voudrais remercier mes deux directeurs de thèse Rémy Jost et Ousmanou Motapon qui ont accepté de diriger mon travail. Non seulement sur le plan scientifique mais aussi sur le plan humain et social j'ai appris énormément de ces moments. Je remercie également Fabien Gatti qui a accepté de superviser ce travail en m'initiant au programme MCTDH. Il y a 8 ans je ne pensais pas que mon intérêt pour le cours de Mécanique Quantique de 3ème année de Licence pouvait me mener là ...

Je suis reconnaissant à Dieu pour ma famille ; mes parents Nicole et Jean Ndengué et mes frère et soeur Yannick et Sonia. Jamais ils ont douté ; présents dans les moments tristes comme dans les gais, je tire d'eux ma force et mon équilibre.

Au Seigneur Jésus-Christ tout honneur : Il a permis ce qui est arrivé et ce qui se produira encore. De la reconnaissance est tout ce que je suis à même d'exprimer.

Résumé

L'anomalie isotopique de l'ozone observée au début des années 1980 a été la première manifestation de fractionnement isotopique indépendant de la masse d'origine chimique. Attribuée au départ, essentiellement au processus de formation de l'ozone, les travaux récents mettent en évidence d'autres contributions telles que la photodissociation. Cette thèse utilise une approche théorique basée sur des calculs *ab initio* de chimie et dynamique quantique pour déterminer les sections efficaces d'absorption et leurs variations isotopiques. Ces sections efficaces permettent d'étudier la photodissociation de l'ozone par irradiation du soleil (flux actinique); ce qui permet une évaluation précise du processus de photodissociation à l'enrichissement isotopique de l'ozone. Ces résultats pourront être intégrés dans un modèle global prenant en compte à la fois les processus de formation et de destruction de l'ozone.

Abstract

The ozone isotopic anomaly observed in early 1980s has been the first occurrence of mass independent fractionation of chemical origin. Assigned first, essentially to the ozone formation process, recent works show additional contributions such as the photolysis process. This thesis uses a theoretical approach based on *ab initio* quantum chemistry and dynamics computations to obtain the absorption cross sections and their isotopic variations. The absorption cross sections allow to study ozone's photodissociation by solar irradiation (actinic flux); which enables an accurate evaluation of the photodissociation process in ozone's isotopic enrichment. Obtained results could be integrated in a global model that takes into account both ozone's formation and destruction processes.

Sommaire

Sommaire	v
Liste des tableaux	vii
Table des figures	viii
Nomenclature	x
1 Introduction	1
1.1 Définitions et concepts	2
1.1.1 Isotopes - Isotopologues - Isotopomères	2
1.1.2 Fractionnement isotopique, atomique ou moléculaire	3
1.1.3 Mass Dependent et Mass-Independent Fractionation	4
1.1.4 Sélectivité isotopique	5
1.2 Anomalie isotopique de l’ozone	6
1.2.1 Cycle de formation de l’ozone - Réactions de Chapman	6
1.2.2 Enrichissement isotopique de l’ozone	7
1.3 Contenu de la thèse	11
2 La méthode MCTDH : Multi-Configuration Time Dependent Hartree	13
2.1 Introduction	13
2.2 La méthode MCTDH	14
2.3 Calculs avec le code MCTDH	17
2.3.1 Surfaces d’énergie potentielle et leur approximation par MCTDH	17
2.3.2 Propagation de paquet d’onde	23
2.3.3 Analyse de la précision et convergence du calcul MCTDH	26

3	Sections efficaces d'absorption : Hartley, Huggins et Chappuis	28
3.1	Introduction	28
3.2	Section efficace d'absorption du $^{16}\text{O}_3$	29
3.2.1	Bande de Hartley	30
3.2.2	Bande de Huggins	32
3.2.3	Bande de Chappuis	36
3.2.4	Discussion sur le calcul des sections efficaces	41
3.3	Sections efficaces d'absorption des isotopologues de l'ozone	43
3.3.1	Bandes de Hartley et Huggins	43
3.3.2	Bande de Chappuis	54
3.4	Sections efficaces d'absorption expérimentales des isotopologues de l'ozone	54
3.4.1	Synthèse des isotopologues de l'ozone	55
3.4.2	Détermination des sections efficaces	57
3.4.3	Comparaison expérience – théorie	61
4	Photodissociation et rapports de branchement	67
4.1	Introduction	67
4.2	Calcul de rapport de branchement	68
4.2.1	Flux à travers des murs absorbants	69
4.2.2	Rapport de sections efficaces partielles	72
4.3	Rapports de branchement	73
4.3.1	Rapport de branchement électronique	73
4.3.2	Rapports de branchement isotopique	76
5	Application à la Géophysique : Taux de Photolyse de l'ozone	80
5.1	Introduction	80
5.2	Flux actinique solaire	81
5.3	Fractionnement isotopique et taux de réaction	82
5.3.1	Fractionnement isotopique	82
5.3.2	Taux de photodissociation et enrichissement isotopique	86
5.4	Implications en chimie atmosphérique	92
6	Conclusions	95
	Annexe : Energies vibrationnelles de la bande de Huggins	98
	Bibliographie	108

Liste des tableaux

1.1	Composition isotopique d'oxygène selon le VSMOW	2
2.1	Données caractéristiques des Surfaces d'Energie Potentielle	19
3.1	Paramètres de calcul sur la PES du fondamental	30
3.2	Paramètres de calcul pour la bande de Hartley	31
3.3	Paramètres de calcul pour la bande de Chappuis	40
3.4	Proportions des différents isotopologues dans les 5 échantillons	62
3.5	Paramètres d'interpolations linéaires des centre, largeur et assymétrie	65
4.1	Paramètres de calcul du BR pour la bande de Hartley	70
4.2	Paramètres de calcul du BR pour la bande de Chappuis	70
1	Energies de transition vibrationnelles de la bande de Huggins du $^{16}\text{O}_3$	100
2	Energies de transition vibrationnelles de la bande de Huggins du $^{18}\text{O}_3$	101
3	Energies de transition vibrationnelles de la bande de Huggins du $^{16}\text{O}_2^{17}\text{O}$	103
4	Energies de transition vibrationnelles de la bande de Huggins du $^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}$	105
5	Energies de transition vibrationnelles de la bande de Huggins du $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$	106
6	Energies de transition vibrationnelles de la bande de Huggins du $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$	107

Table des figures

1.1	Composition isotopique en oxygène d'espèces atmosphériques	5
1.2	Enrichissement ou réduction des isotopologues de l'ozone	9
2.1	PES du fondamental de l'ozone	21
2.2	PES de l'état des bandes de Hartley/Huggins de l'Ozone	22
2.3	PESs des états de la bande de Chappuis de l'Ozone	23
3.1	PES et Sections efficaces d'absorption de l'ozone entre 8000 et 50000 cm^{-1}	29
3.2	Comparaison calculs – expérience de la bande de Hartley du $^{16}\text{O}_3$	32
3.3	Bande de Hartley <i>ab initio</i> du $^{16}\text{O}_3$ à 3 températures : 0, 200 et 300 K	33
3.4	Bande de Huggins du $^{16}\text{O}_3$ à deux niveaux de précision des calculs	34
3.5	Bande de Huggins <i>ab initio</i> du $^{16}\text{O}_3$ par "improved relaxation" et propagation	36
3.6	Bande de Huggins <i>ab initio</i> du $^{16}\text{O}_3$ à 0, 200 et 300 K	37
3.7	Comparaison calcul – expérience de la bande de Huggins du $^{16}\text{O}_3$	38
3.8	Nombre de niveaux d'énergie de Huggins en fonction de l'énergie du $^{16}\text{O}_3$	39
3.9	Comparaison calculs – expérience de la bande de Chappuis du $^{16}\text{O}_3$	40
3.10	Bande de Chappuis <i>ab initio</i> du $^{16}\text{O}_3$ à 3 températures : 0, 200 et 300 K	41
3.11	Spectres d'absorption du $^{16}\text{O}_3$ expérimentaux	58
3.12	Spectres d'absorption du $^{16}\text{O}_3$ expérimentaux normalisés	59
3.13	Spectres d'absorption du $^{16}\text{O}_3$ expérimentaux au LIPhy et Brion	60
3.14	Schéma simplifié de la molécule d'ozone	63
3.15	Centres des XSs <i>ab initio</i> et expérimentales pour 5 échantillons	63
3.16	Largeurs des XSs <i>ab initio</i> et expérimentales pour 5 échantillons	64
3.17	Assymétrie des XSs <i>ab initio</i> et expérimentales pour 5 échantillons	64
4.1	PES de l'état des bandes de Hartley/Huggins de l'Ozone	73
4.2	PES de l'état dissociatif R	74

TABLE DES FIGURES

4.3	Rapport de branchement électronique du $^{16}\text{O}_3$ des bandes de Hartley/Huggins	75
4.4	Rapport de branchement électronique de $^{16}\text{O}_3$, $^{17}\text{O}^{16}\text{O}_2$ et $^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$ des bandes de Hartley/Huggins	75
4.5	Rapport de branchement électronique de $^{16}\text{O}_3$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$ et $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ des bandes de Hartley/Huggins	76
4.6	Rapport de branchement isotopique de Hartley/Huggins des $^{17}\text{O}^{16}\text{O}_2$ et $^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$ par calcul de flux	77
4.7	Rapport de branchement isotopique de Hartley/Huggins des $^{17}\text{O}^{16}\text{O}_2$ et $^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$	77
4.8	Rapport de branchement isotopique de Chappuis des $^{17}\text{O}^{16}\text{O}_2$ et $^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$	78
5.1	Flux actinique solaire moyenné à différentes altitudes	82
5.2	Facteur de fractionnement dans la bande de Chappuis	83
5.3	Facteur de fractionnement dans la bande de Hartley/Huggins	84
5.4	Contribution à l'intégrale J du $^{16}\text{O}_3$	85
5.5	Comparaison entre les intégrales J du $^{16}\text{O}_3$ expérimentale et <i>ab initio</i> . .	86
5.6	Taux de photodissociation et d'obtention de $\text{O}(^1\text{D})$ pour différents isotopologues de l'ozone	87
5.7	Enrichissement en fonction de l'altitude de différents isotopologues de l'ozone	88
5.8	Enrichissement vs altitude de différents isotopologues de l'ozone en excluant Huggins	89
5.9	Pourcentage des bandes vs altitude du taux de photodissociation du $^{16}\text{O}_3$	91
5.10	Enrichissement partiel des bandes vs altitude du $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$	92
5.11	Enrichissement en $\text{O}(^1\text{D})$ en fonction de l'altitude de différents isotopologues de l'ozone	93

Nomenclature

Acronymes

CAP Potentiel Absorbant Complexe

DOF Degré de Liberté

FC Franck-Condon

MCSCF Multi-Configuration Self Consistent Field

MCTDH Multi-Configuration Time Dependent Hartree

MIF Mass Independent Fractionation

MRCI Multireference Configuration Interaction

PES Surface d'Energie Potentielle

SMOW Standard Mean Ocean Water

SPF Single Particle Function

TDMS Surface de Moment Dipolaire de Transition

ZPE Zero Point Energy - Energie de Point Zero

Chapitre 1

Introduction

Les rapports isotopiques [1-3] dans des espèces moléculaires stables sont utilisés depuis plus d'un demi siècle pour obtenir des informations sur l'évolution des planètes et de leur atmosphère [4-6]. Les déviations des rapports isotopiques par rapport aux abondances naturelles et plus spécifiquement les comportements indépendants de la masse de ces rapports connaissent de nombreuses applications : origine du système solaire, évolution de l'atmosphère terrestre, paléoclimatologie, résolution de gaz à effet de serre, transport et chimie atmosphériques, etc. Au début des années 1980, les premières observations d'abondance isotopique chimique anormale ont été faites sur l'ozone par Mauersberger [7, 8], Thiemens et Heindenreich [9]. Après 30 années et de nombreux travaux, quelques réponses sont disponibles mais des questions restent en suspens pour ce qui est connu comme l'**anomalie isotopique de l'ozone**.

La composition isotopique de l'ozone atmosphérique résulte des processus de formation et de destruction selon le cycle de Chapman [10]. Si le processus de formation a été longuement étudié et référencé [11], les travaux relatifs à la dissociation et sa contribution aux rapports isotopiques sont très peu nombreux et partiellement contradictoires [12-15]. Nous montrerons que les travaux antérieurs décrivant le mieux la décomposition par photodissociation sont ceux réalisés récemment par le groupe de Y.L. Yung et C. Miller à CALTECH (Californie, USA) [16, 17]. En utilisant un modèle semi-empirique, ces derniers obtiennent les taux de photodissociation de différents isotopes de l'ozone (jusque là ignorés ou supposés les mêmes pour les différents isotopologues dans les modèles existants). Les taux de réactions isotopiques, une fois insérés dans des modèles cinétiques, permettent de déterminer les enrichissements isotopiques qui sont à comparer avec ceux observés par les mesures en laboratoire. Leur méthode souffre toutefois des faiblesses inhérentes au modèle semi-empirique utilisé pour générer les sections efficaces

des différents isotopologues. Notamment les structures vibrationnelles observées sur les sections efficaces (et donc susceptibles de générer un fractionnement important) ne sont pas prises en compte.

Cette thèse propose une amélioration radicale (mais extrêmement coûteuse en temps de calcul!) par rapport au modèle développé à Caltech pour reproduire les sections efficaces de différents isotopologues. Nous avons étendu l'étude en incluant les rapports de branchement électronique et isotopique indispensables pour caractériser les processus liés à la photodissociation de l'ozone. Ce chapitre introductif porte sur la nomenclature usuelle et les idées autour de la problématique de l'anomalie isotopique de l'ozone. Il s'achève par une brève description de l'organisation de cette thèse.

1.1 Définitions et concepts

1.1.1 Isotopes - Isotopologues - Isotopomères

Les **isotopes** d'une espèce chimique sont des atomes ayant les mêmes charges électriques mais des masses différentes. Deux isotopes ont le même nombre de protons et d'électrons mais un nombre de neutrons différents. Le deutérium (^2H ou D) et le tritium (^3H ou T) sont des isotopes de l'hydrogène. L'oxygène a 3 isotopes : le ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O . Les abondances naturelles d'isotopes d'un élément chimique sont obtenues par le mélange d'échantillons de plusieurs sites[18]. Les abondances isotopiques d'oxygène sous le label du Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) sont répertoriées dans le tableau 1.1.

Isotope	Masse Atomique (amu)	Composition isotopique
^{16}O	15.9949146223(25)	0.99757(16)
^{17}O	16.99913150(22)	0.00038(10)
^{18}O	17.9991604(9)	0.00205(14)

Tableau 1.1: Composition isotopique d'oxygène selon la CAWIA ("Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances"[19])

Un **isotopologue** d'une molécule (de référence) est une espèce chimique différant d'une autre uniquement par le changement isotopique d'un ou plusieurs atomes, la structure chimique demeurant parfaitement identique [20]. Le $^{16}\text{O}_3$ et le $^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}$ sont des isotopologues de l'ozone.

Des **isotopomères** ou **isomères isotopiques** sont des isomères (composés de même formule chimique) ayant la même substitution isotopique, mais qui diffèrent par leur position [20]. Le $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ et le $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ sont des isotopomères.

1.1.2 Fractionnement isotopique, atomique ou moléculaire

Le **fractionnement isotopique** est le partitionnement (la séparation) d'isotopes / isotopologues / isotopomères d'un élément (atome ou molécule) suite à des processus physico-chimiques. On en distingue différents types :

"Equilibrium isotope fractionation" qui est le partitionnement d'isotopes / isotopologues / isotopomères entre des substances à l'équilibre chimique. Il est très important à basse température et est (avec le "kinetic isotope fractionation") à la base des paléothermomètres isotopiques (proxies climatiques).

"Kinetic isotope fractionation" est le partitionnement qui paraît lorsque les isotopes / isotopologues / isotopomères sont séparés suivant leur masse lors de processus unidirectionnels. Il survient suite à des processus de diffusion, condensation, évaporation, ...

"Mass-independent isotope fractionation" qui se réfère à tout processus physico-chimique qui tend à partitionner les isotopes dans des ratios qui ne sont pas proportionnels à la différence ou le rapport de masse des isotopes. La notion de "mass-independent isotope fractionation" n'a de sens que si on dispose d'au moins trois isotopes / isotopologues du même élément.

Considérons les trois isotopes stables de l'oxygène ^{16}O , ^{17}O et ^{18}O . En posant $^{17}R = ^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$, le fractionnement isotopique est obtenu à partir de la relation :

$$\frac{^{17}R_{ech}}{^{17}R_{ref}} = \left(\frac{^{18}R_{ech}}{^{18}R_{ref}} \right)^\beta \quad (1.1)$$

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 mil) :

$$\delta(\text{‰}) = \left(\frac{R_{ech}}{R_{ref}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1.2)$$

Pour des effets isotopiques faibles, la relation (1.1) est approximée par :

$$\delta^{17}\text{O} = \beta (\delta^{18}\text{O}) \quad (1.3)$$

1.1.3 Mass Dependent et Mass-Independent Fractionation

Les théories standard[4, 21, 22] identifient 2 types de processus comme étant à la base du fractionnement isotopique dans la nature : les processus d'équilibre et les processus cinétiques (liés à la vitesse, donc aux masses). Ces processus (d'équilibre et cinétique) 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 [22]. On parle alors de "**mass dependent fractionation**". Les processus "mass dependent" sont caractérisés par un β proche du rapport des masses ; dans le cas de l'oxygène, où l'on prend en compte les isotopologues ^{16}O , ^{17}O et ^{18}O $\beta \simeq \mathbf{0.5281}$.

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

En pratique, suivant les processus "mass dependent" considérés, on aura généralement un β voisin de 0.528.

Les mesures de Clayton et al.[23] sur la météorite Allende en 1973 et l'expérience de formation de l'ozone en laboratoire par Thiemens et Heinderich[9] en 1983 mettent en évidence un fractionnement isotopique qui n'obéit pas aux théories standard. Si Clayton et al. attribuent l'anomalie à un processus nucléaire (suivant l'hypothèse selon laquelle aucun mécanisme chimique ne peut produire de variation isotopique indépendante de la masse), l'expérience de Thiemens et Heinderich démontrait la possibilité d'obtenir un fractionnement isotopique chimique indépendant de la masse (ici au travers de la formation d'ozone à partir d'oxygène moléculaire). Cette anomalie porte le nom de "non-mass dependent fractionation" (NOMAD) ou encore "**mass independent fractionation**" (MIF). Le MIF se caractérise par une déviation importante sur le rapport de masse ($\simeq 0.5$). Des β d'environ 1, par exemple, ont été observés sur des météorites [23] et sur l'ozone [7–9]. Egalement une déviation conséquente de ce rapport (0.528) a été observée sur d'autres espèces atmosphériques : CO_2 stratosphérique, CO et N_2O . La figure 1.1 résume les abondances isotopiques "mass dependent" et "mass independent" qui ont été mesurées dans la nature au cours des 30 dernières années. La ligne TFL pour "Terrestrial Fractionation Line" représente l'effet "mass dependent". Elle indique le rapport ($\simeq 0.528$) entre le fractionnement en ^{17}O et ^{18}O observé une grande majorité de matériaux terrestres.

La terminologie "mass independent fractionation" est en un sens ambiguë dans la mesure où le fait que certaines espèces atmosphériques ne suivent pas la ligne TFL

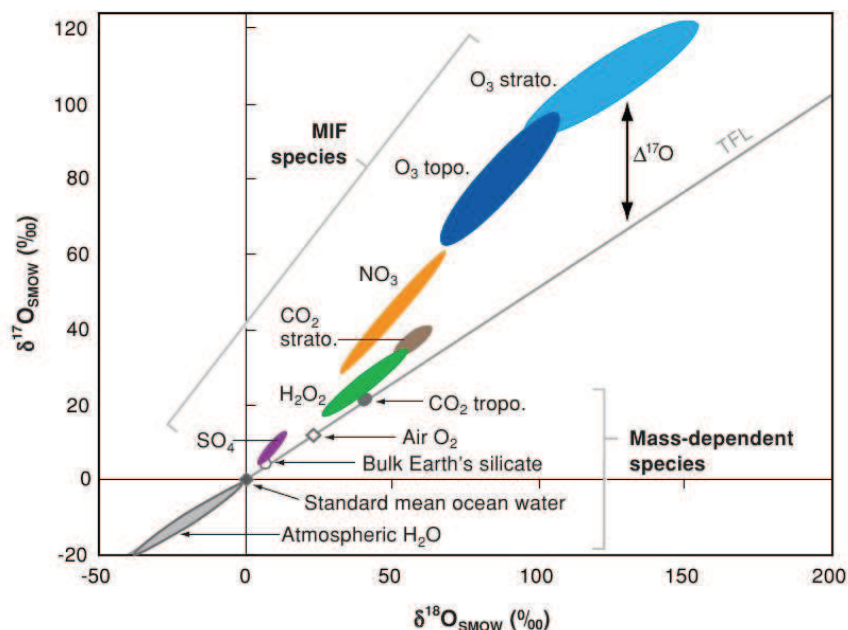


FIGURE 1.1: Composition isotopique en oxygène d'espèces atmosphériques. La figure est tirée de [24]. Le 0 correspond à la valeur de référence du Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW). TFL est la "Terrestrial Fractionation Line" qui indique le rapport $\simeq 0.5$ entre le fractionnement en ^{17}O et ^{18}O .

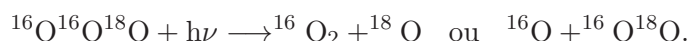
n'indique pas que le processus ne dépend pas totalement de la masse ; accordant ainsi aux effets de symétrie, spin nucléaire, de forme ou de taille, les sources potentielles du fractionnement. Elle indique simplement que certaines molécules ne suivent pas la TFL et ceci peut signifier qu'il existe d'autres processus (hormis ceux d'équilibre ou cinétique) ou encore un mélange complexe des processus cinétique et d'équilibre qui concourent au résultat global des enrichissements[15].

1.1.4 Sélectivité isotopique

En chimie, une réaction est **sélective**[25] s'il y a prépondérance d'un seul produit entre plusieurs produits rendus possibles par un même mécanisme (la réaction serait alors non-spécifique), ou résultant de plusieurs mécanismes, spécifiques ou non, en compétition.

La sélectivité isotopique dans la photodissociation caractérise l'excès ou le déficit de certains isotopologues lors de la photodissociation de l'ozone. Le bilan global des isotopes devant être nul, le déficit d'un isotopologue s'accompagne d'un excès soit d'autres isotopologues soit d'atomes (ou molécules) qui composent cet isotopologue déficitaire.

En considérant par exemple l'isotopologue asymétrique $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ de l'ozone, sa photodissociation peut produire deux types de produits :



La sélectivité se situe dans la prépondérance d'un produit ($^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}^{18}\text{O}$) sur l'autre (confère chapitre 4). Dans une perspective plus globale on l'exprime pour tous les isotopologues en évaluant l'enrichissement (apauvrissement) isotopique d'une espèce (ou molécule) dans un système (laboratoire, nature, ...) suite au processus (de photodissociation).

1.2 Anomalie isotopique de l'ozone

La molécule d'ozone est d'une grande importance dans l'atmosphère. Malgré sa relativement faible abondance (10 ppm autour de 25 km), elle forme dans la stratosphère une couche qui nous protège des rayonnements solaires ultraviolets néfastes (longueur d'onde comprise entre 240 et 320 nm) 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 budget énergétique et la température de la Terre. En ce sens l'ozone troposphérique est aussi compté 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.

1.2.1 Cycle de formation de l'ozone - Réactions de Chapman

Chapman [10] 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 . L'oxygène moléculaire est formé par recombinaison de deux oxygènes atomiques. Sa (photo)dissociation produits de l'oxygène atomique.

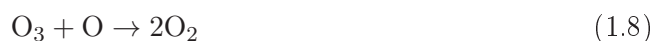


1.2. Anomalie isotopique de l'ozone

Le M représente un troisième corps qui permet la stabilisation de l'ozone excité suite à la recombinaison. La dissociation de l'ozone selon Chapman se fait par photodissociation



ou par collision avec un corps.



Chapman propose que ce corps soit l'oxygène atomique. La formation et destruction de l'ozone suit un cycle continu suivant les réactions 1.4 à 1.7 jusqu'à ce qu'une molécule d'ozone entre en collision avec un oxygène atomique pour former deux oxygènes moléculaires : 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 la l'altitude et de la latitude dans la stratosphère [26]. 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 [27] a pour origine la réaction catalytique (sur des grains de glace) de l'ozone avec les chlorures et bromures produits par les CFCs [28] et les halons.

1.2.2 Enrichissement isotopique de l'ozone

L'enrichissement isotopique de l'ozone est un problème ouvert et actuel depuis les observations stratosphériques de Mauersberger [7] en 1981. En 30 années de travaux, de nombreux résultats ont été obtenus. Une grande majorité (sans être exhaustif) de ces résultats sont consignés dans d'excellents articles de revue [11, 15, 24, 29] ou encore au travers des thèses se rapportant à cette thématique [30, 31]. Le but de cette section n'est pas de reprendre de façon chronologique et systématique les recherches de ces dernières années mais plutôt d'évoquer au mieux les étapes marquantes des travaux réalisés et les points qui demeurent à éclaircir autour de l'enrichissement isotopique de l'ozone.

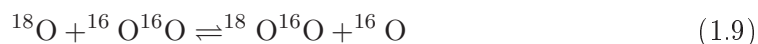
Les travaux relatifs à l'enrichissement isotopique ont été effectués autour de trois axes : les mesures atmosphériques, les expériences en laboratoire et les approches théoriques.

1.2.2.1 Mesures atmosphériques

Deux campagnes de mesures marquent la problématique de l'anomalie isotopique de l'ozone :

- Les observations d'enrichissement très important (de l'ordre de 400 ppm) en ^{18}O par Mauersberger en 1981 [7].
- L'observation du MIF de l'ozone par Mauersberger en 1987 [8] : l'enrichissement en $^{49}\text{O}_3$ a une abondance relativement identique à celle de $^{50}\text{O}_3$.

La première campagne menée par Mauersberger est à l'origine de la problématique isotopique de l'ozone : Cicerone et McCrumb [32] ayant observé une année avant une dissociation sélective du $^{34}\text{O}_2$ ont émis l'hypothèse d'un enrichissement en ozone lourd $^{50}\text{O}_3$ qui apparemment a été observé par Mauersberger. Les travaux postérieurs [33] sur la réaction d'échange



et les calculs des taux de production de ^{18}O [34, 35] ont écarté l'assertion initiale de Cicerone et McCrumb.

De nombreuses autres campagnes (voir [30] et les références incluses) ont eu lieu avec des techniques diverses et de plus en plus précises. Toutes elles ont confirmé les observations précédentes. Des campagnes plus récentes ont tenté de mettre en évidence et quantifier l'enrichissement isotopique dû à la photolyse [36, 37]. Cet effet, qu'ils estiment environ au 1/4 de l'enrichissement total mesuré, était déjà prédit théoriquement par Miller et al [16]. Cependant, les grandes marges d'erreurs sur les mesures et les valeurs enrichissements qui en sont déduites ne permettent pas de préciser exactement le caractère "mass dependent" ou "mass independent" de cet enrichissement. Par exemple, entre 20 et 35 km, les enrichissements isotopiques en $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ et $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ dérivés des mesures atmosphériques de Haverd et al [36] sont respectivement de $4.0 \pm 1.6 \%$ et $3.5 \pm 2.4 \%$ et sont donc en accord avec les valeurs théoriques 4.0 et 2.4 % de Miller et al [16] ; mais selon cette détermination le coefficient β de $\delta_{668} \approx \beta\delta_{686}$ serait (0.88 ± 0.65) pour Haverd et al tandis que Liang et al. [17] proposent un β de 0.5.

1.2.2.2 Expériences en laboratoires

L'étude en laboratoire de l'enrichissement isotopique a concerné la formation de l'ozone mais également sa dissociation.

Formation de l'ozone

Le premier travail expérimental clé autour de la formation de l'ozone est sans doute celui de Thiemens et Heidenreich : deux ans après les premières observations atmosphériques de Mauersberger, ils mettent en évidence un enrichissement important en isotopes rares de l'ozone [9]. L'ozone formé par décharge électrique présente un fractionnement

1.2. Anomalie isotopique de l'ozone

en ^{17}O et ^{18}O voisin ($\delta^{17}\text{O} \approx \delta^{18}\text{O}$). Plusieurs travaux effectués ensuite (ozone produit par photolyse ou par décharge électrique [38, 39] à différentes températures et pressions [40, 41]) aboutissent dans un premier temps à l'attribution du fractionnement isotopique à la symétrie. Parallèlement à ceci Mauersberger et al [42] publièrent les enrichissements isotopiques provenant des taux de formation l'ozone. Les résultats qui en découlèrent étaient cohérents avec l'idée d'un fractionnement isotopique dépendant de la symétrie. La figure 1.2 qui résume cette étude est depuis lors une illustration couramment utilisée pour illustrer la problématique de l'enrichissement isotopique de l'ozone.

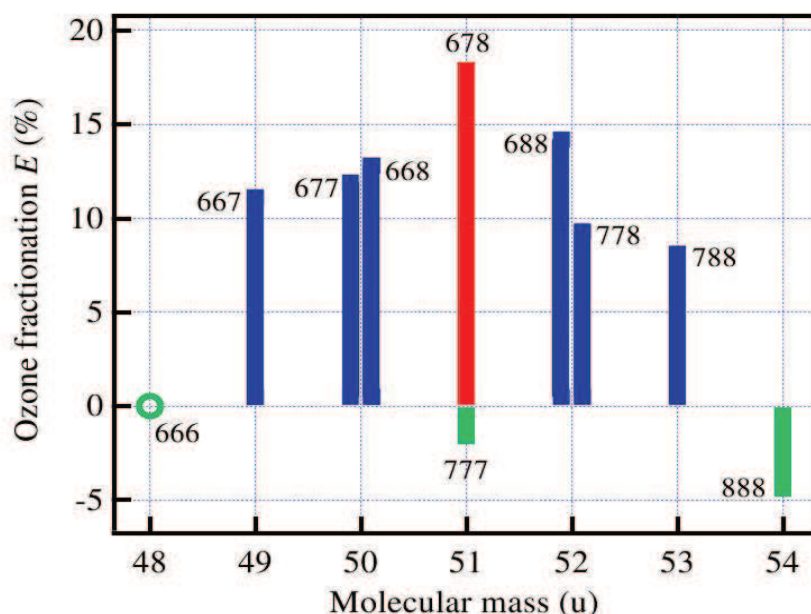


FIGURE 1.2: Enrichissement et réduction des isotopologues de l'ozone. La figure est tirée de [42]. Les labels 6, 7 et 8 sont respectivement pour ^{16}O , ^{17}O et ^{18}O . Les valeurs sont normalisées telles que le $^{16}\text{O}_3$ ait un enrichissement nul.

L'hypothèse de fractionnement isotopique dépendant de la symétrie sera réfutée plus tard par Anderson et al [43]. Les mesures de taux de formation de quatre isotopologues de l'ozone ($^{16}\text{O}_3$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}_3$) montrent une variabilité des différents taux qui contredit l'idée de symétrie dans l'enrichissement isotopique de l'ozone. De nombreux taux de formation pour différents isotopologues ont été ajoutés après les mesures de Mauersberger et al [44] et Janssen et al [45]. Parallèlement, Mauersberger et al [42] publièrent les enrichissements isotopiques provenant des taux de formation l'ozone. Durant cette période, les travaux consentaient à attribuer l'enrichissement isotopique exclusivement au processus de formation par recombinaison de l'ozone (equation (1.6))

dans son état électronique fondamental.

Dissociation de l'ozone

Les expériences en laboratoires portant sur la destruction de l'ozone se sont concentrées autour de la photodissociation. De façon systématique, les observations ont porté sur l'enrichissement isotopique d'échantillon d'ozone suite à l'irradiation par des sources lumineuses diverses [12–14, 41]. Les résultats obtenus présentaient généralement des conclusions contradictoires évoquant des enrichissements "mass dependent" pour certains [13] et "mass independent" dans d'autres [14]. Le problème essentiel résidant en fait dans l'incapacité de découpler les processus de photodissociation (équations (1.7,1.4)) des autres processus de destruction (équation (1.8)) ou de la formation de l'ozone (équation 1.6). Cependant, les différentes expériences ont permis d'indiquer que le processus de dissociation avait une contribution plus faible que la formation dans le fractionnement isotopique [15].

Une alternative à cette difficulté est de déterminer l'enrichissement isotopique à partir des taux de réaction (photodissociation) des isotopologues de l'ozone. Présentement, il n'existe pas dans la littérature de sections efficaces expérimentales d'isotopologues de l'ozone (excepté les $^{16}\text{O}_3$ et $^{18}\text{O}_3$) entre 200 et 1250 nm. Ceci est dû à la difficulté d'obtenir des isotopologues monosubstitués et purs de l'ozone.

1.2.2.3 Approche théorique

Plusieurs modèles théoriques ont tenté d'expliquer l'enrichissement isotopique de l'ozone. La théorie RRKM [46, 47] est le premier modèle qui parvenait à reproduire de façon correcte les enrichissements observés expérimentalement. Elle reposait cependant sur deux paramètres empiriques, choisis de façon à ajuster les prédictions du modèle aux valeurs expérimentales, qui ne correspondaient pas à des estimations théoriques [48].

Parallèlement à ces travaux, la formation (équation (1.6)) et la réaction d'échange (équation 1.9) ont été approchées par des modèles [45], des calculs classiques [49] ou quantiques [48, 50, 51]. Ces dernières interprétations obtiennent des résultats corrects en ce qui concerne le sens de l'enrichissement isotopique ou encore l'ordre de grandeur des valeurs obtenues. Etant générées à partir d'une PES [52, 53] présentant des défauts aux énergies proches de la limite de dissociation, il est évident que les résultats obtenus reflètent ces défauts. De nouvelles surfaces sont ainsi en cours de calcul [54, 55] et devraient permettre la description de la cinétique de formation et de destruction de l'ozone. Néanmoins, les variations isotopiques des sections efficaces sont bien décrites

par les calculs quantiques.

La détermination de l'enrichissement isotopique théorique se base sur les taux des différentes réactions qui participent au budget global de l'ozone (formation et destruction). Le tableau 1 de [17] résume les principales réactions (en incluant les substitutions isotopiques) qui entrent en jeu dans ce budget et sont les paramètres d'entrée des modèles de cinétique chimique. Des taux les plus pertinents dans la question de l'enrichissement isotopique, seuls ceux relatifs à la photodissociation (R1 à R14 du tableau 1 de [17]) n'étaient pas connus jusqu'à très récemment [16, 17]. Toutefois l'approche semi-analytique [56] utilisée dans ces travaux pour la détermination des sections efficaces et donc la détermination des taux de photodissociation est quelque peu discutable et mériterait probablement d'être revisitée par des modèles ou des méthodes numériques plus précis, ce qui constitue une partie du présent travail.

En marge de ces travaux, Cole et Boering [57], à partir d'une analyse cinétique des principales réactions impliquées dans la formation et la destruction de l'ozone, ont revisité les observations expérimentales de Chakraborty et Bhattacharya [14] en comparaison avec les prédictions des résultats du modèle analytique de Liang et al. [17]. Tout en insistant sur l'absence d'évidence d'effet "mass independent" dans la photodissociation, elles ont relevé la possibilité que des réactions autres que la formation et la photodissociation contribuent de façon non négligeable aux fractionnement isotopiques observés sur l'ozone.

1.3 Contenu de la thèse

L'objectif de cette thèse est de déterminer la contribution du processus de photodissociation à l'enrichissement isotopique de l'ozone dans l'atmosphère et plus précisément la stratosphère. Elle fournit également des éléments pour l'étude des processus connexes à la photodissociation de l'ozone : l'enrichissement isotopique observé sur le CO₂ [58] ou le N₂O [15] pour lesquels l'anomalie isotopique de l'ozone est l'un des précurseurs du fait que les atomes réactifs O(¹D) provenant de la photodissociation de l'ozone, entrent dans la composition de CO₂ et de N₂O.

L'approche utilisée dans cette thèse est essentiellement théorique et consiste en la détermination des taux de photodissociation à partir de données *ab initio*. Le chapitre 2 définit les bases de notre travail en présentant les surfaces de potentiel utilisées ainsi que la méthode (MCTDH) choisie pour effectuer les calculs quantiques.

Le chapitre 3 présente les premiers résultats : les sections efficaces d'absorption

dans les bandes de Hartley, Huggins et Chappuis pour l'isotopologue principal ($^{16}\text{O}_3$) et également les isotopologues rares ($^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ et $^{18}\text{O}_3$, ...). Lorsque cela est possible, les comparaisons sont faites avec les données expérimentales disponibles dans la littérature. La section 3.4 présente une comparaison des sections efficaces expérimentales et *ab initio* de mélanges d'isotopologues de l'ozone qui permet une confirmation de la validité des calculs effectués.

Le chapitre 4 porte sur les rapports de branchements entre les différentes voies de dissociation électroniques et isotopiques de différents isotopologues de l'ozone. Le chapitre 5 présente les taux de photodissociation (ou "photolysis rates" en anglais) associés aux différentes voies de dissociation des différents isotopologues et isotopomères de l'ozone. Les calculs de ces taux de dissociation ont été faits en utilisant un flux actinique moyen (moyenne sur une année et sur 17 latitudes), mais nos sections efficaces et nos rapports de branchement peuvent être utilisés pour n'importe quel flux lumineux, naturel ou expérimental. Tout au long du chapitre, des comparaisons sont également effectuées avec les résultats du groupe de CALTECH [16, 17].

La conclusion de cette thèse est suivie d'une annexe où sont répertoriés les niveaux vibrationnels et Franck-Condon de la bande de Huggins pour 6 isotopologues de l'ozone : $^{16}\text{O}_3$, $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ et $^{18}\text{O}_3$.

Dans le texte, les notations 668, 686 par exemple, seront souvent utilisées pour indiquer respectivement les isotopologues $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ et $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ et les autres suivant la même logique. Les termes en anglais seront généralement préférés à leur traduction en français et placés entre " " (exemple : "mass independent fractionation"). Des abréviations seront aussi utilisées et leur signification pour les moins évidentes seront mentionnées dans la partie **Nomenclature**

Chapitre 2

La méthode MCTDH : Multi-Configuration Time Dependent Hartree

2.1 Introduction

L'étude théorique d'un système moléculaire requiert la résolution de l'équation de Schrödinger qui s'écrit dans sa version dépendante du temps :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (2.1)$$

L'équation n'étant pas soluble de façon exacte pour des systèmes de plus de 2 particules, des approximations sont nécessaires. La principale approximation, connue sous le nom d'approximation de Born-Oppenheimer, consiste en une séparation du mouvement du noyau et des électrons du fait de leur large différence de masse. Pendant que les noyaux se déplacent, les électrons suivent rapidement (de façon adiabatique) ce mouvement et s'adaptent à chaque configuration des noyaux. Ainsi, pour diverses configurations du noyau, nous pouvons résoudre l'équation électronique de Schrödinger par diverses méthodes de Chimie Quantique et obtenir les surfaces d'énergie potentielle (PES). Les noyaux se déplaçant dans le potentiel électrostatique créé par les électrons et les noyaux, on peut résoudre l'équation de Schrödinger (dépendante ou indépendante du temps) pour les noyaux.

Ce chapitre est sur la présentation de la méthode MCTDH que nous avons utilisée pour les calculs de dynamique quantique (i.e. pour étudier le mouvement des noyaux

soumis au champ créé par les électrons). La section 2.2 introduit brièvement la méthode en insistant sur certaines de ses caractéristiques. Nous montrons ensuite comment elle a été utilisée pour obtenir des données spectroscopiques et dynamiques utiles pour notre étude de la photodissociation de l'ozone.

2.2 La méthode MCTDH

MCTDH pour Multi-Configuration Time Dependent Hartree [59] est une méthode de résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps. Elle repose sur le principe variationnel de Dirac-Frenkel, qui permet de trouver les fonctions de base et les coefficients optimaux pour avoir la base la plus petite possible : c'est une méthode de "contraction". Elle combine les idées de la *méthode standard* [60, 61] et la méthode de Hartree dépendante du temps [62]. Ici le paquet d'onde Ψ , solution de l'équation (2.1), est exprimé dans une base où les coefficients et les fonctions de base dépendantes du temps sont optimisées variationnellement pas à pas en fonction du temps. Pour un système de f degrés de liberté sur les coordonnées q_1, \dots, q_f , la fonction d'onde *Ansatz* s'écrit :

$$\begin{aligned} \Psi(q_1, \dots, q_f, t) &= \Psi(Q_1, \dots, Q_p, t) \\ &= \sum_{j_1=1}^{n_1} \cdots \sum_{j_p=1}^{n_p} A_{j_1 \dots j_p}(t) \varphi_{j_1}^{(1)}(Q_1, t) \cdots \varphi_{j_p}^{(p)}(Q_p, t) \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$= \sum_J A_J \Phi_J \quad (2.3)$$

où

$$A_J = A_{j_1 \dots j_p} \quad \text{et} \quad \Phi_J = \prod_{\kappa=1}^p \varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)} \quad (2.4)$$

Les fonctions de base orthogonales et dépendantes du temps $\varphi^{(\kappa)}$ dans l'équation (2.2) sont appelées "single-particle functions" (SPFs) et les coordonnées pour chaque ensemble de n_κ fonctions est un composite de une ou plusieurs coordonnées.

$$Q_\kappa = (q_a, q_b, \dots) \quad (2.5)$$

Pour définir de façon unique la fonction d'onde, on ajoute les contraintes suivantes :

$$\langle \varphi_j^{(\kappa)}(0) | \varphi_l^{(\kappa)}(0) \rangle = \delta_{jl} \quad (2.6)$$

et

$$\langle \varphi_j^{(\kappa)}(t) | \dot{\varphi}_l^{(\kappa)}(t) \rangle = -i \langle \varphi_j^{(\kappa)}(t) | g^{(\kappa)} | \varphi_l^{(\kappa)}(t) \rangle \quad (2.7)$$

sur les fonctions à une particule. Ici les *opérateurs de contraintes* $g^{(\kappa)}$ sont hermitiques, mais sinon arbitraires ; ce sont des opérateurs agissant sur le κ ème degré de liberté. Les contraintes (2.6) et (2.7) imposent que les fonctions à une particule initialement orthonormales le demeurent tout au long de la propagation. On prendra $g^{(\kappa)} = 0$ pour simplifier.

En insérant l'*Ansatz* dans l'équation (2.1) et en appliquant le principe variationnel, on obtient un ensemble d'équations couplées sur les coefficients du développement

$$i\dot{\mathbf{A}} = \mathbf{K}\mathbf{A} \quad (2.8)$$

et pour chaque ensemble de SPFs

$$i\dot{\boldsymbol{\varphi}}^{(\kappa)} = (1 - P^{(\kappa)})(\boldsymbol{\rho}^{(\kappa)})^{-1} \mathbf{H}^{(\kappa)} \boldsymbol{\varphi}^{(\kappa)} \quad (2.9)$$

La notation matricielle est utilisée avec les coefficients \mathbf{A} et les SPFs écrits comme des vecteurs.

$$\boldsymbol{\varphi}^{(\kappa)} = (\varphi_1^{(\kappa)}, \dots, \varphi_{n_\kappa}^{(\kappa)})^T$$

La matrice \mathbf{K} est l'Hamiltonien dans la base du produit de fonctions de Hartree.

$$K_{JL} = \langle \Phi_J | H | \Phi_L \rangle \quad (2.10)$$

La matrice P est le projecteur dans l'espace généré par les SPFs.

$$P^{(\kappa)} = \sum_j |\varphi_j^{(\kappa)}\rangle \langle \varphi_j^{(\kappa)}| \quad (2.11)$$

L'opérateur $(1 - P^{(\kappa)})$ s'assure que la dérivée des SPFs est orthogonale à l'espace généré par les fonctions. Si on définit la *fonction à un trou* ("single-hole function" en anglais)

par :

$$\begin{aligned}\Psi_a^{(\kappa)} &= \sum_{j_1=1}^{n_1} \cdots \sum_{j_{\kappa-1}=1}^{n_{\kappa-1}} \sum_{j_{\kappa+1}=1}^{n_{\kappa+1}} \cdots \sum_{j_p=1}^{n_p} A_{j_1 \cdots j_{\kappa-1} a j_{\kappa+1} \cdots j_p} \varphi_{j_1}^{(1)} \cdots \varphi_{j_{\kappa-1}}^{(\kappa-1)} \varphi_{j_{\kappa+1}}^{(\kappa+1)} \cdots \varphi_{j_p}^{(p)} \\ &= \sum_{J^\kappa} A_{J_a^\kappa} \Phi_{J^\kappa}\end{aligned}\tag{2.12}$$

La *matrice d'opérateur de champ moyen* \mathbf{H}^κ s'écrit :

$$H_{ab}^\kappa = \langle \Psi_a^{(\kappa)} | H | \Psi_b^{(\kappa)} \rangle\tag{2.13}$$

La *matrice densité* $\rho^{(\kappa)}$ étant :

$$\begin{aligned}\rho_{ab}^{(\kappa)} &= \langle \Psi_a^{(\kappa)} | \Psi_b^{(\kappa)} \rangle \\ &= \sum_{J^\kappa} A_{J_a^{(\kappa)}}^* A_{J_b^{(\kappa)}}\end{aligned}\tag{2.14}$$

Les fonctions d'onde de cette matrice sont appelées *orbitales naturelles* ("natural orbitals" en anglais) et leurs valeurs propres donnent la population de ces fonctions. L'équation MCTDH conserve la norme et pour des Hamiltoniens indépendants du temps l'énergie. De plus amples informations sur la méthode, ses spécifications et ses applications peuvent être trouvées dans le livre [59], le rapport [63] ou le papier original [64].

La méthode MCTDH a deux conditions limites. Fixant $n_\kappa = 1$, elle devient la méthode de Hartree dépendant du temps. Fixant $n_\kappa = N_\kappa$ elle prend une forme qui après diagonalisation se ramène à la *méthode standard*. Conceptuellement MCTDH est donc capable de produire des résultats aussi précis que la *méthode standard* mais pratiquement la convergence est généralement obtenue pour un petit ensemble de SPFs. Ceci s'explique par le fait que les SPFs sont optimisées variationnellement à chaque intervalle de temps pour suivre le mieux possible le comportement du paquet d'onde. De plus la méthode MCTDH permet de combiner différentes coordonnées en une seule comme le montre l'équation (2.5) ; ainsi on est en mesure de combiner en une seule les coordonnées affectant marginalement l'évolution du paquet d'onde. En conséquence des résultats corrects sont obtenus en utilisant beaucoup moins de mémoire comparé à la *méthode standard*. Les problèmes majeurs constatés dans la dynamique quantique des systèmes moléculaires, à savoir :

- la croissance exponentielle de la mémoire avec l'augmentation du nombre de degrés

de liberté de la *méthode standard*

- le manque de corrélation dans la méthode de Hartree dépendant du temps
- sont ainsi résolus au travers de la méthode MCTDH.

Cependant, pour être optimale (éviter les intégrales à un très grand nombre de variables), la méthode MCTDH demande que le Hamiltonien soit écrit comme une somme de produits. Ceci n'est pas un problème pour l'opérateur d'énergie cinétique qui est à le plus souvent la forme adéquate mais plutôt pour le potentiel, calculé sur une grille de points et fitté avec des splines ou une fonction analytique. Certaines approches sont donc utilisées, plus ou moins efficaces, pour transformer n'importe quel potentiel dans une forme convenable.

La méthode MCTDH a été implémentée dans beaucoup de codes (le code MCTDH d'Heidelberg, le code développé par Manthe et collaborateurs à Bielefeld et le code Las Cruces développé par Wang). Nous avons utilisé la suite de programmes d'Heidelberg [65] pour réaliser les calculs de dynamique quantique de l'ozone. Dans la section suivante nous décrirons la procédure suivie.

2.3 Calculs avec le code MCTDH

Le paquet MCTDH d'Heidelberg [65] est un ensemble complet de programmes et de routines de chimie théorique utiles pour des calculs de dynamique quantique. Il contient des routines pour :

- le fit de PESs
- la propagation de paquet d'onde
- le calcul de lignes spectrales
- l'analyse de propagation.

2.3.1 Surfaces d'énergie potentielle et leur approximation par MCTDH

2.3.1.1 Surfaces d'Energie Potentielle et de Moment Dipolaire de Transition

Les PESs et TDMSs utilisées dans ce travail ont été obtenues par Reinhard Schinke et ses collaborateurs [66–70] qui nous les ont mises à disposition. Elles ont été construites à partir de la méthode d'Interaction de Configuration Multiréférence ("MultiReference Configuration Interaction" - MRCI) et la base "standard augmented correlation consistent triple- ζ " (aug-cc-pVTZ); les calculs ont été effectués avec le programme de Chimie

Quantique MOLPRO [71]. Les détails sur les calculs sont relevés dans les précédentes références. Les calculs effectués dans cette thèse impliquent les cinq premiers états singulets et l'état répulsif R.

Le TDMS entre l'état électronique fondamental et le 3ème état singulet (X/B) a été calculé séparément sur une petite grille tridimensionnelle autour de la géométrie de Franck-Condon (FC). Ces calculs ont été effectués au niveau MRCI en incluant les trois premiers états de symétrie $^1A'$ (X, A et B) et la base "standard augmented correlation consistent quadruple- ζ " (aug-cc-pVQZ).

Un résumé des données caractéristiques des PESs utilisées dans nos calculs tiré des articles mentionnés plus haut est présenté dans le tableau 2.1. Pour des raisons que nous préciserons dans la suite (section 4.2.1), la PES du 2ème état de symétrie $^1A'$ (état A) n'a pas été utilisée dans notre travail.

Bien que globalement les comparaisons avec les données expérimentales soient bonnes, on observe tout de même des différences entre les origines de bandes expérimentales et *ab initio*, ainsi que des différences entre le moment dipolaire "moyen" *ab initio* et expérimental. Ces différences sont constatées sur les spectres d'absorption au travers de facteur d'amplitude (lié au moment dipolaire) et de décalage (lié à l'énergie verticale) qu'il faudra appliquer à la section efficace calculée afin d'obtenir un meilleur accord avec les données expérimentales. Ceci sera développé au chapitre 3.

2.3.1.2 Fit de Surfaces et Potfit

Les PESs et TDMSs reçues de Reinhard Schinke (et ses collaborateurs) étaient sous la forme de programme Fortran, interpolant par des splines les points *ab initio* calculés avec le code de Chimie Quantique MOLPRO. Comme il a été dit plus haut, pour que les calculs soient possibles avec le programme MCTDH, le potentiel (les points *ab initio* et leur interpolation par des splines) doit être "fitté" sous la forme correcte de (somme de produits) de fonctions à une particule. Ceci se fait facilement avec la routine Potfit du paquet MCTDH. A partir d'une Surface d'Énergie Potentielle ou de Moment Dipolaire de Transition, d'une *base primitive* (`sine`, `FFT`, `gaussian`, `legendre polynomials`, ...) (voir [59]) et un nombre maximum de "natural potential" (équivalent aux SPFs), une grille dans laquelle le potentiel doit être exprimé, on peut obtenir une forme MCTDH de produits du potentiel. Des détails sur la procédure de Potfit sont consignés dans le rapport [63] et les articles originels [72, 73].

2.3. Calculs avec le code MCTDH

C_s	$1^1A'(X)$	$1^1A''$	$2^1A''$	$3^1A'(B)$
C_{2v}	1^1A_1	1^1A_2	1^1B_1	1^1B_2
Bande		Chappuis	Chappuis	Hartley/Huggins
Voie de Diss.	$^3P/^3\Sigma$	$^3P/^3\Sigma$	$^1D/^1\Delta$	$^1D/^1\Delta$
D_0	1.031	1.031	3.950	3.950
$r_{1,e}$	2.422	2.547	2.522	3.210
$r_{2,e}$	2.422	2.547	2.522	2.286
α_e	116.6	99.4	121.4	106.9
ω_{ss}	1085.8	1050	920	702
ω_{as}	1021.7	–	1020	1495
ω_b	691.7	550	560	387
T_v	0	1.923	1.991	5.040
$T_{0,calc}$	0	–	2.086	3.440
$T_{0,expt}$	0	–	2.059	3.361
μ_0	–	0	6.0(-2)	2.13

Tableau 2.1: Données caractéristiques des PESs utilisées. Les 2 premières lignes du tableau donnent la notation des PESs suivant les représentations C_s et C_{2v} . D_0 est l'énergie seuil (en eV) des canaux de produits. $r_{1,e}$ et $r_{2,e}$ sont les longueurs à l'équilibre (en a_0) et α_e est l'angle à l'équilibre (en degré). ω_{ss} , ω_{as} ω_b sont les fréquences vibrationnelles respectivement de stretch symétrique, stretch antisymétrique et bending. T_v est l'énergie verticale de transition (en eV) à la position d'équilibre de la PES de l'état électronique fondamental et T_0 est l'origine de bande (en eV). μ_0 (en D) est le moment dipolaire de transition au point FC.

Nos surfaces et opérateur d'énergie cinétiques sont exprimés en coordonnées de valence (\mathbf{r}_1 , \mathbf{r}_2 et θ). Ce choix de coordonnées a été préféré aux coordonnées de Jacobi principalement par souci de gain de temps. En effet, le programme MCTDH requiert des opérateurs sous forme de produits et donc la transformation de nos PESs sous cette forme. Le travail concernant la dépendance isotopique dans la photodissociation, des calculs doivent être réalisés sur plusieurs isotopologues (18 pour l'ozone). L'usage des coordonnées de Jacobi impliquerait de faire autant de fits (transformation des PESs sous forme de produits) qu'on aurait d'isotopologues afin d'effectuer les calculs. Ceci constitue une perte de temps vu que la procédure de fit prend parfois plusieurs jours suivant la précision demandée à la routine au travers de la *base primitive* et le "natural potential"; mais aussi suivant la complexité de la surface. À côté de cela, l'usage des coordonnées de valence est particulièrement adéquat si on est intéressé par le calcul du flux suivant différentes voies : pour un isotopologue asymétrique, l'obtention de flux à travers les voies de sortie isotopiques requiert deux calculs en coordonnées de Jacobi pour un seul en coordonnées de valence. Nous reviendrons sur ces aspects au chapitre 4. Ces éléments ne doivent cependant pas voiler le fait que le fit de surfaces de façon

pratique est inconvenant et limite la flexibilité de la procédure de calcul. Mais étant intrinsèquement lié à la procédure MCTDH (mise des opérateurs sous la forme de produit), c'est lui qui lui confère aussi tout son intérêt.

Nous avons effectué plusieurs fits des PESs et TDMSs. Suivant la densité de points de grille, le résidu (rms – "root mean square") des fits varie entre 32 et 200 cm^{-1} pour toutes les PESs. Il est presque nul pour les fits des TDMSs vu que les surfaces sont très lisses. Pour nos calculs, des **sine** ou **FFT** dans les directions \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 et des **restricted Legendre polynomials** dans la direction θ (voir [59]) ont été utilisées comme fonctions de base primitive. Le nombre de fonctions primitives dans les directions \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 étaient 128 ou 256 avec une grille entre 2.0 et 8.0, 10.0 ou 12.0 a_0 . L'espacement entre les points suivant les directions radiales (\mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2) varie entre 0.032 et 0.046 a_0 . Des espacements plus grands (128 points par exemple dans une grille entre 1.8 et 10.0 a_0 donnant un espacement de 0.062 a_0) produisent des structures non physiques sur les sections efficaces d'absorption calculées. Le nombre de fonctions primitives dans la direction angulaire (θ) est 64 ou 128 pour des grilles entre 1.011 et 3.104 rad (60 et 180° environ). Avec un espacement des points de 0.049 ou 0.025 rad. Les surfaces d'énergie potentielles - "fittées" par la routine Potfit - de l'état fondamental (X^1A_1), des états générant la bande de Chappuis (1^1A_2 , 1^1B_1) et celui générant la bande de Hartley/Huggins (1^1B_2 , connus sous le nom d'état B) sont représentées respectivement sur les figures 2.1, 2.3 et 2.2. Pour chaque tracé de contour, la position d'équilibre de la PES de l'état fondamental ($r_1=r_2=2.423 a_0$, $\theta_e = 116.6^\circ$) est marquée par le point. Sur les tracés de contour de la PES du fondamental, l'écart entre chaque ligne est de 0.5 eV (4033 cm^{-1}) et sur les tracés de la PES de l'état B il est de 0.3 eV (2420 cm^{-1}).

Les figures 2.1 et 2.2 présentent les surfaces suivant deux directions : r_1 , r_2 et r_1 , α . La troisième coordonnée est à chaque fois fixée à une valeur proche de la valeur à l'équilibre de la surface représentée : 116.6° et 2.422 a_0 pour α et r_2 de l'état fondamental, 106.9° et 2.28 a_0 pour l'état B. La figure 2.2 montre que le minimum de la PES de l'état B d'où provient la bande de Huggins est dissymétrique ($r_{1,e}=3.22 a_0$, $r_{1,e}=2.28 a_0$) et donc de symétrie C_s . On y voit également les lignes indiquant le croisement avec la surface de l'état répulsif R mentionnée plus haut : ces lignes sont les plans de couplage pour la dissociation.

Des coupes 1D des surfaces de potentiel qui produisent la bande de Chappuis sont présentées sur la figure 2.3. Pour la figure (a) les coordonnées r_2 et α ont été fixées à 2.4 a_0 et 118° et pour la figure (b) r_1 et r_2 ont été fixées à 2.44 et 2.55 a_0 . Sur la figure sont représentées les coupes des surfaces adiabatiques (exposant d et en trait plein),

adiabatiques (exposant a et en traits interrompus) et le couplage potentiel (V_{AB}^d).

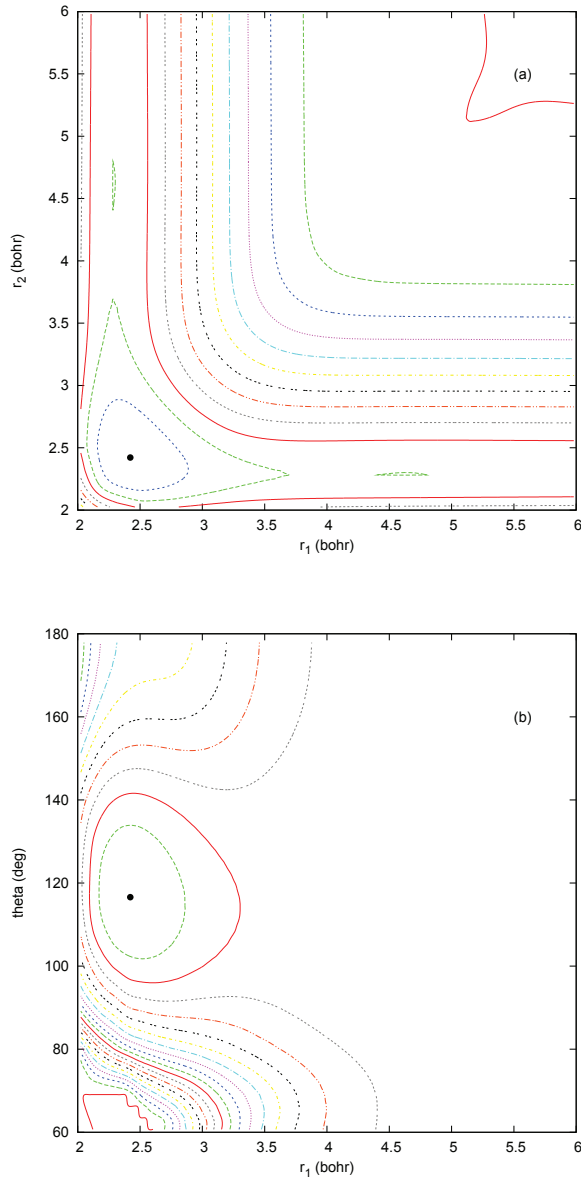


FIGURE 2.1: Tracé de contours de la surface d'énergie potentielle du fondamental de l'ozone. La figure (a) est une coupe suivant r_1 et r_2 , l'angle fixé à 116.6° . La figure (b) est une coupe suivant r_1 et α , r_2 fixé à $2.422 a_0$. Le point sur les figures situe la position d'équilibre du système. L'écart entre chaque ligne de contour est de 0.5 eV (4033 cm^{-1}). L'énergie de dissociation *ab initio* ($\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$) est de 7600 cm^{-1} , bien en dessous de la valeur expérimentale d'environ 8450 cm^{-1} .

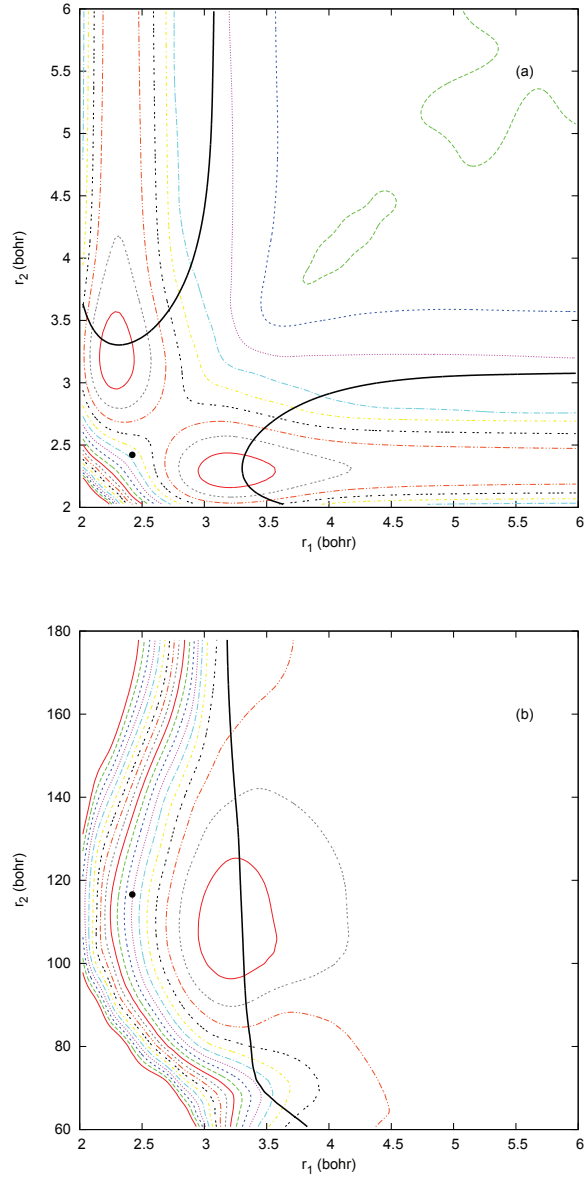


FIGURE 2.2: Tracé de contours de la Surface d'Energie Potentielle des bandes de Hartley/Huggins. La figure (a) est une coupe suivant r_1 et r_2 , l'angle fixé à 108.1° . La figure (b) est une coupe suivant r_1 et α , r_2 fixé à $2.28 a_0$. Le point sur les figures situe la position d'équilibre de l'état fondamental. Les lignes noires qui coupent les figures sont les croisements avec l'état répulsif R. l'écart entre chaque ligne est de 0.3 eV (2420 cm^{-1}).

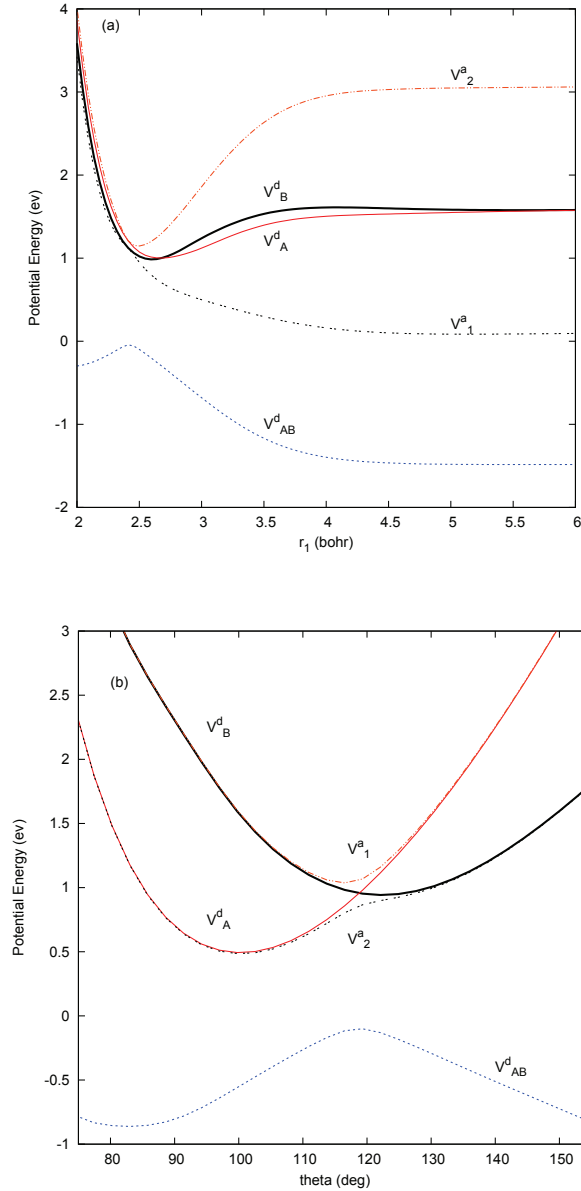


FIGURE 2.3: Coupes 1D des Surfaces d'Énergie Potentielle de la bande de Chappuis de l'Ozone. "d" est pour les états diabatiques, "a" pour les états adiabatiques et "AB" en indice est le couplage. Sur la figure (a) r_2 et α ont été fixées à 2.4 bohr et 118 degré et sur la (b) r_1 et r_2 ont été fixées à 2.44 et 2.55 bohr.

2.3.2 Propagation de paquet d'onde

2.3.2.1 Section efficace d'Absorption

La section efficace d'absorption est la mesure de la probabilité d'un processus d'absorption. Un rayon lumineux traversant un gaz est atténué par l'absorption de ses pho-

tons par les molécules du gaz. La diminution de l'intensité de la lumière est donnée par la *loi de Beer-Lambert* :

$$I(\omega, z) = I_0 e^{-\sigma(\omega)\rho z} \quad (2.15)$$

La section efficace d'absorption $\sigma(\omega)$ est une grandeur caractéristique du gaz, indépendante de l'intensité de la lumière mais dépendante de sa fréquence. Elle est donnée par (voir [74] et les références incluses) :

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{\hbar\epsilon_0 c} \omega_{fi} \delta(\omega_{fi} - \omega) |\langle F_f | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{d} | F_i \rangle|^2 \quad (2.16)$$

où $|F_i\rangle$ et $|F_f\rangle$ sont respectivement les états quantiques moléculaires initiaux et finaux d'énergies E_i et E_f . $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$ est la fréquence de transition. \mathbf{d} l'opérateur dipolaire électrique et $\hat{\mathbf{e}}$ est un vecteur unitaire dans la direction de polarisation du champ électrique. Il est démontré [75] que la section efficace d'absorption peut aussi être exprimée comme :

$$\sigma(\omega) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \phi(0) | \phi(t) \rangle dt = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \phi(0) | e^{-i\hat{H}t/\hbar} | \phi(0) \rangle dt \quad (2.17)$$

$\phi(0)$, $\phi(t)$ et $e^{-i\hat{H}t/\hbar}$ étant respectivement les paquets d'onde initial à $t = 0$, au temps t et l'opérateur d'évolution temporelle.

C'est cette méthode qui est utilisée par le code MCTDH pour générer la section efficace d'absorption. Le paquet d'onde est propagé sur une ou plusieurs PESs et la section efficace d'absorption est obtenue par transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation.

$$S(t) = \langle \phi(0) | \phi(t) \rangle \quad (2.18)$$

Pour obtenir un spectre exact, nous aurions à propager le paquet d'onde pendant un temps infini. Dans la pratique on choisit un temps T auquel on suppose que tout le paquet d'onde se retrouve loin de la région initiale (la fonction d'autocorrélation serait alors nulle). Pour avoir un temps d'autocorrélation suffisamment long, on utilise le *t/2 trick* [63, 76] $S(t) = \langle \phi^*(t/2) | \phi(t/2) \rangle$ qui produit une fonction d'autocorrélation à un temps deux fois plus long que celui de propagation.

2.3.2.2 Energies vibrationnelles et intensités de transition

Le calcul de la section efficace d'absorption à partir d'une propagation de paquet d'onde (équation (2.17)) conduit dans certains cas à des problèmes numériques. Dans le cas de l'ozone, l'obtention simultanée des bandes de Huggins et Hartley (par propagation

de paquet d'onde) provenant du même ensemble de PESs est relativement compliqué. La difficulté ici réside dans la différence d'ordre de grandeur entre l'intensité de chacune des bandes : la bande de Huggins augmente de 5 ordres entre 27000 cm^{-1} et 33000 cm^{-1} et son maximum est de 2 à 3 ordres de grandeur inférieur à celui de la bande de Hartley. Ainsi une simple propagation peut difficilement reproduire l'ensemble du spectre Huggins/Hartley. Dans la section 3.2.2 nous reviendrons sur cette difficulté et sur les solutions possibles mais ici nous mettrons plus l'accent sur celle que nous avons employée.

Une alternative à la méthode dépendante du temps de propagation de paquet d'onde est une méthode qui s'apparenterait à la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. L'idée est d'utiliser l'équation (2.16) pour reproduire le spectre d'absorption ou du moins une partie de celui-ci. $|F_i\rangle$ représentera l'état initial, dans notre cas l'un des premiers états vibrationnels de la PES de l'état électronique fondamental de l'ozone, et $|F_f\rangle$ représentera l'état vibrationnel excité de la PES B générant les bandes de Huggins/Hartley. Les états vibrationnels recherchés peuvent être obtenus de diverses façons : par diagonalisation, par propagation du paquet d'onde en temps réel ou encore par propagation de paquet d'onde en temps imaginaire (encore connu sous le nom de *relaxation* [77]). La méthode d' "improved relaxation" [78, 79], une version améliorée de la *relaxation*, est un moyen fiable d'obtenir des fonctions d'onde et énergies liées indispensables pour reproduire le spectre au travers de l'équation (2.16). L'intensité de transition quant à elle provient tout simplement d'un calcul de recouvrement entre la fonction d'onde initiale, le moment dipolaire et la fonction d'onde finale comme présenté dans l'équation (2.16).

2.3.2.3 Analyse de flux du paquet d'onde

Une question qui vient à l'esprit quand on s'intéresse à la propagation numérique sur une PES dissociative c'est le comportement du paquet d'onde aux bornes de la grille. Une grille numérique possède un domaine spatial où le mouvement du paquet d'onde est étudié. Pour simuler le domaine infini, on fait généralement usage d'un Potentiel Absorbant Complexe (Complex Absorbing Potential en anglais, CAP) [80–83]. Le CAP est une fonction imaginaire, ajoutée au Hamiltonien, qui interagit avec le paquet d'onde (absorbe le paquet d'onde) quand il atteint la région d'interaction. Le but est d'éviter les effets de réflexion qui se produisent quand le paquet d'onde change de direction au bord de la grille numérique.

Le CAP est aussi utilisé pour l'analyse de la propagation. Par exemple, si on est

intéressé par la distribution des produits lorsqu'on propage le paquet d'onde sur plus d'une surface ou si on s'intéresse à des directions de sortie suivant les coordonnées (r_1 ou r_2 en coordonnées de valence), le calcul du flux résolu en énergie au travers d'un CAP est d'une grande utilité. Cette approche également est implémentée dans le code MCTDH.

2.3.3 Analyse de la précision et convergence du calcul MCTDH

La précision et la convergence d'un calcul MCTDH peut être vérifiée à trois niveaux : la base primitive, la base SPF et l'intégrateur.

Le test sur la base primitive porte sur deux points : la taille de la grille utilisée et la densité de points. Il est nécessaire de s'assurer que la grille est suffisamment grande pour ne pas produire des effets de réflexion à la propagation du paquet d'onde. Une façon de la tester est, d'observer la valeur moyenne du centre et de la largeur du paquet d'onde. Ou encore en s'assurant que la population des premier et dernier point de la grille est suffisamment faible. Il est également nécessaire que la densité de points soit suffisante pour décrire convenablement les fonctions de base. L'analyse de la *seconde population* (population des fonctions de base) doit ainsi être effectuée tout au long de la propagation.

Dans la limite où la base primitive et la base SPF sont identiques, le calcul MCTDH devient un calcul exact. Ainsi, de façon grossière, lorsqu'on a une base primitive correcte, s'assurer une base SPF correcte reviendrait à augmenter la taille de la base jusqu'à ce que la propriété examinée converge. Le code MCTDH permet au travers de la *matrice densité* (équation (2.14)) d'évaluer la qualité d'une base SPF. Les vecteurs propres, "natural orbital" (qui explorent le même sous-espace que la base SPF) et valeurs propres, "natural weights" (qui donnent l'importance de chaque vecteur propre) fournissent des informations sur la qualité de la base SPF. De ce fait, si le poids du vecteur propre ("natural orbital") le moins important est suffisamment "petit", la base SPF est considérée comme "bonne".

De longues simulations de propagations entraînent inévitablement une propagation et une augmentation des erreurs. Pour cela le code MCTDH fait usage de robustes schémas d'intégration avec des temps adaptables et un bon contrôle d'erreur. Néanmoins, la seule façon de vérifier la qualité de l'intégration (en l'absence de potentiel absorbant et pour un calcul autre qu'une relaxation ou l'énergie totale diminue) est en de s'assurer que l'énergie totale et la norme du paquet d'onde se conservent tout au long du calcul.

2.3. Calculs avec le code MCTDH

Les calculs effectués dans le cadre de cette thèse et qui seront présentés dans la suite de ce manuscrit ont été vérifiés suivant ces trois aspects. Dans plusieurs cas un compromis entre le temps, la précision et la disponibilité des ressources à dû être effectué.

Chapitre 3

Sections efficaces d'absorption des bandes d'Hartley, Huggins et Chappuis de l'ozone

3.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser aux sections efficaces des différents isotopologues de la molécule d'ozone dans le domaine d'intérêt atmosphérique qui regroupe les bandes de Hartley, Huggins et Chappuis. Pour cela nous avons effectué les calculs à partir des PESs les plus précises disponibles dans la littérature et mentionnées dans la section 2.3.1. Un synopsis des sections efficaces d'absorption qui sont obtenues dans ce chapitre est présenté à la figure 3.1. La figure tirée de [66] met en parallèle les sections efficaces d'absorption et des coupes 1D des PESs à partir desquelles sont faits les calculs *ab initio*. La bande de Wulf (8000 - 20000 cm^{-1}) n'est pas prise en compte dans cette étude. Son intensité est de 1 à 2 ordres de grandeur plus faible que l'intensité maximale de Chappuis et son maximum est superposé dans la bande de Chappuis, elle contribue peu au processus de photodissociation dans l'atmosphère. Les calculs réalisés dans ce chapitre de même que dans le suivant sont effectués sans tenir compte des rotations (i.e. à $J=0$). A moins que cela ne soit spécifié explicitement, dans la suite, les références aux énergies des différentes bandes sont faites par rapport au ZPE du fondamental (X^1A_1) de l'ozone.

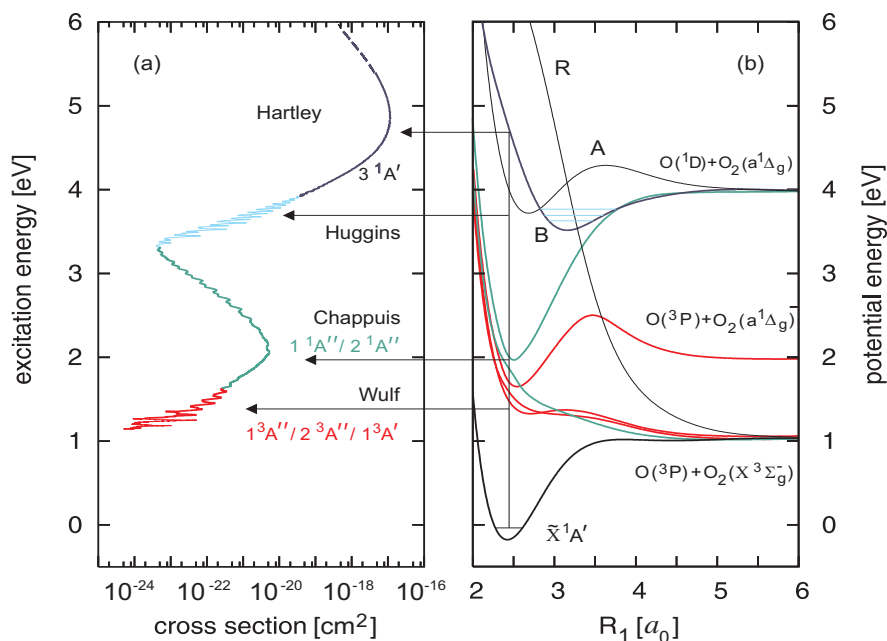


FIGURE 3.1: Coupe 1D des surfaces d'énergie potentielles et sections efficaces d'absorption de l'ozone *ab initio* entre 8000 et 50000 cm^{-1} . La bande de Wulf présentée sur la figure n'a pas été considérée dans notre étude. La figure a été tirée de [66] avec la permission de R. Schinke.

3.2 Section efficace d'absorption du $^{16}\text{O}_3$

Une étude théorique de la molécule d'ozone se doit de débiter par l'isotopologue le plus abondant : $^{16}\text{O}_3$, car pour cet isotopologue de nombreuses expériences ont été effectuées et peuvent donc servir à tester nos calculs. En fait ces tests révèlent les imperfections des PEs des différents états électroniques. Une étude systématique des autres isotopologues avec des masses différentes mais avec les mêmes PEs permet de mettre en évidence *les variations* des sections efficaces par rapport à celles de l'isotopologue principal. Nous présenterons la procédure d'obtention des sections efficaces d'absorption de $^{16}\text{O}_3$ dans les bandes de Hartley, Huggins et Chappuis. Nous concluons la section en justifiant dans quelle mesure elles peuvent être utilisées pour l'étude de la dépendance isotopique de la photodissociation de l'ozone.

Comme précisé dans la section **Nomenclature**, nous emploierons très souvent dans la suite la notation 666 pour désigner l'ozone $^{16}\text{O}_3$ ou encore 668 pour désigner le $^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}$ ainsi que tous les autres isotopologues.

Le point de départ de nos calculs est l'obtention de la fonction d'onde de l'état

3.2. Section efficace d'absorption du $^{16}\text{O}_3$

initial, l'état (vibrationnel ou rovibrationnel) moléculaire à partir duquel la molécule est excitée. Dans notre cas, la rotation étant négligée, les états moléculaires initiaux que nous considérons sont les premiers états vibrationnels de la surface de potentiel de l'état fondamental (X^1A_1). Les fonctions d'onde ont été obtenues par "(improved) relaxation" (voir section 2.3.2.2) sur la PES du fondamental. Nous obtenons la fonction d'onde et l'énergie correspondante. La valeur d'énergie du fondamental obtenue pour l'état vibrationnel (0,0,0) $0.1767 \text{ eV} \simeq 1421 \text{ cm}^{-1}$ étant proche de la valeur 1425 cm^{-1} ("Zero Point Energy" – ZPE) déduite des énergies vibrationnelles expérimentales. Les paramètres utilisés pour nos calculs avec le code MCTDH sont répertoriés dans le tableau 3.1.

	r_1	r_2	θ
Base Primitive	Sine DVR	Sine DVR	Leg/R DVR
N	128	128	64
Grille	[1.8,7.6]	[1.8,7.6]	[1.05,3.067]
n	5–10	5–10	5–10
Intégrateur	Schéma	Vecteur-A	SPF
Type	CMF	rDAV	RK8
Intervalle de temps/Ordre max.	1.0		900
Précision	10^{-3}	10^{-9}	10^{-8}

Tableau 3.1: Paramètres de calcul sur la PES du fondamental. N est le nombre de fonctions de la Base Primitive utilisée. n es le nombre de SPFs utilisées. Leg/R est la "restricted legendre DVR". CMF est le schéma d'intégration de champ moyen constant, RK8 est la procédure de Runge-Kutta d'ordre 8 et rDAV est 'intégrateur de Davidson pour un Hamiltonien réel.

Le paquet d'onde initial (la fonction $\phi(0)$ de la formule (2.17)) à propager sur la PES de l'état excité (les PESs des états excités) est obtenu en appliquant le Moment Dipolaire de Transition sur la fonction d'onde.

3.2.1 Bande de Hartley

La bande de Hartley est située entre 32000 et 50000 cm^{-1} . Dans ce domaine plusieurs surfaces de potentiel interagissent mais juste seulement deux contribuent à la bande de Hartley : ce sont les états B^1B_1 de symétrie C_{2v} et l'état répulsif R. Si un calcul idéal devrait inclure ces deux états, il est admis que l'exclusion de l'état répulsif R du calcul ne modifie que marginalement la section efficace d'absorption. Ainsi pour obtenir le spectre de la bande de Hartley nos calculs ont été restreints à la propagation du paquet d'onde sur la surface de potentiel de l'état B. Les paramètres utilisés pour les calculs avec le code MCTDH sont consignés dans le tableau 3.2.

3.2. Section efficace d'absorption du $^{16}\text{O}_3$

	r_1	r_2	θ
Base Primitive	Sine DVR	Sine DVR	Leg/R DVR
N	128	128	64
Grille	[1.8,7.6]	[1.8,7.6]	[1.05,3.067]
n	35	35	28
Intégrateur	Schéma	Vecteur-A	SPF
Type	CMF	rDAV	RK8
Intervalle de temps/Ordre max.	1.0		900
Précision	10^{-3}	10^{-9}	10^{-8}

Tableau 3.2: Paramètres de calcul pour la bande de Hartley. N est le nombre de fonctions de la Base Primitive utilisée. n est le nombre de SPFs utilisées. Leg/R est la "restricted legendre DVR". CMF est le schéma d'intégration de champ moyen constant, RK8 est la procédure de Runge-Kutta d'ordre 8 et rDAV est l'intégrateur de Davidson pour un Hamiltonien réel.

La figure 3.2 montre la comparaison entre la section efficace expérimentale de Brion [84] et celle obtenue par nos calculs. Pour avoir une meilleure superposition des deux sections efficaces d'absorption, on a multiplié la section efficace calculée par un facteur d'échelle de $285/234 (=1.22)$ et appliqué un décalage de 140 cm^{-1} vers les hautes énergies [85]. Le facteur d'échelle de $285/234$ implique que le moment dipolaire de transition est trop petit par un facteur de 17%. Le décalage en énergie de 140 cm^{-1} est la différence entre les centres des sections efficaces expérimentale et calculée présentée dans le tableau 2.1. Ce décalage est lié à l'écart entre les T_0 calculé et expérimental.

Ces deux corrections (mise à l'échelle et décalage) sont liées aux imperfections des surfaces de potentiel et non aux calculs de propagation. En appliquant les mêmes corrections à chaque isotopologue, nous devrions avoir des sections efficaces calculées proches des sections efficaces d'absorption expérimentales si elles étaient disponibles pour chaque isotopologue de l'ozone.

Cette section efficace du $^{16}\text{O}_3$ a été calculée à 0 K, donc sans tenir compte des bandes chaudes. La figure 3.3 représente la section efficace d'absorption de la bande de Hartley à 3 températures : 0, 200 et 300 K. La partie inférieure de la figure représente les différences entre les sections efficaces à 200 et 300 K avec celle à 0 K. La différence qui est de l'ordre de 1% au centre, augmente significativement en pourcentage sur les deux pieds. Ces sections efficaces ont été obtenues en faisant une somme statistique (pondérée par la statistique de Boltzmann) des contributions des 4 niveaux vibrationnels les plus bas de la PES du l'état électronique fondamental. Sur cette figure on constate que les bandes chaudes ont une contribution mineure et, de ce fait, les calculs à 0 K sont suffisants pour permettre une comparaison des sections efficaces de la bande de Hartley

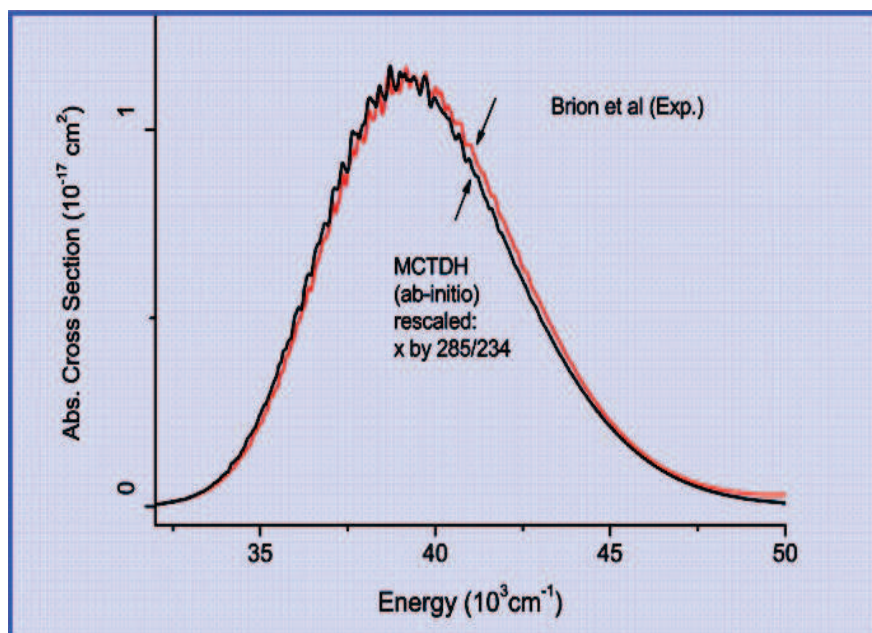


FIGURE 3.2: Comparaison entre la section efficace d'absorption calculée (propagation avec MCTDH) et expérimentale (Brion [84]) de l'ozone ($^{16}\text{O}_3$) dans la bande de Hartley. La section efficace *ab initio* a été multipliée par un facteur de 285/234 et la durée de propagation est de 70 fs. On constate visuellement un décalage en énergie de l'ordre de 140 cm^{-1} .

des différents isotopologues..

Les contributions rotationnelles de l'état fondamental n'ont pas été prises en compte dans notre calcul. A la place, le temps de propagation fini (260 fs) que nous avons choisi limite la résolution des sections efficaces et simule l'élargissement rotationnel. Les enveloppes rotationnelles observées sur les sections efficaces calculées apparaissent donc avec des largeurs similaires à celles obtenues expérimentalement. Cette similarité est reliée à notre choix *ad hoc* du temps de propagation : elle n'a pas de signification physique.

3.2.2 Bande de Huggins

A basse énergie, dans le pied de la section efficace de la bande de Hartley, on observe des structures qui sont liées au puits C_s de la PES de l'état B : c'est la région située dans le domaine spectral $27000 - 32000 \text{ cm}^{-1}$ qui est connue sous le nom de bande de Huggins. Bien que les deux bandes (Hartley et Huggins) soient générées à partir de la même PES, une simple propagation avec le code MCTDH n'est pas suffisante pour reproduire correctement la bande de Huggins à moins d'augmenter considérablement le

3.2. Section efficace d'absorption du $^{16}\text{O}_3$

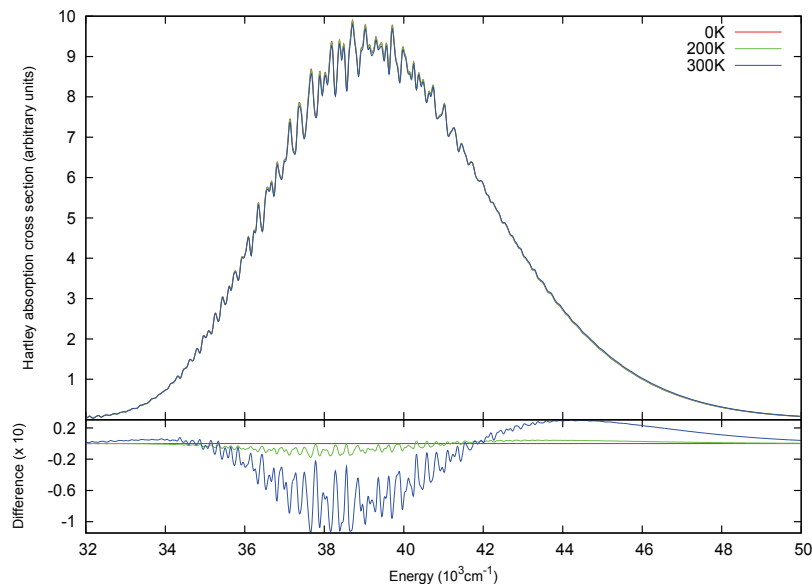


FIGURE 3.3: Bande de Hartley du $^{16}\text{O}_3$ calculée à 3 températures : 0, 200 et 300 K. La durée de propagation de paquet d'onde est de 250 fs. La partie inférieure montre la différence des sections efficaces à 200 et 300 K avec celle à 0 K. On remarque que la déviation, qui est faible entre 0 K et 200 K (0.1% au centre), devient importante entre 0 K et 300 K. D'autre part, les oscillations de la section efficace décroissent fortement avec la température. Les variations en % sont beaucoup plus fortes sur les deux pieds de la section efficace que vers le centre de celle-ci.

nombre de fonctions (base primitive et SPFs dans le cas des calculs MCTDH) et donc le temps de calcul. La figure 3.4 montre la bande de Huggins en échelle log calculée par une simple propagation mais avec deux niveaux de précision (basse et haute) définis dans la section INTEGRATOR SECTION du calcul avec le code MCTDH, et présentée ci-dessous.

INTEGRATOR-SECTION	INTEGRATOR-SECTION
CMF/var = 0.1d0, 1.d-8	CMF/var = 0.1d0, 1.d-9
BS/spf = 9, 1.0d-9	BS/spf = 9, 1.0d-12
SIL/A = 20, 1.0d-8	SIL/A = 20, 1.0d-12
END-INTEGRATOR-SECTION	END-INTEGRATOR-SECTION

CMF (Constant Mean Field) est le schéma d'intégration de champ moyen constant et les intégrateurs pour les SPF et A-vector sont respectivement Bulirsch-Stoer (BS) et Short Iterative Lanczos (SIL). Plus de détails sur les intégrateurs peuvent être trouvés

3.2. Section efficace d'absorption du $^{16}\text{O}_3$

dans le chapitre 4 de [59] et le chapitre 8 de [86] et les références incluses.

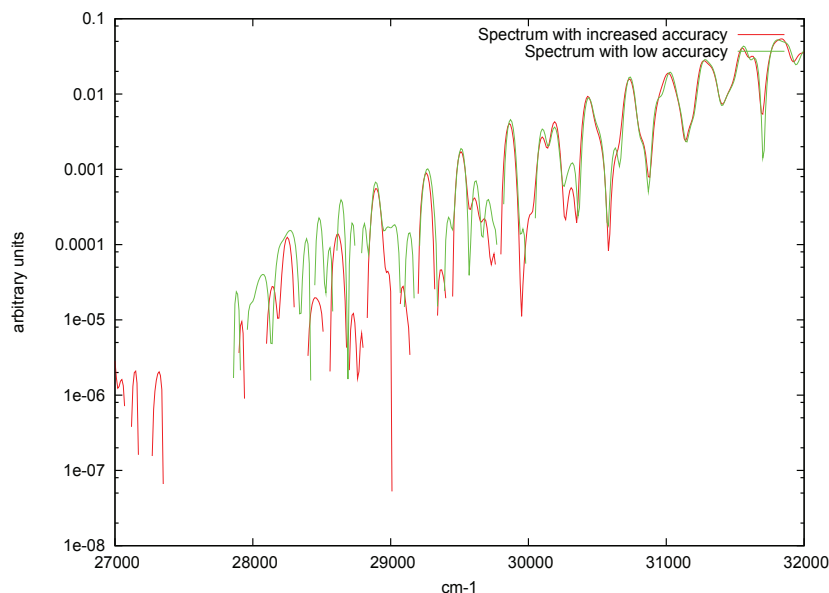


FIGURE 3.4: Bande de Huggins du $^{16}\text{O}_3$ calculée par une simple propagation à deux niveaux de précision. La durée de propagation du paquet d'onde est de 250 fs.

Augmenter la précision consiste à réduire la tolérance d'erreur ($1.0\text{d-}8$ à $1.0\text{d-}9$ par exemple) dans le schéma d'intégrateur et les intégrateurs. Elle consiste aussi à augmenter légèrement le nombre de SPFs (35 et 28 au lieu de 30 et 25 comme présenté dans le tableau 3.2). L'amélioration de la section efficace est significative sur environ 1000 cm^{-1} vers les basses énergies mais les calculs sont 8 fois plus longs. Il est donc très difficile d'obtenir une section efficace correcte jusqu'à 27000 cm^{-1} qui correspond à l'origine de bande (transition $X^1A'(0,0,0) \rightarrow B^1A'(0,0,0)$).

Pour contourner cette difficulté on a choisi d'obtenir la partie basse énergie de la bande de Huggins par une convolution d'un spectre en bâton avec une fonction que nous appelons ϑ . Cette partie de la section efficace sera alors raccordée avec la partie à plus haute énergie de la section efficace globale obtenue par un calcul avec une simple propagation, comme mentionnée plus haut. La fonction ϑ a été définie empiriquement comme une convolution d'une gaussienne asymétrique et une lorentzienne :

$$\vartheta = G * L \quad (3.1)$$

où

$$G = G(E, C, Lg, A) = \begin{cases} \exp[-(\frac{E-C}{Lg-A})^2] & \text{if } E \geq C \\ \exp[-(\frac{E-C}{Lg+A})^2] & \text{if } E \leq C \end{cases} \quad (3.2)$$

et

$$L = L(E, C, Ll) = \frac{1}{1 + (\frac{E-C}{Ll})^2} \quad (3.3)$$

Dans ces expressions E est l'énergie, C est l'énergie de chaque niveau lié de Huggins, Lg est la largeur de la gaussienne, A est l'asymétrie de la gaussienne et Ll la largeur de la lorentzienne. Les largeurs de la gaussienne et de la lorentzienne, et l'asymétrie de la gaussienne sont respectivement 35, 2 et 5 cm^{-1} . Ces valeurs sont choisies de façon à avoir une section efficace qui se superpose à celle obtenue par une simple propagation de durée 250 fs.

Les énergies des niveaux de Huggins sont obtenues par la méthode d'"improved relaxation" mentionnée dans la section 2.3.2.2. Les intensités des pics sont données par le carré de l'intégrale de recouvrement de la fonction d'onde fondamentale (multipliée par le moment dipolaire de transition) et de la fonction d'onde excitée. Ces intensités sont donc proportionnelles aux facteurs de Franck-Condon. La figure 3.5 présente la section efficace obtenue par cette approche comparée à celle obtenue par propagation.

Comme précédemment, les 4 premiers niveaux de la PES du fondamental ont été pris en compte pour déterminer les sections efficaces de la bande de Huggins à 3 températures : 0, 200 et 300 K qui sont représentées sur la figure 3.6. Ici la dépendance du spectre avec la température est beaucoup plus marquée que pour la région située autour du centre de la bande de Hartley. Elle s'explique par deux aspects :

- Partant de différents niveaux vibrationnels dans l'état électronique fondamental, la position des pics est modifiée suivant l'écart en énergie de ceux-ci.
- Les intensités des pics sont alors plus ou moins importantes suivant les recouvrements des fonctions d'onde de l'état électronique fondamental et de l'état excité.

La section efficace totale de la bande de Huggins, obtenue en raccordant les deux parties, est comparée à la figure 3.7 avec la section efficace expérimentale de Brion [84]. Pour compenser les défauts des PESs, la section efficace *ab initio* a été décalée de 455 cm^{-1} [66] vers les basses énergies afin de mieux correspondre avec la bande de Huggins expérimentale.

L'analyse détaillée des niveaux vibrationnels de Huggins n'est pas indispensable pour l'étude de la sélectivité isotopique de l'ozone lors de la photodissociation. Seul nous importe l'obtention des sections efficaces d'absorption de différents isotopologues.

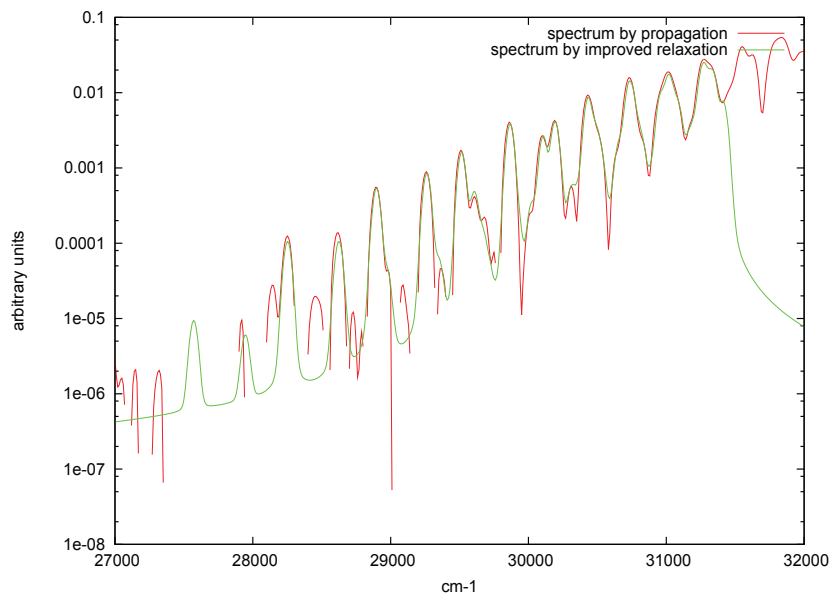


FIGURE 3.5: Bande de Huggins du $^{16}\text{O}_3$ calculée par "improved relaxation" et une simple propagation. La durée de propagation du paquet d'onde est de 250 fs. Environ 80 niveaux vibrationnels de la PES de l'état B ont été pris en compte pour construire la section efficace à basse énergie.

A cause de cela nous avons reporté à l'Appendice A une étude plus détaillée des niveaux vibrationnels de Huggins de six isotopologues de l'ozone : $^{16}\text{O}_3$, $^{18}\text{O}_3$, $^{17}\text{O}^{16}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ et $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$.

L'évolution du nombre de niveaux vibrationnels avec l'énergie (figure 3.8) pour le $^{16}\text{O}_3$ nous informe sur l'anharmonicité de la PES (sa déviation du potentiel harmonique). Pour les énergies vibrationnelles supérieures à 4500 cm^{-1} , (le fond du puits C_s qui est situé à 27331 cm^{-1} est pris pour référence) la densité des niveaux de Huggins cesse de suivre la dépendance harmonique d'un système 3D et sont de plus en plus rapprochés à cause de la proximité de la limite de dissociation. Cette dépendance est évidemment similaire pour les autres isotopologues.

3.2.3 Bande de Chappuis

Le domaine énergétique $13000 - 24000\text{ cm}^{-1}$ est pour l'ozone celui de la bande de Chappuis. Cette région correspond à plusieurs surfaces de potentiel : 1^1A_2 , 1^1B_1 , les

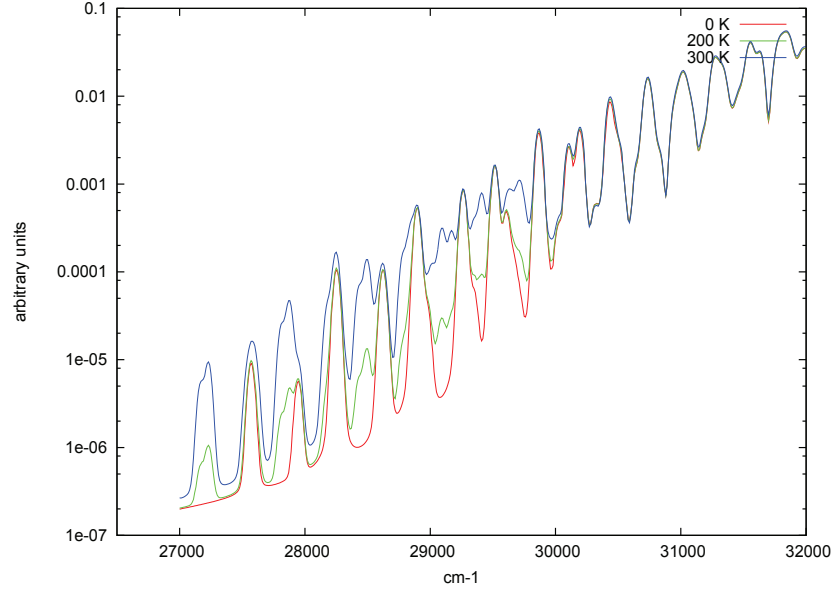


FIGURE 3.6: Bande de Huggins du $^{16}\text{O}_3$ calculée par "improved relaxation" à 3 températures : 0, 200 et 300 K. 80 niveaux vibrationnels pour l'état excité et les 4 premiers niveaux vibrationnels du fondamental ont été utilisés pour construire cette section efficace. La partie haute énergie ($E \geq 31000 \text{ cm}^{-1}$) a été obtenue à partir de calculs de propagation, la durée de propagation étant de 250 fs.

états triplets 3B_2 , 3A_2 , 3B_1 et l'état répulsif R, mais les états triplets tout comme l'état R ont une influence mineure sur la bande de Chappuis [87]. Ainsi, comme dans le cas de la bande de Hartley, les exclure du calcul ne modifie pas significativement le spectre d'absorption.

La propagation de paquet d'onde se prépare et s'effectue différemment de celle pour l'obtention de la bande de Hartley présentée plus haut. Le paquet d'onde initial est construit par l'action de l'opérateur moment dipolaire de transition des états 1^1B_1 et 1^1A_2 diabatiques sur la fonction d'onde vibrationnelle de l'état électronique fondamental :

$$\Phi^0 = \begin{pmatrix} \mu_A^d \\ \mu_B^d \end{pmatrix} \Psi_X \quad (3.4)$$

On obtient alors un paquet d'onde bi-dimensionnel qui évoluera sous l'Hamiltonien

3.2. Section efficace d'absorption du $^{16}\text{O}_3$

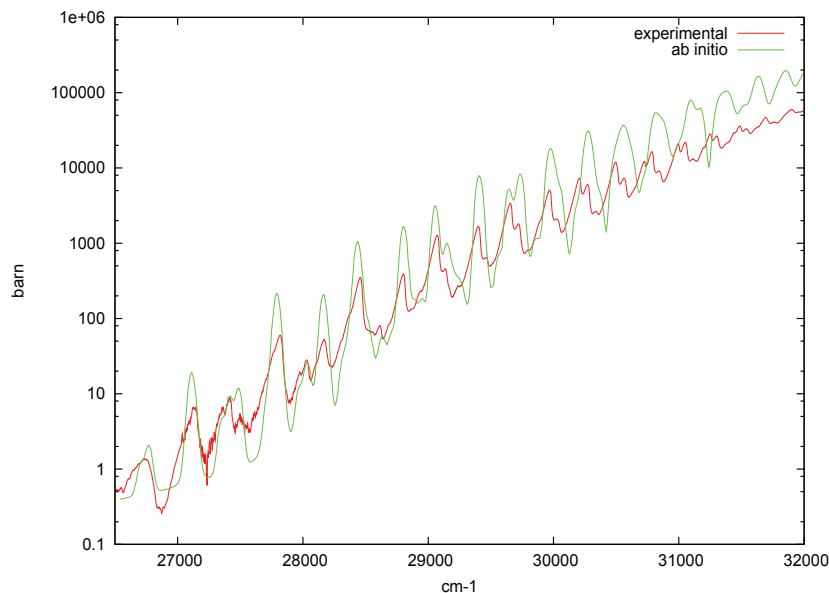


FIGURE 3.7: Comparaison entre la section efficace calculée (improved relaxation avec MCTDH) et expérimentale (Brion [84]) de la bande de Huggins du $^{16}\text{O}_3$. Le spectre expérimental est obtenu à 218 K et les calculs ab initio sont faits pour 200 K. La section efficace calculée a été décalée de 455 cm^{-1} vers les basses énergies pour faire coïncider l'origine de bande ($B^1A'(0,0,0) \leftarrow X^1A'(0,0,0)$).

moléculaire :

$$\hat{H}^0 = \begin{pmatrix} \hat{T} & 0 \\ 0 & \hat{T} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_A & V_{AB} \\ V_{AB} & V_B \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

V_A , V_B sont respectivement les surfaces de potentiel diabatiques des états 1^1A_2 et 1^1B_1 et V_{AB} est le couplage entre ces deux surfaces. \hat{T} est l'opérateur d'énergie cinétique. μ_A^d et μ_B^d sont les opérateurs moment dipolaire de transition diabatiques des états correspondants. Les aspects de la dynamique du processus sont évoqués en détail dans [66, 88]; ainsi nous n'y reviendrons pas.

Le tableau 3.3 contient nos paramètres utilisés pour les calculs sur les deux états. Dans la mesure où l'on traite deux états électroniques, la ligne du nombre de SPFs contient les nombres de fonctions à une particule utilisés pour chacun d'eux.

La figure 3.9 permet de comparer la section efficace expérimentale de Brion [84] et avec celle obtenue par nos calculs, de la bande de Chappuis. La section efficace ab initio

3.2. Section efficace d'absorption du $^{16}\text{O}_3$

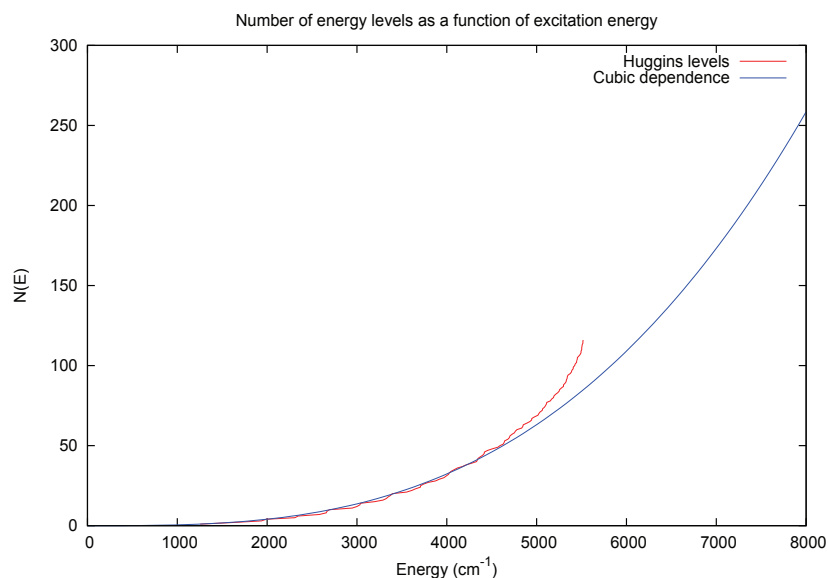


FIGURE 3.8: Nombre de niveaux d'énergie de la bande de Huggins en fonction de l'énergie du $^{16}\text{O}_3$. La courbe pour la bande de Huggins est comparée avec la courbe théorique pour un potentiel harmonique tridimensionnel.

a été multipliée par 0.75 de façon à avoir relativement des amplitudes du même ordre que la section efficace expérimentale. Ce rapport de 0.75 peut-être interprété comme le rapport du moment dipolaire *ab initio* et expérimental. De plus, la section efficace *ab initio* a été décalée de 200 cm^{-1} vers les hautes énergies de façon à faire correspondre son premier pic avec celui observé expérimentalement. Les calculs ont été effectués à 0 K (pas de bande chaude) et sans tenir compte de la rotation de la molécule, pour une durée de propagation de 70 fs.

Comme la section efficace de la bande de Hartley, celle de Chappuis est peu sensible à la température, figure 3.10. La différence entre les calculs à différentes températures, obtenus en considérant une excitation à partir des 4 premiers niveaux vibrationnels du fondamental de la molécule, est au maximum de 2 % au centre de la section efficace mais augmente en valeur relative sur les "ailes" (ou "pieds") de la section efficace.

3.2. Section efficace d'absorption du $^{16}\text{O}_3$

	r_1	r_2	θ
Base Primitive	Sine DVR	Sine DVR	Leg/R DVR
N	128	128	64
Grille	[2.0,7.8]	[2.0,7.8]	[1.05,3.067]
n	25,25	25,25	20,20
Intégrateur	Schéma	Vecteur-A	SPF
Type	CMF	rDAV	RK8
Intervalle de temps/Ordre max.	1.0		900
Précision	10^{-3}	10^{-9}	10^{-8}

Tableau 3.3: Paramètres de calcul pour la bande de Chappuis. N est le nombre de fonctions de la Base Primitive utilisée. n est le nombre de SPFs utilisés. Leg/R est la "restricted legendre DVR". CMF est le schéma d'intégration de champ moyen constant, RK8 est la procédure de Runge-Kutta d'ordre 8 et rDAV est l'intégrateur de Davidson pour un Hamiltonien réel.

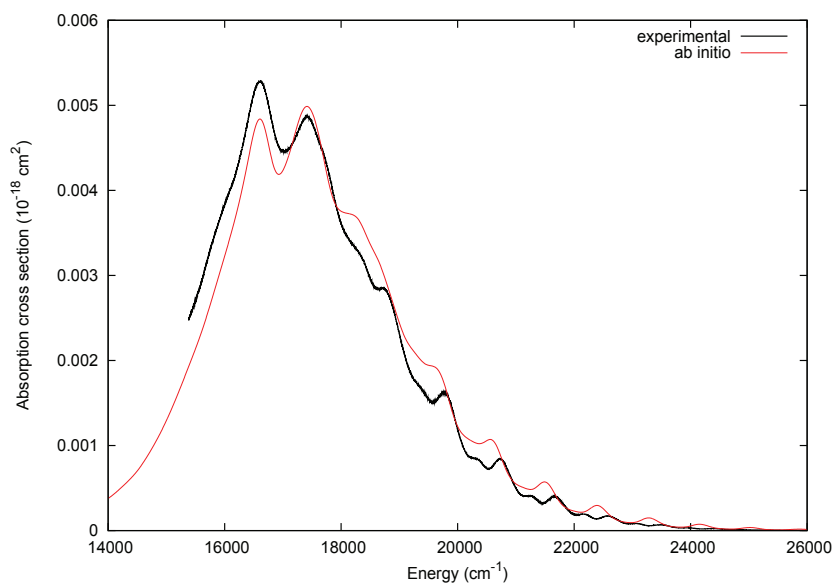


FIGURE 3.9: Comparaison entre la section efficace d'absorption calculée (propagation avec MCTDH) et expérimentale (Brion [84]) de l'ozone ($^{16}\text{O}_3$) dans la bande de Chappuis. La section efficace ab initio a été décalée de 200 cm^{-1} vers les hautes énergies et mise à l'échelle par un facteur de 0.75. Le temps de propagation est de 70 fs.

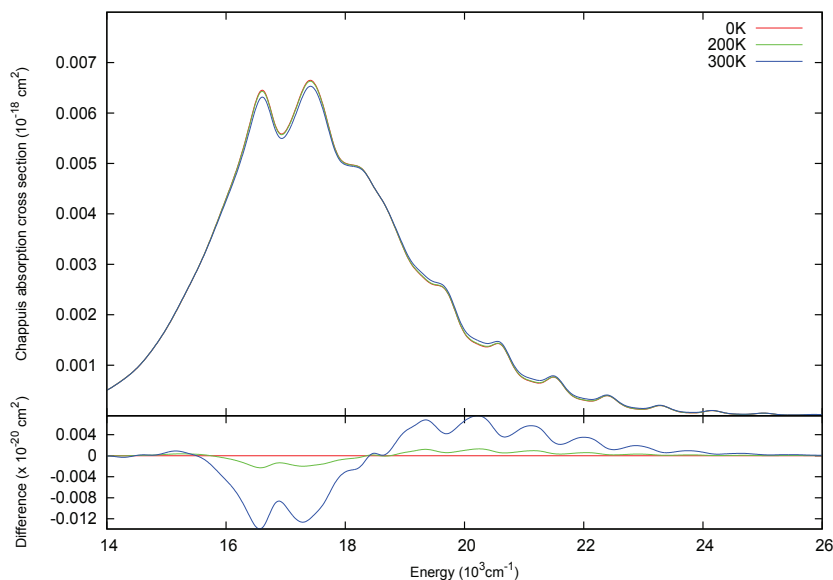


FIGURE 3.10: Bande de Chappuis du $^{16}\text{O}_3$ calculée à 3 températures : 0, 200 et 300 K. La durée de propagation de paquet d'onde est de 70 fs. Le panneau du bas montre la différence des sections efficaces à 200 et 300 K avec celle à 0 K.

3.2.4 Discussion sur le calcul des sections efficaces de Hartley, Huggins et Chappuis du $^{16}\text{O}_3$

La section efficace d'absorption a été calculée dans le domaine spectral (14000 – 50000 cm^{-1}). Ce domaine incorpore 3 bandes : Chappuis (14000 - 26000 cm^{-1}), Huggins (27000 - 32000 cm^{-1}) et Hartley (32000 - 50000 cm^{-1}). Pour chaque bande la section efficace *ab initio* a été comparée avec l'expérimentale, provenant des données de Brion [84]. Qualitativement les spectres *ab initio* obtenus reproduisent les structures principales et allures des spectres expérimentaux. Les bandes calculées de Hartley et Chappuis ont, avec une erreur de moins de 1%, les mêmes largeurs que les largeurs expérimentales. L'asymétrie est également reproduite avec sensiblement la même précision. Les différences significatives observées sont de trois types :

- L'amplitude *ab initio* des sections efficaces est généralement différente de l'amplitude expérimentale. Ceci est dû à une mauvaise détermination *ab initio* des moments dipolaires de transition. Ceci est corrigé en multipliant par un facteur

ad hoc qu'on applique au moment dipolaire et qui se traduit sur la section efficace par une mise à l'échelle. Cette mise à l'échelle a été effectuée sur les sections efficaces de Hartley/Huggins (facteur de 1.22) et sur celle de Chappuis (facteur de 0.75).

- La position des origines de bande ou des centres des sections efficaces de Huggins et Chappuis obtenue à partir de l'*ab initio* est généralement décalée par rapport à l'expérience. C'est la conséquence de l'écart incorrect - observable en comparant dans le tableau 2.1 les T_0 expérimentaux et calculés - des valeurs des origines de bande et énergie d'excitation. Ce défaut est corrigé par un ajustement qui consiste à décaler les sections efficaces *ab initio* (+240 cm^{-1} pour la bande de Hartley, -455 cm^{-1} pour la bande de Huggins et +200 cm^{-1} pour celle de Chappuis) de façon à ce qu'elles soient en accord avec la position expérimentale.
- La position (niveaux vibrationnels) et la largeur des structures vibrationnelles pour les sections efficaces de Huggins et Chappuis. Cette modification est plus difficile à faire de façon systématique. On peut attribuer la position incorrecte des niveaux vibrationnels à la PES de l'état excité. La PES de l'état B^1A' est sans doute trop "ouverte" (c'est à dire avec des constantes de force trop faibles), entraînant des niveaux vibrationnels plus resserrés que les niveaux expérimentaux. Par ailleurs la largeur des structures vibrationnelles peut-être due à une durée de vie très courte et/ou à la structure rotationnelle. Pour les états de la bande de Huggins on a moyen de la reproduire plus ou moins convenablement en fixant les paramètres de la fonction ϑ (équation (3.1)) qui s'accorderaient le mieux avec le spectre expérimental. Par contre, la bande de Chappuis étant obtenue par une propagation de paquet d'onde, aucune modification systématique ne peut être effectuée : seule la durée de la propagation permet de déterminer et ajuster empiriquement la largeur des structures vibrationnelles.

En résumé, les différences majeures que l'on constate entre les spectres expérimentaux et ceux obtenus par le calcul proviennent essentiellement des défauts du calcul des PESs. La difficulté principale rencontrée dans les calculs de dynamique - qui pourrait être corrigée ou améliorée pour peu que l'on soit prêt à faire usage d'une très grande base et d'une précision plus importante dans l'intégration - se situe dans l'obtention de la bande de Huggins. Cette difficulté est toutefois contournée par la méthode alternative qui a été présentée dans la section 3.2.2. De la sorte, le spectre obtenu par les calculs reproduisant convenablement de façon qualitative et quantitative (au prix de certains ajustements) le spectre expérimental, on s'accorde à croire que le calcul répété sur d'autres isotopologues et l'étude de la dépendance isotopique qui s'en sui-

vra conservera une certaine cohérence : les différences et rapports entre isotopologues doivent reproduire ceux qui seraient obtenus si des données expérimentales pour différents isotopologues étaient disponibles.

3.3 Sections efficaces d'absorption des isotopologues de l'ozone

La procédure et les méthodes utilisées dans la section précédente pour obtenir les sections efficaces d'absorption de Chappuis, Huggins et Hartley ont été reprises pour différents isotopologues, en mettant toutefois l'accent sur les isotopologues monosubstitués qui seuls jouent un rôle significatif dans l'atmosphère. Les sections efficaces des isotopologues de l'ozone étant très semblables à celle de l'isotopologue majoritaire, nous présenterons dans cette section de façon très souvent résumée les résultats obtenus sous forme de différence, ou de rapport en prenant le $^{16}\text{O}_3$ comme référence.

3.3.1 Bandes de Hartley et Huggins

Les sections efficaces d'absorption des 18 isotopologues de l'ozone pour la bande de Hartley ont été calculées à partir des PESs et TDMSs *ab initio* de R. Schinke [67]. Nous avons cherché la meilleure façon de mettre en évidence les petites différences entre les sections efficaces d'absorption des 18 isotopologues de l'ozone. Les faibles oscillations superposées à l'envolope de chacune des sections efficaces sont liées aux orbites périodiques que nous avons analysées séparément (voir section 6 et figures 5-7 de l'article ci-dessous). Nous avons cherché à caractériser les petites variations de centre, de largeur, d'amplitude et d'asymétrie de ces 18 sections efficaces. Pour cela nous avons défini une forme analytique dépendant de seulement 4 paramètres et décrite ci-dessous.

La formule analytique :

$$\frac{\sigma(E)}{E} = f(X) = A(1 - SX)\exp[-X^2(1 - SX + 0.5(SX)^2)] \quad (3.6)$$

où $X = (E - C)/W$, permet de caractériser les sections efficaces d'absorption de la bande de Hartley de ces isotopologues à partir de 4 paramètres : l'amplitude (A), le centre (C), la largeur (W) et l'asymétrie (S).

Cette formule qui est dérivée du principe de la réflexion multidimensionnel [74, 89]) modélise bien les sections efficaces d'absorption pour des transitions lié-libre. Ainsi, la variation du centre, C, est très proche de la variation du "Zero Point Energy" (ZPE) de la molécule. La largeur, W, dépend principalement de la ligne de plus grande pente

3.3. Sections efficaces d'absorption des isotopologues de l'ozone

de la PES de l'état excité autour de la géométrie d'équilibre de la PES du fondamental. L'asymétrie a une dépendance complexe qui combine la courbure de la PES autour de la géométrie d'équilibre de la PES du fondamental mais aussi du caractère quantique des états dissociatifs (fonction d'onde du type fonction d'Airy). Le principe de réflexion initial suppose une asymétrie nulle : l'énergie cinétique de la molécule dans l'état excité est supposée nulle et la courbure minimisée. Les deux effets (courbure et effet quantique) ont, dans le cas de l'ozone (et sans doute aussi beaucoup d'autres systèmes moléculaires), des effets opposés comme nous avons pu nous en rendre compte par un traitement analytique, mais aussi numérique. Ces résultats ont été consignés dans la publication [85] reproduite dans la suite.

Cette publication présente également les sections efficaces aux hautes énergies (29000 - 32000 cm^{-1}) de la bande de Huggins pour trois isotopologues : 666, 668 et 686. Les spectres de la bande de Huggins d'autres isotopologues ont été obtenus par propagation pour la gamme 29000 - 32000 cm^{-1} de la bande de Huggins et, par un calcul de relaxation, des niveaux vibrationnels, comme cela a été décrit pour le $^{16}\text{O}_3$ dans la section 3.2.2. Les sections efficaces d'absorption obtenues sont semblables. Elles diffèrent tout de même suffisamment pour qu'on puisse observer des différences importantes sur les structures vibrationnelles de la bande de Huggins (figures 8 et 9 de [85]) si on superpose les spectres de différents isotopologues.

Absorption Cross Section of Ozone Isotopologues Calculated with the Multiconfiguration Time-Dependent Hartree (MCTDH) Method: I. The Hartley and Huggins Bands[†]

Steve Alexandre Ndengué

Laboratoire de Spectrométrie Physique, Université Joseph Fourier, 38402 St. Martin d'Hères, France

Fabien Gatti

CTMM, Institut Charles Gerhardt, UMR 5253, CC 1501, Université de Montpellier II, F-34095 Montpellier, Cedex 05, France

Reinhard Schinke

Max Planck Institut für Dynamik und Selbstorganisation, D-37073 Göttingen, Germany

Hans-Dieter Meyer

Im Neuenheimer Feld 229, Theoretische Chemie, Physikalisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg, Germany

Rémy Jost*

Laboratoire de Spectrométrie Physique, Université Joseph Fourier, 38402 St. Martin d'Hères, France

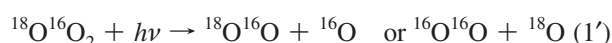
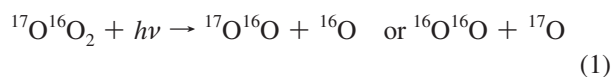
Received: April 12, 2010; Revised Manuscript Received: June 8, 2010

The absorption cross sections of 18 isotopologues of the ozone molecule have been calculated in the range of the Hartley–Huggins bands (27000–55000 cm⁻¹). All 18 possible ozone isotopologues made with ¹⁶O, ¹⁷O, and ¹⁸O have been considered, with emphasis on those of geophysics interest like ¹⁶O₃, ¹⁷O¹⁶O₂, ¹⁶O¹⁷O¹⁶O, ¹⁸O¹⁶O₂, and ¹⁶O¹⁸O¹⁶O. We have used the MCTDH algorithm to propagate wavepackets. As an initial wavepacket, we took the vibrational ground state multiplied by the transition dipole moment surface. The cross sections have been obtained from the autocorrelation function of this wavepacket. Only two potential energy surfaces (PESs) and the corresponding transition dipole moment are involved in the calculation. The dissociating R state has been omitted. The calculations have been performed only for *J* = 0. The comparison with the experimental absorption cross sections of ¹⁶O₃ and ¹⁸O₃ has been performed after an empirical smoothing which mimics the rotational envelop. The isotopologue dependence of the cross sections of 18 isotopologues can be split into two energy ranges, (a) from 27000 to 32000 cm⁻¹, the Huggins band, which is highly structured, and (b) from 32000 to 55000 cm⁻¹, the main part of the cross section which has a bell shape, the Hartley band. This bell-shaped envelop has been characterized by a new analytic model depending on only four parameters, amplitude, center, width, and asymmetry. The isotopologue dependence of these parameters reveals the tiny differences between the absorption cross sections of the various isotopologues. In contrast to the smooth shape of the Hartley band, the Huggins band exhibits pronounced vibrational structures and therefore shows large isotopologue differences which may induce a significant isotopologue dependence of the ozone photodissociation rates under actinic flux.

1. Introduction

The anomalous isotopologue (or isotopomer) ratios observed in stratospheric ozone¹ are attributed to strong isotope selectivity during the Chapman formation process.² In summary, the formation of asymmetric isotopologues (or isotopomers) like ¹⁷O¹⁶O¹⁶O and ¹⁸O¹⁶O¹⁶O is favored^{3–6} compared with the formation of symmetric isotopologues (or isotopomers) like ¹⁶O¹⁷O¹⁶O, and ¹⁶O¹⁸O¹⁶O.⁷ However, an additional selectivity during photodissociation processes cannot be ruled out. This selectivity can be due to the differences between the absorption cross section of various isotopologues and/or to asymmetric

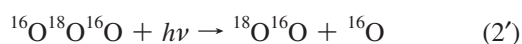
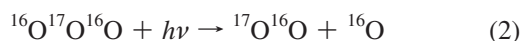
branching ratios during the photodissociation of asymmetric isotopologues



In contrast, the symmetric isotopologues ¹⁶O¹⁷O¹⁶O and ¹⁶O¹⁸O¹⁶O are expected to photodissociate into only asymmetric oxygen molecules

[†] Part of the “Reinhard Schinke Festschrift”.

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: rjost@spectro.ujf-grenoble.fr.



Here, we assume that only one of the end oxygen atoms can be ejected.

The photodissociation process is characterized by the rate

$$I = \int \sigma(E)F(E) dE \quad (3)$$

where $\sigma(E)$ is the absorption cross section and $F(E)$ is the photon flux, both depending on the photon energy E . For geophysical applications, the photon flux is almost always the terrestrial actinic flux which depends strongly on the altitude, especially in the range of the Hartley band. This important point will be discussed at the end of the article, which is mainly focused on the isotopologue dependence of $\sigma(E)$. Experimentally, the absorption cross section of only two isotopologues, $^{16}\text{O}_3$ and $^{18}\text{O}_3$, have been measured.^{8,9} The main reason is the difficulty to synthesize a pure ozone isotopologue made of two different oxygen isotopes. Most of the ozone molecules are obtained in an electric discharge in molecular oxygen, and therefore, it is necessary to use a mixture of $^{16}\text{O}_2$ and $^{17}\text{O}_2$ or $^{18}\text{O}_2$. Then, a mixture of six ozone isotopologues is obtained, whose ratios are unknown even if a propensity for an excess of asymmetric isotopologues (relative to a statistical mixture) is usually observed.^{3,10} A new but difficult synthesis of a pure asymmetric isotopologue (e.g., $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$) has been worked out recently.¹¹ However, even if a pure asymmetric isotopologue like $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ were available, the expected cross section differences (according to our calculations, see section 5) would be too small to be measured accurately even with the best experimental accuracy, which is typically 1% on the amplitude (vertical) axis (see Tables 2–4 of ref 12). The differences between the cross sections of various isotopologues are so tiny that they can only be determined from exact dynamics calculations.

Because of its importance for atmospheric chemistry, the UV photodissociation of ozone has been studied experimentally in greatest detail.^{13,14} It has been a great challenge also for dynamical theories for more than three decades, and a review is given by Grebenshchikov et al. in ref 15, which summarizes electronic structure as well as dynamics calculations up to 2007. The most recent description of the relevant electronic states, potential energy surfaces, and nonadiabatic couplings can be found in ref 16.

In section 2, we describe the relevant PESs which are required to generate the absorption cross section. In section 3, we present the multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) algorithm used to propagate the ground-state wave function of the electronic ground state on the PES of the excited state. In section 4, we compare three recently measured absorption cross sections by fitting them to a four-parameter (amplitude, center, width, and asymmetry) analytic model derived from the reflection principle. In section 5, we present and compare the calculated absorption cross section envelopes of the 18 ozone isotopologues by using the same analytic model. In section 6, we compare the vibrational structures superimposed on top of the Hartley band by inspecting the autocorrelation functions for different isotopologues. In section 7, we consider the low-energy wing of the band, the so-called Huggins band, which shows pronounced vibrational structures. In section 8, we discuss briefly the implications of the differences between the absorption

cross sections of various isotopologues for the corresponding photodissociation rates.

2. Potential Energy and Transition Dipole Moment Surfaces

The present calculations involve the ground electronic state X (the initial state) and the third $^1A'$ state (the excited state B).¹⁵ Nonadiabatic coupling to other states, especially with the repulsive R state, leading to the triplet O + O₂ product channel, is ignored. The corresponding (diabatic) PESs have been constructed by Schinke and McBane¹⁶ using the multireference configuration interaction (MRCI) method and the standard augmented correlation consistent triple- ζ (aug-cc-pVTZ) basis set. Details of the electronic structure calculations and the PESs are given in refs 16–19.

The X/B transition dipole moment (TDM) has been separately calculated in the present study on a small three-dimensional grid around the Franck–Condon (FC) geometry. These calculations have been performed on the MRCI level of theory including the lowest three $^1A'$ states (X, A, and B) and the aug-cc-pVQZ basis size.

The absolute value of the TDM has been interpolated by least-squares fit using the singular value decomposition method of the 485 points calculated around the ground-state equilibrium position. Its value at the FC point is 2.13 D with an error of less than 1% compared with the ab initio computations.

3. MCTDH Algorithm and Calculation of Absorption Cross Sections

The MCTDH method^{20–24} is a mean-field approach in which each degree of freedom is associated with a small number of orbitals or single-particle functions which, through their time dependence, allow efficient description of the entire molecular dynamics process. The total wave function is expanded in Hartree products, that is, products of single-particle functions (SPFs)^{20–23}

$$\Psi(Q_1, \dots, Q_f, t) = \sum_{j_1=1}^{n_1} \dots \sum_{j_f=1}^{n_f} A_{j_1 \dots j_f}(t) \prod_{\kappa=1}^f \varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(Q_\kappa, t) \quad (4)$$

The SPFs can also be taken to describe the motion in more than one degree of freedom using a technique called mode-combination.^{23,24}

Here, f is the number of degrees of freedom of the system, Q_1, \dots, Q_f are the nuclear coordinates, $A_{j_1 \dots j_f}$ denote the MCTDH expansion coefficients, and $\varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(Q_\kappa, t)$ are the n_κ SPFs associated with each degree of freedom κ . The equations of motion, derived from the Dirac–Frenkel variational principle, form a set of coupled nonlinear differential equations of first order.^{20–24} In order to solve the equations of motion, one needs to represent the SPFs on a primitive basis or discrete value representation (DVR) grid. Thus, the MCTDH method propagates a wave function on a small time-dependent, variationally optimized basis set of single-particle functions, which in turn are defined on time-independent primitive basis sets with N_κ points for the κ th degree of freedom. In the limit $n_\kappa \rightarrow N_\kappa$, MCTDH becomes a numerically exact method to solve the Schrödinger equation. However, convergence is usually obtained for rather small n_κ .

For the MCTDH algorithm as implemented in the Heidelberg package²⁵ to be efficient, the Hamiltonian operator must be written as a sum of products of single-particle operators. The

kinetic energy operator has always the required form when using polyspherical coordinates.²⁶ The set of coordinates used in this work, a set of valence coordinates for three atoms, is a particular case of polyspherical coordinates and thus leads to a sum of products of one-dimensional operators. For the potential energy operator, which may not have the necessary product form, there exists an efficient fitting procedure to obtain the desired representation.^{27,28} The transformation of the potential to product form can be avoided when adopting the so-called “correlated discrete variable representation” (CDVR) of Manthe.²⁹ This method has been successfully used in several applications, including photoinduced dissociation.³⁰

The cross section is computed by a Fourier transform of the autocorrelation function $c(t) = \langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle$. We use the so-called $t/2$ trick,^{23,31} $c(t) = \langle \Psi^*(t/2) | \Psi(t/2) \rangle$, which yields an autocorrelation function of twice the length of the propagation. Moreover, to reduce artifacts due to the Gibbs phenomenon, we weight the autocorrelation functions with a cosine functions. For details, see ref 23.

A key point of the present study is the fact that the same set of PESs is used for all of the isotopologues; only the masses in the kinetic energy operator are changed. Then, the tiny modifications of the absorption cross sections due to oxygen isotope substitution(s) can be evidenced without any ambiguity, as shown in section 4.

The analysis and comparison of cross sections of 18 ozone isotopologues require an efficient data reduction. We have used three approaches, (a) the comparison of the cross section envelop, (b) the comparison of the superimposed vibronic structures in the range of 35000–43000 cm^{-1} and (c) the comparison of the vibronic structures of the Huggins band in the range of 27000–33000 cm^{-1} .

We used valence coordinates, which usually are less convenient than Jacobian coordinates since the kinetic energy part of the Hamiltonian is more complicated. However, writing the Hamiltonian in terms of valence coordinates is helpful in the present application as no modifications of the PESs are required when changing the isotopologues. In contrast, when using Jacobi coordinates, the PESs should be expressed for each isotopologue.

The PESs were transformed to product form using the POTFIT routine of the MCTDH²⁵ suite of programs. We used a primitive basis of 128 DVR sine grid points defined between 1.8 and 7.6 a_0 for the valence bond coordinates and 64 DVR restricted Legendre grid points between 1.011 and 3.104 rad. The rms error for all grid points was 4 meV for the ground state and 8 meV for the B state with respect to the original potentials. Five single-particle basis functions were used for each valence coordinate in the calculations for the ground-state wave functions, 30 were used for each valence bond coordinate in the calculations in the B state, and 25 were used for the valence bond angle in all calculations.

The initial ground-state wave function was obtained after a relaxation of 30 fs. The propagation time on the excited-state PES (for the Hartley band) was at most 260 fs. Complex absorbing potentials^{32–35} (CAPs) starting at 4.6 a_0 of the valence bond coordinates were introduced in order to absorb the wavepacket as it approached the end of the grid and thereby to reduce reflection effects. The calculations of cross sections for the Huggins band were performed by two different methods, direct propagation and an “improved” relaxation.^{36,37} Details will be given in section 7.

4. Comparison of Calculated and Experimental Hartley Cross Section Envelops

The comparison of experimental and calculated absorption cross sections can be biased for three reasons. First, the rotational congestion, which is always present in room-temperature experimental cross sections, has been ignored in our calculations. However, the calculations of Alacid and Leforestier³⁸ and that of Grebenshchikov et al.¹⁵ showed that the effect of rotation is to smooth the cross sections without significantly altering the envelop of the cross section or the superimposed vibronic structures. Second, we have ignored the vibronic coupling with the dissociative state R, which is expected to additionally broaden the vibrational structures. Third, the finite time propagation (here, at most, 260 fs, resulting in an autocorrelation function of at most 520 fs) used for the calculations (see section 3) limits the resolution of the calculated cross sections. However, these three shortcomings can be empirically rectified by introducing smoothing, especially when we compare the low-resolution cross sections or the envelop of cross sections.

In order to compare cross section envelops, we have first smoothed each cross section in order to eliminate most of the superimposed vibronic structures. The resulting cross sections all have a slightly asymmetric bell shape.

4.1. Description of the Four Parameter Analytic Model.

We have developed an analytic model based on the reflection principle,^{39,40} which is an asymmetric Gaussian defining the cross section as a function of the photon energy E .

$$\sigma(E) = EA \left(1 - S \frac{E - C}{W} \right) \exp \left[- \left(\frac{E - C}{W} \right)^2 \left(1 - S \frac{E - C}{W} + 0.5 \left(S \frac{E - C}{W} \right)^2 \right) \right] \quad (5)$$

We can rewrite this formula as

$$\frac{\sigma(E)}{E} = f(x) = A(1 - SX) \exp[-X^2(1 - SX + 0.5(SX)^2)] \quad (5')$$

where $X = (E - C)/W$ and S are dimensionless quantities.

Below, we will mostly compare the various cross sections divided by energy (in cm^{-1}), XS/E in short notation.

This model of XS/E depends on four parameters, A , the amplitude of the cross section, C , its center, W , the width of the cross section, and S , a dimensionless asymmetry parameter. The main advantage of this analytic model is to expose each cross section to a set of only four parameters. Similar analytic forms may have been used.⁴⁰ The analytic form defined in eq 5 is the most convenient one in the sense that it gives the smallest residual when only four parameters are used. The typical fit residual is on the order of 0.2% of the XS/E amplitude both for the calculated and the experimental cross sections (see Figures 1 and 3).

Other models with more than four parameters have been tested, but they do not improve significantly the fit. In contrast, the asymmetry parameter S reduces the fit residual (the chi square of the fit) by almost 3 orders of magnitude when compared with a fit with a Gaussian including only three parameters, A , C , and W (i.e., $S = 0$).

The four parameters of the analytic model mainly depend on (a) the ground-state initial wave function, essentially a 3D Gaussian function, (b) the vertical energy, and (c) the slopes and the curvatures of the PES of the upper electronic state along

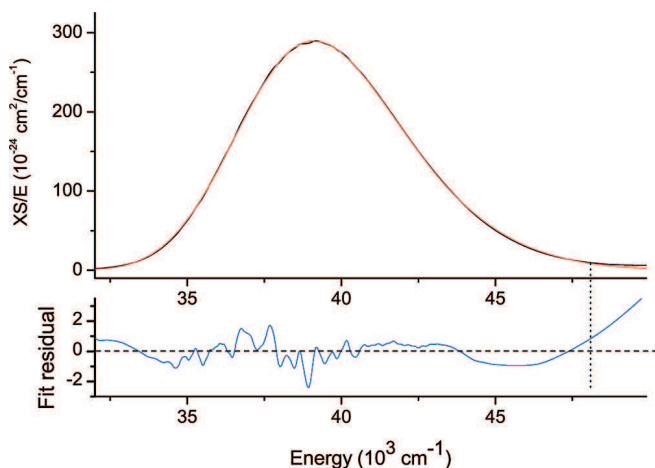


Figure 1. Comparison of the smoothed experimental cross section of Brion⁴¹ and the cross section envelop defined by the four-parameter analytic model (eq 5'). Lower panel: the residual of the fit.

some specific directions discussed below. The ground-state wave function can be approximated by

$$\Psi_{000}(Q_1, Q_2, Q_3) = N \exp[-0.5(Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2)] \quad (6)$$

where Q_1 , Q_2 , and Q_3 represent the dimensionless normal-mode coordinates of the ground state. Each of these three coordinates can be interpreted as a direction in the three-dimensional molecular internal coordinate space. Along each of these three normal coordinates, a characteristic length, $1/\beta$, which determines the extension of the ground-state wave function, can be defined, leading to a set of three lengths, $1/\beta_1$, $1/\beta_2$, and $1/\beta_3$. It is important to note that the three normal modes are specific for each isotopologue, even if all of the isotopologues share the same PESs. Below, we relate each of the four parameters of XS/E to properties of the ground-state and the excited-state PESs and to the transition dipole moment surface (TDMS; in what follows, we identify the modulus square of the transition dipole with TDMS at the ground-state FC geometry). The amplitude A is determined mostly by the TDMS between the ground and the upper states at the FC point (see section 2). A good way to determine the amplitude is by means of the area of XS/E. If the TDMS is a constant, the XS/E area can be very well approximated by the product AW . This relation, which is strictly valid only if $S = 0$, is still a good approximation if the asymmetry is not too large (for example, within 0.1% when $S \approx 0.25$). Thus, the determination of the amplitude A also requires determination of W (see below). The center C is close to V_0 , the vertical excitation energy given by

$$V_0 = V_e - \text{ZPE} \quad (7)$$

where ZPE is the zero-point energy. V_e is assumed to be the same for all of the isotopologues. Because C also depends on the TDMS and because it is weakly correlated with the asymmetry S , it differs slightly from V_0 .

The width depends on the components of the gradient of the upper PES along the normal coordinates (Q_1 , Q_2 , and Q_3) of the ground state

$$W = \left[\left(\frac{V'_1}{\beta_1} \right)^2 + \left(\frac{V'_2}{\beta_2} \right)^2 + \left(\frac{V'_3}{\beta_3} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (8)$$

The gradients V'_i are evaluated at the ground-state equilibrium geometry. Equation 8 can be derived from eq 6.19 of ref 39, in which R and r have been substituted with Q_1 and Q_2 . Moreover, eq 8 has been generalized to a third coordinate Q_3 , the antisymmetric stretch coordinate. In what follows V'_i/β_i and W will be given in cm^{-1} . For symmetric isotopologues like $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ or $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, the slope of the B state PES along the Q_3 coordinate, V'_3 , is zero by symmetry because it has an overall C_{2v} symmetry (even if the equilibrium position of the B state has C_s symmetry; see Figure 4 of ref 15). Therefore, the expression for W reduces to

$$W = \left[\left(\frac{V'_1}{\beta_1} \right)^2 + \left(\frac{V'_2}{\beta_2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (9)$$

The values of $1/\beta_1$ and $1/\beta_2$ have been determined from the ground-state PES and V'_1 and V'_2 from the PES of the B state. The resulting values of W are compared in Table 1 with those obtained by fitting the calculated and the experimental cross sections with eq 5'.

The asymmetry parameter, S , is more difficult to determine because it depends on two effects,⁴⁰ (a) the so-called curvature effect (which is linked to the components of the Hessian of the excited PES) and (b) the quantum effect, which takes into account the shape of the quantum eigenstates (Airy-like functions) excited by the photon in the upper state. These two effects, which can hardly be discriminated even for the absorption cross section of diatomic molecules, are characterized here by a single effective parameter. Numerical calculations indicate that the two effects act in an opposite way; the curvature effect induces a steeper slope on the low-energy side (as a consequence, S is positive). The opposite is true for the quantum effect (leading to a negative contribution to S). Almost all known experimental cross sections (i.e., XS/E) have a positive S ; the steeper slope is on the low-energy side, and consequently, their asymmetry is dominated by the curvature effect. We have not been able to derive a formula predicting the asymmetry parameter for a 3D

TABLE 1: Comparison of the Four Fit Parameters Obtained from Three Experimental Hartley Absorption Cross Sections of the 666 Isotopologue along with Parameters Obtained from the Calculated Cross Section and Those Estimated from Equations 7–9

	amplitude ($10^{24} \text{ cm}^2/\text{cm}^{-1}$)	center (cm^{-1})	width (cm^{-1})	asymmetry
Brion (218 K)	285.0	39602.6	4018.2	0.264
Burrows et al. (293 K)	286.8	39583.3	4071.1	0.278
Bogumil et al. (293 K)	286.8	39585.3	4052.8	0.274
exp. average	286.2 ± 1	39590 ± 10		0.272 ± 0.006
ab initio PES MCTDH (0 K)	234.0	39462.3	4017.9	0.289
formula estimate		40007	4006.1	

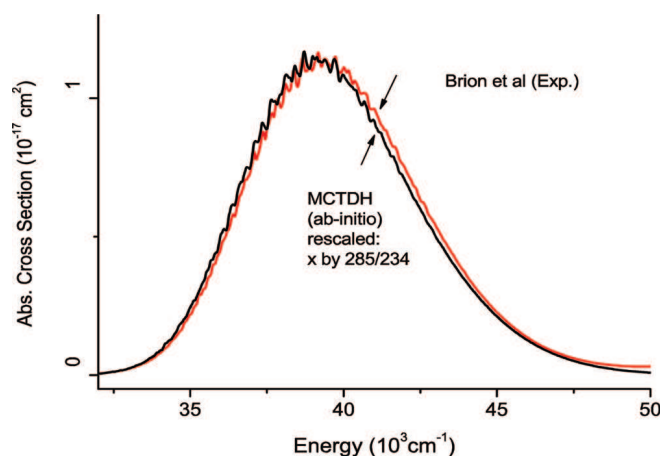


Figure 2. Comparison of the experimental cross section of Brion⁴¹ and the calculated one; the latter has been vertically rescaled by a factor of 285/234 according to the amplitudes given in Table 1. An autocorrelation length of 70 fs has been chosen in order to get similar widths for the vibronic structures.

PES. However, in the case of ozone, the curvature effect is strongly dominated by the curvature (or the second derivative, V'') along the symmetric stretch ($R_1=R_2$) coordinate Q_1 (the corresponding dimensionless parameter, $V''/V'\beta$, is 0.32). This value gives an estimate of the dominant contribution to the fitted S parameter, which ranges between 0.26 and 0.29 (see Table 1).

4.2. Comparison with the Envelop of Three Experimental Absorption Cross Sections. The analytic model described above has been first used to compare numerous experimental Hartley absorption cross sections of the main $^{16}\text{O}_3$ isotopologue.¹² The fitted parameters of only three of them, Brion,⁴¹ Burrows et al.,⁴² and Bogumil et al.,⁴³ are given in Table 1 as typical examples. The corresponding parameters determined by a fit of the Hartley XS/E calculated with the MCTDH code (see section 5) are also given in Table 1. As a typical example, the smoothed XS/E of Brion⁴¹ and the fit obtained from the model are compared in Figure 1. The two curves can hardly be distinguished except above 48000 cm^{-1} , where another electronic transition begins to appear. The residual of the fit, shown in the lower panel, is typically smaller than 0.4% of the maximum amplitude of the cross section (XS/E). The fast oscillations between 35000 and 40000 cm^{-1} are due to the vibronic structures of the experimental cross section which have not been fully smoothed.

Three of the fit parameters, C , W , and S , obtained from the calculated cross section are in reasonable agreement with those extracted from the measured spectra. The significant discrepancy for the amplitude is attributed solely to the calculated ab initio TDM surface, which is too low by about 9% (its square is too low by 18%). The comparison of the cross sections measured at various temperatures between 203 and 293 K^{42,43} shows that the expected increase of the width parameter due to temperature increasing from 0 and 218 K is weak and smaller than the experimental uncertainty.

Figure 2 shows that the ab initio PES for the B state used in the calculations is accurate. An additional shift of $+140\text{ cm}^{-1}$ along the energy axis (i.e., the difference between the two fit values of the center parameter for the two cross sections in Table 1) would almost superimpose the experimental and the calculated cross sections. Therefore, the B state PES can be used to precisely determine the isotopologue/isotopomer dependence of the Hartley absorption cross section. However, only the ratios of cross sections are expected to be correctly predicted since

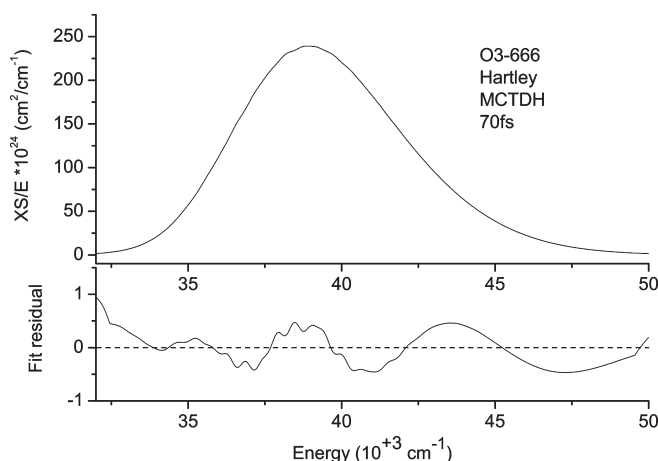


Figure 3. Comparison of the calculated and the model cross section (eq 5 or 5') of the 666 isotopologue. The upper panel displays the computed cross section (divided by the energy E) and the fitted analytic model, which cannot be distinguished. The lower panel displays the fit residual, which is the difference between the two XS/E .

the TDM is too small by a factor of 9%. The comparison between the superimposed vibronic structures of the calculated and measured XS s will be discussed in sections 6 and 7.

5. Isotopologue Dependence of the Cross Section (XS/E) Envelop

The absorption cross sections of 18 ozone isotopologues have been calculated with the MCTDH code as explained in section 3. Below, we consider only the mass dependence of the Hartley cross section. We will use the short notation; (666) stands for the $^{16}\text{O}_3$ isotopologue, (888) for $^{18}\text{O}_3$, 668 for $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, and so on. Moreover, we will discriminate between the symmetric, for example, 686, and the asymmetric, for example, 668, isotopomers which have the same atomic composition but different symmetry. In addition to the 666 main isotopologue, the monosubstituted isotopologues 866, 686, 766, and 676 are also relevant for atmospheric applications. Nevertheless, we have calculated the cross sections for all 18 isotopologues possible with ^{16}O , ^{17}O and ^{18}O . They can be split into two classes, the nine symmetric ones (666, 686, 868, 888, 676, 767, 777, 878, and 787) for which the (0,0,0) ground vibrational state has A_1 symmetry of the C_{2v} symmetry group and the nine asymmetric ones (866, 766, 677, 877, 688, 788, 768, 678, and 687) for which the (0,0,0) ground vibrational state belongs to the A' symmetry of the C_s symmetry group. For symmetric isotopologues, the ground-state Q_3 normal mode strictly obeys $\Delta R_1 = -\Delta R_2$; this is not valid for the asymmetric isotopologues. We have calculated and compared the ground-state normal modes of symmetric and asymmetric isotopologues and noticed that the broken symmetry effect is weak. Consequently, in eq 8, defining the width parameter, the contribution of (V''_{Q_3}/β_3) , which is strictly zero for symmetric isotopologues, remains negligible also for asymmetric isotopologues. This broken symmetry effect is included in our calculation because the MCTDH code determines numerically the (0,0,0) ground-state wave function of each isotopologue. The four fit parameters do not show any distinct dependence on the symmetry of the isotopologues, and therefore, they will be discussed together.

5.1. Comparison of the Hartley Cross Section Envelops for 18 Isotopologues. Each isotopologue/isotopomer cross section calculated has been first divided by E (in cm^{-1}) in order to get XS/E and then fitted with the analytic model presented in section 4.1. The fitting range is 32000 – 50000 cm^{-1} . Below

TABLE 2: List of the Four Fit Parameters for the Nine Symmetric and Nine Asymmetric Isotopologues of Ozone

	XS/E amplitude (cm ² /cm ⁻¹) ($\times 10^{24}$)	center (cm ⁻¹)	width (cm ⁻¹)	asymmetry (dimensionless)	ZPE (cm ⁻¹)
Symmetric Isotopologues					
666	234.03	39462.3	4017.9	0.28907	1450.00
676	236.20	39477.6	3985.8	0.28754	1430.32
686	238.2	39491.5	3956.9	0.28624	1412.87
767	236.35	39473.6	3980.3	0.28556	1426.78
787	240.67	39503.4	3918.4	0.28282	1389.15
777	238.60	39489.2	3947.8	0.28413	1407.01
868	238.49	39483.9	3946.4	0.28246	1405.79
878	240.82	39499.8	3913.3	0.281	1385.81
888	242.95	39514.2	3883.5	0.27974	1367.79
Asymmetric Isotopologues					
667	235.19	39467.9	3999.0	0.28724	1438.84
668	236.23	39473.0	3982.1	0.2856	1429.25
768	237.42	39478.7	3963.4	0.284	1416.67
677	237.40	39483.4	3966.8	0.28579	1419.18
678	238.48	39488.6	3949.5	0.28413	1409.48
778	239.70	39494.5	3930.5	0.28251	1395.79
687	239.43	39497.4	3937.6	0.28446	1401.47
688	240.54	39502.9	3920.2	0.28286	1391.65
788	241.80	39508.8	3900.9	0.28125	1378.85

TABLE 3: Parameters Describing the Mass Dependence of the Four Parameters of the XS/E Model

	amplitude A in (cm ² /cm ⁻¹) ($\times 10^{24}$)	width W (cm ⁻¹)	asymmetry S (dimensionless)	ZPE P_0 (cm ⁻¹)
α	1.87 ± 0.01	1.71 ± 0.01	0.845 ± 0.005	1.67 ± 0.01
P_0	62.968 ± 0.019	13076 ± 135	0.8340 ± 0.003	10971 ± 290
ν	0.32 ± 0.02	-0.29 ± 0.02	-0.278 ± 0.03	-0.497 ± 0.006
fit residual (1σ)	0.075 (0.03%)	1.1 cm ⁻¹ (0.03%)	0.0002 (0.08%)	1.0 cm ⁻¹
correlation factor	$R = 0.9995$	$R = 0.9990$	$R = 0.9995$	$R = 0.9991$

32000 cm⁻¹ (the range of the Huggins band), the XSs are significantly modulated, and this spectral range is analyzed separately in section 7. The calculated XS/E of the 666 isotopologue is displayed in the upper part of Figure 3. The time propagation of 70 fs is optimal to determine the four parameters. As a result, the fitted curve matches almost perfectly the XS/E calculated with the MCTDH code. The fit residual which is shown in the lower part of Figure 3 is typically 0.1% of the maximum cross section. The weak (and fast) oscillations between 35000 and 40000 cm⁻¹ are due to the diffuse structures discussed in the next section. The corresponding XS/E and residual for all of the other isotopologues are very similar and are not shown. In the following, the XS/E of each of the 18 isotopologue is characterized solely by its set of four fitted parameters given in Table 2. In addition, the ZPEs are given in the last column of Table 2.

When the photodissociation rates (i.e., J integrals) of various isotopologues are compared, the most important quantity is the ratio of XSs.⁴⁴ Two comparisons should be considered. First, between of the XS of two isotopomers of different symmetry (for example, 686 and 668), each XS has been divided by (or normalized on) the XS of the 666 isotopologue, as displayed in Figure 4. This figure shows that the deviation from unity of the XS ratio is almost two times larger for the symmetric 686 than that for asymmetric 668.

The second comparison is between two isotopologues of the same symmetry (686 versus 676 or 668 versus 667). It shows that the deviation from unity of the XS ratios (still using the 666 as a reference) is about two times larger for the 686 than that for the 676 (or for the 668 versus 667). We conclude that the modification of the XS is mass-dependent.

5.2. Mass Dependence of the Four Fitted Parameters. We have studied the dependence of the four XS/E parameters on the three oxygen masses and have found that the mass of the central oxygen atom plays the more important role compared

with the two edge oxygen atoms, irrespective of the symmetry. Three of the four parameters are expected to converge either to infinity (A) or to zero (W , S) when the masses go to infinity. Moreover, the product AW should converge to a constant when the three masses go to infinity. The product AW is also constant for any set of three masses if the TDMS is a constant. This is almost the case for the Hartley band. The S asymmetry parameter (see eq 11 of ref 40) goes to 0 (like the set of three characteristic lengths $1/\beta_1$, $1/\beta_2$, and $1/\beta_3$ along the three normal modes) when the three masses go to infinity.

Numerically, we have found that A , W , and S are proportional to a power of an effective mass

$$m_{\text{eff}} = m_1 + \alpha m_2 + m_3 \quad (10)$$

Note that the α parameter, which is specific to each parameter of the XS/E, is close to 2 for the A and W like that for the ZPE (see Table 3).

Using a log-log plot, we have found that the mass dependence of the three parameters A , W , and S and also that of the ZPE (see below) can be expressed as

$$P(m_{\text{eff}}) = P_0(m_{\text{eff}})^\nu \quad (11)$$

The three fitted parameters α , P_0 , and ν are given in Table 3.

We have also analyzed the mass dependence of the ZPE, which also follows eq 11, because the ZPE contributes to the mass dependence of the center (see below). The exponent $\nu = -0.497$ for the ZPE is the easiest to interpret; the ZPEs vary as the sum of the three normal-mode frequencies, which, in turn, vary as the inverse of the square root of the ZPE effective mass, in good agreement with the fitted power of -0.497 . Similarly, the width parameter, which varies as the power $-1/4$ of the

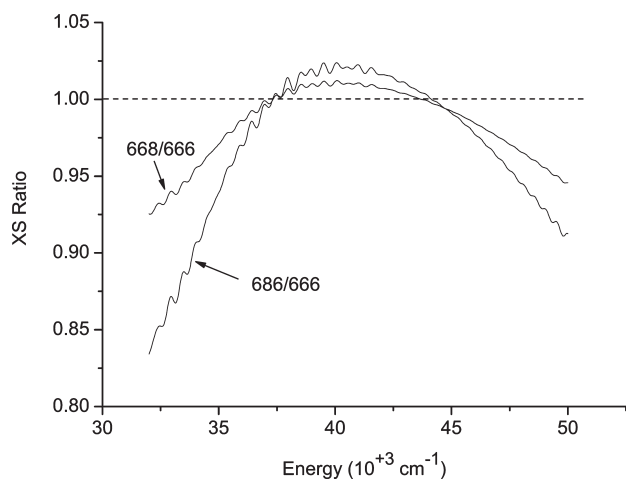


Figure 4. Calculated cross section ratios $XS(686)/XS(666)$ and $XS(668)/XS(666)$. These two ratios are obtained for a time propagation of 70 fs. Below 32000 cm^{-1} , in the range of the Huggins band, the XSs are structured, and a complementary analysis is presented in section 7. This figure shows that the isotopic XS effect (using the 666 isotopologue as a reference) is approximately two times larger for the symmetric 686 isotopomer than that for the 668 asymmetric isotopomer.

reduced mass for a diatomic molecule, varies with the power -0.29 ± 0.02 , which is rather satisfactory. From this, assuming that the transition moment is constant, we expect a constant area for XS/E . Then, as the width parameter varies with the power -0.29 of the effective mass, we expect a power of $+0.29 \pm 0.02$, which is close to the fitted power of $+0.32 \pm 0.02$. The difference between 0.29 and 0.32 is mainly due to the different fitted values of the α parameter (1.87 for the amplitude and 1.71 for the width) because these two parameters, α and ν , are correlated. Similarly, the asymmetry, which is dominated by the so-called curvature effect (see section 4) is expected to vary as the power $-1/4$ of the reduced mass for a diatomic molecule, in agreement with the fitted value of -0.278 ± 0.03 . In contrast with the three parameters discussed above and according to eq 7, the center C should converge for infinite oxygen masses to the vertical energy, $V_e = 40650\text{ cm}^{-1}$, because the ZPE tends to 0 for infinite masses. However, the fitted parameter, C , is not equal to $V_0 = V_e - \text{ZPE}$ because it depends also on the asymmetry S . Then, the center can be expressed as

$$C = V_e - \text{ZPE} + \Delta C \quad (12)$$

In this expression, C , ZPE, and ΔC (but not V_e) are mass-dependent. ΔC is a correction due to the numerical correlation between the center and the asymmetry parameters. V_e and the various ZPEs being known, ΔC has been determined numerically. It is obvious that the shift ΔC should be proportional to the width and to the asymmetry because for $S = 0$, we expect a Gaussian XS/E for which $\Delta C = 0$. We have analyzed numerically the isotopologue (and then the mass) dependence of $\Delta C/(SW)$ and found that it depends more on the edge atoms than on the central atom. As a result, ΔC is given by

$$\Delta C = 0.755 S W(m_1 + 0.5m_2 + m_3)^{-1} \quad (13)$$

The residual and R correlation factor of the fit for ΔC are, respectively, 0.9 cm^{-1} and 0.9996.

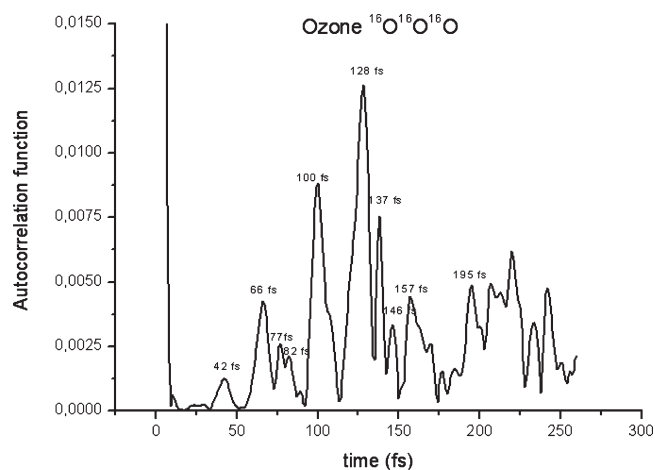


Figure 5. Autocorrelation function for the main 666 isotopologue.

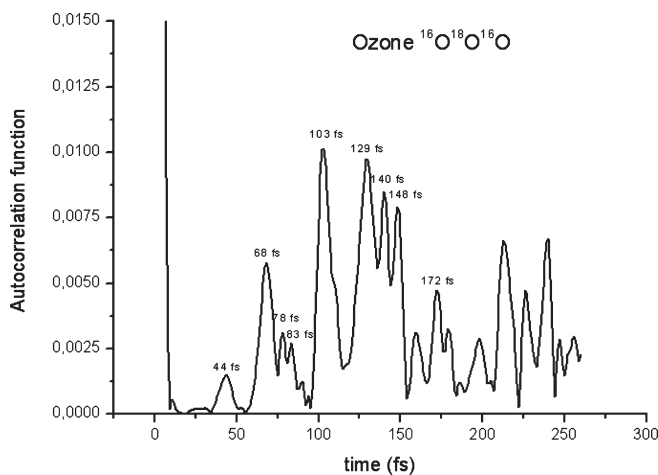


Figure 6. Autocorrelation function for the 686 isotopologue.

We have also calculated and compared the ground-state normal modes of the symmetric and asymmetric isotopologues and noticed that the broken symmetry effect is weak; for example, the mixing of the antisymmetric stretching mode with the two other normal modes is weak. Consequently, in eq 8, defining the width parameter, the contribution of (V_{Q3}^2/β_3) , the third term, which is strictly nil for symmetric isotopologues, remains negligible for asymmetric isotopologues.

6. Isotopologue Dependence of the Diffuse Structures

The Hartley band exhibits diffuse vibrational structures which can be rationalized in terms of classical periodic orbits, POs. They have been analyzed almost exclusively for the 666 isotopologues.^{15,39,45–47} The vibrational structures are the consequence of the recurrences in the autocorrelation function which, in turn, reflect the periods of the POs. For the 666 isotopologue, the calculated recurrences agree nicely with the experimental ones both in their periods and relative intensities.⁴⁵ In Figures 5–7, we compare the autocorrelation function of three isotopologues, 666, 686, and 668. Globally, the nuclear dynamics represented by these periodic orbits is very similar for all of the isotopologues whatever their symmetry. The same peaks appear for all of the isotopologues, with a period rescaling proportional to the square root of the effective mass. There is a little difference between 668 and 686 concerning the periods of the recurrences. For a given pair of isotopologues, the ratio can approximately be obtained from the ratio of the two corresponding ZPEs. As a result of the slightly different periods,

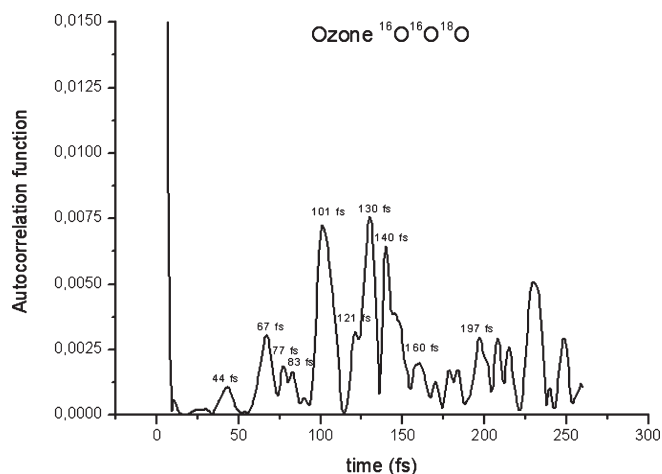


Figure 7. Autocorrelation function for the 668 isotopologue.

the oscillations on the top of the Hartley band are shifted in energy for different isotopologues.

7. Isotopologue Dependence of the Huggins Band

In contrast with the Hartley band, the Huggins band is highly structured, mainly because the levels of the upper electronic state are sparse and bound up to about 32000 cm^{-1} . This situation allows a vibrational assignment of the levels of the upper state.^{48–50} After a controversy of several decades, the assignments of the 666 isotopologue have been established, owing to a comparison of experimental⁴⁸ and ab initio¹⁸ vibrational energies and intensities of the Huggins band of the 666 and 888 isotopologues. Our calculations confirm most of the previous assignments. Here, we focus only on the isotopologue dependence of the Huggins band.

The calculated absorption spectrum in the Huggins band was obtained in two ways. The first method was a usual propagation of the ground-state wavepacket (times the transition dipole moment) on the excited state for 6 ps. This method gives the expected spectra above 30000 cm^{-1} . However, below 30000 cm^{-1} , we observe unphysical structures (negative cross sections) due to the analysis of very small peaks (those of the Huggins band) in the neighborhood of a large signal (of the Hartley band). For this reason, we also used an “improved” relaxation^{36,37} on the excited-state PES implemented in the MCTDH code to obtain the vibrational energies and wave functions. We were then able to get a correct assignment of the eigenstates and the corresponding intensities after performing a Franck–Condon integral with the dipole moment and the ground-state initial wave function. There is a systematic shift of $+450\text{ cm}^{-1}$ ($\pm 20\text{ cm}^{-1}$) of the MCTDH vibrational energies compared with the experimental values. This shift is due to small inaccuracies of the ab initio PES energy near the minima of the B state. Note that, in contrast, the shift of the vertical energy at the maximum of the XS/E (close to the ground-state equilibrium geometry) is around $-(130–140)\text{ cm}^{-1}$, as discussed in section 5.

At a resolution of about 50 cm^{-1} , the Huggins band displays a nice polyad structure with a period of $300–350\text{ cm}^{-1}$. This polyad structure is due to the approximate 2:1:4 ratios between the three vibrational modes ($2\nu_1 \approx 4\nu_2 \approx \nu_3$) of the B state. The polyad number corresponds to the number of quanta in the ν_2 bending mode.

The polyad structures for the 686 and 668 isotopologues are presented in Figures 8 and 9 in the range of $29000–32500\text{ cm}^{-1}$, which correspond to polyads P5 to P16. The polyad energies of the 686 and 668 isotopomers are systematically shifted to

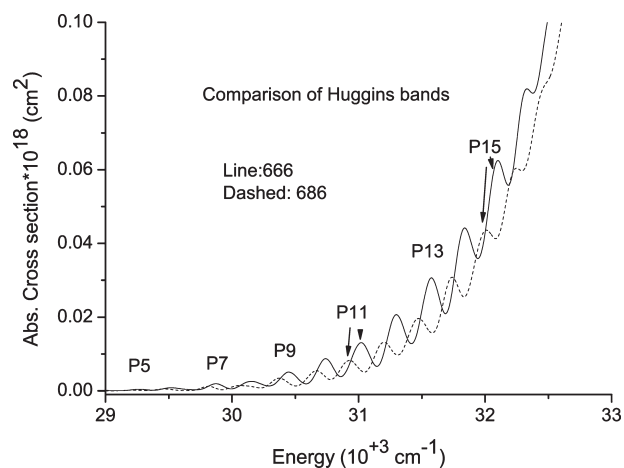


Figure 8. Comparison of the absorption cross section of the 666 and 686 isotopologues. These two cross sections are organized in polyads.

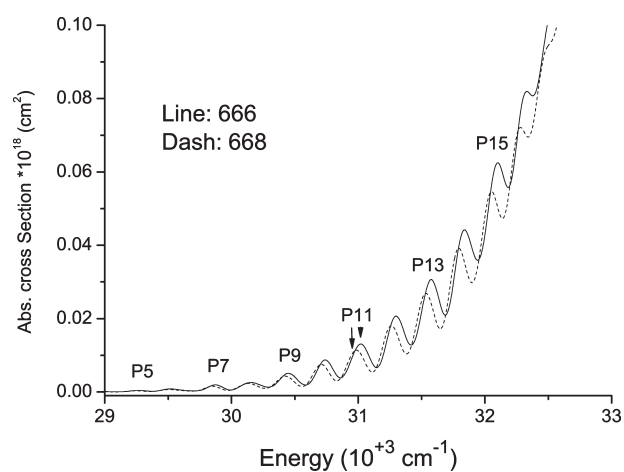


Figure 9. The same as in Figure 8 but for 666 and 668.

lower energies compared with the ones of the main 666 isotopologue.

The 666 and 686 polyads in Figure 8 have (almost) the same origin at the $(0,0,0)$ vibrational level located near 27500 cm^{-1} ($P = 0$, not shown), but the frequency of the 686 isotopologue is slightly lower than the one of the 666 isotopologue. Consequently, the shift between the two polyad sequences increases with energy and is almost half of a period at around polyad 16. At higher energies, the polyad structure progressively disappears. The 666 cross section displayed in Figure 8 is nothing else than the low-energy wing from 29000 to 33000 cm^{-1} of Figure 2. In Figure 9, we observe a similar effect, except that the shifts are almost two times larger for the 686 isotopomer compared to those of the 668 isotopomer. The consequences of these shifts on the 686 and 668 photodissociation rates (J integrals) are discussed semiquantitatively in section 8.

8. Conclusions and Perspectives

The initial motivation of this work was to improve our knowledge and understanding of the anomalous oxygen ratio observed in stratospheric ozone. It has been demonstrated that these anomalies are due, at least partially, to the ozone formation process.^{4–8} In contrast, the isotope anomalies in other triatomic molecules like SO_2 ⁵⁰ and N_2O ⁵¹ are attributed to an isotopologue selectivity occurring in the photodissociation process. There is no reason why these two processes cannot be involved together in the isotope/isotopologue ratio anomalies. This paper shows

that the differences between the absorption cross sections of the various ozone isotopologues may also induce some isotope anomalies. Note that (almost) all photon absorption by ozone is followed by dissociation. A quantitative analysis of these anomalies requires determining the photodissociation rates, that is, the J integral of the various ozone isotopologues. These photodissociation rates are strongly dependent on the altitude because the actinic flux is strongly absorbed by the ozone layer. Note that the ozone layer is almost exclusively made (about 99.7%) of the 666 isotopologue. This means that each significant maximum of the 666 absorption cross section is expected to correspond to a minimum of the actinic flux in the range of the Hartley, Huggins, and Chappuis bands. One may argue that the contribution of the Huggins band is small compared to that of the Hartley band; this is wrong because the actinic flux at 40000 cm^{-1} (or 250 nm), the maximum of the Hartley band, is reduced by about 10 orders of magnitude at an altitude of 25 km. Consequently, at altitudes below about 30 km, the dominant contributions to the J integrals are those of the Huggins and Chappuis bands.⁴⁴ Note that the maxima (and the minima) of the absorption cross sections of minor isotopologues (mainly the monosubstituted isotopologues 668, 686, 667, and 676) are shifted compared with the cross section maxima of the 666 isotopologue. This phenomenon is important in the range of the Huggins band because this band is strongly structured. A quantitative determination of the altitude dependence of the photodissociation rates of the various monosubstituted isotopologues is in progress.

Besides the differences between the XS of the 686 and 668 (or between 676 and 667) isotopomers discussed in sections 5 and 7, these two isotopomers differ also in their dissociation processes; the symmetric isotopomers, like 686 or 676, are expected to dissociate almost entirely into the $^{16}\text{O}^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}$ channel. In contrast, the asymmetric isotopomers can dissociate into two different channels; for example, the $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (668) isotopomer can dissociate into either $^{16}\text{O}_2 + ^{18}\text{O}$ or $^{16}\text{O}^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}$. We plan to determine the branching ratio between these two channels (which is unknown) with the MCTDH code. Note that this branching ratio is dependent on the photon energy. The isotopologue/isotopomer dependence of the photodissociation rates (J integrals) and the dissociation branching ratios of asymmetric isotopomers are both required to make a correct oxygen isotope analysis of the dissociation processes occurring in the atmospheric photochemistry.⁴⁴

Acknowledgment. R.J. and S.N. would like to thank the support of the ANR through the Contract "IDEO" NT09-436466 and the financial support of the Agence Universitaire de la Francophonie for the Ph.D. scholarship of S.N. R.J. belongs to Grenoble-INP University.

References and Notes

- (1) Mauersberger, K.; Lämmerzahl, P.; Krankowsky, D. *Geophys. Res. Lett.* **2001**, *28*, 3155.
- (2) Chapman, S. *Mem. R. Meteorol. Soc.* **1930**, *3*, 103.
- (3) Janssen, C. *J. Geophys. Res.* **2005**, *110*, D08308.
- (4) Anderson, S. M.; Hülsebusch, D.; Mauersberger, K. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5385.
- (5) Janssen, C.; Guenther, J.; Krankowsky, D.; Mauersberger, K. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 7179.
- (6) Janssen, C.; Guenther, J.; Mauersberger, K.; Krankowsky, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 4718.
- (7) Mauersberger, K.; Krankowsky, D.; Janssen, C.; Schinke, R. *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **2005**, *50*, 1.
- (8) Anderson, S.; Maeder, J.; Mauersberger, K. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6351.
- (9) Parisse, C.; Brion, J.; Malicet, J. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *248*, 31.

- (10) Anderson, S. M.; Morton, J.; Mauersberger, K. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *156*, 175.
- (11) Dimitrov, A.; Sepelt, K.; Scheffler, D.; Willner, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8711.
- (12) J. Orphal, *J. Photochem. Photobiol. A* **2003**, *157*, 185. Most of the ozone cross sections mentioned in this paper can be obtained from the web site: http://www.atmosphere.mpg.de/Spectra/Quick_Search_5so.html.
- (13) Houston, P. L. In *Advanced Series in Physical Chemistry*; Yang, X., Liu, K., Eds.; World Scientific: Singapore, 2004; Vol. 14.
- (14) Matsumi, Y.; Kawasaki, M. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4767.
- (15) Grebenshchikov, S. Y.; Qu, Z.-W.; Zhu, H.; Schinke, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2044.
- (16) Schinke, R.; McBane, G. C. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 044305.
- (17) Qu, Z.-W.; Zhu, H.; Schinke, R. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *377*, 359.
- (18) Qu, Z.-W.; Zhu, H.; Grebenshchikov, S. Yu.; Schinke, R.; Farantos, S. C. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 11731.
- (19) Zhu, H.; Qu, Z.-W.; Tashiro, M.; Schinke, R. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 45.
- (20) Meyer, H.-D.; Manthe, U.; Cederbaum, L. S. *Chem Phys. Lett.* **1990**, *165*, 73.
- (21) Meyer, H.-D. In *The Encyclopedia of Computational Chemistry*; Schleyer, P. v. R., et al., Eds.; Wiley: Chichester, U.K., 1998; Vol. 5, p 3011.
- (22) Manthe, U.; Meyer, H.-D.; Cederbaum, L. S. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 3199.
- (23) Beck, M. H.; Jäckle, A.; Worth, G. A.; Meyer, H.-D. *Phys. Rep.* **2000**, *324*, 1.
- (24) Meyer, H.-D. Gatti, F. Worth, G. A. *Multidimensional Quantum Dynamics: MCTDH Theory and Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2009.
- (25) Worth, G. A.; Beck, M. H.; Jäckle, A.; Meyer, H.-D. *The MCTDH Package*, version 8.2; 2000; Meyer, H.-D. version 8.3; 2002; version 8.4; 2007; University of Heidelberg: Germany; see <http://mctdh.uni-hd.de>.
- (26) Gatti, F.; Iung, C. *Phys. Rep.* **2009**, *484*, 1.
- (27) Jäckle, A.; Meyer, H.-D. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 7974.
- (28) Jäckle, A.; Meyer, H.-D. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 3772.
- (29) (a) Manthe, U. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6989. (b) Coutinho-Neto, M. D.; Viel, A.; Manthe, U. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 9207. (c) Balabanov, N. B.; Peterson, K. A. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 064107. (d) Manthe, U. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 164116.
- (30) (a) Meier, C.; Manthe, U. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 5477. (b) Viel, A.; Eisfeld, W.; Neumann, S.; Domcke, W.; Manthe, U. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 214306.
- (31) Engel, V. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *189*, 76.
- (32) Riss, U. V.; Meyer, H.-D. *J. Phys. B* **1993**, *26*, 4503.
- (33) Riss, U. V.; Meyer, H.-D. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 1409.
- (34) Leforestier, C.; Wyatt, R. E. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 2334.
- (35) Kosloff, R.; Kosloff, D. *J. Comput. Phys.* **1986**, *62*.
- (36) Meyer, H.-D.; Le Quéré, F.; Léonard, C.; Gatti, F. *Chem. Phys.* **2006**, *329*, 179.
- (37) Joubert Doriol, L.; Gatti, F.; Iung, C.; Meyer, H.-D. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 224109.
- (38) Alacid, M.; Leforestier, C. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 1685.
- (39) Schinke, R. *Photodissociation Dynamics*; Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 1993.
- (40) Jost, R. *Adv. Quantum Chem.* **2008**, *55*.
- (41) Absorption cross section of $^{16}\text{O}_3$ at 218 K. High-resolution (0.01 nm) data obtained by personal communication from J. Brion (Nov 1998).
- (42) Burrows, J. P.; Richter, A.; Dehn, A.; Deters, B.; Himmelmann, S.; Voigt, S.; Orphal, J. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1999**, *61*, 509.
- (43) Bogumil, K.; Orphal, J.; Homann, T.; Voigt, S.; Spietz, P.; Fleischmann, O. C.; Vogel, A.; Hartmann, M.; Bovensmann, H.; Frerick, J.; Burrows, J. P. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2003**, *157*, 167.
- (44) (a) Liang, M. C.; Irion, F. W.; Weibel, J. D.; Blake, G. A.; Miller, C. E.; Yung, Y. L. *J. Geophys. Res.* **2006**, *111*, D02302. (b) Liang, M. C.; Blake, G. A.; Yung, Y. L. *J. Geophys. Res.* **2004**, *109*, D10308. (c) Blake, G. A.; Liang, M. C.; Morgan, C. G.; Yung, Y. L. *J. Geophys. Res. Lett.* **2003**, *30*, 1656.
- (45) (a) Johnson, B. R.; Kinsey, J. L. *J. Chem. Phys.* **91**, 7638, 1989. (b) Johnson, B. R.; Kitrell, C.; Kelly, P. B.; Kinsey, J. L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7743.
- (46) Leforestier, C.; Le Quéré, F.; Yamashita, K.; Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **1996**, *101*, 3806.
- (47) Parlant, G. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 6956.
- (48) Katayama, D. H. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 815.
- (49) O'Keefe, P.; Ridley, T.; Lawley, K. P.; Donavan, R. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 9311.
- (50) Danielache, S.; Eskebjerg, C.; Johnson, M. S.; Ueno, Y.; Yoshida, N. *J. Geophys. Res.* **2008**, *113*, D0009695.
- (51) Von Hessberg, P.; Kaiser, J.; Enghoff, M. B.; MacLinden, C. A.; Sorensen, S. S.; Röckmann, T.; Johnson, M. S.; et al. *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 1237.

3.4. Sections efficaces d'absorption expérimentales des isotopologues de l'ozone

3.3.2 Bande de Chappuis

Les spectres d'absorption de la bande de Chappuis pour les 18 isotopologues ont été obtenus par la procédure décrite dans la section 3.2.3. Comme pour la bande de Hartley ou Huggins les spectres sont très semblables. Afin de les différencier, le meilleur moyen est de comparer les origines de bande et les centres de bande vibrationnelle comme cela a été fait dans la référence [88]. Toutefois cette identification n'apporte rien de nouveau aux questions qui nous préoccupent et pour cette raison ne seront pas présentées et développées dans ce manuscrit ; cependant si besoin est elle pourrait être présentée dans des versions ultérieures de ce manuscrit.

3.4 Sections efficaces d'absorption expérimentales des isotopologues de l'ozone

Dans l'introduction de ce manuscrit nous avons mentionné la très grande difficulté à isoler des isotopologues de l'ozone hormis les $^{16}\text{O}_3$ et $^{18}\text{O}_3$. De ce fait il n'a pas été possible de faire une comparaison directe entre nos calculs avec des données expérimentales relatives à chaque isotopologue. Toutefois, la validité des calculs effectués sur les isotopologues peut-être testée d'une façon moins directe : à partir de proportions différentes de $^{16}\text{O}_2$ et $^{18}\text{O}_2$, nous avons produit des mélanges d'isotopologues d'ozone composés de ^{16}O et ^{18}O mais dont les rapports des différents isotopologues dépendent des proportions initiales de $^{16}\text{O}_2$ et $^{18}\text{O}_2$. Nous avons déterminé les sections efficaces d'absorption de mélange d'isotopologues dans le domaine spectral 360 – 195 nm (27770 – 51280 cm^{-1}). Ce domaine est celui de la bande de Huggins/Hartley. Le début de la bande de Huggins (27000 - 29000 cm^{-1}) est difficile à obtenir car elle est de très faible intensité. D'autre part les structures vibroniques des différents isotopologues sont décalés en énergie, ce qui complique la comparaison. La bande de Hartley quant à elle présente un double avantage :

- Etant de forte intensité elle est plus facile à obtenir.
- Les variations isotopiques de l'enveloppe observées sur les isotopologues purs $^{16}\text{O}_3$ et $^{18}\text{O}_3$ et les mélanges d'isotopologues peuvent être étudiées à la fois sur les sections efficaces *ab initio* et expérimentales en utilisant le modèle analytique présenté plus haut (section 3.3.1) et en ne comparant que les 4 paramètres de ce modèle.

La comparaison des sections efficaces expérimentales de mélanges d'isotopologues avec celles des mêmes mélanges déduites des calculs *ab initio* est l'objet de cette section.

3.4. Sections efficaces d'absorption expérimentales des isotopologues de l'ozone

3.4.1 Synthèse des isotopologues de l'ozone

L'ozone utilisé pour la mesure des sections efficaces expérimentales est obtenu par décharge électrique dans de l'oxygène moléculaire (O_2). La procédure varie légèrement suivant que nous souhaitons obtenir un isotopologue pur (ici $^{16}O_3$ ou $^{18}O_3$) ou un mélange d'isotopologues.

Le dispositif expérimental est constitué de la bouteille (ou des deux bouteilles) de O_2 connectée(s) d'une part au réacteur permettant d'effectuer la décharge électrique et d'autre part à la cellule échantillon qui contiendra l'ozone formé. L'ensemble tubes + réacteur + cellule de décharge a un volume de 254 cm^3 . Chacune des cellules (référence et échantillon) a un volume de 63 cm^3 . Initialement, le gaz de O_2 (16 ou 18) est contenu dans les bouteilles qui sont fermées. Le vide est réalisé à l'aide d'une pompe à palette dans l'ensemble du dispositif expérimental : la cellule échantillon, la cellule référence et dans le système où s'effectuera la décharge électrique. Progressivement, après un temps de quelques heures, l'ozone formé se décompose en oxygène moléculaire. Le processus de décomposition a été ralenti par une "passivation" du montage et surtout de la cellule : la cellule remplie d'ozone est passivée plusieurs fois afin de rendre la parois de celle-ci moins sensible au caractère oxydant de l'ozone et de permettre à l'ozone de se détruire moins vite. Les différentes pressions sont mesurées avec une jauge baratron de 100 Torr à pleine échelle. La décomposition de l'ozone a été observée par l'augmentation de pression due à la décomposition de l'ozone.

Isotopologues purs

On remplit l'ensemble du dispositif avec 16.5 Torr d'oxygène à la température ambiante. On déclenche ensuite la décharge électrique dans le réacteur après avoir placé celui-ci dans un bain d'azote liquide (LN_2). La pression de l'ensemble descend en 3 à 4 minutes à 0.1 Torr soit plus de 99% de conversion en ozone. L'oxygène résiduel est éliminé par pompage. Un quesot situé au-dessus de la cellule est refroidi à la température de LN_2 . Le bain de LN_2 (du réacteur) est retiré afin de permettre le réchauffement du réacteur, de provoquer l'évaporation de l'ozone formé et permettre un transfert dans le quesot. Environ 90% de l'ozone formé est ainsi transféré dans le quesot. Le reste est un mélange d'ozone et traces d'oxygène provenant de la décomposition d'une partie de l'ozone. La pression du système descend alors à 1.6 Torr. L'ozone formé étant sous forme liquide, le résidu mesuré de 1.6 Torr indique la quantité de O_2 (et aussi de O_3 qui n'est pas sous forme liquide) qui reste encore dans l'ensemble "tubes + dispositif de décharge + cellule". On pompe de nouveau l'ensemble "tubes + dispositif de décharge + cellule"

3.4. Sections efficaces d'absorption expérimentales des isotopologues de l'ozone

essentiellement pour éliminer au maximum l'oxygène restant dans la cellule échantillon (qui favoriserait une décomposition plus rapide de l'ozone formé (si on ne l'avait pas éliminé)), susceptible d'interférer, notamment aux grandes énergies, dans la mesure des sections efficaces d'absorption. L'ozone piégé dans le quartz est alors libéré en retirant le bain de LN₂ et peut être utilisé pour mesurer son spectre d'absorption.

Mélange d'isotopologues

La procédure à suivre pour un mélange d'isotopologue est similaire à celle d'obtention d'isotopologues purs mais comporte une étape supplémentaire pour obtenir un mélange homogène et calibré de ¹⁶O₂ et ¹⁸O₂. La difficulté est d'une part de pouvoir déterminer avec suffisamment de précision les proportions de ¹⁶O₂ et ¹⁸O₂ et d'autre part d'obtenir un mélange homogène de ¹⁶O₂ et ¹⁸O₂. En effet, le mélange de ¹⁶O₂ et ¹⁸O₂ injectés en deux temps dans la tuyauterie prendra un temps très long pour s'homogénéiser. On peut noter que cette difficulté ne serait pas présente si, à la place de tuyaux où nous effectuons notre mélange, un réservoir sphérique était utilisé.

Pour contourner cette difficulté, une cellule intermédiaire de piégeage est ajoutée au dispositif : cette cellule contient le "molecular sieve", des petites granules qui, lorsqu'elles sont refroidies à LN₂, ont pour effet de piéger les gaz (ici O₂) lorsqu'ils entrent en contact avec le "molecular sieve".

Dans un premier temps on remplit un volume de référence avec la bouteille de ¹⁸O₂, à une pression P₁, puis on ouvre la cellule intermédiaire de piégeage contenant le "molecular sieve". Au contact de celui-ci les molécules de ¹⁸O₂ vont être piégées et la pression dans l'ensemble du système va rapidement descendre à quasiment zéro. On isole ensuite cette cellule de piégeage et on remplit à nouveau le volume de référence à la pression P₂ avec la bouteille de ¹⁶O₂ puis on reouvre la cellule de piégeage toujours refroidie à LN₂. Le "molecular sieve" est utilisé pour assurer une répartition homogène de ¹⁶O₂ et ¹⁸O₂, permettant ensuite une répartition statistique des isotopologues d'ozone formé suivant les proportions initiales P₁ et P₂ de ¹⁶O₂ et ¹⁸O₂ que nous aurons choisies. L'étape suivante, qui consiste à réchauffer la cellule contenant le "molecular sieve", entraîne la libération de façon homogène des molécules de ¹⁶O₂ et ¹⁸O₂ piégées. Afin d'obtenir de l'ozone dans des proportions proches des rapports statistiques attendus, nous avons formé de l'ozone dans une gamme de pression allant de 20 à moins de 0.1 Torr et dans un bain plongé à la température de LN₂. Nous reviendrons sur ceci dans la section 3.4.3. On suit ensuite la même procédure de remplissage de la cellule de mesure que pour les isotopologues purs décrit plus haut.

3.4.2 Détermination des sections efficaces

3.4.2.1 Enregistrement de la transmission

Les sections efficaces d'absorption ont été mesurées au Laboratoire Interdisciplinaire de Physique sur un spectromètre PERKIN-ELMER, de modèle Lambda 9 dans le UV/VIS/NIR. Le spectromètre est en mesure d'effectuer des mesures entre 195 et 3200 nm (51200 et 3125 cm^{-1}) avec différentes paires de sources et de détecteurs. Il mesure la différence entre le flux de photons passant dans la cellule référence et celle passant par la cellule échantillon vide. La première étape de la mesure consiste à effectuer un "autozero" qui établit une ligne de base pour la mesure de la section efficace d'absorption. Pour ce faire les cellules référence et échantillon sont placées dans le spectromètre et un spectre "à vide" est enregistré. Ce spectre de référence sert à compenser les (petites) différences entre les deux voies incluant en particulier entre les fenêtres des deux cellules. Après remplissage avec de l'ozone, la cellule échantillon est placée dans le spectromètre pour déterminer l'absorption. La vitesse d'enregistrement d'un spectre absorption est de 60 nm/min avec un pas de 0.2 nm. Un enregistrement entre 195 et 360 nm prend 3.5 minutes. Le spectromètre détermine la transmission. Lorsque la transmission est faible ($\leq 5\%$), ou forte ($\geq 95\%$), la précision de la section efficace est faible. Il est donc utile de mesurer la transmission à différentes pressions pour que les sections efficaces des différentes régions spectrales soient déterminées avec une bonne précision. Du fait de la décomposition continue de l'ozone, il est utile d'enregistrer de façon séquentielle (et automatique sur le PERKIN-ELMER) la transmission pendant 3 ou 4 heures, au moins jusqu'à ce qu'aucune partie du spectre ait une absorption supérieure à environ 90%. Les fichiers de transmission en fonction de la longueur d'onde (en nm) peuvent alors être convertis en section efficace d'absorption.

3.4.2.2 Mesure des sections efficaces d'absorption

La conversion des transmissions mesurées en section efficace d'absorption est délicate. Elle est obtenue à partir de la relation de Beer-Lambert ; elle s'exprime comme :

$$T(\lambda) = e^{-\alpha\sigma(\lambda)} \quad (3.7)$$

σ est la section efficace d'absorption, λ est la fréquence et α est un facteur de proportionnalité dépendant de la longueur de la cellule et de la concentration d'ozone dans celle-ci.

Comme le montre la figure 3.11, plusieurs spectres sont enregistrés au cours d'une

3.4. Sections efficaces d'absorption expérimentales des isotopologues de l'ozone

séance de mesure. Pour des faibles quantités d'ozone restant dans l'échantillon certains

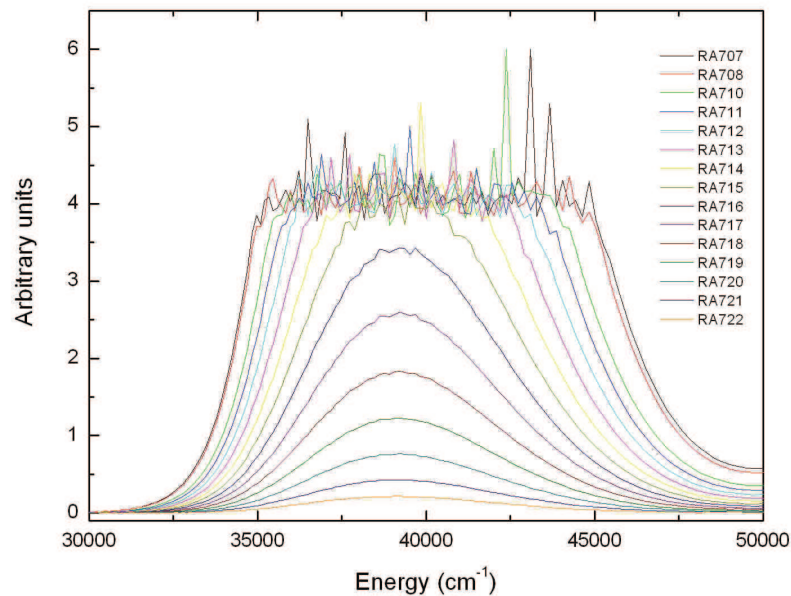


FIGURE 3.11: Spectres d'absorption expérimentaux du $^{16}\text{O}_3$ enregistrés à l'aide du spectromètre PERKIN-ELMER. Ils couvrent la région $30000 - 50000 \text{ cm}^{-1}$: une partie de la bande de Huggins et la bande de Hartley. La description de la procédure expérimentale et de mesure est mentionnée dans le texte. La valeur 4 de l'échelle arbitraire correspond à une absorption proche de 100% donc très bruitée.

de ces spectres sont inutilisables (faible pression d'ozone et donc faible intensité du signal). De la même façon, les premiers enregistrements saturent autour du maximum de la bande de Hartley mais sont par contre utilisables parce qu'ils décrivent convenablement les domaines à faible section efficace (en dessous de 35000 cm^{-1} et au-dessus de 45000 cm^{-1}). Pour réaliser le spectre d'absorption d'un isotopologue pur ou d'un mélange la méthode est la suivante :

1. A partir d'un fichier de référence (le premier spectre enregistré) on normalise les fichiers suivants sur les régions spectrales communes aux deux fichiers. Cette normalisation revient à compenser la décomposition de l'ozone entre deux enregistrements successifs.
2. Différents intervalles spectraux entre 30000 et 50000 cm^{-1} sont considérés. Dans chaque intervalle sont retenues les parties de spectres qui n'ont pas un bruit trop

3.4. Sections efficaces d'absorption expérimentales des isotopologues de l'ozone

important ($T \geq 5\%$) ou ne sont pas saturées ($T \leq 95\%$). Ainsi les spectres de forte absorption (qui saturent) sont inutilisables autour du maximum de la bande de Hartley et ceux de faible absorption sont de moins en moins corrects quand on va vers les pieds de la bande de Hartley.

3. Les parties de la section efficace d'absorption qui sont présentes sur plusieurs spectres ($5\% \leq T \leq 95\%$) sont moyennées pour produire le spectre d'absorption de la bande de Hartley(/Huggins).

La figure 3.12 présente les spectres normalisés (suivant le second point de la méthode décrite ci-dessus) du $^{16}\text{O}_3$. L'agrandissement permet de visualiser la qualité du recouvre-

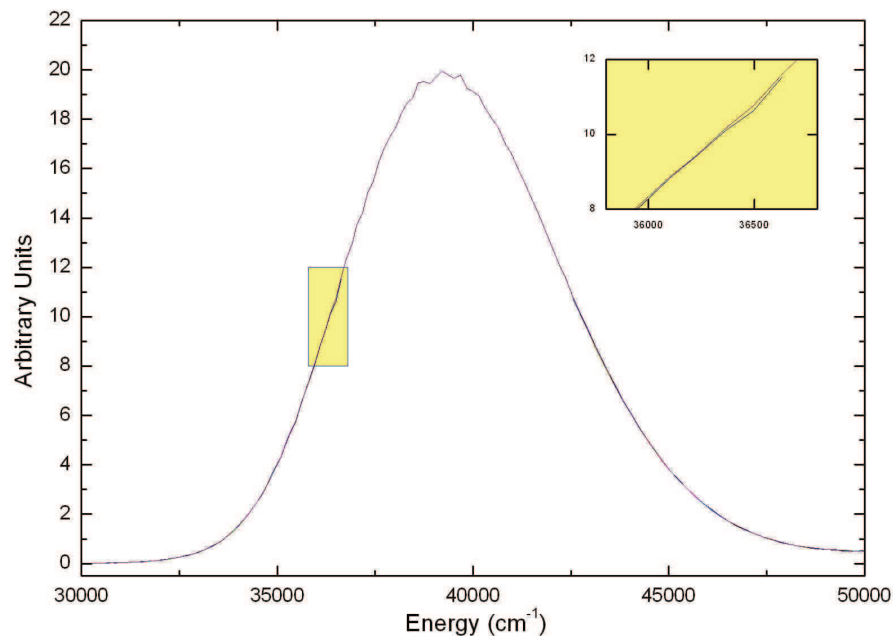


FIGURE 3.12: Spectres d'absorption expérimentaux du $^{16}\text{O}_3$ enregistrés à l'aide du spectromètre PERKIN-ELMER. Les spectres de la figure 3.11 ont été normalisés puis moyennés. Différentes portions saturées ou trop bruitées ont été éliminées des spectres normalisés comme on peut le voir sur l'agrandissement. La coupe globale est obtenue à partir du regroupement ou moyennage de un ou plusieurs morceaux.

ment entre deux parties des sections efficaces après normalisation (comme mentionné dans le second point de la procédure). La figure 3.13 permet de comparer le spectre d'absorption du $^{16}\text{O}_3$ de Brion [84] et celui obtenu avec le PERKIN-ELMER. Les enregistrements n'étant pas suffisamment bien calibrés au niveau de la pression nous n'avons

3.4. Sections efficaces d'absorption expérimentales des isotopologues de l'ozone

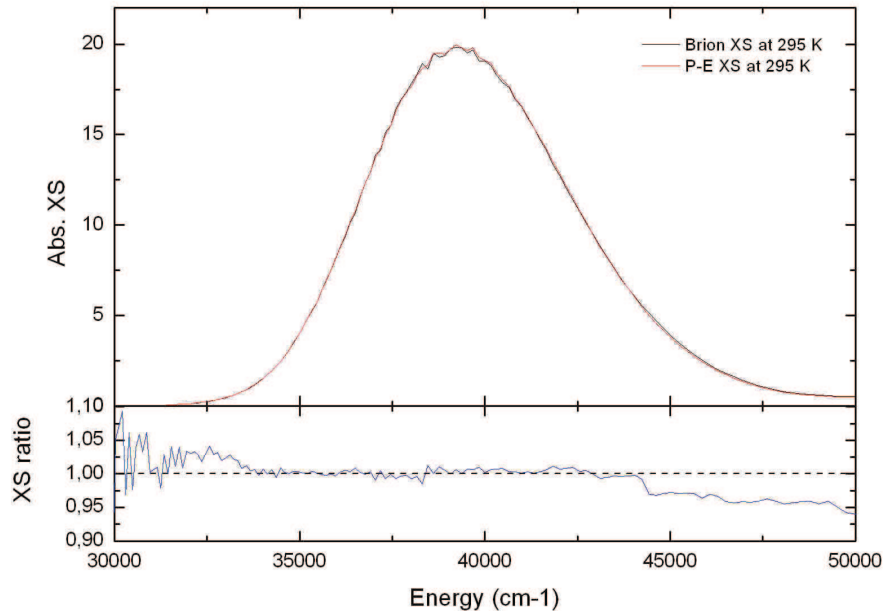


FIGURE 3.13: Spectres d'absorption expérimentaux du $^{16}\text{O}_3$ du LIPhy et de Brion [84] à la température du laboratoire (295 K). Le rapport de la section efficace (normalisée et moyennée) obtenu au LIPhy et celle de Brion paraît sur la figure du bas. En pointillés on voit la ligne marquant le "1" (l'identité des deux spectres). Les détails sur l'obtention du spectre moyenné et sa normalisation sont mentionnés dans le texte.

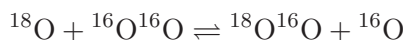
pas pu déterminer l'amplitude de la section efficace de façon absolue. Pour comparer avec le spectre de Brion, nous avons normalisé l'aire de notre section efficace avec celle de Brion. Ceci explique l'égalité à "1" du rapport de notre spectre avec celui de Brion sur l'essentiel du domaine spectral comme on peut le voir sur le panneau du bas de la figure 3.13). Dans le pied basse énergie de notre section efficace d'absorption (le domaine de la bande de Huggins) on constate de fortes variations d'amplitude. Elles s'expliquent par le bruit important constaté sur nos enregistrements de spectre à cause de la faible intensité de l'absorption. En dessous de 225 nm (au-delà de 44000 cm^{-1}), le rapport des sections efficaces connaît un décrochage systématique d'environ 3%. Ce décrochage provient d'une discontinuité sur le spectre de Brion observable en faisant un zoom sur la figure. Le faible écart à 1 du rapport de notre section efficace avec celle de Brion pour la bande de Hartley dénote de la "bonne qualité" de notre section efficace sur la plage 30000 à 50000 cm^{-1} . Cette qualité est nécessaire pour la mise en évidence des

3.4. Sections efficaces d'absorption expérimentales des isotopologues de l'ozone

faibles variations isotopiques des sections efficaces d'absorption, sauf en ce qui concerne l'amplitude absolue de celles-ci, comme discuté dans la section suivante. Cette méthode a été mise en oeuvre pour tous les mélanges d'isotopologues.

3.4.3 Comparaison expérience – théorie

Dans l'introduction de cette section expérimentale nous avons mentionné qu'à partir de proportions d'isotopologues $^{16}\text{O}_2$ et $^{18}\text{O}_2$ connues nous étions en mesure de prédire les rapports de $^{16}\text{O}_3$, $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ et $^{18}\text{O}_3$ présents dans nos échantillons. En réalité les proportions d'isotopologues obtenues peuvent être légèrement différentes des proportions statistiques attendues. On observe sur le rapport des sections efficaces de fortes oscillations aux basses énergies provenant de notre difficulté à mesurer précisément la bande de Huggins et au-delà de 44000 cm^{-1} un décrochage systématique de 3% provenant d'une discontinuité sur le spectre de Brion. Le mélange initial étant dans des proportions x de $^{16}\text{O}_2$ et y de $^{18}\text{O}_2$ ($x + y = 1$), le déclenchement de la décharge électrique fera apparaître les oxygènes atomiques ^{16}O et ^{18}O . La réaction d'échange



étant de l'ordre de 1000 fois plus rapide que celle de formation de l'ozone [43, 49, 90, 91]



elle permet d'établir un équilibre isotopique entre les espèces moléculaires $^{16}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ et les espèces atomiques ^{16}O et ^{18}O . Cet équilibre, non strictement statistique lié à la différence des ZPEs [92], génère un enrichissement en oxygènes moléculaires lourds. De la sorte, suite à la réaction d'échange, les proportions dans le mélange des espèces moléculaires seront proches de x^2 pour le $^{16}\text{O}_2$, $2xy$ pour le $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ et y^2 pour le $^{18}\text{O}_2$. Outre l'enrichissement en $^{18}\text{O}_2$ survenant avec la réaction d'échange, nous devons considérer les enrichissements lors de la formation de l'ozone, d'une part en phase gazeuse et d'autre part sur les parois de notre réacteur [93]. La figure 2.c de [93] qui représente les enrichissements en ozone attendus sous certaines conditions de pression et de température illustre le mieux nos conditions expérimentales. On obtient finalement un mélange d'isotopologue presque statistique dans les proportions : x^3 de $^{16}\text{O}_3$, $2x^2y$ de $^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}$, $2xy^2$ de $^{18}\text{O}_2^{16}\text{O}$, x^2y de $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, xy^2 de $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ et y^3 de $^{18}\text{O}_3$.

Le but de cette section est de comparer les variations des différentes sections effi-

3.4. Sections efficaces d'absorption expérimentales des isotopologues de l'ozone

caces mesurées. Quelle serait alors la meilleure façon de comparer les sections efficaces calculées et mesurées? Parmi plusieurs options possibles (analyser les données point par point après une correction des données *ab initio* imparfaites, regarder les différents moments des spectres, ...), nous avons résolu d'utiliser un modèle analytique (section 3.3.1) dont les paramètres ont été "fittés". L'avantage de ce modèle, déjà relevé précédemment (section 3.3.1), est le caractère global qui peut être attribué à chacun des 4 paramètres en fonctions desquels il est exprimé. Ces paramètres (amplitude, centre, largeur, assymétrie) sont assez faiblement corrélés et permettent d'apprécier les variations isotopiques des isotopologues soit purs et soit sous forme de mélanges d'isotopologues et à la fois sur les sections efficaces expérimentales et sur celles obtenues par nos calculs *ab initio*. Les sections efficaces *ab initio* de mélange d'isotopologues ont été générées avec des mêmes pondérations statistiques données ci-dessus pour les sections efficaces expérimentales. Les 4 paramètres et les masses effectives (voir plus loin) des mélanges seront déterminés par la même pondération, c'est à dire en supposant l'additivité de toutes ces grandeurs.

Notre comparaison entre les paramètres des sections efficaces *ab initio* et ceux des sections efficaces expérimentales ont porté sur 5 échantillons expérimentaux (les pourcentages d'oxygène moléculaire étant précis à 0.1% près). Ils sont dans les rapports présentés dans le tableau 3.4, déterminés à partir des pressions P_1 et P_2 initiales.

Echantillon #	Rapports de O ₂		Rapports de O ₃					
	¹⁶ O ₂	¹⁸ O ₂	666	686	668	868	886	888
1	1	0	1	0	0	0	0	0
2	3/4	1/4	27/64	9/64	18/64	3/64	6/64	1/64
3	1/2	1/2	1/8	1/8	1/4	1/8	1/4	1/8
4	1/4	3/4	1/64	3/64	6/64	9/64	18/64	27/64
5	0	1	0	0	0	0	0	1

Tableau 3.4: Proportions des différents isotopologues dans les 5 échantillons formés à partir de rapports connus d'isotopologues ¹⁶O₂ et de ¹⁸O₂.

Chacune des 5 sections efficaces expérimentales et des 5 sections efficaces calculées par *ab initio* ont été caractérisées par 4 paramètres obtenus en utilisant le modèle de la section 3.3.1. Les figures 3.15, 3.16 et 3.17 représentent respectivement le fit linéaire des centres, largeurs et assymétries, pour les sections efficaces *ab initio* et expérimentales des 5 échantillons suivant l'équation :

$$Parametre = A * (M_{eff(isotopologue)} - M_{eff(^{16}O_3)}) + B \quad (3.8)$$

3.4. Sections efficaces d'absorption expérimentales des isotopologues de l'ozone

Où *paramètre* représente le centre, la largeur ou l'asymétrie. La masse effective pour un isotopologue donné a été déterminée à partir d'une relation linéaire entre les 3 masses d'oxygène (voir figure 3.14) [85] : $M_{eff} = m_1 + \alpha m_2 + m_3$

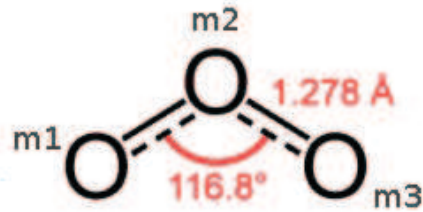


FIGURE 3.14: Schéma simplifié de la molécule d'ozone. les masses m_1 , m_2 et m_3 sont représentées de même que les valeurs à l'équilibre des longueurs et angles de liaisons.

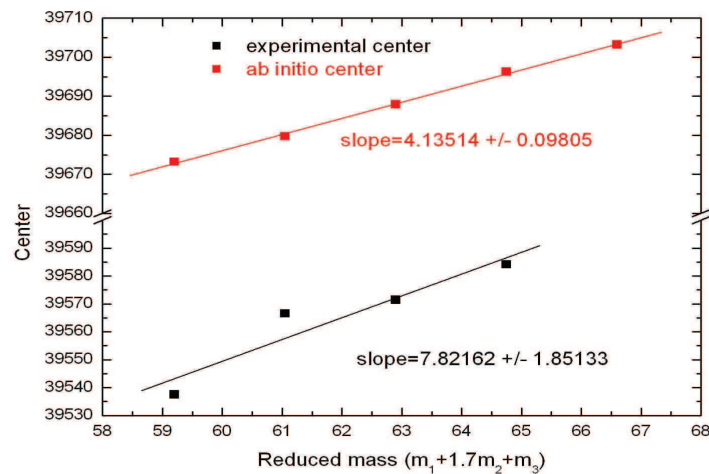


FIGURE 3.15: Centres des sections efficaces d'absorption *ab initio* et expérimentales du $^{16}\text{O}_3$, $^{18}\text{O}_3$ et de mélanges à 75/25, 50/50 et 25/75 de $^{16}\text{O}_2$ et $^{18}\text{O}_2$ initiaux.

3.4. Sections efficaces d'absorption expérimentales des isotopologues de l'ozone

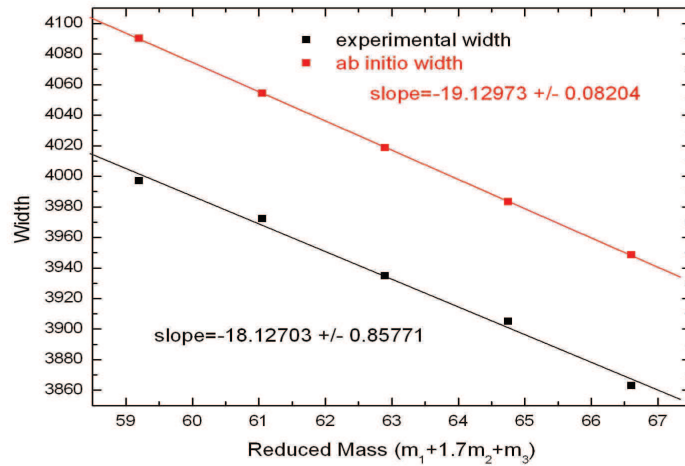


FIGURE 3.16: Largeurs des sections efficaces d'absorption *ab initio* et expérimentales du $^{16}\text{O}_3$, $^{18}\text{O}_3$ et de mélanges à 75/25, 50/50 et 25/75 de $^{16}\text{O}_2$ et $^{18}\text{O}_2$ initiaux.

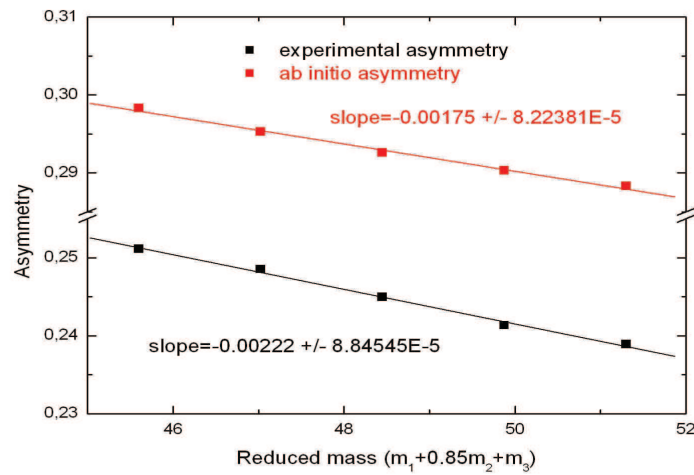


FIGURE 3.17: Assymétrie des sections efficaces d'absorption *ab initio* et expérimentales du $^{16}\text{O}_3$, $^{18}\text{O}_3$ et de mélanges à 75/25, 50/50 et 25/75 de $^{16}\text{O}_2$ et $^{18}\text{O}_2$ initiaux.

Le paramètre α est choisi pour chaque paramètre du modèle analytique de façon à "fitter" correctement les données enregistrées des différents échantillons. La valeur du paramètre α obtenue pour le centre et la largeur, 1.7, est la même que celle retenue pour

3.4. Sections efficaces d'absorption expérimentales des isotopologues de l'ozone

le ZPE ; elle diffère cependant de la valeur 0.85 obtenue pour l'asymétrie. L'amplitude a été omise parce qu'elle n'a pas pu être déterminée expérimentalement et qu'elle est directement corrélée à la largeur et n'apporte donc pas d'information à notre analyse. Le tableau 3.5 contient les valeurs des paramètres du fit linéaire mais aussi les résidu et corrélation pour les données *ab initio* et expérimentales.

Données expérimentales			
Paramètres	A	B	correlation
Centre	7.82 ± 1.85	39543.17 ± 6.41	0.84886
Largeur	-18.13 ± 0.86	4001.57 ± 3.89	0.9911
Assymétrie	$-0.00222 \pm 8.8E-5$	$0.2513 \pm 8.8E-5$	0.9937
Données <i>ab initio</i>			
Paramètres	A	B	correlation
Centre	4.14 ± 0.10	39672.74 ± 0.44	0.99776
Largeur	-19.13 ± 0.08	4089.84 ± 0.37	-0.99993
Assymétrie	$-0.00175 \pm 8.2E-5$	0.2980 ± 0.0003	0.99127

Tableau 3.5: Paramètres d'interpolations linéaires des centre, largeur et assymétrie. Le centre et la largeur sont en cm^{-1} . L'assymétrie est sans dimension.

Le premier point que l'on peut constater sur ces figures est le décalage systématique des valeurs expérimentales et *ab initio* fittées. Ces décalages systématiques sont imputables principalement aux calculs *ab initio* et plus précisément aux imperfections des surfaces de potentiel. Contrairement à la comparaison effectuée à la section 3.2.1, nous n'avons pas fait de décalage, ni de mise à l'échelle systématique afin de corriger nos données. D'une part parce que sur des mélanges d'isotopologues cela implique un accroissement d'incertitude sur les mesures et d'autre part parce que ces corrections seront plus ou moins arbitraires notamment pour l'amplitude (qui est en très corrélation à la largeur).

Les informations principales à déduire des figures 3.16 à 3.17 sont celles des pentes des droites en fonction de la masse effective : ces pentes traduisent l'effet des substitutions isotopiques, d'une part pour les sections efficaces *ab initio*, d'autre part pour les sections efficaces expérimentales : un bon accord des pentes traduit un bon accord entre les effets isotopiques expérimentaux (mesurés) et *ab initio* (calculés). Les centres obtenus expérimentalement sont peu précis à cause d'une précision insuffisante de la calibration en longueur d'onde de notre spectromètre. La calibration est refaite à chaque remise en marche du spectromètre et des fluctuations de ± 0.10 nm ont été observées. D'un échantillon à l'autre la calibration peut changer (de ± 0.10 nm) et cela conduit à

3.4. Sections efficaces d'absorption expérimentales des isotopologues de l'ozone

une incertitude de l'ordre de $\pm 12 \text{ cm}^{-1}$ sur les mesures expérimentales des centres qui se traduit par une importante incertitude sur la pente expérimentale.

On peut relever qu'en dehors de l'asymétrie, les incertitudes des paramètres de l'interpolation linéaire sont au moins d'un ordre de grandeur plus grandes sur les valeurs expérimentales que sur les valeurs *ab initio*. Ceci correspond aux diverses sources d'erreurs pour les mesures expérimentales des sections efficaces : le bruit sur les sections efficaces moyennées, le problème de calibration du spectromètre, la détermination de la masse effective évoquée à la section 3.3.1 et les pourcentages des échantillons initiaux pour les mélanges d'isotopologues. L'incertitude non nulle des deux paramètres de l'interpolation linéaire des valeurs *ab initio* (supposé numériquement très précis) est due d'une part au modèle analytique à 4 paramètres qui n'est pas parfait et d'autre part à ce que le fit linéaire est sans doute une approximation décrivant la dépendance de ces paramètres en fonction de la masse effective. En ce qui concerne l'asymétrie, comme évoqué dans la section 4.1 de [85], la similitude des incertitudes sur les données *ab initio* et expérimentales relève probablement du hasard. L'usage d'une interpolation quadratique diminue significativement le résidu du fit *ab initio* alors qu'elle ne modifie quasiment pas celle des données expérimentales. Rappelons que notre paramètre d'asymétrie est un paramètre effectif (et donc approché) qui combine les effets de la courbure (Hessien) des PESs et de l'effet quantique [89].

En conclusion de cette section, la **dépendance isotopique** des sections efficaces calculées à partir de PESs *ab initio* est en bon accord avec la dépendance isotopique observée sur des mélanges d'isotopologues. Cette comparaison confirme également que les sections efficaces calculées ont des **erreurs systématiques** qui sont dues aux défauts des surfaces d'énergie potentielles mais qui permettent néanmoins de déterminer précisément les **variations** des sections efficaces dues aux différentes substitutions isotopiques.

Chapitre 4

Photodissociation et rapports de branchement

4.1 Introduction

L'absorption d'un photon d'énergie supérieure à 8500 cm^{-1} conduit une molécule d'ozone initialement dans son état fondamental à la dissociation. Pour des photons d'énergie comprise entre 8500 et 50000 cm^{-1} la molécule peut-être excitée dans six états électroniques [66] :

- L'état 1B_2 entre 27000 et 50000 cm^{-1} - la bande de Hartley/Huggins ;
- Les états 1A_2 et 1B_1 entre 13000 et 27000 cm^{-1} - la bande de Chappuis ;
- Les états 3B_2 , 3B_1 et 3A_2 entre 8500 et 13000 cm^{-1} - la bande de Wulf¹.

Ces états sont couplés entre eux (états électroniques générant la bande de Chappuis ou de Wulf) ou avec l'état dissociatif (communément appelé R. L'état dissociatif R croise quasiment toutes les surfaces mentionnées plus haut et converge vers la voie de sortie $O(^3P) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$, qui est la même que pour l'état fondamental de l'ozone (voir figure 1 de [66]). Cette voie est aussi le canal de dissociation des états "liés" de la bande de Huggins d'énergie inférieure à la limite de dissociation (32300 cm^{-1}) de l'état B (1B_2).

Du fait des couplages et des différentes voies électroniques que la molécule peut emprunter, diverses voies de sortie sont envisageables pour la molécule à la dissociation. L'ozone excité entre 13000 et 50000 cm^{-1} se dissocie essentiellement soit en $O(^3P) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$ et soit en $O(^1D) + O_2(a^1\Delta_g^-)$ [66]. Ceci est vrai pour tout isotopologue dans la mesure où ces voies de sortie sont électroniques et ne dépendent pas de la masse. De légères différences isotopiques sont néanmoins attendues sur les proportions

1. La bande de Wulf n'est pas étudiée dans ce manuscrit.

(ou rapport de branchement) allant dans les différentes voies, proportions qui dépendent de la dynamique des noyaux et donc des masses des trois atomes d'oxygène.

Les isotopologues assymétriques ($^{16}\text{O}_2^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}$, ...) font apparaître une spécificité supplémentaire. Dans la gamme spectrale 13000 - 50000 cm^{-1} l'ozone ne peut se dissocier que suivant $\text{O}_3 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$: la rupture en $\text{O}_3 \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}$ est énergétiquement impossible. Selon la liaison qui sera brisée deux produits, isotopiquement différents pourront être obtenus : on aura deux voies isotopiquement différentes. Par exemple pour le $^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}$: $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O} + h\nu \rightarrow ^{16}\text{O}_2 + ^{18}\text{O}$ ou $^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}^{18}\text{O}$.

Le rapport de branchement entre les deux voies peut s'écarter du rapport 50%/50% que l'on prévoit (et vérifie par les calculs) pour les isotopologues symétriques.

L'objet de ce chapitre est le calcul des rapports de branchement de l'ozone :

- le *rapport de branchement électronique* pour des voies de sorties électroniques différentes
- le *rapport de branchement isotopique* ou *chimique* (voir [74] à la page 47) pour les molécules asymétriques.

La section 4.2 décrit la théorie (ou procédure) qui sous-tend ces calculs. Les résultats sont analysés dans la section 4.3.

4.2 Calcul de rapport de branchement

Le rapport de branchement détermine la portion, soit du paquet d'onde (en physique quantique), soit de trajectoires (classique et semi-classique) dans l'approche théorique ou de molécules/atomes dans l'approche expérimentale, qui se propage dans une voie donnée. Par voie ou canal on peut englober des configurations électroniques/ vibroniques/ rovibrationnelles des produits ou tout simplement différents produits pour les mêmes réactifs.

Au cours des années, différentes approches théoriques ou expérimentales ont été utilisées pour déterminer le rapport de branchement de processus chimiques. Expérimentalement, le rapport de branchement s'obtient par analyse et classification des produits du processus réactif ; ceci est parfois réalisé au travers des sections efficaces partielles. L'approche théorique, elle, repose sur des calculs classiques ou quantiques. Strictement, l'approche quantique est la plus exacte dans le traitement des problèmes de microphysique. Malheureusement, les ressources numériques importantes que celle-ci requiert (taille du système et/ou nombre de degrés de liberté importants) font qu'on lui préfère

souvent l'approche semi-classique ou même classique. D'ailleurs avec la taille croissante du système on s'attend à ce que les calculs semi-classiques et classiques convergent vers les résultats de calculs quantiques.

La détermination classique des rapports de branchement se fait par analyse des trajectoires : la molécule (dans le cas de la photodissociation de l'ozone) est lancée sur un grand nombre de trajectoires (variant de dizaine de milliers au million) et après un temps suffisant long (la picoseconde par exemple) on détermine la proportion de trajectoires atteignant les différentes voies de sortie possibles.

Les rapports de branchement quantiques et semi-classiques sont obtenus de la détermination des sections efficaces partielles. En effet la propagation quantique ou semi-classique de paquet d'onde permet d'obtenir des sections efficaces (d'absorption dans la photodissociation de l'ozone). Les sections efficaces partielles, obtenues à partir de la projection de la section efficace totale sur les diverses voies, permet de déterminer le rapport de branchement. Celui-ci est alors exprimé comme le rapport d'une section efficace partielle sur la section efficace totale (rapport de branchement électronique) ou dans certains cas (rapport de branchement isotopique) comme le rapport de sections efficaces partielles.

Une approche alternative proposée initialement par Neuhauser (voir [94] et les références incluses) fait usage de murs placés loin de la zone d'interaction. Le flux de paquet d'onde à travers les murs permettra de déterminer la proportion de paquet d'onde suivant chacune des voies. Cette approche présente un aspect physique dans la mesure où elle permet, pour une distribution de molécules (d'ozone par exemple) à différentes énergies, de compter le nombre qui se retrouve dans un certain état ou configuration à la fin du processus (de photodissociation par exemple).

Les deux sous-sections suivantes présenterons comment sont obtenus les rapports de branchement : du calcul du flux à travers les murs et du calcul des sections efficaces partielles. Deux approches que nous avons utilisées dans nos calculs pour la molécule d'ozone.

4.2.1 Flux à travers des murs absorbants

Le rapport de branchement peut-être obtenu à partir du flux de paquet d'onde à travers des murs, ici remplacés par des potentiels absorbants. Initialement il faut propager le paquet pendant un temps très long : pour la bande de Hartley/Huggins le temps choisi est de 1000 fs (résultant dans une fonction d'autocorrelation de 2000 fs)

4.2. Calcul de rapport de branchement

et pour la bande de Chappuis il est de 500 fs (fonction d'autocorrelation de 1000 fs). Le calcul typique pour un isotopologue sur un serveur en utilisant 4 processeurs de 2 Go de mémoire vive prend plus de 700 heures pour la bande de Hartley et environ 200 heures pour la bande de Chappuis. Pour ces durées de propagation, plus de 98% du paquet d'onde initial a déjà atteint la dissociation. La propagation ne s'effectue plus sur un seul état pour la bande de Hartley comme précisé dans la section 3.2.1 mais sur 2 états : l'état B et l'état R qui sont couplés. La détermination du rapport de branchement électronique comme isotopique nécessite de connaître toutes les voies de sortie possibles pour le paquet d'onde dans une certaine gamme d'énergie ; la restriction du calcul à l'état B suppose une sortie unique du paquet d'onde en oxygène singulet D ce qui est contredit par l'expérience (voir plus loin). Un calcul plus réaliste recommanderait d'inclure également l'état A mais Schinke et McBane [67] assurent que l'état A a une contribution mineure dans la détermination du rapport de branchement. Les tableaux 4.1 et 4.2 récapitulent les paramètres utilisés pour les calculs de propagation des bandes de Hartley/Huggins et Chappuis avec le code MCTDH.

	r_1	r_2	θ
Base Primitive	Sine DVR	Sine DVR	Leg/R DVR
N	256	256	64
Grille	[1.8,10.0]	[1.8,10.0]	[1.05,3.067]
n	40,50	40,50	35,40

Tableau 4.1: Paramètres de calcul de propagation pour le rapport de branchement de la bande de Hartley. N est le nombre de fonctions de la Base Primitive utilisée. n es le nombre de SPFs utilisées. Leg/R est la "restricted legendre DVR".

	r_1	r_2	θ
Base Primitive	Sine DVR	Sine DVR	Leg/R DVR
N	128	128	64
Grille	[2.0,7.8]	[2.0,7.8]	[1.05,3.067]
n	25,25	25,25	20,20

Tableau 4.2: Paramètres de calcul de propagation pour le rapport de branchement de la bande de Chappuis. N est le nombre de fonctions de la Base Primitive utilisée. n es le nombre de SPFs utilisées. Leg/R est la "restricted legendre DVR".

Les calculs sont effectués sur deux états électroniques : B et R pour la bande de Hartley, C et D pour la bande de Chappuis. Les premiers pour chacune des bandes (B et C) sont corrélés avec la sortie $O(^1D) + O_2(a^1\Delta_g^-)$ et les seconds (R et D) avec

4.2. Calcul de rapport de branchement

$O(^3P) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$. Cependant, la voie singulet est énergétiquement interdite après excitation de la bande de Chappuis.

Le calcul de dynamique s'effectue en considérant un potentiel couplant les deux états électroniques en interaction. Le couplage potentiel entre l'état B et R a été déterminé par une procédure de diabatisation [67, 74] utilisant une approche semi-empirique avec notamment un paramètre, ϵ , qui contrôle la largeur de la région de couplage. La valeur du paramètre ϵ est fixée à partir de comparaison des calculs de dynamique avec les données expérimentales et notamment le rapport de branchement du triplet P observé pour $^{16}O_3$. Les résultats montrent une faible dépendance de ce rapport avec la variation de ϵ . Nous supposons alors que le couplage potentiel utilisé, déterminé à partir des données expérimentales du $^{16}O_3$, est valide pour les autres isotopologues. En effet il serait légitime de penser que changeant d'isotopologue, le couplage potentiel devrait aussi être changé. Et bien que la "faible" dépendance du rapport de branchement avec la variation de ϵ permettent de supposer que notre hypothèse est valable, il est néanmoins nécessaire de reconstruire des couplages potentiels pour chaque isotopologue.

Sur chacune des PESs sont placés deux murs : suivant les directions \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 ce qui correspondrait à l'élongation de la molécule suivant l'une ou l'autre des liaisons O-O. Le flux à travers les murs absorbants est déterminé à partir du programme `flux84` du paquet MCTDH. L'usage des coordonnées de valence permet de s'affranchir d'un double calcul de propagation qui est indispensable si on veut déterminer le rapport de branchement isotopique (pour les molécules asymétriques) en coordonnées de Jacobi. En revanche, on constate cependant un effet de double compte de flux. Les murs absorbants placés à partir d'une distance $r = r_c$ suivant chacune des directions \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 afin d'absorber tout flux passant par \mathbf{r}_1 (ou \mathbf{r}_2), une partie du flux passant par \mathbf{r}_1 a une composante suivant \mathbf{r}_2 qui ne reste pas liée (c'est à dire tel que $r_2 < r_c$). A cause de cette singularité il est nécessaire d'inclure des opérateurs de Heaviside suivant \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 qui permettront qu'on calcule précisément la quantité de paquet d'onde allant suivant une voie uniquement.

Le programme `flux84` du code MCTDH produit les flux résolus en énergie mais aussi intégrés sur la gamme spectrale considérée. La somme des flux (suivant les différentes voies électroniques et directions) est identique à la section efficace totale de la molécule. Les flux résolus en énergie sont donc assimilables aux sections efficaces partielles.

4.2.2 Rapport de sections efficaces partielles

A la section 3.2.2 nous avons mis en évidence la difficulté d'obtenir les sections efficaces d'absorption de la bande de Huggins à partir d'une "simple" propagation de paquet d'onde. La juxtaposition d'un signal fort (bande de Hartley) et faible (bande de Huggins) conduit à des problèmes de convergence numériques qui peuvent être résolus mais au prix de gros efforts de calculs (bases primitive et spf plus denses qui provoquent un temps de propagation beaucoup plus long).

De façon similaire, l'obtention du rapport de branchement par le calcul de flux pose des problèmes dans la zone de Huggins. Les résultats que nous obtenons (présentés à la section 4.3) se comparent bien avec ceux obtenus par Schinke [67] et Grebenshchikov [95] mais ne sont pas suffisamment précis dans le domaine de Huggins. Pour palier à cette difficulté sans avoir à user de moyens numériques plus importants, nous avons déterminé le rapport de branchement isotopique entre 27000 et 31000 cm^{-1} (bande de Huggins) à partir des sections efficaces partielles.

Les sections efficaces partielles dans le domaine de la bande de Huggins sont obtenues comme à la section 3.2.2 à partir du calcul des niveaux vibrationnels. Dans les deux puits C_s de la bande de Huggins deux séries de niveaux vibrationnels paraissent. Si ces deux séries sont dégénérées pour les isotopologues symétriques, ce n'est pas le cas pour les isotopologues asymétriques comme on peut le voir sur les tableaux 3 et 4 de l'appendice qui présentent la double progression. On a donc un moyen, pour les énergies en dessous de la valeur du point selle de la surface de potentiel de l'état B (et en négligeant l'effet tunnel), de déterminer les sections efficaces partielles suivant r_1 et r_2 à partir des différentes progressions de niveaux vibrationnels. Dans notre cas, le rapport de branchement s'exprime comme :

$$\Gamma_{66+N}(\omega) = \frac{\sigma_{6-6N}(\omega)}{\sigma_{6-6N}(\omega) + \sigma_{66-N}(\omega)} = \frac{\sigma_{6-6N}(\omega)}{\sigma_{total}(\omega)} \quad (4.1)$$

Il est nécessaire de préciser l'hypothèse sur laquelle est basée cette méthode. Les niveaux vibrationnels calculés sont tous liés ce qui interdit énergétiquement une dissociation suivant la limite de dissociation de l'état B. Leur seul moyen de dissociation est au travers du couplage avec l'état répulsif R qui croise l'état B. Nous supposons donc que la portion de paquet d'onde qui est piégée (en l'absence de couplage avec l'état R) dans l'un des puits C_s (puits 1 ou 2 suivant que $r_1 > r_2$ ou inversement) n'ira à la dissociation que via l'état R donc suivant la voie triplet. La figure 4.1 illustre cette idée. L'hypothèse est justifiée dans la mesure où, comme le montre la figure 4.2 on perçoit deux vallées et une barrière relativement infranchissable par les fonctions d'ondes

vibrationnelles des niveaux de Huggins allant à la dissociation via l'état R.

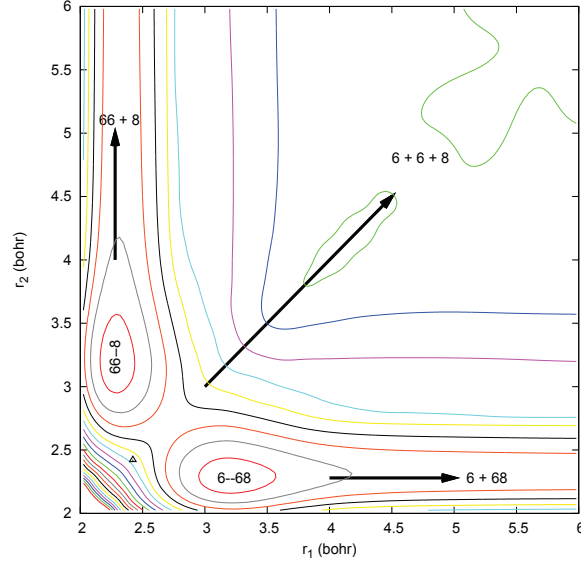


FIGURE 4.1: Tracé de contours de la Surface d'Énergie Potentielle des bandes de Hartley/Huggins. La figure est une coupe suivant r_1 et r_2 , l'angle fixé à 108.1 degré. Le triangle \blacktriangle sur la figure situe la position d'équilibre de l'état fondamental. l'écart entre chaque ligne est de 0.3 ev (2420 cm^{-1}).

4.3 Rapports de branchement

Les méthodes de calcul de la section précédente ont permis de déterminer les rapports de branchement électronique et isotopique pour différents isotopologues dans les bandes de Huggins/Hartley et Chappuis. Le rapport de branchement électronique (entre la voie triplet $O(^3P) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$ et la voie singulet $O(^1D) + O_2(a^1\Delta_g^-)$) a été calculé pour 4 isotopologues : $^{16}O_3$, $^{17}O^{16}O_2$, $^{18}O^{16}O_2$ et $^{16}O^{18}O^{16}O$. Le rapport de branchement isotopique a été calculé pour deux des isotopologues asymétriques : le $^{17}O^{16}O_2$ et le $^{18}O^{16}O_2$.

4.3.1 Rapport de branchement électronique

Le rapport de branchement dans la bande de Huggins/Hartley du $^{16}O_3$ a été calculé à partir de la méthode de flux présentée plus haut. Le rapport de branchement électronique dans la bande de Chappuis n'a pas été calculé. Dans le domaine énergétique que nous

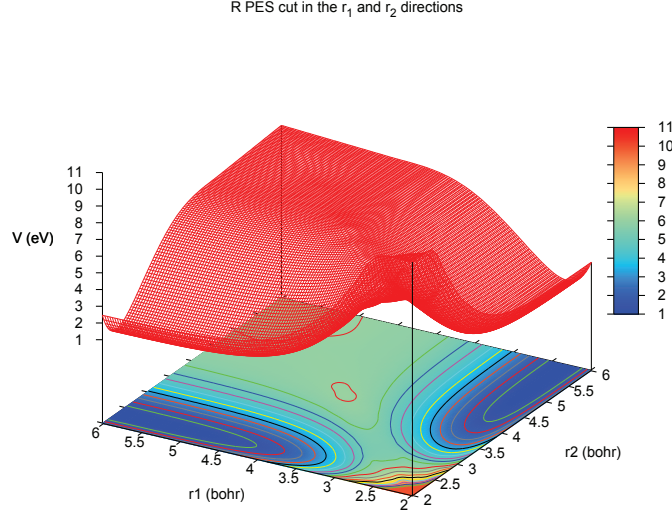


FIGURE 4.2: Tracé de contours et vue 3D de la Surface d’Energie Potentielle de l’état dissociatif R suivant r_1 et r_2 . L’angle a été fixé à 108.1 degré. On y observe les deux vallées par lesquelles se dissocient les états de la bande de Huggins mais également la barrière de potentiel qui sépare les deux voies de dissociation.

considérons pour la bande de Chappuis ($13000 - 27000 \text{ cm}^{-1}$) seule la voie de sortie $\text{O}(^3P) + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$ est ouverte (voire figure 3.1) [88] et d’ailleurs est la seule qui a été observée expérimentalement [96].

Le rapport de branchement du $^{16}\text{O}_3$ (Huggins/Hartley) est présenté à la figure 4.3 et comparé avec le calcul quantique de Grebenshchikov et Rosenwaks [95] et classique de Schinke et McBane [67]. Les résultats obtenus sont globalement semblables à ceux de [95] mais montrent un désaccord aux basses énergies (grandes longueurs d’onde) avec le calcul de [67] significatif.

Le même calcul a été répété sur différents isotopologues afin d’observer l’effet isotopique. Nous avons ainsi sélectionné les $^{17}\text{O}^{16}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$ et avons pu observer le faible effet "mass dependent" sur le rapport de branchement électronique comme on peut le voir sur la figure 4.4. On constate que le rapport de branchement du $^{17}\text{O}^{16}\text{O}_2$ est systématiquement à mi-distance de celui du $^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$ par rapport au $^{16}\text{O}_3$. Aux faibles énergies, l’effet est moins visible à cause du bruit numérique qui est beaucoup plus important.

Des calculs identiques ont été également menés sur le $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$: la comparaison

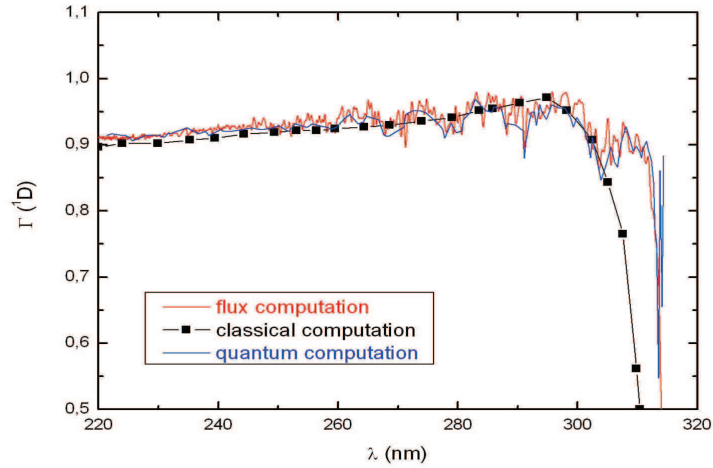


FIGURE 4.3: Rapport de branchement électronique du $^{16}\text{O}_3$ des bandes de Hartley/Huggins. Le calcul effectué par la méthode de flux à travers des murs absorbants est comparée avec le calcul quantique de Grebenshchikov et Rosenwaks [95] et classique de Schinke et McBane [67].

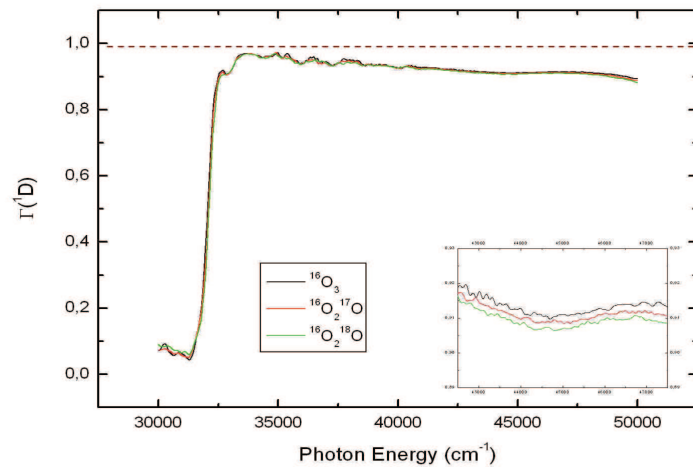


FIGURE 4.4: Rapport de branchement électronique de $^{16}\text{O}_3$, $^{17}\text{O}^{16}\text{O}_2$ et $^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$ des bandes de Hartley/Huggins entre 30000 et 50000 cm^{-1} . Il est calculé par la méthode de flux à travers des murs absorbants.

avec le rapport de branchement du $^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$ permet de préciser de quelle façon la substitution de masse intervient dans la valeur du rapport de branchement. La figure 4.5

en est l'illustration.

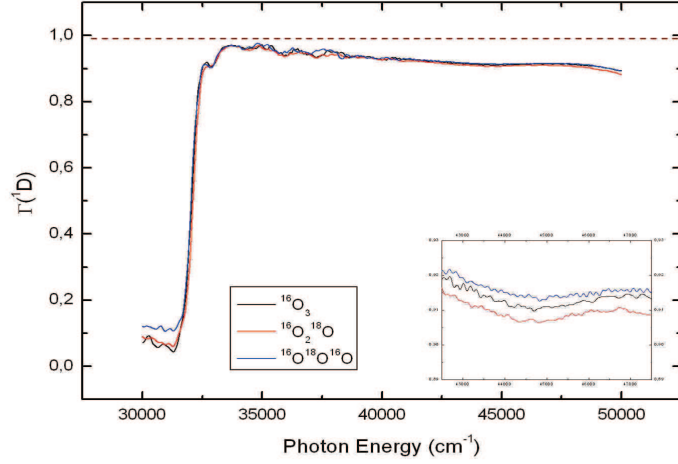


FIGURE 4.5: Rapport de branchement électronique de $^{16}\text{O}_3$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$ et $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ des bandes de Hartley/Huggins entre 30000 et 50000 cm^{-1} . Il est calculé par la méthode de flux à travers des murs absorbants.

4.3.2 Rapports de branchement isotopique

La figure 4.1 illustre l'idée du rapport de branchement isotopique. Ce rapport s'applique exclusivement aux isotopologues asymétriques de l'ozone. Dans cette section nous exprimons le rapport de branchement isotopique comme le rapport du flux partiel (section efficace partielle) sur le flux total (section efficace totale) pour les voies impliquées. En prenant le $^{16}\text{O}_3$ comme référence (son rapport de branchement isotopique est de 0.5 par symétrie) nous représentons à la figure 4.6 les rapports de branchement isotopiques des $^{17}\text{O}^{16}\text{O}_2$ et $^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$ obtenus par propagation de paquet d'onde et calcul de flux pour les bandes de Hartley/Huggins.

Comme pour le rapport de branchement électronique, l'effet "mass dependent" très évident aux hautes énergies l'est moins dans la région de Huggins. Afin de mieux le déterminer dans la région de Huggins et au prix d'un moindre effort nous l'avons exprimé suivant la procédure de la section 4.2.2. Cette approche permet de mieux révéler l'effet "mass dependent" et ainsi de pouvoir reproduire l'ensemble du rapport de branchement isotopique des $^{17}\text{O}^{16}\text{O}_2$ et $^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$ dans la bande de Hartley/Huggins qui est représenté à la figure 4.7.

4.3. Rapports de branchement

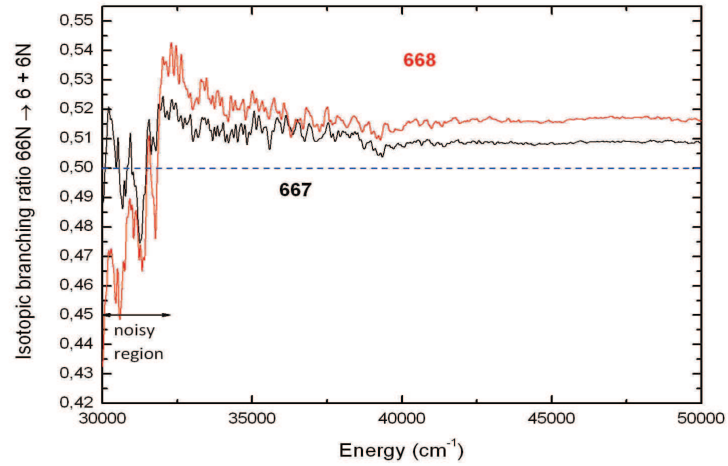


FIGURE 4.6: Rapport de branchement isotopique de Hartley/Huggins des $^{17}\text{O}^{16}\text{O}_2$ et $^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$ obtenu par calcul de flux de paquet d'onde. En dessous d'approximativement 32000 cm^{-1} les rapports de branchement obtenus sont extrêmement bruités et donc pas valables.

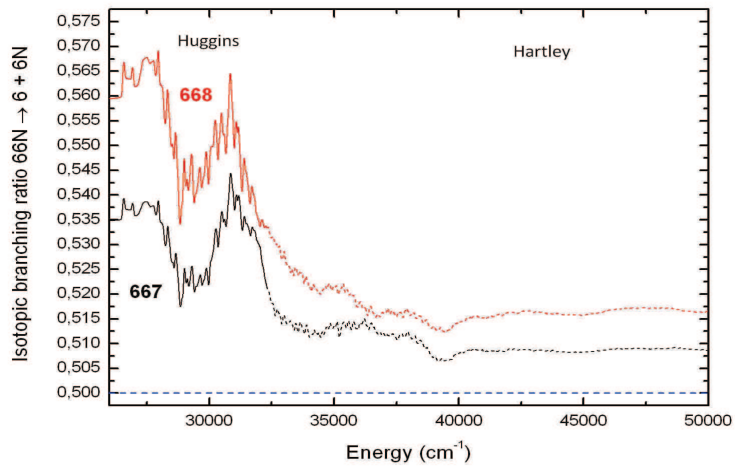


FIGURE 4.7: Rapport de branchement isotopique de Hartley/Huggins des $^{17}\text{O}^{16}\text{O}_2$ et $^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$. La contribution de la bande de Hartley, en pointillés pour $E > 32500 \text{ cm}^{-1}$, a été déterminée à partir de la méthode de flux (et correspond donc à la figure 4.6 mais avec un lissage différent) et celle de Huggins, en trait plein pour $E < 32500 \text{ cm}^{-1}$, par le rapport de sections efficaces partielles.

4.3. Rapports de branchement

Le rapport de branchement isotopique pour ces mêmes isotopologues dans la bande de Chappuis est présenté à la figure 4.8. On y observe le même effet "mass dependent".

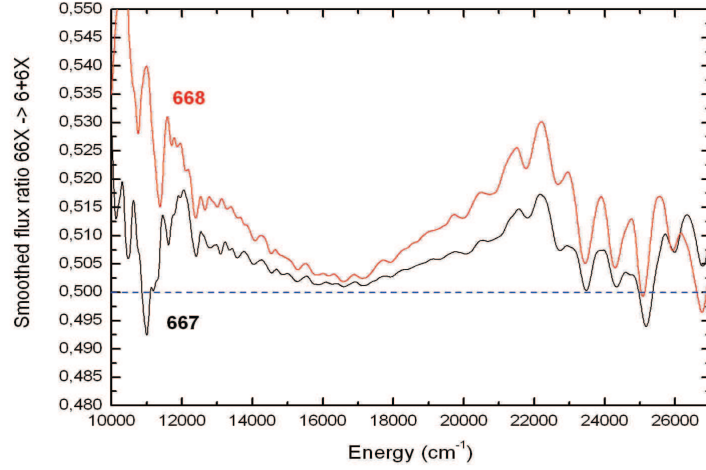


FIGURE 4.8: Rapport de branchement isotopique de Chappuis des $^{17}\text{O}^{16}\text{O}_2$ et $^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$. Le rapport de branchement a été obtenu à partir d'un calcul de flux sur les deux PESs générant la bande de Chappuis.

La rupture de symétrie entre les voies $^{18}\text{O}^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}$ et $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}_2$ (par exemple) peut-être brisée par quatre effets :

- Les énergies seuil des deux voies de dissociation diffèrent par la différence de ZPE des oxygène moléculaire produits $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ et $^{16}\text{O}_2$ qui est de 22.1 cm^{-1} pour les voies de sortie de la bande de Huggins/Hartley. Cet effet d'asymétrie ne doit être important que pour des faibles excès d'énergie par rapport aux limites de dissociation mais devrait s'amenuiser aux hautes énergies.
- La fonction d'onde initiale, qui est le (0,0,0) de l'état électronique X^1A_1 du $^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$ est de symétrie C_s et donc asymétrique dans le plan r_1, r_2 . Cet asymétrie qui se transfère durant l'excitation photonique dans l'état électronique excité a un effet qui est présent pour toutes les énergies d'excitation du photon. Nous avons quantifié son effet en intégrant le carré de la fonction d'onde initiale des deux côtés de la première diagonale ($r_1=r_2$) dans le plan (r_1, r_2) . L'effet obtenu est de 0.3% en faveur du canal $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}_2$, c'est à dire faible par rapport à l'effet global.
- La différence de masse entre ^{18}O et ^{16}O . La vitesse moyenne du ^{16}O dans l'isomère

$^{16}\text{O}-^{16}\text{O}-^{18}\text{O}$ est plus grande que celle du ^{18}O dans l'isomère $^{18}\text{O}-^{16}\text{O}-^{16}\text{O}$. Cet effet cinétique qui favorise la voie de dissociation $^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ doit être présente pour toute énergie de photon. Les calculs montrent qu'elle est la contribution majoritaire au rapport de branchement isotopique dans les régions de Hartley et Chappuis.

- La sélectivité lors du processus d'absorption observé dans la bande de Huggins. Comme le montre la figure 4.1, la PES de l'état B a deux vallées de dissociations séparées par une barrière infranchissable (sauf par effet tunnel) pour des énergies d'excitation inférieures à 35000 cm^{-1} . Ainsi, en deçà de cette valeur, l'effet cinétique mentionné dans le point précédent sera très faible. C'est plutôt le rapport des FC entre l'état initial (de la PES de l'état électronique fondamental) et l'état final (état vibrationnel lié de la PES de l'état B) qui déterminera le rapport de branchement isotopique.

Ces conclusions s'appliquent au $^{17}\text{O}^{16}\text{O}_2$ et pour la bande de Chappuis.

Ces rapports de branchement, joints aux sections efficaces, permettent de déterminer les taux de photodissociation, connus sous le nom d'intégrale J, dans la section 5.3.

Chapitre 5

Application à la Géophysique : Taux de Photodissociation de l’ozone dans la stratosphère

5.1 Introduction

L’étude isotopique de l’ozone au travers des sections efficaces d’absorption et des rapports de branchement électronique et isotopique a pour but la détermination du taux de réaction dans la photodissociation, encore connu sous le nom d’intégrale J. L’intégrale J s’écrit comme :

$$J = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda)\sigma(\lambda)\phi(\lambda)d\lambda \quad (5.1)$$

Ici, λ est la longueur d’onde, $F(\lambda)$ est la distribution spectrale du rayonnement, $\sigma(\lambda)$ est la section efficace d’absorption et $\phi(\lambda)$ le rendement quantique de photodissociation. λ_1 et λ_2 sont les limites inférieure et supérieure des longueurs d’onde entraînant la photodissociation. Notre travail couvre les bandes de Chappuis, Huggins et Hartley et va de 14000 à 50000 cm^{-1} . L’intégrale 5.1 peut être remplacée par une intégrale sur l’énergie exprimée en cm^{-1} . Afin d’estimer l’effet de la photodissociation de l’ozone dans l’atmosphère (et surtout dans la stratosphère) nous ne considérons que la photodissociation sous l’effet du rayonnement solaire, appelé **flux actinique**. Néanmoins, des calculs analogues peuvent être fait avec n’importe quel flux lumineux, naturel ou produit en laboratoire (lampe, laser, ...).

5.2 Flux actinique solaire

Selon la définition de l'IUPAC [20], le *flux actinique solaire* F_λ est la quantité de photon disponible aux molécules à un point particulier de l'atmosphère et qui, suite à une absorption, induit des processus photochimiques dans l'atmosphère. Il est calculé en intégrant la *radiance* $L(\lambda, \theta, \phi)$ suivant toutes les directions d'incidence de la lumière :

$$F_\lambda = \int_{\theta} \int_{\phi} (L(\lambda, \theta, \phi)/(hc/\lambda)) \sin\theta d\theta d\phi \quad (5.2)$$

Si la radiance est exprimée en $\text{Jm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{st}^{-1}\text{nm}^{-1}$ et hc/λ est l'énergie par quantum de lumière de longueur d'onde λ , le flux actinique est exprimé en $\text{photon.cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{nm}^{-1}$. Notons que le flux actinique, initialement en $\text{photon.cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{nm}^{-1}$ a été converti en $\text{photon/cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{cm}^{-1}$ pour faciliter le calcul des intégrales J avec nos sections efficaces qui sont calculées en fonction de E/hc (en cm^{-1}).

Le flux actinique solaire est déterminé par le rayonnement solaire entrant dans l'atmosphère et par tout changement de celui-ci causé par les particules et gaz atmosphériques (diffusion Rayleigh par l'ozone stratosphérique, la diffusion et l'absorption par les aérosols et les nuages) et la reflexion du sol. Il est donc dépendant de la longueur d'onde de la lumière, de l'altitude et de conditions spécifiques de l'environnement.

Le flux actinique utilisé dans ce travail a été calculé par Sasha Madronich, chercheur du NCAR (Boulder, Colorado, USA). Le flux dépendant de la longueur d'onde du rayonnement et de l'altitude a été déterminé en effectuant une moyenne pondérée sur la latitude (17 latitudes de 85N à 85S) et les saisons des flux mesurés et interpolés. La figure 5.1 présente ce flux à différentes altitudes dans la gamme 20000 – 60000 cm^{-1} .

Dans la bande de Hartley (32000 - 50000 cm^{-1}), le flux actinique connaît une forte décroissance : elle est due à l'absorption par l'ozone stratosphérique situé à environ 40 km d'altitude. A de plus grandes énergies de photon ($\geq 50000 \text{ cm}^{-1}$), la décroissance du flux est due à l'oxygène moléculaire qui absorbe dans la bande de Schumann-Runge.

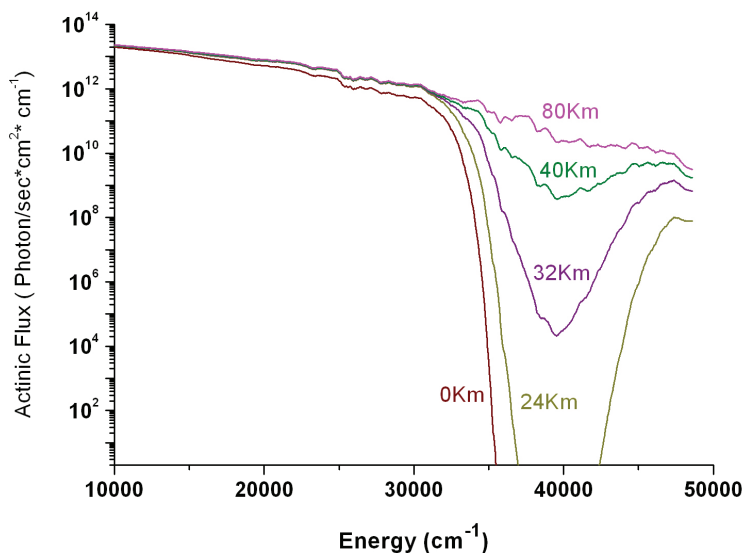


FIGURE 5.1: Flux actinique solaire moyenné sur la latitude à différentes altitudes. Le flux diminue considérablement dans la bande de Hartley (32000 - 50000 cm^{-1}) du fait essentiellement de l'absorption du rayonnement solaire par l'ozone. Noter l'échelle log du flux actinique qui couvre 13 ordres de grandeur. Le faible "bruit" au delà d'environ 50000 cm^{-1} n'est pas réel ; il correspond à un lissage plus fort.

5.3 Fractionnement isotopique et taux de réaction

5.3.1 Fractionnement isotopique

Le facteur de fractionnement $\varepsilon(\lambda)$ s'exprime, en pour mil, comme la différence des sections efficaces d'absorption de l'espèce rare sur l'espèce majoritaire.

$$-\varepsilon(\lambda) = -\left(\frac{\sigma'(\lambda)}{\sigma(\lambda)} - 1\right) \quad (5.3)$$

Lorsque les taux de photodissociation de différents isotopologues sont comparés, le facteur de fractionnement représente la quantité la plus importante.

Nous avons calculé le facteur de fractionnement des isotopologues d'intérêt atmosphérique dans les bandes de Chappuis et Hartley/Huggins. Les résultats obtenus sont comparés avec ceux de Liang et al. [17] pour la bande de Chappuis (figure 5.2) et pour la bande de Hartley/Huggins (figure 5.3).

Les fractionnements *ab initio*, obtenus par nos calculs, ont été moyennés sur 1000

5.3. Fractionnement isotopique et taux de réaction

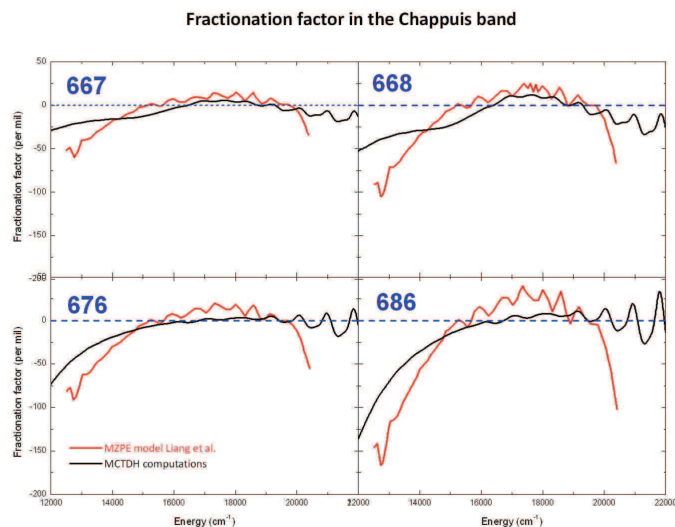


FIGURE 5.2: Facteur de fractionnement dans la bande de Chappuis : entre 12000 et 22000 cm^{-1} . Les données calculées (en noir) sont comparées avec celles de Liang et al. [17] (en rouge). Le fractionnement obtenu à partir des données *ab initio* (en noir) a été moyenné sur 1000 cm^{-1} à cause des oscillations. Les détails sont mentionnés dans le texte.

cm^{-1} à cause des oscillations présentes sur ceux-ci. Le moyennage permet de comparer les calculs effectués avec ceux basés sur le modèle semi-analytique de Liang et al. A la moyenne, le fractionnement *ab initio* et semi-analytique sont du même ordre aussi bien pour la bande de Chappuis que pour celle de Hartley. Egalement on constate l'effet "mass dependent" quand on compare les substitutions isotopiques avec ^{17}O et ^{18}O , déjà mentionné dans [17].

On observe également des différences notoires entre les fractionnements *ab initio* et semi-empiriques. Les fractionnements dans la bande de Chappuis respectent l'effet "mass-dependent" mais dans le "mauvais" sens vers le sommet de la section efficace (entre 15000 et 19000 cm^{-1}). L'effet isotopique *ab initio* est dans cette région deux fois moins important quand on passe de ^{17}O à ^{18}O tandis que celui prédit par le modèle semi-analytique l'est deux fois plus. Ceci est la conséquence de l'usage d'une forme gaussienne (qui n'est clairement pas la mieux adaptée) pour représenter la bande de Chappuis et la variation isotopique. De la même façon la décroissance du fractionnement prévue au niveau des pieds de la section efficace (entre 12000 et 15000 cm^{-1} et entre 19000 et 22000 cm^{-1}) est beaucoup plus abrupte dans le modèle semi-analytique que sur les

5.3. Fractionnement isotopique et taux de réaction

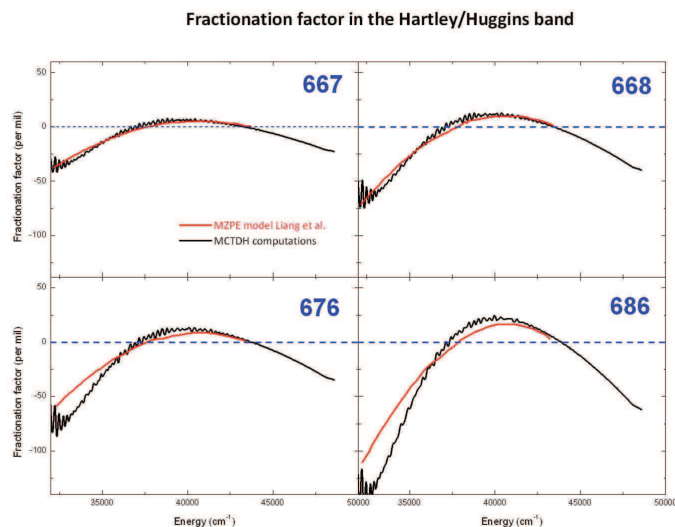


FIGURE 5.3: Facteur de fractionnement dans la bande de Hartley/Huggins : entre 28000 et 50000 cm^{-1} . Les données calculées (en noir) sont comparées avec celles de Liang et al. [17] (en rouge). Le fractionnement obtenu à partir des données *ab initio* (en noir) a été moyenné sur 1000 cm^{-1} à cause des oscillations. Les détails sont mentionnés dans le texte.

valeurs *ab initio*.

Dans la bande de Hartley la comparaison avec les isotopologues asymétriques monosubstitués est généralement plus correcte autour du maximum de la section efficace (entre 32000 et 44000 cm^{-1}). Le modèle semi-analytique par contre ne rend pas bien compte de la variation isotopique sur les substitutions par ^{17}O et ^{18}O des isotopomères symétriques (676 et 686). La décroissance est systématiquement moins rapide sur les valeurs semi-analytiques que sur les valeurs expérimentales.

Les valeurs du facteur de fractionnement de [17] ont été tronquées au-delà de 44000 cm^{-1} et en dessous de 32000 cm^{-1} . Au-delà de 45000 cm^{-1} les mesures expérimentales de section efficace ont de moins en moins une allure gaussienne (confère figure 3.2) : la remontée observée étant due à la bande de Schumann-Runge de l'oxygène moléculaire. En dessous de 32000 cm^{-1} les auteurs, ayant toutefois notés un fractionnement très important dans cette gamme énergétique (27000 - 32000 cm^{-1}) en comparant les sections efficaces du 666 et du 888, ont choisi à cause de la faible intensité de la bande de Huggins de ne pas en tenir compte dans la détermination de l'enrichissement. Par l'*ab initio* nous avons la possibilité de déterminer les sections efficaces de l'ozone (et ses isotopologues)

5.3. Fractionnement isotopique et taux de réaction

très précisément aussi bien au-delà de 45000 cm^{-1} qu'en dessous de 32000 cm^{-1} . Dans la bande de Huggins (en dessous de 32000 cm^{-1}), le facteur de fractionnement à la moyenne est beaucoup plus important que sur l'ensemble de la bande de Hartley comme on peut le voir sur la figure 5.3. On constate également que le modèle semi-analytique n'est pas à même de reproduire précisément les valeurs de fractionnement obtenues par le calcul *ab initio*, bien que les tendances globales soient correctes.

Dans la stratosphère, en dessous de 32 km, la contribution de la bande de Huggins dans l'intégrale J est de plus en plus importante comme on peut le voir sur la figure 5.4.

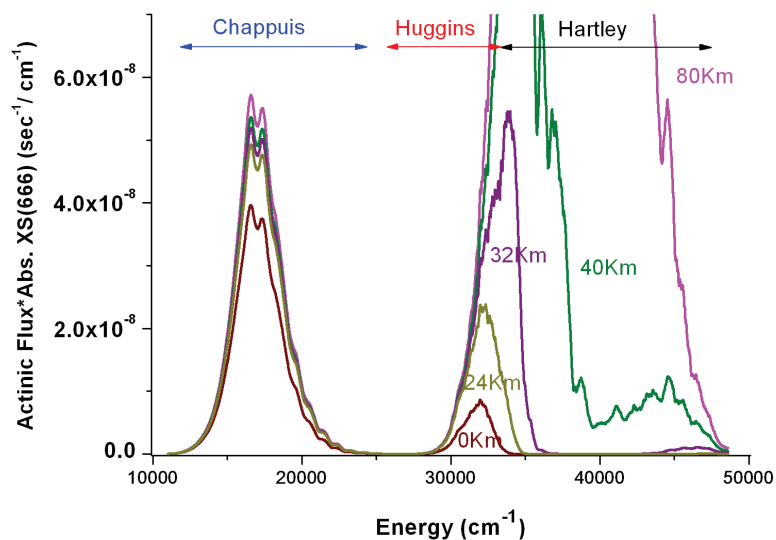


FIGURE 5.4: Contribution à l'intégrale J du $^{16}\text{O}_3$ entre 12000 et 50000 cm^{-1} . Elle s'exprime comme le produit de la section efficace du $^{16}\text{O}_3$ par le flux actinique à différentes altitudes (0, 28, 40 et 80 kms). Les bandes de Chappuis, Huggins et Hartley sont marquées pour apprécier leurs apports à l'intégrale J. Les figures équivalentes pour les autres isotopologues sont très semblables à celle du $^{16}\text{O}_3$.

Négliger la contribution de la bande de Huggins dans la détermination de l'enrichissement isotopique a une conséquence importante comme on peut le présager à la vue des valeurs importantes du fractionnement observées pour cette bande. Ces éléments seront détaillés dans la section suivante.

5.3.2 Taux de photodissociation et enrichissement isotopique

La détermination des taux de photodissociation et l'enrichissement isotopique est lié au rayonnement utilisé (flux solaire, lampe, laser, ...). Dans cette section, les résultats que nous présenteront découleront de ceux obtenus à partir du flux actinique solaire moyenné sur la latitude et présenté à la section 5.2.

5.3.2.1 Taux de photodissociation

La validité du calcul de l'enrichissement isotopique à partir des données *ab initio* peut être fait à partir de la comparaison des intégrales J du $^{16}\text{O}_3$ expérimentales et *ab initio*. La figure 5.5 présente les valeurs de l'intégrale J expérimentale et *ab initio* à différentes altitudes. En dessous de 20 kms, les intégrales J diffèrent de moins de 5%.

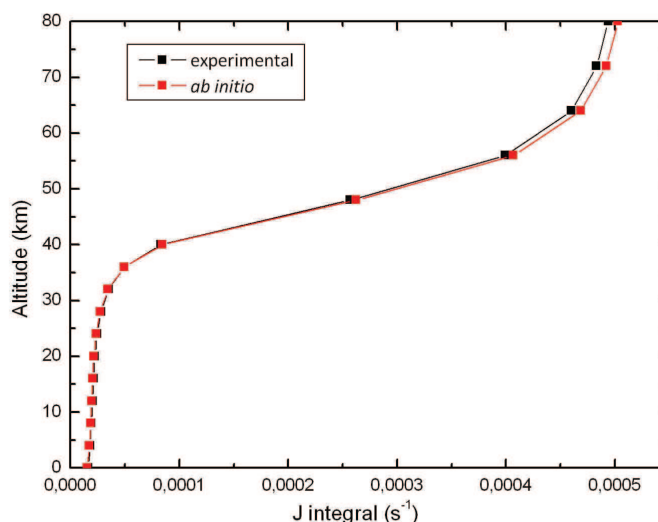


FIGURE 5.5: Comparaison entre les intégrales J du $^{16}\text{O}_3$ expérimentale et *ab initio* à différentes altitudes entre 0 et 80 kms. L'intégrale J s'exprime comme le produit de la section efficace du $^{16}\text{O}_3$ par le flux actinique à différentes altitudes.

Cette différence décroît à 2% au-dessus de 20 km puis reaugmente au dessus de 60 km du fait de l'imperfection des calculs *ab initio* à haute énergie ($E \gtrsim 45000 \text{ cm}^{-1}$).

Les figures 5.6 (a) et (b) présentent respectivement le taux de photodissociation (équation 5.1) et le taux d'obtention d'oxygène atomique singulet D ($\text{O}(^1\text{D})$) de diffé-

5.3. Fractionnement isotopique et taux de réaction

rents isotopologues (667, 668, 676, 668) de la molécule d’ozone en fonction de l’altitude. Les petite différences entre les intégrales J représentées à la figure 5.6 sont liées aux

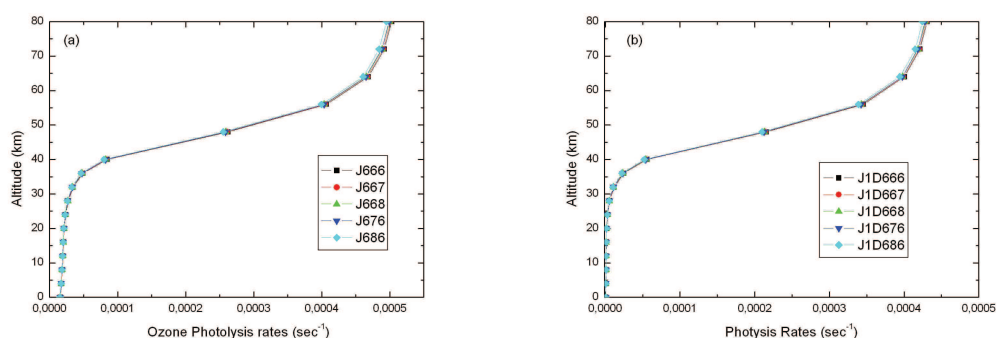


FIGURE 5.6: (a) Taux de photodissociation de différents isotopologues de l’ozone. (b) Taux d’obtention de $O(^1D)$ pour différents isotopologues. Les isotopologues pour lesquels ces taux sont calculés sont les monosubstitués d’intérêt atmosphérique : 667, 668, 676 et 686.

petites différences entre les sections efficaces d’absorption des différents isotopologues (parce que le flux actinique est le même pour tous les J) qui sont maximales dans la bande de Huggins comme on a pu s’en rendre compte sur la figures du facteur de fractionnement (figure 5.3). Les taux d’obtention d’oxygène atomique singulet D ($O(^1D)$) sont obtenus en remplaçant dans l’équation 5.1 le rendement quantique de la photodissociation $\phi(\lambda)$ (considéré comme valant approximativement 1 pour l’ozone), par le rapport de branchement électronique calculé dans le chapitre ?? : le rapport de branchement électronique (pour l’obtention du $O(^1D)$) est nul pour les énergies en dessous de la limite de dissociation de l’état B pour chaque isotopologue.

Sur les figures 5.6 trois gammes d’altitudes sont identifiées :

- Au dessus de 40 km, le flux actinique est faiblement absorbé (comparé à la valeur à 80 km) par l’ozone présent aux hautes altitudes et les taux de photodissociation pour les différents isotopologues sont grands et semblables.
- Entre 40 km et 24 km les taux de photodissociation de tous les isotopologues décroissent brutalement d’un facteur de 20 parce que la contribution de la bande de Hartley dominante décroît considérablement, tandis que celle de la bande de Chappuis est pratiquement inchangée.
- En dessous de 24 km les taux de photodissociation atteignent un plateau qui est essentiellement dû à la bande de Chappuis.

Le meilleur moyen de se rendre compte des petites différences entre les taux de photodissociation est au moyen des enrichissements isotopiques présentés dans la section

suivante.

5.3.2.2 Enrichissement isotopique

L'enrichissement isotopique en fonction de l'altitude s'exprime en pourcent selon la formule suivante :

$$\varepsilon_{abc}(h) = -100 \times \left(\frac{J_{abc}(h)}{J_{666}(h)} - 1 \right) \quad (5.4)$$

Le moins reflète le fait qu'un large J correspond à un large taux de photodissociation (et donc destruction) d'un isotopologue : on parlerait sinon d'appauvrissement plutôt qu'enrichissement. Le $^{16}\text{O}_3$ est pris pour référence dans la mesure où il représente 99% de la quantité totale d'ozone.

La figure 5.7 représente les enrichissements isotopiques pour différents isotopologues. Les enrichissements calculés dans le cadre de cette thèse sont représentés par des lignes

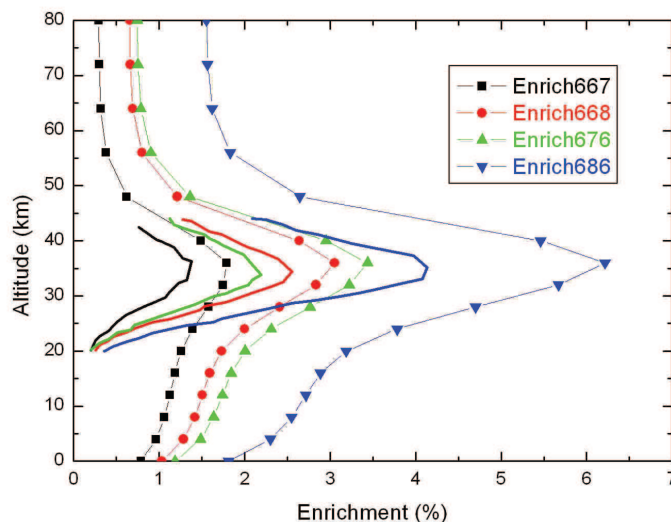


FIGURE 5.7: Enrichissement en fonction de l'altitude de différents isotopologues (667, 668, 676, 686) de l'ozone. Les lignes avec les symboles représentent l'enrichissement calculé dans le cadre de ce travail ; les autres plus marquées sont celles obtenues par Liang et al. [17].

avec des symboles ; ceux obtenus par Liang et al. sont représentés avec des lignes en gras. La figure nous permet de constater que l'effet "mass dependent" mentionné par Miller et al. [16] et Liang et al. [17] est bien visible avec de meilleurs calculs. Egalement

5.3. Fractionnement isotopique et taux de réaction

la tendance des enrichissements obtenus précédemment [16, 17] est en bon accord avec ceux obtenus ici et supposés plus précis. On s'aperçoit surtout que l'enrichissement isotopique obtenu par nos calculs est systématiquement d'environ 50% plus grand que ce qui était obtenu par le groupe de CALTECH. La raison de ce désaccord est due à la négligence de la bande Huggins dans la détermination de l'enrichissement isotopique, mais aussi les problèmes du modèle qu'ils ont utilisé et qu'on a mis en évidence dans la section 5.3.1. La figure 5.8, qui compare les enrichissements obtenus par Liang et al. [17] avec ceux obtenus ici en ôtant l'apport de la bande de Huggins illustre mieux cette assertion. Nos résultats (lignes avec des symboles) obtenus dans cette comparaison concordent mieux de façon générale avec ceux obtenus précédemment par Liang et al (ligne en traits pleins) ; mais ils sont tout de même supérieurs aux valeurs de Liang et al. On note toutefois que le modèle utilisé par Liang et al s'avère (comme la figure 5.3 le montre) assez décevant en ce qui concerne la description de la substitution isotopique pour les isotopologues symétriques.

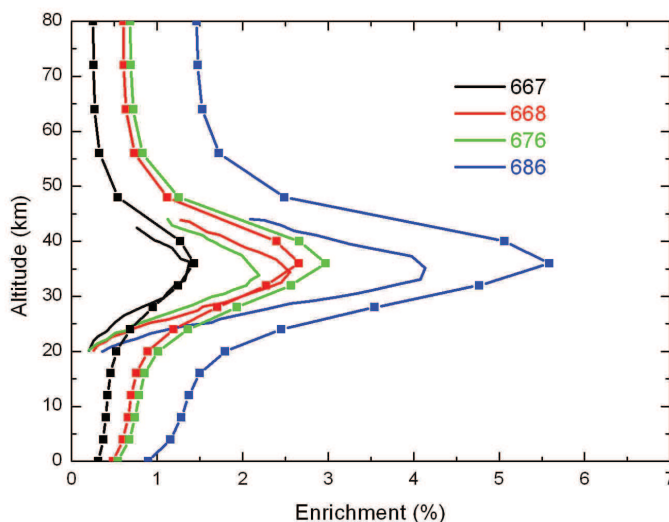


FIGURE 5.8: Enrichissement en fonction de l'altitude de différents isotopologues (667, 668, 676, 686) de l'ozone en excluant la bande de Huggins. Les lignes avec les symboles représentent l'enrichissement calculé dans le cadre de ce travail ; les autres plus marquées sont celles obtenues par Liang et al. [17].

Ces (nouveaux) enrichissements dû à la photodissociation, bien que valables uniquement pour le flux actinique moyen décrit dans la section 5.2, auront un effet significatif

5.3. Fractionnement isotopique et taux de réaction

sur l'enrichissement global de l'ozone stratosphérique une fois que le processus de formation, connu pour produire de forts enrichissements [9, 11] sera inclus dans un modèle global.

L'allure/tendance des enrichissements de la figure 5.7 peut être comprise si nous exprimons les taux de photodissociation et enrichissement d'un isotopologue particulier "abc" de la façon suivante :

- Le taux de photodissociation est décomposé suivant une contribution des bandes de Chappuis et Huggins/Hartley

$$Taux.Photolyse_{abc}(z) = \left(P_{abc}^{Chappuis}(z) + P_{abc}^{Huggins/Hartley}(z) \right) \cdot J_{abc}$$

P est le pourcentage de chacune des bandes dans le taux de photodissociation total. Il est représenté sur la figure 5.9.

- L'enrichissement est décomposé de la même façon sur les différentes bandes selon la relation

$$Enrichissement_{abc}(z) = P_{666}^{Chappuis} \cdot E_{abc}^{Chappuis}(z) + P_{666}^{Hug/Hart} \cdot E_{abc}^{Hug/Hart}(z)$$

Les enrichissements partiels E pour les différentes bandes sont obtenus selon la relation 5.4, en effectuant l'intégrale J dans le domaine énergétique de la bande considérée. Ils sont représentés sur la figure 5.10.

La figure 5.10 montre que la contribution de la bande de Chappuis à l'enrichissement isotopique est généralement très faible, de l'ordre du pourcent. La variation de l'enrichissement avec l'altitude est donc, essentiellement dû aux bandes de Huggins et Hartley. Le produit du pourcentage des bandes par l'enrichissement partiel forme alors les variations observées de l'enrichissement total provenant de la photodissociation de l'ozone.

De façon plus exacte, la contribution de la bande de Huggins/Hartley peut également être découpée sur les différentes bandes. Ces contributions (qui ne sont pas représentées ici) montrent que :

- Le pourcentage de la bande de Huggins est de 1 à 5 fois plus important que celui de la bande de Hartley en dessous de 25 km et qu'il devient quasiment insignifiant (45 fois moins fort) au-delà de 50 km.
- L'enrichissement partiel de la bande de Huggins reste quasiment constant, ayant une valeur de 17% sur toute la gamme d'altitude considérée tandis que pour la

5.3. Fractionnement isotopique et taux de réaction

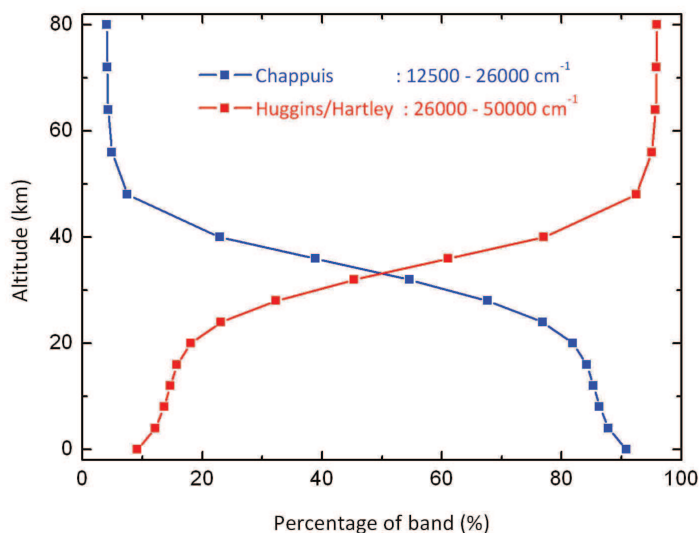


FIGURE 5.9: Pourcentages des bandes de Chappuis et Huggins/Hartley en fonction de l'altitude dans le taux de photodissociation du $^{16}\text{O}_3$. Le taux de photodissociation a été obtenu à partir de l'intégrale *J ab initio* intégrée entre 12000 et 50000 cm^{-1} .

bande de Hartley il part de 12% à basse altitude pour 2% au-delà de 60 km. Cette diminution s'expliquant par la faible variation du flux actinique à haute altitude. Ainsi, à basse altitude (en dessous de 25 km) l'enrichissement isotopique provient essentiellement de la bande de Huggins, tandis qu'à haute altitude (au dessus de 50 km) il provient de la bande en majorité de la bande de Hartley qui est par contre faible du fait du flux actinique solaire qui est monotone à ces altitudes.

L'enrichissement en $\text{O}(^1\text{D})$ en fonction de l'altitude a également été obtenu pour les mêmes isotopologues (667, 668, 676, 686). Il est représenté à la figure 5.11. Cet enrichissement présente de l'intérêt dans la mesure où le singulet $\text{O}(^1\text{D})$ est métastable et donc beaucoup plus réactif que le triplet du fondamental $\text{O}(^3\text{P})$. La production du $\text{O}(^1\text{D})$ est dominante (rapport de branchement ≈ 0.9) pour des photons d'énergie plus grande que 32300 cm^{-1} (qui correspond à l'énergie de dissociation de l'état B) tandis qu'en dessous de cette valeur le $\text{O}(^3\text{P})$ est dominant. L'enrichissement en $\text{O}(^1\text{D})$ est

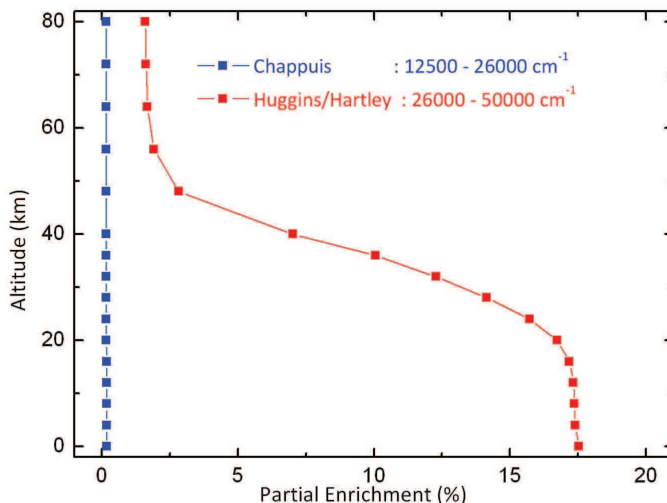


FIGURE 5.10: Enrichissement partiel des bandes de Chappuis et Huggins/Hartley en fonction de l'altitude du $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$.

défini de la même façon que l'enrichissement dû à la photodissociation,

$$\varepsilon_{abc}^{O(^1D)}(h) = 100 \times \left(\frac{J_{abc}^{O(^1D)}(h)}{J_{666}^{O(^1D)}(h)} - 1 \right) \quad (5.5)$$

avec simplement l'ajout du label $\text{O}(^1\text{D})$ à chaque J et le retrait du signe moins qui précédait l'enrichissement dû à la photodissociation. Les enrichissements en $\text{O}(^1\text{D})$ sont essentiellement négatifs parce que quasiment tous les taux de photodissociation des isotopologues rares sont plus petits que ceux de l'isotopologue principal $^{16}\text{O}_3$ qui est pris comme référence. Les isotopologues 676 et 686 ne produisent que du $^{16}\text{O}(1\text{D})$ tandis que les asymétriques 667 et 668 produisent du $^{16}\text{O}(1\text{D})$ et du $^{17}\text{O}(1\text{D})$ (pour le 667) et le $^{16}\text{O}(1\text{D})$ et $^{18}\text{O}(1\text{D})$ (pour le 668) dans un rapport qui n'est pas exactement 50%-50%.

5.4 Implications en chimie atmosphérique

Les travaux sur les mesures stratosphériques de Haverd et al. [36] et Krankowsky et al. [37] ont présenté des valeurs d'enrichissement isotopique dû à la photodissociation de l'ozone. Leurs résultats et notamment ceux de Krankowsky et al. sont en bon

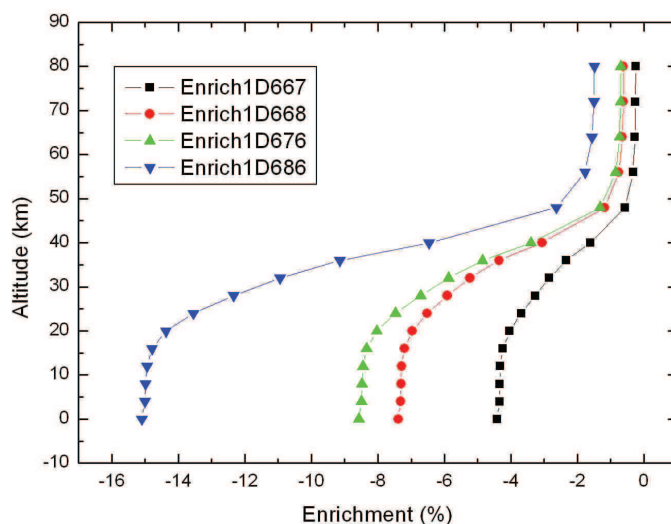


FIGURE 5.11: Enrichissement en $O(^1D)$ en fonction de l'altitude de différents isotopologues (667, 668, 676, 686) de l'ozone. Globalement, tous les isotopologues rares produisent moins de $O(^1D)$ que le $^{16}O_3$.

accord avec ceux présentés par Miller et al. [16]. Les enrichissements dus à la photodissociation sont de l'ordre de 10% à 30% de ceux produits par la formation de l'ozone. L'augmentation de 50% des enrichissements que nous avons obtenu (par rapport à ceux de [16, 17]) se traduit par une augmentation de seulement 5 à 15% de l'enrichissement global. Ceci n'exclut toutefois pas la possibilité que d'autres réactions contribuent à l'enrichissement isotopique de l'ozone dans une proportion éventuellement plus faible que celle de la photolyse. Une réaction potentiellement susceptible d'avoir un apport conséquent serait celle de destruction de l'ozone par collision avec un troisième corps M [57]. Une comparaison plus exacte et complète entre les enrichissements de l'ozone observés dans la stratosphère et ceux calculés par un modèle nécessitent de prendre en compte d'autres mécanismes de destruction (avec O_2 , Cl, OH, ...) qui peuvent également contribuer à l'enrichissement global. Ces types d'enrichissement par réaction chimique n'ont pas été étudiés jusqu'à présent et manquent d'évidences expérimentales aussi bien en laboratoire que dans la stratosphère.

Les taux de photodissociation et donc l'enrichissement dépendent fortement de l'altitude mais aussi de la latitude de par la relation des taux de photodissociation avec

5.4. Implications en chimie atmosphérique

le flux actinique solaire. Le flux actinique considéré dans le cadre de ce travail a été moyenné sur la latitude avec une pondération favorisant les régions proches de l'équateur sur celles proches des pôles. Ainsi il est fort probable que les comparaisons avec certains relevés stratosphériques ne correspondent pas précisément avec les valeurs obtenues ici pour les mêmes latitudes. Un modèle à 2 dimensions incluant l'altitude aussi bien que la latitude serait alors plus indiqué pour effectuer des comparaisons.

Peu de temps après l'observation de l'enrichissement isotopique en ^{18}O de l'ozone stratosphérique, un enrichissement significatif était également observé sur le CO_2 [97] stratosphérique. Pour cet enrichissement qui ne présentait pas la signature "mass-dependent" [98], Yung et al. [58] ont proposé un transfert de l'enrichissement isotopique de l'ozone sur le CO_2 . Le transfert se produit au travers des 3 équations suivantes :



L'élément essentiel pour la détermination de ce transfert est la composition isotopique en $\text{O}({}^1\text{D})$ qui ne peut être obtenue expérimentalement [15]. Les calculs de rapports de branchement électroniques et d'enrichissement isotopique en $\text{O}({}^1\text{D})$ qui peuvent être obtenus en prolongement des résultats montrés sur les figures 5.7 et 5.11 devraient permettre de répondre à ce manque. L'identification de l'origine de la signature isotopique du CO_2 fournira d'importantes informations sur les échanges troposphère-stratosphère.

Plusieurs autres espèces moléculaires atmosphériques possèdent des signatures provenant de l'anomalie isotopique de l'ozone de façon directe (NO_3^-) ou par la chimie secondaire après photodissociation de l'ozone (N_2O). La caractérisation de l'anomalie isotopique de l'ozone (formation et dissociation) et l'identification des processus qui conduisent à la composition isotopique des molécules traces arborant des signatures isotopiques héritées de l'ozone sont d'importants réservoirs d'informations pour la compréhension aussi bien de la chimie atmosphérique que de l'évolution de notre planète.

Chapitre 6

Conclusions

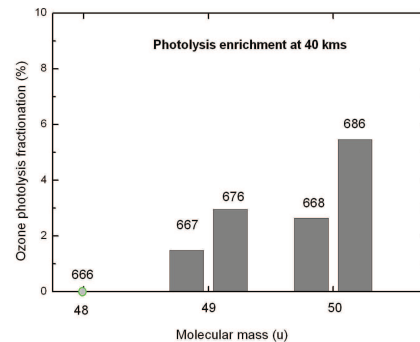
Cette thèse avait pour but de déterminer l'apport du processus de photolyse à l'enrichissement isotopique de l'ozone. L'approche utilisée était majoritairement théorique.

Le code de calcul MCTDH [59, 65] a été utilisé pour effectuer les calculs de dynamique quantique sur les surfaces de potentiel *ab initio* de la molécule d'ozone calculées dans le groupe de R. Schinke [66, 67]. Ces calculs nous ont permis d'obtenir les sections efficaces d'absorption dans les bandes de Hartley, Huggins et Chappuis (gamme spectrale 12000-50000 cm^{-1}) et les rapports de branchement électroniques et isotopiques des isotopologues de l'ozone.

Les sections efficaces de la bande de Hartley de 18 isotopologues de l'ozone ont pu être caractérisées à partir des 4 paramètres d'un modèle analytique [89], basé sur le principe de la réflexion [74], qui décrit convenablement l'enveloppe des sections efficaces lors du processus direct de photodissociation. Le même modèle a permis de caractériser les sections efficaces d'absorption expérimentales et *ab initio* de mélanges d'isotopologues. La comparaison des paramètres du modèle analytique des sections efficaces expérimentales et *ab initio* indiquent la bonne qualité des calculs effectués.

Les sections efficaces et les rapports de branchements calculés nous ont permis d'obtenir le fractionnement isotopique, les taux de photodissociation et les enrichissements isotopiques des différents isotopologues. Ces résultats qui montrent un effet "**mass dependent**" de l'enrichissement isotopique par photolyse de l'ozone peuvent être résumés à travers les tableaux et figures suivants :

Formation	Photodissociation
MIF	MDF
$\text{Enrich}_{aba} < \text{Enrich}_{aab}$	$\text{Enrich}_{aab} < \text{Enrich}_{aba}$



Comparison between **formation** and **photodissociation** processes enrichments

Enrichment obtained from selectivity in ozone **photodissociation** process at 40 kms.

La comparaison de nos résultats avec ceux proposés précédemment par le groupe de Caltech [16, 17] montre que :

- le modèle analytique utilisé par ceux-ci n'était pas suffisamment élaboré pour rendre compte de toutes les modifications des sections efficaces suite à la substitution isotopique
- le fait de négliger la bande de Huggins dans la détermination de l'enrichissement isotopique [16], bien que son intensité soit de trois ordres de grandeur environ plus faible que celle de Hartley, a pour effet de diminuer l'enrichissement isotopique dû à la photolyse de l'ozone.

Les résultats présentés dans cette étude (taux de photodissociation et rapports de branchement isotopiques) peuvent être utilisées, dans la détermination de l'enrichissement isotopique de l'ozone dans la stratosphère, comme paramètres d'entrée pour les modèles de cinétique chimique. Les sections efficaces et les rapports de branchement calculés pour les différents isotopologues peuvent aussi être utilisés sur d'autres rayonnements (lampe, laser, ...) pour des comparaisons avec l'expérience. Les enrichissements isotopiques en O(¹D) des différents isotopologues peuvent également être utilisés pour exprimer le MIF observé sur le CO₂.

Ce travail met en évidence d'autres aspects qu'il serait intéressant de prospecter.

- ☞ Le modèle analytique présenté dans ce travail nécessiterait des raffinements qui permettraient de trouver des relations un à un entre les paramètres *ab initio* et

ceux du modèle ; ou à moindre mesure, permettre une meilleure description des sections efficaces d'isotopologues symétriques, qui ne sont pas bien reproduites par le modèle utilisé par le groupe de Caltech.

- ☞ Les mesures stratosphériques récentes faites par Krankowsky et al. [37] proposent des valeurs d'enrichissement dû à la photolyse de l'ozone proches de celles du groupe de Caltech. Nos calculs, plus précis, montrent que les calculs précédents sous estiment d'environ 50% la contribution de la photolyse de l'ozone à l'enrichissement isotopique. Nos résultats gagneraient donc à être intégrés dans un modèle cinétique afin de voir dans quelle mesure les nouvelles valeurs obtenues se placent en liaison avec les mesures expérimentales.
- ☞ A la lumière du point précédent, mais également de ce travail, la possibilité d'un fractionnement isotopique, faible mais non négligeable, de l'ozone par un autre processus de destruction chimique (O, O₂, Cl, OH, ...) ne saurait pas être exclue. Il serait utile d'étudier les autres processus qui seraient à même de contribuer à cet enrichissement isotopique : on pense ici à la réaction de destruction chimique mais également par catalyse, facilitée au niveau des pôles par le climat et les émissions de CFCs.

Annexe : Energies vibrationnelles de la bande de Huggins

Niveaux vibrationnels du $^{16}\text{O}_3$

Le tableau 1 repertorie les 60 premiers niveaux vibrationnels de la bande de Huggins, utilisés pour reconstituer le spectre d'absorption de l'ozone dans la région 27000 - 31000 cm^{-1} . La première colonne identifie le numéro du niveau, la seconde son identification en terme de modes normaux (lorsque c'est possible). La troisième colonne est l'écart avec le niveau (0,0,0); la valeur expérimentale acceptée pour ce niveau (0,0,0) est de 27112 cm^{-1} tandis que notre calcul la situe à 27567 cm^{-1} . C'est le décalage de 455 cm^{-1} , mentionné plus haut, qui a été systématiquement ajouté au spectre calculé lors de la comparaison calcul – expérience. Les colonnes 4 et 5 sont respectivement la comparaison de nos valeurs avec les valeurs expérimentales de [99] et celles de la PES utilisée précédemment par le groupe de R. Schinke dans leur précédente étude théorique de la bande de Huggins [69]. La sixième colonne est l'intensité du niveau dans le spectre en considérant le recouvrement avec la fonction (0,0,0) de l'état électronique fondamental. Cette intensité est normalisée sur la valeur du premier niveau vibrationnel.

La limite de dissociation ab initio est située à 4.026 eV soit environ 32473 cm^{-1} . L'énergie seuil de dissociation vers les produits $\text{O}(^1D) + \text{O}_2(a^1\Delta_g)$ est ainsi de 33273 cm^{-1} , soit 4300 cm^{-1} jusqu'à la dissociation. Les calculs couvrent 91% de ce domaine. Il apparaît clairement que les précédents calculs de niveaux vibrationnels produisent des niveaux vibrationnels beaucoup plus hauts en énergie que ceux obtenus avec la nouvelle surface. De même l'écart des niveaux calculés avec les valeurs expérimentales est beaucoup moins marqué qu'avec la précédente surface de potentiel.

Niveaux vibrationnels des isotopologues de l'ozone

Les 120 premiers niveaux vibrationnels de la bande de Huggins ont été calculés pour le $^{16}\text{O}_2^{17}\text{O}$, le $^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}$, le $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$, le $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ et le $^{18}\text{O}_3$ de la même façon que pour le $^{16}\text{O}_3$. Les niveaux vibrationnels pour les isotopologues symétriques sont dégénérés, et de la sorte sont juste représentés une des deux identiques valeurs. Dans le tableau 2 nous reprenons de manière identique à celle du tableau 1 les énergies vibrationnelles du $^{18}\text{O}_3$. Les isotopologues asymétriques ($^{16}\text{O}_2^{17}\text{O}$ et $^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}$) et symétriques ($^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ et $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$) sont représentés respectivement dans les tableaux 3, 4, 5 et 6.

La PES de l'état B (1^1B_2 ou $3^1A'$) de symétrie C_{2v} possède 2 puits de symétrie C_s visibles sur la figure 2.2 (a). Dans chacun de ces puits se construit une famille de niveaux vibrationnels. Ces deux familles correspondent physiquement, si on considère les modes normaux, à des vibrations suivant l'une ou l'autre des liaisons de valence. Pour les isotopologues symétriques, le plan selle étant situé beaucoup plus haut en énergie que la limite de dissociation de la PES B, les états vibrationnels observés dans chacun des puits sont dégénérés. Les fonctions d'onde obtenues, lorsque le calcul a suffisamment convergé, manifestent cette symétrie. Par contre, pour les isotopologues asymétriques, les 2 séries de niveaux ne sont pas dégénérées. Dans le cas du $^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}$ par exemple, on peut représenter les deux familles de vibration par 66–8 ou 6–68. Ces deux familles de vibrations aux grandes énergies conduiraient à une dissociation de la molécule respectivement en 66+8 ou 68+6. C'est dans cet esprit que les tableaux 3 et 4 sont conçus en différenciant les niveaux vibrationnels des différents puits 66–7 (66–8) et 6–67 (6–68) par exemple.

no.	ν_1, ν_2, ν_3	ΔE	diff1.	diff2.	Intensité	no.	ν_1, ν_2, ν_3	ΔE	diff1.	diff2.	Intensité				
1	0,0,0	0			1.0	0.2	11.5	8.9			60.3	347.1	706.7		
2	0,1,0	375.1	11.5	0.6	0.3	7.1	5.6	5.6			48.1	60.3	347.1		
3	1,0,0	680.8	25.2	11.9	3.6	141.3	104.5	104.5			135.7	4.3	1.0	25.4	54.5
4	0,2,0	736.4	30.4	0.01	1.4	0.1	0.04	0.04			117.4	0.2	0.4	1.7	2.0
5	1,1,0	1052.6	4.4	19.0	11.8	1.2	131.7	101.1			116.4	39.0	0.7	312.2	315.6
6	0,3,0	1089.6	50.9	0.3	0.3	3.4	2.5	2.5			164.1	8.7	0.7	71.3	57.2
7	2,0,0	1325.9	27.1	48.0	61.0	24.9	701.5	494.7			64.3	948.7	444.8	8801.0	5787.8
8	1,2,0	1402.1	32.1	3.9	3.7	39.5	44.6	44.6			63.3	316.3	121.4	2492.9	1995.3
9	0,0,1	1409.8	85.2	0.2	14.6	3.6	5.2	5.2			92.3	113.8	144.5	842.9	678.5
10	0,4,0	1437.9	69.1	0.04	0.01	0.5	0.2	0.2			110.1	12.2	29.2	86.8	63.2
11	2,1,0	1691.9	-0.9	32.8	96.9	0.02	1020.9	749.5			110.1	107.0	110.6	791.8	1016.8
12	1,3,0	1743.6	46.1	0.1	11.4	2.5	0.7	0.7			82.3	101.9	337.0	1157.3	343.3
13	0,5,0	1776.8	88.9	4.8	0.6	49.2	47.1	47.1			139.6	67.7	2.0	474.0	580.2
14	0,1,1	1784.3	94.9	0.9	0.01	8.6	10.2	10.2			139.5	23.3	10.6	224.2	116.9
15	3,0,0	1944.3	25.7	68.2	183.1	109.7	1983.2	1328.1			65.4	1302.3	171.9	10774.1	7941.3
16	2,2,0	2034.9	-0.9	33.5	52.1	49.9	470.2	406.5			181.7	126.2	81.6	1103.5	772.7
17	1,4,0	2071.2	66.5	0.1	10.6	2.1	2.8	2.8			91.7	482.4	79.1	3713.6	2744.6
18	1,0,1	2092.4	89.2	13.0	20.7	123.6	194.8	194.8			113.6	239.1	189.3	1723.9	1302.3
19	0,6,0	2120.2	96.3	0.4	0.1	3.5	2.5	2.5			127.2	58.5	60.7	405.8	313.7
20	0,2,1	2137.9	118.8	3.8	0.8	33.2	32.5	32.5			104.9	23.2	4.7	59.7	556.5
21	3,1,0	2295.5	4.5	47.9	437.1	33.8	4308.9	3012.4			103.7	242.2	646.6	1156.5	
22	2,3,0	2356.2	48.5	12.6	88.4	87.2	90.8	90.8			139.4	0.00	28.9	0.4	0.4
23	1,5,0	2395.1	82.5	0.1	18.7	0.1	0.4	0.4			78.8	890.0	1266.2	7657.9	5098.6
24	1,1,1	2449.4	98.3	20.4	4.3	169.2	205.6	205.6			103.4	0.1	22.9	30.9	35.8
25	0,7,0	2453.7	104.7	12.3	2.3	106.2	135.6	135.6			128.5	727.2	59.3	5178.6	4669.5
26	0,3,1	2485.5	141.6	3.4	1.1	28.7	25.3	25.3			63.1	897.3	1.2	7093.2	4690.9
27	4,0,0	2535.0	13.0	80.5	296.0	306.2	3016.7	1853.4			136.2	356.5	44.5	2495.9	2063.0
28	3,2,0	2620.7	-8.7	46.2	456.1	20.0	3999.4	3088.2			195.9	356.3	26.3	2593.2	1897.5
29	2,4,0	2661.1	71.9	31.4	76.1	238.2	190.7	190.7			149.7	113.9	27.0	847.4	550.9
30	1,6,0	2712.7	95.9	0.8	23.0	4.1	1.7	1.7			135.7	405.9	148.4	2836.6	2095.4

Tableau 1: Energies de transition vibrationnelles de la PES 1^1B_2 de l'isotopologue $^{16}O_3$ de l'ozone. diff1 représente la différence 'exp - calc2' et diff2 'calc1 - calc2' où exp sont les résultats de [99], calc1 sont les résultats de [69] et calc2 sont les notres.

no.	ν_1, ν_2, ν_3	ΔE	diff1.	diff2.	Intensité	no.	ν_1, ν_2, ν_3	ΔE	diff1.	diff2.	Intensité			
1	0,0,0	0			1.0	31	0,0,2	2611.2		135.7	0.7	27.0	53.5	
2	0,1,0	354.7		11.5	0.6	32	0,8,0	2632.5		117.4	1.7	0.04	15.1	14.8
3	1,0,0	643.6	25.2	21.6	12.4	33	1,2,1	2645.1		116.4	43.4	0.03	390.2	380.8
4	0,2,0	696.8		30.4	0.01	34	0,4,1	2674.1		164.1	5.4	1.8	48.4	38.9
5	1,1,0	995.7	4.4	19.0	12.2	35	4,1,0	2723.3	0.8	64.3	1336.3	482.9	13729.0	9093.9
6	0,3,0	1031.2		50.9	0.3	36	3,3,0	2782.6	5.6	63.3	302.7	231.7	2593.4	2133.6
7	2,0,0	1255.1	27.1	48.0	67.5	37	2,5,0	2819.5		92.3	71.6	159.3	571.0	469.4
8	0,0,1	1326.0		85.2	0.01	38	1,7,0	2873.4		110.1	3.7	22.0	28.1	18.0
9	0,0,1	1333.5		32.1	4.1	39	2,1,1	2918.0		110.1	128.34	80.8	1023.4	1447.6
10	0,4,0	1360.9		69.1	0.07	40	0,9,0	2931.7		128.3	0.00	0.8	0.00	0.02
11	2,1,0	1602.8	-0.9	32.8	105.2	41	5,0,0	2941.6	6.1	82.3	305.9	609.6	3395.7	1650.7
12	1,3,0	1652.9		46.1	0.3	42	1,3,1	2954.4		139.6	67.7			
13	0,1,1	1679.4		94.9	6.3	43	0,1,2	2972.3		139.5	4.6			
14	0,5,0	1688.5		88.9	0.4	44	0,5,1	2993.7		181.7	21.3	4.4	181.9	144.2
15	3,0,0	1842.6	25.7	68.2	218.8	45	4,2,0	3014.9	5.1	65.4	427.5	200.4	3584.4	2693.8
16	2,2,0	1930.3	-0.9	33.5	52.0	46	3,4,0	3054.4	17.2	91.7	2010.5	174.5	18645.0	13504.7
17	1,4,0	1964.6		66.5	1.3	47	2,6,0	3100.8		113.6	157.2	230.8	1231.5	939.1
18	1,0,1	1978.4		89.2	12.6	48	1,8,0	3159.1		127.2	27.8	44.5	212.0	163.5
19	0,6,0	2007.9		96.3	0.9	49	3,0,1	3169.2		104.9	71.2	34.4	364.5	1349.9
20	0,2,1	2020.9		118.8	3.9	50	?, ?, ?	3214.6		104.9	304.6	431.6	2531.6	2691.3
21	2,3,0	2239.1		48.5	8.3	51	0,10,0	3220.6		139.4	1.8	3.4	13.1	11.1
22	1,5,0	2273.1		82.5	1.1	51,0	3233.2	8.5	78.8	1343.3	1573.1	13173.7	8051.7	
23	1,1,1	2317.8		98.3	39.4	53	1,0,2	3254.2		128.5	44.6	0.8	215.0	589.3
24	0,7,0	2325.2		104.7	1.3	54	2,2,1	3258.1		103.4	1759.7	0.97	14999.3	11052.0
25	0,3,1	2350.2		141.6	3.2	55	4,3,0	3286.9	11.1	63.1	9.1	107.6	99.2	53.5
26	4,0,0	2407.2	13.0	80.5	410.3	56	1,4,1	3303.3		136.2	325.8	65.44	2591.9	2047.3
27	3,2,0	2492.6	-8.7	46.2	510.9	57	0,2,2	3311.8		149.7	206.4	6.0	1670.2	1334.9
28	2,4,0	2532.0		71.9	13.8	58	3,5,0				590.8	128.1	4810.9	3467.7
29	1,6,0	2577.1		95.9	0.2	59	2,7,0	3370.1		135.7	413.9	251.8	3212.3	2358.6
30	2,0,1	2591.2		93.5	54.1	60	6,0,0	3428.4		9.0	405.9	73.1	70.0	90.6

Tableau 2: Energies de transition vibrationnelles de la PES 1^1B_2 de l'isotopologue $^{18}O_3$ de l'ozone. diff1 représente la différence 'exp - calc2' et diff2 'calc1 - calc2' où exp sont les résultats de [99], calc1 sont les résultats de [69] et calc2 sont les notres.

6-67					66-7						
no.	ν_1, ν_2, ν_3	ΔE	Intensité	no.	ν_1, ν_2, ν_3	ΔE	Intensité	no.	ν_1, ν_2, ν_3	ΔE	Intensité
1	0,0,0	0	0.2	9.4	11.0	6.7	0.8	10.9	5.5		
3	0,1,0	370.4	0.3	5.4	6.6	377.3	0.5	0.1	7.8	4.0	
5	1,0,0	680.1	11.8	115.8	128.7	680.1	9.3	3.8	133.3	64.1	
7	0,2,0	727.5	0.03	1.4	101.2	734.4	0.0	1.1	0.01	0.00	
10	1,1,0	1047.4	11.1	1.4	101.2	1047.1	10.4	0.3	141.4	70.3	
11	0,3,0	1076.5	0.5	4.8	5.4	1083.5	0.2	0.4	3.3	1.6	
14	2,0,0	1324.4	60.6	22.6	577.8	1319.4	47.9	25.4	658.7	301.2	
15	0,0,1	1384.8	4.2	0.00	35.4	1395.8	2.2	10.4	25.6	16.5	
17	1,2,0	1398.4	0.04	19.0	0.01	1412.9	1.5	3.7	22.2	18.2	
18	0,4,0	1420.3	0.1	0.1	0.6	1427.9	0.01	0.04	0.1	0.00	
22	2,1,0	1686.0	92.0	0.3	796.2	1680.1	84.1	0.9	1067.5	506.9	
23	1,3,0	1729.7	0.1	10.0	2.0	1731.4	0.1	11.3	3.3	0.8	
25	0,1,1	1754.7	6.8	1.0	56.9	1766.5	0.9	0.3	11.2	6.3	
26	0,5,0	1761.9	0.6	0.02	4.3	1781.7	3.5	0.3	42.6	29.7	
30	3,0,0	1941.7	184.7	101.5	1669.3	1933.2	142.3	106.2	1834.4	793.9	
32	2,2,0	2025.2	47.4	50.2	340.7	2019.8	49.7	33.1	555.4	301.3	
33	1,4,0	2053.4	0.1	11.3	1.8	2055.3	0.03	7.6	1.0	0.7	
35	1,0,1	2072.8	13.1	24.0	95.4	2090.9	10.5	17.2	128.6	132.2	
36	0,6,0	2095.3	0.4	0.4	3.1	2102.2	0.1	0.1	0.7	0.1	
38	0,2,1	2110.0	4.0	1.3	28.4	2134.9	3.6	0.3	39.2	25.3	
42	3,1,0	2289.4	425.8	24.0	3473.7	2279.4	368.9	54.6	4356.3	1969.7	
44	2,3,0	2342.4	9.0	81.9	44.8	2338.6	13.3	73.1	119.6	76.8	
45	1,5,0	2374.2	0.1	23.0	0.00	2375.1	0.2	16.8	1.0	1.0	
47	0,7,0	2422.8	7.7	1.5	52.0	2429.6	0.7	0.4	8.0	6.0	
48	1,1,1	2428.8	26.0	5.0	171.5	2445.6	26.0	7.7	275.7	229.2	
50	0,3,1	2453.3	3.0	1.7	19.9	2478.8	3.5	0.5	35.7	20.7	
54	4,0,0	2531.2	306.8	292.1	2633.4	2521.2	225.3	277.9	2710.5	1067.4	
56	3,2,0	2611.2	424.1	26.3	3032.3	2601.6	411.6	3.1	4387.8	2171.0	
58	2,4,0	2643.1	31.4	72.9	192.5	2640.6	28.7	61.1	267.3	138.3	
59	1,6,0	2689.0	0.6	25.1	2.4	2689.5	1.4	20.4	9.7	4.3	
61	2,0,1	2717.8	49.6	67.6	266.3	2730.4	33.7	48.2	322.1	443.5	
62	0,0,2	2723.5	4.5	1.4	18.8	2748.0	0.01	0.5	0.2	0.2	

Continue à la page suivante

Suite du Tableau 3														
6-67					66-7									
no.	ν_1, ν_2, ν_3	ΔE	Intensité	no.	ν_1, ν_2, ν_3	ΔE	Intensité	no.	ν_1, ν_2, ν_3	ΔE	Intensité			
63	0,8,0	2743.0	0.2	0.3	1.3	2.0		68	0,0,2	2767.9	7.5	2.1	64.1	72.3
66	1,2,1	2766.6	34.7	0.1	218.2	342.4		69	1,2,1	2784.4	33.0	2.6	331.4	214.9
67	0,4,1	2790.7	5.6	1.6	36.3	45.8		70	0,4,1	2816.4	10.4	0.1	104.9	54.5
72	4,1,0	2854.4	958.5	393.2	7433.7	7324.8		71	4,1,0	2843.4	767.5	479.3	8473.8	3594.1
74	3,3,0	2904.3	259.2	115.7	1651.5	2032.0		73	3,3,0	2897.9	296.6	67.9	2866.1	1473.4
76	2,5,0	2940.0	122.3	162.0	730.6	912.6		75	2,5,0	2936.8	110.5	108.9	1007.8	520.0
78	1,7,0	2994.1	11.8	32.0	67.7	77.0		77	1,7,0	2993.9	12.5	26.1	107.6	51.6
79	0,9,0	3052.0	0.1	4.0	0.5	4.6		80	0,9,0	3055.6	0.2	2.6	1.9	0.5
81	2,1,1	3054.8	69.4	33.7	336.7	912.6		82	2,1,1	3062.4	80.5	110.3	760.0	630.8
83	0,1,0	3081.9	200.4	304.5	1605.6	1388.7		84	5,0,0	3076.5	71.2	268.9	923.2	137.3
85	5,0,0	3086.7	0.5	103.9	43.4	10.7		88	1,3,1	3103.2	67.6	8.6	606.5	475.6
86	0,1,2	3102.1	4.4	1.0	38.7	27.0		89	4,2,0	3139.3	964.7	262.3	9742.2	4485.2
87	0,5,1	3123.3	23.8	2.7	148.1	180.9		90	0,1,2	3145.6	291.4	40.1	2795.7	1474.0
91	4,2,0	3149.3	1316.2	225.9	9139.1	9959.6		92	0,5,1	3147.6	4.6	37.3	56.2	22.0
94	3,4,0	3180.2	502.4	63.5	3212.7	3592.0		93	3,4,0	3179.2	403.5	42.1	3745.6	1790.6
96	2,6,0	3227.4	244.3	200.7	1441.6	1664.3		95	2,6,0	3224.4	227.2	144.7	1993.3	975.4
98	1,8,0	3286.8	55.0	64.5	311.7	363.6		97	1,8,0	3285.4	54.7	52.1	462.6	228.9
99	3,0,1	3319.1	48.3	2.8	119.8	928.5		100	3,0,1	3322.1	11.4	13.2	43.2	307.6
101	0,10,0	3349.8	4.4	6.7	23.8	29.0		102	0,10,0	3351.8	4.1	5.7	32.3	17.5
103	2,2,1	3352.4	40.1	86.1	138.4	645.0		104	2,2,1	3356.6	28.2	95.4	190.3	430.9
106	5,1,0	3374.9	833.0	1267.0	5957.3	6198.8		105	5,1,0	3371.2	753.5	1301.4	7579.8	3481.1
107	1,4,1	3397.4	4.0	71.7	137.1	2.7		109	1,4,1	3407.4	29.1	36.0	385.7	23.6
108	1,0,2	3405.1	111.9	102.9	626.3	962.1		111	4,3,0	3425.0	1397.7	73.9	14103.3	6412.6
110	4,3,0	3424.9	1092.6	40.1	5759.7	7513.6		114	1,0,2	3442.2	37.0	16.3	421.5	62.2
112	3,5,0	3438.5	560.0	25.5	3304.6	3984.2		116	3,5,0	3449.6	198.2	19.6	1632.8	984.2
113	0,6,1	3456.3	200.4	0.4	1211.4	1407.2		117	0,6,1	3478.1	480.3	33.0	4209.0	1967.0
115	0,2,2	3465.7	346.0	26.2	2133.7	2258.3		119	2,7,0	3499.7	238.7	80.4	2105.1	918.7
118	2,7,0	3499.5	571.5	188.6	3267.2	3686.2		120	0,2,2	3504.8	71.4	21.2	582.1	317.5

Tableau 3: Energies de transition vibrationnelles de la PES 1^1B_2 de l'isotopologue $^{16}O_2^{17}O$ de l'ozone.

6-68				66-8			
no.	ν_1, ν_2, ν_3	ΔE	Intensité	no.	ν_1, ν_2, ν_3	ΔE	Intensité
1	0,0,0	0	1.0	0.2	7.6	12.7	0.6
3	0,1,0	366.2	0.6	0.3	4.2	7.4	0.5
5	1,0,0	679.5	11.8	2.9	93.9	149.5	7.4
7	0,2,0	719.5	0.1	1.5	0.8	1.0	0.0
10	1,1,0	1042.4	10.3	1.7	75.6	127.6	9.3
11	0,3,0	1064.9	0.9	0.1	7.1	11.5	0.2
14	2,0,0	1322.9	59.9	20.3	468.2	703.3	38.1
15	0,0,1	1367.6	4.8	0.3	32.4	79.5	2.1
17	1,2,0	1389.6	0.03	19.2	0.02	0.1	0.9
18	0,4,0	1404.5	0.1	0.5	0.6	1.0	0.5
22	2,1,0	1680.5	86.8	0.8	609.5	970.2	73.1
23	1,3,0	1715.9	0.01	8.1	0.2	0.3	0.1
25	0,1,1	1735.8	9.5	2.0	65.4	122.0	0.4
26	0,5,0	1741.7	0.5	0.1	3.0	7.7	0.3
30	3,0,0	1939.4	185.7	93.8	1386.9	1973.5	112.3
32	2,2,0	2016.0	43.7	47.9	244.2	500.8	47.5
33	1,4,0	2037.0	0.02	12.9	0.6	1.4	0.02
35	1,0,1	2055.2	13.3	28.2	74.2	251.6	1.1
36	0,6,0	2072.8	0.3	0.9	2.0	2.1	7.2
38	0,2,1	2085.3	4.5	2.2	25.3	51.9	3.3
42	3,1,0	2283.7	414.7	16.7	2769.8	4171.8	312.9
44	2,3,0	2329.1	6.3	72.0	20.8	66.0	14.0
45	1,5,0	2355.5	0.1	30.0	0.1	0.6	0.4
47	0,7,0	2397.8	4.0	0.8	21.9	52.4	0.2
48	1,1,1	2407.4	32.3	6.4	166.5	442.1	21.7
50	0,3,1	2424.5	2.7	2.4	14.0	27.1	9.1
54	4,0,0	2527.7	315.4	278.5	2260.2	2945.3	21.9
56	3,2,0	2602.3	391.8	30.1	2552.4	3855.4	14.9
58	2,4,0	2626.3	36.4	70.7	179.5	328.9	0.3
59	1,6,0	2667.6	0.6	28.1	1.6	2.4	48.8
61	0,0,2	2689.1	2.7	0.4	7.2	42.6	19.1
62	2,0,1	2699.9	53.3	76.2	208.9	947.6	23.5
							0.02
							0.3
							0.2
							0.1

Continue à la page suivante

Suite du Tableau 4

6-68				66-8			
no.	ν_1, ν_2, ν_3	ΔE	Intensité	no.	ν_1, ν_2, ν_3	ΔE	Intensité
63	0,8,0	2715.6	0.1	0.2	0.8	1.3	1.3
66	1,2,1	2741.9	33.0	0.03	162.2	371.9	371.9
67	0,4,1	2758.0	5.3	2.3	26.7	49.9	49.9
72	4,1,0	2848.3	961.9	349.1	6171.6	8647.3	8647.3
74	3,3,0	2890.6	203.8	99.6	1032.8	1869.6	1869.6
76	2,5,0	2921.8	136.9	185.3	647.2	1201.3	1201.3
78	1,7,0	2970.5	12.3	36.5	55.7	95.7	95.7
79	0,9,0	3023.1	0.1	2.3	0.6	0.1	0.1
81	2,1,1	3034.1	57.6	24.5	192.8	869.8	869.8
83	1,3,1	3054.2	61.7	7.2	258.2	724.8	724.8
85	0,1,2	3067.2	20.8	7.7	130.5	180.7	180.7
86	5,0,0	3078.3	147.0	400.3	1171.8	1047.6	1047.6
87	0,5,1	3087.7	9.9	7.1	44.4	91.1	91.1
91	4,2,0	3139.5	1175.3	202.1	6695.3	10412.4	10412.4
94	3,4,0	3162.7	563.4	41.0	2954.5	4761.1	4761.1
96	2,6,0	3207.4	253.7	209.8	1206.4	2033.5	2033.5
98	1,8,0	3262.2	54.6	70.9	248.2	421.5	421.5
99	3,0,1	3302.4	67.7	18.0	133.2	1235.0	1235.0
101	0,10,0	3319.8	4.0	7.9	18.6	26.8	26.8
103	2,2,1	3331.8	25.8	36.0	42.5	498.1	498.1
106	1,4,1	3360.4	577.3	738.1	3103.2	5435.6	5435.6
107	1,0,2	3368.1	6.6	53.8	166.8	3.1	3.1
108	5,1,0	3378.0	298.1	625.6	1965.4	2333.1	2333.1
110	0,6,1	3401.7	232.8	56.4	1314.5	1893.6	1893.6
112	0,2,2	3409.8	487.7	2.9	2420.9	4087.9	4087.9
113	4,3,0	3419.0	419.9	8.1	2116.0	3534.1	3534.1
115	3,5,0	3435.9	829.8	22.7	4168.6	6593.9	6593.9
118	2,7,0	3478.0	632.2	198.1	2991.9	4814.8	4814.8
68	0,0,2	2770.4	26.2	7.1	294.1	167.9	167.9
69	1,2,1	2778.7	11.1	1.3	137.2	47.2	47.2
70	0,4,1	2806.7	12.9	0.2	151.0	52.2	52.2
71	4,1,0	2827.3	623.9	494.5	7825.2	2183.4	2183.4
73	3,3,0	2879.1	277.7	33.4	3115.6	1058.9	1058.9
75	2,5,0	2915.3	107.0	80.3	1137.2	387.6	387.6
77	1,7,0	2969.9	12.7	23.5	127.3	40.9	40.9
80	0,9,0	3029.5	0.6	1.6	5.6	1.6	1.6
82	2,1,1	3050.2	57.4	103.1	644.5	369.1	369.1
84	5,0,0	3063.7	54.4	221.8	762.5	54.4	54.4
88	1,3,1	3090.4	62.7	16.6	670.5	364.5	364.5
89	4,2,0	3122.8	1054.7	373.8	12109.9	3776.5	3776.5
90	0,5,1	3133.3	1.3	24.1	9.4	5.8	5.8
92	0,1,2	3145.4	73.2	1.0	776.1	307.5	307.5
93	3,4,0	3161.1	309.5	21.1	3314.0	1029.2	1029.2
95	2,6,0	3201.5	215.8	107.3	2191.7	712.8	712.8
97	1,8,0	3259.4	52.6	44.6	515.5	168.7	168.7
100	3,0,1	3308.6	6.1	21.1	32.0	179.2	179.2
102	0,10,0	3323.2	3.9	4.6	37.7	11.0	11.0
104	2,2,1	3341.6	0.7	8.9	0.3	113.1	113.1
105	5,1,0	3356.0	608.6	1242.5	6914.5	2279.2	2279.2
109	3,5,0	3390.3	99.8	60.2	1216.1	145.5	145.5
111	4,3,0	3407.8	1330.2	112.2	13739.3	4841.0	4841.0
114	1,4,1	3431.8	124.9	20.7	1233.0	431.2	431.2
116	1,0,2	3441.9	1.2	7.5	1.9	52.6	52.6
117	0,6,1	3458.6	540.4	27.2	5413.4	1686.0	1686.0
119	2,7,0	3480.5	192.3	60.4	1864.9	588.9	588.9
120	0,2,2	3500.5	0.1	0.1	0.6	3.3	3.3

Tableau 4: Energies de transition vibrationnelles de la PES 1^1B_2 de l'isotopologue $^{16}O_2^{18}O$ de l'ozone.

no.	ν_1, ν_2, ν_3	ΔE	Intensité			no.	ν_1, ν_2, ν_3	ΔE	Intensité			
1	0,0,0	0	1.0	0.2	11.9	9.2	1.6,0	2697.7	25.9	9.1	226.8	388.2
2	0,1,0	373.4	0.5	0.3	6.4	5.1	0,0,2	2722.4	2.8	0.3	16.0	36.2
3	1,0,0	669.7	12.2	3.0	148.3	110.6	1,2,1	2759.0	29.1	0.1	241.8	237.5
4	0,2,0	733.2	0.01	1.3	0.1	0.05	0,8,0	2764.2	13.2	0.00	109.5	104.0
5	1,1,0	1040.4	11.0	1.9	125.6	96.9	0,4,1	2800.9	10.4	0.7	89.0	68.5
6	0,3,0	1084.9	0.2	0.2	2.3	1.7	4,1,0	2822.1	1075.0	359.6	10195.2	6827.6
7	2,0,0	1304.1	64.2	21.9	756.4	539.7	3,3,0	2889.6	299.5	206.3	2385.2	1939.4
8	0,0,1	1383.7	3.6	0.4	39.2	46.5	2,5,0	2938.0	71.7	139.1	532.5	430.0
9	1,2,0	1394.1	0.03	17.8	0.01	0.02	1,7,0	3002.8	5.5	22.0	40.2	25.5
10	0,4,0	1431.9	0.05	0.00	0.6	0.3	2,1,1	3033.5	229.7	264.4	1959.2	1814.2
11	2,1,0	1670.0	94.6	1.0	1020.7	755.3	5,0,0	3045.1	62.0	247.8	810.6	141.3
12	1,3,0	1728.6	0.03	9.7	1.2	0.2	0,9,0	3071.9	0.01	0.4	0.1	0.1
13	0,1,1	1756.6	5.2	0.4	39.2	46.5	1,3,1	3082.8	86.1	0.7	650.5	683.6
14	0,5,0	1775.5	0.00	0.01	0.00	0.1	0,1,2	3102.6	31.4	4.9	292.9	176.3
15	3,0,0	1912.1	199.9	102.2	2219.9	1510.6	4,2,0	3122.9	1598.4	114.3	13592.5	10044.7
16	2,2,0	2012.1	46.7	59.2	429.8	378.2	0,5,1	3135.3	1.6	18.0	8.7	8.5
17	1,4,0	2054.6	2.7	19.9	30.4	46.3	3,4,0	3172.1	427.3	171.8	3320.3	2477.7
18	1,0,1	2062.3	10.1	10.1	95.2	154.1	2,6,0	3227.5	162.3	191.2	1184.5	891.2
19	0,6,0	2109.3	2.0	0.8	18.8	16.8	3,0,1	3290.0	39.9	0.2	132.2	864.1
20	0,2,1	2116.9	1.6	0.5	14.5	14.6	1,8,0	3296.0	32.2	45.4	243.4	142.7
21	3,1,0	2264.4	449.8	17.0	4539.8	3212.9	5,1,0	3331.4	605.0	935.8	4884.6	4533.6
22	2,3,0	2333.4	10.0	92.6	68.6	73.4	4,3,0	3349.8	713.4	651.5	6562.7	3717.6
23	1,5,0	2379.1	0.02	13.0	1.0	0.6	0,10,0	3369.7	9.7	1.3	76.4	48.6
24	1,1,1	2418.5	33.1	4.3	287.2	349.5	1,0,2	3388.2	163.6	0.05	961.3	1469.4
25	0,7,0	2442.2	0.1	0.1	0.1	0.3	2,2,1	3395.1	0.5	28.9	6.2	0.4
26	0,3,1	2460.9	3.1	1.2	27.3	23.3	1,4,1	3409.2	1542.5	1.1	12109.2	8787.6
27	4,0,0	2493.8	347.5	308.8	3623.6	2285.5	3,5,0	3438.8	456.9	108.0	3316.3	2622.1
28	3,2,0	2590.1	444.4	52.0	3953.0	3115.1	0,2,2	3462.0	6.8	0.6	48.2	45.9
29	2,4,0	2639.1	17.2	80.8	149.4	106.0	0,6,1	3471.4	318.6	79.4	2376.3	1684.7
30	2,0,1	2694.6	26.3	67.7	172.7	396.2	2,7,0	3502.7	347.8	185.8	2482.9	1821.6

Tableau 5: Energies de transition vibrationnelles de la PES 1^1B_2 de l'isotopologue $^{16}O^{17}O^{16}O$ de l'ozone.

no.	ν_1, ν_2, ν_3	ΔE	Intensité			no.	ν_1, ν_2, ν_3	ΔE	Intensité			
1	0,0,0	0	1.0	0.1	12.2	9.6	1,6,0	2681.0	1.2	4.4	8.1	10.5
2	0,1,0	371.9	0.5	0.4	5.8	4.6	0,0,2	2687.3	559.5	24.4	502.6	1544.2
3	1,0,0	659.6	12.3	2.4	154.7	116.5	1,2,1	2730.2	85.7	22.3	955.3	2.0
4	0,2,0	730.2	0.01	1.1	0.1	0.07	0,8,0	2753.2	447.8	89.0	5163.3	895.8
5	1,1,0	1029.3	10.1	2.8	118.6	92.2	0,4,1	2777.1	22.2	0.1	201.3	147.7
6	0,3,0	1080.5	0.1	0.2	1.7	1.3	4,1,0	2786.7	1183.0	275.3	11452.2	7785.4
7	2,0,0	1284.5	67.2	18.7	810.5	585.0	3,3,0	2863.0	271.6	285.6	2182.3	1795.1
8	0,0,1	1366.0	3.2	0.01	35.5	43.3	2,5,0	2917.7	46.4	127.2	345.6	278.2
9	1,2,0	1381.1	0.1	18.0	0.4	0.2	1,7,0	2987.0	1.2	44.4	13.3	18.6
10	0,4,0	1426.3	0.04	0.00	0.5	0.3	5,0,0	2993.2	377.1	420.9	3524.6	2643.9
11	2,1,0	1650.2	91.7	3.4	1010.4	754.2	2,1,1	3005.3	11.2	117.9	232.3	0.02
12	1,3,0	1714.7	0.0	8.3	0.3	0.0	1,3,1	3050.9	78.0	0.02	609.4	616.8
13	0,1,1	1737.3	4.8	0.3	51.2	50.2	0,9,0	3061.1	3.8	0.3	28.4	27.8
14	0,5,0	1768.5	0.01	0.00	0.2	0.1	0,1,2	3067.0	61.1	1.4	549.7	0.04
15	3,0,0	1883.2	216.9	93.2	2462.9	1700.5	4,2,0	3089.1	1704.1	35.7	14781.8	11020.8
16	2,2,0	1991.3	41.7	67.5	388.5	350.0	0,5,1	3110.5	5.0	16.5	35.2	28.7
17	1,0,1	2031.2	11.2	29.0	115.2	183.8	3,4,0	3146.3	372.4	257.1	2926.1	2188.3
18	1,4,0	2043.4	1.2	0.3	9.7	17.4	2,6,0	3207.3	113.3	176.1	841.8	618.8
19	0,2,1	2091.1	3.1	1.6	29.1	26.8	3,0,1	3246.5	55.3	5.3	218.6	1146.9
20	0,6,0	2105.9	0.1	0.02	0.7	0.9	1,8,0	3280.1	20.8	43.2	154.2	99.5
21	3,1,0	2236.3	458.7	5.7	4729.7	3383.5	5,1,0	3291.5	1117.4	1246.9	9633.1	7769.4
22	2,3,0	2312.5	7.8	93.0	52.2	57.5	2,2,1	3316.0	489.8	293.4	4736.3	2420.7
23	1,5,0	2364.3	0.4	9.3	5.9	5.2	1,0,2	3346.0	104.6	5.4	627.8	981.7
24	1,1,1	2389.4	33.1	2.4	294.7	351.3	0,10,0	3357.4	0.9	0.01	5.4	11.3
25	0,7,0	2431.8	0.5	0.3	4.6	3.3	1,4,1	3360.7	361.7	40.6	2726.2	2348.8
26	0,3,1	2439.8	2.8	0.8	26.5	21.6	4,3,0	3377.2	1329.1	30.3	10642.0	7741.8
27	4,0,0	2456.5	399.5	304.2	4259.6	2746.5	3,5,0	3411.2	450.7	162.9	3348.5	2618.1
28	3,2,0	2562.3	425.0	93.0	3863.6	3068.5	0,2,2	3425.9	42.5	38.7	319.8	219.3
29	2,4,0	2618.5	12.5	80.0	93.3	67.1	0,6,1	3444.4	243.4	88.7	1842.5	1327.7
30	2,0,1	2658.5	57.4	65.5	445.9	869.9	2,7,0	3482.4	278.7	219.5	2021.7	1477.7

Tableau 6: Energies de transition vibrationnelles de la PES 1^1B_2 de l'isotopologue $^{16}O^{18}O^{16}O$ de l'ozone.

Bibliographie

- [1] H.C. Urey and C.A. Bradley. On the relative abundances of isotopes. *Physical Review*, 38 :718, 1931. [1](#)
- [2] H.C. Urey, F.G. Brickwedde, and G.M. Murphy. A Hydrogen isotope of Mass 2. *Physical Review*, 39/1 :164–165, 1932.
- [3] G.M. Murphy and H.C. Urey. On the relative abundances of the nitrogen and oxygen isotopes. *Physical Review*, 41 :141, 1932. [1](#)
- [4] H.C. Urey. The thermodynamics properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society*, page 562, 1947. [1](#), [4](#)
- [5] J.M. McCrea. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *Journal of Chemical Physics*, 18 :849, 1950.
- [6] J.A. Kaye. Mechanisms and observations for isotope fractionation of molecular species in planetary atmosphere. *Review of Geophysics*, 25(8) :1609, 1987. [1](#)
- [7] K. Mauersberger. Measurement of heavy ozone in the stratosphere. *Geophysical Research Letters*, 8(8) :935, 1981. [1](#), [4](#), [7](#), [8](#)
- [8] K. Mauersberger. Ozone isotope measurements in the stratosphere. *Geophysical Research Letters*, 14(1) :80, 1987. [1](#), [8](#)
- [9] M.H. Thiemens and III Heidenreich, J.E. The mass-independent fractionation of oxygen : a novel isotope effect and its possible cosmochemical implications. *Science*, 219 :1073, 1983. [1](#), [4](#), [8](#), [90](#)
- [10] S. Chapman. A Theory of Upper-Atmospheric Ozone. *Memoirs of the Royal Meteorological Society*, 3(26) :103, 1930. [1](#), [6](#)

-
- [11] K. Mauersberger, D. Krankowsky, C. Janssen, and R. Schinke. *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics*, chapter Assessment of the ozone isotope effect, pages 1–54. Elsevier, 2005. [1](#), [7](#), [90](#)
- [12] S.K. Bhattacharya and M.H. Thiemens. Isotopic fractionation in ozone decomposition. *Geophysical Research Letters*, 15 :9, 1988. [1](#), [10](#)
- [13] J. Wen and M.H. Thiemens. An apparent new isotope effect in a molecular decomposition and implications for nature. *Chemical Physics Letters*, 172 :416, 1990. [10](#)
- [14] S.K. Chakraborty, S. ans Bhattacharya. Oxygen isotopic fractionation during UV and visible light photodissociation of ozone. *Journal of Chemical Physics*, 118 :2164, 2003. [10](#), [11](#)
- [15] C.A.M. Brenninkmeijer, C. Janssen, J. Kaiser, T. Röckmann, T.S. Rhee, and S.S. Assonov. Isotope Effects in the Chemistry of Atmospheric Trace Compounds. *Chemical Review*, 103 :5125, 2003. [1](#), [5](#), [7](#), [10](#), [11](#), [94](#)
- [16] C.E. Miller, R.M. Onorato, M.-C. Liang, and Y.L. Yung. Extraordinary isotopic fractionation in ozone photolysis. *Geophysical Research Letters*, 32 :L14814, 2005. [1](#), [8](#), [11](#), [12](#), [88](#), [89](#), [93](#), [96](#)
- [17] M.-C. Liang, F.W. Irion, J.D. Weibel, C.E. Miller, G.A. Blake, and Y.L. Yung. Isotopic composition of stratospheric ozone. *Journal of Geophysical Research*, 111 :D02302, 2006. [1](#), [8](#), [11](#), [12](#), [82](#), [83](#), [84](#), [88](#), [89](#), [93](#), [96](#)
- [18] J.T. Wasson. Oxygen-isotopic evolution of the solar nebula. *Review of Geophysics*, 38(4) :491, 2000. [2](#)
- [19] J.R. De Laeter, J.K. Böhlke, P. De Bièvre, H. Hidaka, H.S. Peiser, K.J.R. Rosman, and P.D.P. Taylor. Atomic weights of the elements : Review 2000 (IUPAC Technical Report. *Pure and Applied Chemistry*, 75(6) :683, 2003. [2](#)
- [20] A.D. McNaught and A. Wilkinson. *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 2nd edition, 1997. XML on-line corrected version : <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata ; updates compiled by A. Jenkins. [2](#), [3](#), [81](#)
- [21] J. Bigeleisen and M.G. Mayer. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reaction. *Journal of Chemical Physics*, 15 :261, 1947. [4](#)

-
- [22] E.D. Young, A. Galy, and H. Nagahara. Kinetic equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(6) :1095, 2002. 4
- [23] R.N. Clayton, L. Grossman, and T.K. Mayeda. A Component of Primitive Nuclear Composition in Carbonaceous Meteorites. *Science*, 182 :485, 1973. 4
- [24] M.H. Thiemens. History and Applications of Mass-Independent Isotope Effects. *Annual Reviews of Earth and Planetary Science*, 34 :217, 2006. 5, 7
- [25] Wikipédia. Spécificité et sélectivité — wikipédia, l'encyclopédie libre, 2011. [En ligne ; Page disponible le 15-octobre-2011]. 5
- [26] G.P. Brasseur and S. Solomon. *Aeronomy of the Middle Atmosphere*. Reidel Publishing Company ; Dordrecht, Holland, 1984. 7
- [27] J.C. Farman, B.G. Gardiner, and J.D. Shanklin. Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal Cl_X/NO_X interaction. *Nature*, 315(6016) :207, 1985. 7
- [28] M.J. Molina and F.S. Rowland. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes : Chlorine atom-catalysed destruction of ozone. *Nature*, 249 :810, 1974. 7
- [29] S. Chakraborty and S.K. Bhattacharya. Mass-independent isotopic fractionation : recent developments. *Current Science*, 84 :766, 2003. 7
- [30] Béla Tuzson. *Symmetry Specific Study of Ozone Isotopomer Formation*. PhD thesis, Rupertus Carola University of Heidelberg, Germany, May 2005. 7, 8
- [31] Subrata Chakraborty. *Anomalous Fractionation of Oxygen Isotopes in Photochemical Reactions*. PhD thesis, Gujarat University Ahmedabad, India, 2002. 7
- [32] R.J. Cicerone and J.L. McCrumb. Photodissociation of isotopically heavy O_2 as a source of atmospheric O_3 . *Geophysical Research Letters*, 7(4) :251, 1980. 8
- [33] J.A. Kaye and D.F. Strobel. Enhancement of heavy in the Earth's atmosphere? *Journal of Geophysical Research*, 88 :8447, 1983. 8
- [34] A.J. Blake, S.T. Gibson, and D.G. McCoy. Photodissociation of $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 89 :7277, 1984. 8
- [35] K. Omidvar and J.E. Frederick. Atmospheric odd oxygen production of ordinary and isotopic molecular oxygen. *Planetary and Space Science*, 35 :769, 1987. 8

- [36] V. Haverd, G.C. Toon, and D.W.T. Griffith. Evidence for altitude-dependent photolysis-induced ^{18}O isotopic fractionation in stratospheric ozone. *Geophysical Research Letters*, 32 :L22808, 2005. 8, 92
- [37] D. Krankowsky, P. Lämmerzahl, K. Mauersberger, C. Janssen, B. Tuzson, and T. Röckmann. Stratospheric ozone fractionation derived from collected samples. *Journal of Geophysical Research*, 112 :D08301, 2007. 8, 92, 97
- [38] S.K. Bains-Sahota and M.H. Thiemens. Mass-independent oxygen isotopic fractionation in a microwave plasma. *Journal of Chemical Physics*, 91 :4370, 1987. 9
- [39] M.H. Thiemens and T. Jackson. Production of isotopically heavy ozone by ultraviolet light photolysis of O_2 . *Geophysical Research Letters*, 14(6) :624, 1987. 9
- [40] M.H. Thiemens and T. Jackson. Pressure dependency for heavy isotope enhancement in ozone formation. *Geophysical Research Letters*, 17(6) :717, 1990. 9
- [41] J. Morton, J. Barnes, B. Schueler, and K. Mauersberger. Laboratory studies of heavy ozone. *Journal of Geophysical Research*, 95 :901, 1990. 9, 10
- [42] K. Mauersberger, J. Morton, J. Schueler, J. Stehr, and S.M. Anderson. Multi-isotope study of ozone : Implications for the heavy ozone anomaly. *Geophysical Research Letters*, 20 :1031, 1993. 9
- [43] S.M. Anderson, D. Hülsebusch, and K. Mauersberger. Surprising rate coefficients for four isotopic variants of $\text{O}+\text{O}_2+\text{M}$. *Journal of Chemical Physics*, 107 :5385, 1997. 9, 61
- [44] K. Mauersberger, B. Erbacher, D. Krankowsky, J. Günther, and R. Nickel. ozone isotope enrichment : isotopomer-specific rate coefficients. *Science*, 283 :370, 1999. 9
- [45] C. Janssen, J. Guenther, and D. Krankowsky. Relative formation rates of $^{50}\text{O}_3$ and $^{52}\text{O}_3$ in ^{16}O - ^{18}O . *Journal of Chemical Physics*, 111(16) :7179, 1999. 9, 10
- [46] Y.Q. Gao and R.A. Marcus. Strange and unconventional isotope effects in ozone formation. *Science*, 293 :259, 2001. 10
- [47] B.C. Hathorn and R.A. Marcus. An intramolecular theory of the mass-independent isotope effect for ozone. I. *Journal of Chemical Physics*, 111(9) :4087, 1999. 10

-
- [48] 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. *Journal of Chemical Physics*, 119(5) :2577, 2003. [10](#)
- [49] P. Fleurat-Lessard, S.Y. Grebenshchikov, R. Schinke, C. Janssen, and D. Krankowsky. Isotope dependence of the $\text{o}+\text{o}_2$ exchange reaction : Experiment and theory. *Journal of Chemical Physics*, 119 :4700, 2003. [10](#), [61](#)
- [50] 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. *Journal of Chemical Physics*, 131 :181103, 2009. [10](#)
- [51] Z. Sun, L. Liu, S.Y. Lin, R. Schinke, H. Guo, and D.H. Zhang. State-to-state quantum dynamics of $\text{O}+\text{O}_2$ isotope exchange reactions reveals nonstatistical behavior at atmospheric conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107 :555, 2010. [10](#)
- [52] 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. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3 :1795, 2001. [10](#)
- [53] 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. *The Journal of Chemical Physics*, 116(22) :9749, 2002. [10](#)
- [54] F. Holka, P. Szalay, T. Müller, and V.I.G. Tyuterev. Towards an improved ground state potential energy surface fo ozone. *Journal of Physical Chemistry A*, 114 :9927, 2010. [10](#)
- [55] R. Dawes, P. Lolur, J. Ma, and H. Guo. Communication : Highly accurate ozone formation potential and implications for kinetics. *Journal of Chemical Physics*, 135 :081102, 2011. [10](#)
- [56] M.-C. Liang, G.A. Blake, and Y.L. Yung. A semi-analytic model for photo-induced isotopic fractionation in simple molecules. *Journal of Geophysical Research*, 109 :D10308, 2004. [11](#)

- [57] A.S. Cole and K.A. Boering. Mass-dependent and non-mass-dependent isotope effects in ozone photolysis : Resolving theory and experiments. *Journal of Chemical Physics*, 125 :184301, 2006. [11](#), [93](#)
- [58] Y.L. Yung, W.B. DeMore, and J.B. Pinto. Isotopic exchange between carbon dioxide and ozone via O(¹D) in the stratosphere. *Geophysical Research Letters*, 18 :13, 1991. [11](#), [94](#)
- [59] H.-D. Meyer, F. Gatti, and G.A. Worth. *Multidimensional Quantum Dynamics : MCTDH Theory and Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 2009. [14](#), [16](#), [18](#), [20](#), [34](#), [95](#)
- [60] E.A. McCullough and R.E. Wyatt. Quantum Dynamics of the Collinear (H, H₂) Reaction. *The Journal of Chemical Physics*, 51 :1253, 1969. [14](#)
- [61] E.A. McCullough and R.E. Wyatt. Dynamics of the Collinear H+H₂ Reaction. I. Probability Density and Flux. *The Journal of Chemical Physics*, 54 :3578, 1971. [14](#)
- [62] A.D. McLachlan. A variational solution of the time-dependent Schrödinger equation. *Molecular Physics*, 8 :39, 1964. [14](#)
- [63] M.H. Beck, Jäckle A., Worth G.A., and H.-D. Meyer. The multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) method : a highly efficient algorithm for propagating wavepackets. *Physics Reports*, 324 :1–105, 2000. [16](#), [18](#), [24](#)
- [64] H.-D. Meyer, U. Manthe, and L.S. Cederbaum. The multi-configurational time-dependent Hartree approach. *Chemical Physics Letter*, 165 :73, 1990. [16](#)
- [65] G.A. Worth, M.H. Beck, A. Jäckle, and H.-D. Meyer. The MCTDH Package Version 8.2, (2000), University of Heidelberg, Heidelberg, Germany. H.-D. Meyer, Version 8.3 (2002), Version 8.4 (2007). See <http://mctdh.uni-hd.de>. [17](#), [95](#)
- [66] 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. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9 :1–21, 2007. [17](#), [28](#), [29](#), [35](#), [38](#), [67](#), [95](#)
- [67] R. Schinke and G.C. McBane. Photodissociation dynamics of ozone in the Hartley band : Potential energy surfaces, non adiabatic couplings, and singlet/triplet

- branching ratio. *The Journal of Chemical Physics*, 132 :044305, 2010. [43](#), [70](#), [71](#), [72](#), [74](#), [75](#), [95](#)
- [68] Z.-W. Qu, H. Zhu, and R. Schinke. The ultra-violet photodissociation of ozone revisited. *Chemical Physics Letter*, 377 :359–366, 2003.
- [69] Z.-W. Qu, H. Zhu, S.Y. Grebenshchikov, R. Schinke, and S.C. Farantos. The Huggins band of ozone : A theoretical analysis. *The Journal of Chemical Physics*, 121 :11731, 2004. [98](#), [100](#), [101](#)
- [70] H. Zhu, Z.-W. Qu, M. Tashiro, and R. Schinke. On spin-forbidden processes in the ultra-violet photodissociation of ozone. *Chemical Physics Letter*, 384 :45, 2004. [17](#)
- [71] H.-J. Werner, P.J. Knowles, R. Lindh, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, F.R. Manby, G. Rauhut, R.D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, A.W. Lloyd, S.J. McNicholas, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, U. Schumann, H. Stoll, A.J. Stone, R. Tarroni, and T. Thornsteinsson. MOLPRO, a package of ab initio programs designed by H.-J. Werner and P.J. Knowles, Version 2002.6, 2003. See <http://www.molpro.net>. [18](#)
- [72] A. Jäckle and H.-D. Meyer. Product representation of potential energy surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 104 :7974, 1996. [18](#)
- [73] A. Jäckle and H.-D. Meyer. Product representation of potential energy surfaces II. *The Journal of Chemical Physics*, 109 :3772, 1998. [18](#)
- [74] R. Schinke. *Photodissociation Dynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1993. [24](#), [43](#), [68](#), [71](#), [95](#)
- [75] E.J. Heller. Quantum corrections to classical photodissociation models. *The Journal of Chemical Physics*, 68 :2066, 1978. [24](#)
- [76] V. Engel. The calculation of autocorrelation functions for spectroscopy . *Chemical Physics Letter*, 189 :76, 1992. [24](#)
- [77] R. Kosloff and H. Tal-Ezer. A direct relaxation method for calculating eigenfunctions and eigenvalues of the schrödinger equation on a grid. *Chemical Physics Letters*, 127 :223, 1986. [25](#)

-
- [78] H.-D. Meyer, F. Le Quéré, C. Léonard, and F. Gatti. Calculation and selective population of vibrational levels with the Multiconfiguration Time-Dependent Hartree (mctdh) algorithm. *Chemical Physics*, 329(1-3) :179 – 192, 2006. Electron Correlation and Multimode Dynamics in Molecules - (in honour of Lorenz S. Cederbaum). [25](#)
- [79] L.J. Doriol, F. Gatti, C. Iung, and H.-D. Meyer. Computation of vibrational energy levels and eigenstates of fluoroform using the multiconfiguration time-dependent hartree method. *The Journal of Chemical Physics*, 129(22) :224109, 2008. [25](#)
- [80] U.V. Riss and H.-D. Meyer. Calculation of resonance energies and widths using the complex absorbing potential method. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 26(23) :4503, 1993. [25](#)
- [81] U.V. Riss and H.-D. Meyer. Investigation on the reflection and transmission properties of complex absorbing potentials. *The Journal of Chemical Physics*, 105(4) :1409–1419, 1996.
- [82] C. Leforestier and R.E. Wyatt. Optical potential for laser induced dissociation@f^a@f). *The Journal of Chemical Physics*, 78(5) :2334–2344, 1983.
- [83] R. Kosloff and D. Kosloff. Absorbing boundaries for wave propagation problems. *Journal of Computational Physics*, 63(2) :363–376, 1986. [25](#)
- [84] J. Brion. Absorption cross section of ¹⁶O₃ at 218 K. High-resolution (0.01 nm) data obtained by personal communication from J. Brion, 1998. [31](#), [32](#), [35](#), [38](#), [40](#), [41](#), [59](#), [60](#)
- [85] S.A. Ndengué, F. Gatti, R. Schinke, H.-D. Meyer, and R. Jost. Absorption cross-section of ozone isotopologues calculated with the Multiconfiguration Time-Dependent Hartree (MCTDH) method : I. The Hartley and Huggins bands. *Journal of Physical Chemistry A*, 114/36 :9855, 2010. [31](#), [44](#), [63](#), [66](#)
- [86] G.A. Worth, M.H. Beck, A. Jäckle, H.-D. Meyer, F. Otto, M. Brill, and O. Vendrell. *The Heidelberg MCTDH Package : A set of programs for multi-dimensional quantum dynamics. User's Guide*. Theoretische Chemie, Physikalisch–Chemisches Institut, Im Neuenheimer Feld 229, D–69120 Heidelberg, Germany , version 8, Release 4, Revision 6 edition, January 2011. [34](#)

- [87] 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. *The Journal of Chemical Physics*, 117 :4871, 2002. [37](#)
- [88] S.Y. Grebenshchikov, R. Schinke, Z.-W. Qu, and H. Zhu. Absorption spectrum and assignment of the chappuis band of ozone. *The Journal of Chemical Physics*, 124 :204313, 2006. [38](#), [54](#), [74](#)
- [89] R. Jost. A New Model of Low Resolution Absorption Cross Section. *Advances in Quantum Chemistry*, 55 :75–100, 2008. [43](#), [66](#), [95](#)
- [90] S.M. Anderson, F.S. Klein, and F. Kaufman. Kinetics of the isotope exchange reaction of ^{18}O with NO and O_2 at 298 K. *Journal of Chemical Physics*, 83 :1648, 1985. [61](#)
- [91] C. Janssen, J. Guenther, K. Mauersberger, and D. Krankowsky. Kinetic origin of the ozone isotope effect : a critical analysis of enrichments and rate coefficients. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3 :4718, 2001. [61](#)
- [92] J. Bigeleisen. Chemistry of isotopes. *Science*, 147 :463, 1965. [61](#)
- [93] C. Janssen and B. Tuzson. Isotope Evidence of Ozone Formation on Surface. *Journal of Physical Chemistry A*, 114 :9709, 2010. [61](#)
- [94] D. Neuhauser, M. Baer, R.S. Judson, and D.J. Kouri. The application of time-dependent wavepacket methods to reactive scattering. *Computer Physics Communications*, 63 :460, 1991. [69](#)
- [95] S.Y. Grebenshchikov and S. Rosenwaks. Ab initio Quantum Mechanical Study of the $O(^1D)$ Formation in the Photolysis of Ozone between 300 and 330 nm. *Journal of Physical Chemistry A*, 114 (36) :9808–9819, 2010. [72](#), [74](#), [75](#)
- [96] H.B. Levene, J.-C. Nieh, and J.J. Valentini. Ozone visible photodissociation dynamics. *Journal of Chemical Physics*, 87 :2583–2593, 1987. [74](#)
- [97] T. Gamo, M. Tsutsumi, H. Sakai, T. Nakazawa, M. Machida, H. Honda, H. Kubo, and T. Itoh. Long-term monitoring of carbon and oxygen isotope ratios of stratospheric CO_2 over Japan. *Geophysical Research Letters*, 22 :397, 1995. [94](#)
- [98] M.H. Thiemens, T. Jackson, K. Mauersberger, B. Schueler, and J. Morton. Oxygen isotope fractionation in stratospheric CO_2 . *Geophysical Research Letters*, 18 :669, 1991. [94](#)

BIBLIOGRAPHIE

- [99] P. O’Keeffe, T. Ridley, K.P. Lawley, and R.J. Donovan. Re-analysis of the ultraviolet absorption spectrum of ozone. *The Journal of Chemical Physics*, 115 :9311, 2001. [98](#), [100](#), [101](#)