

UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

THESE

Présentée à

L'U.F.R. de Sciences Exactes et Naturelles

Pour l'obtention du titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE
DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE**

Spécialité : PHYSIQUE

Par

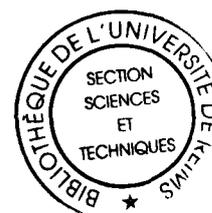
Thibaud COURS

Sujet de la thèse

**ETUDE DES ETATS RO-VIBRATIONNELS EXCITES ET DES INTENSITES DES
RAIES SPECTRALES
A PARTIR DE LA FONCTION POTENTIELLE ET DU MOMENT DIPOLAIRE
POUR LES MOLECULES H_2S ET O_3**

Soutenue le 29 Juin 2000, devant le jury :

M. BACIS Roger	Professeur, Université de Lyon, Examineur
M. BARBE Alain	Professeur, Université de Reims, Examineur
M. FLAUD Jean-Marie	Directeur de Recherche CNRS, Rapporteur
M. JACON Marcel	Professeur, Université de Reims, Examineur
M. ROSMUS Pavel	Professeur, Université de Marne-La-Vallée, Rapporteur
M. TYUTEREV Vladimir G.	Professeur, Université de Reims, Directeur de Thèse



Remerciements

Ce travail a été effectué à l'U.F.R. de Sciences Exactes et Naturelles de l'Université de Reims Champagne Ardenne, au sein du Groupe de Spectroscopie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA, UPRESA CNRS Q6089). Je remercie son directeur, Monsieur le Professeur Marcel JACON de m'y avoir accueilli et d'avoir accepté d'appartenir au jury.

Je suis reconnaissant envers Monsieur le Professeur Pavel ROSMUS du laboratoire de Chimie Quantique de Marne La Vallée pour avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse et pour avoir engagé une collaboration, collaboration nécessaire pour une partie du travail de thèse. Je tiens aussi à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Directeur de Recherche CNRS Jean-Marie FLAUD qui a accepté d'être rapporteur de la thèse.

Monsieur le Professeur Roger BACIS a accepté de présider le jury, je l'en remercie sincèrement. Je remercie le Professeur Alain BARBE d'avoir bien voulu accepter de faire partie du jury de thèse et de m'avoir accueilli dans son équipe.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur Vladimir TYUTEREV pour avoir dirigé ces travaux ainsi que pour ses divers conseils.

Pour leurs collaborations et leur soutien moral et technique, je tiens particulièrement à remercier chaleureusement Messieurs Sergei TASHKUN et Semen MIKHAILENKO, ainsi que Madame Olga SULAKSHINA, tous les trois de l'Institut d'Optique et Atmosphérique de Tomsk. Je remercie aussi Messieurs Frédéric BOHR et Eric HENON, chimistes au GSMA, pour leur aide concernant les calculs *ab initio*.

Je suis reconnaissant envers tous les membres du laboratoires pour leur soutien moral et leurs diverses collaborations, particulièrement Laurence REGALIA, Christophe BOUSSIN, Abdelhamid HAMDOUNI, Arnaud CHICHERY, Jean-Jacques PLATEAUX, Antoine LUNA, Virginie ZENINARI, Bertrand PARVITTE et Marie-Renée DE BACKER-BARILLY.

PARTIE B : INTRODUCTION A L'APPROCHE GLOBALE DE CALCUL DES ETATS ET DES TRANSITIONS ROVIBRATIONNELS	31
I – B.1. REPERES UTILISES	31
I – B.1.1. <i>Repère HBJ</i>	32
I – B.1.2. <i>Repère bissecteur</i>	35
I – B.1.3. <i>Système d'axes P,Q</i>	36
I – B.2. COORDONNEES ET MODELES DES FONCTIONS POTENTIELLES UTILISEES	36
I – B.2.1. <i>Pour le mode d'élongation</i>	37
a) <i>Développement de Simons-Parr-Finlan</i>	37
b) <i>Potentiel de Morse et développement en exponentielles</i>	38
I – B.2.2. <i>Pour le mode de pliage</i>	40
a) <i>Développement de Carter-Handy</i>	40
b) <i>Développement en cosinus</i>	41
I – B.2.3. <i>Formes de fonctions potentielles à trois dimensions</i>	42
a) <i>Développement 'Morse-cosinus'</i>	43
b) <i>Les modèles de PES globales de type Sorbie-Murrell</i>	45
I – B.3. METHODES DE CALCUL NON PERTURBATIVES DES ETATS ROVIBRATIONNELS	46
I – B.3.1. <i>Méthodes utilisant la forme exacte de l'énergie cinétique ("méthodes ECE")</i>	46
I – B.3.2. <i>Avantages et problèmes liés aux méthodes non perturbatives</i>	48
I – B.3.3. <i>Accélération des calculs globaux : technique de calculs basée sur "Morse Oscillator Rigid Bender Internal Dynamics model"</i>	50
I – B.4. ELEMENTS DE L'APPROCHE MORBID	54
I – B.4.1. <i>Référentiel et propriétés de symétrie des opérateurs</i>	54
I – B.4.2. <i>Hamiltonien rovibrationnel</i>	55
I – B.4.3. <i>Energies d'élongation et fonctions de base</i>	57
I – B.4.4. <i>Energies du mouvement de pliage et fonctions de base</i>	59
I – B.4.5. <i>Matrice de l'Hamiltonien rovibrationnel total</i>	60
I – B.4.6. <i>Code de calcul m5</i>	62
I – B.4.7. <i>Calcul des intensités</i>	63
I – B.4.7.1 <i>Opérateur moment dipolaire</i>	63
I – B.4.7.2 <i>Intensités de raies</i>	67

Conclusion	68
<i>Références du chapitre I</i>	70
CHAPITRE II - FONCTION POTENTIELLE ET ETATS DE VIBRATION- ROTATION DE LA MOLECULE D'OZONE	75
Introduction	77
II – 1. ETAT DE L'ART	78
II – 2. MODELE POUR LE POTENTIEL ET CALCUL D'AJUSTEMENT DE LA SEP	79
II – 3. OPTIMISATION DES PARAMETRES DU POTENTIEL	84
II – 3.1. Longueur de la base utilisée	84
II – 3.2. Données expérimentales utilisées	86
II – 3.3. Résultats de l'ajustement	88
II – 4. FONCTION POTENTIELLE	93
II – 4.1. Extrapolations vibrationnelles et rotationnelles	93
II – 4.2. Prédications des centres de bandes des isotopes $^{17}\text{O}_3$ et $^{18}\text{O}_3$	98
II – 4.3. Surface d'énergie potentielle (SEP)	101
II – 4.4. Limite de dissociation et comportement asymptotique	104
II – 5. ATTRIBUTION DES ETATS DE VIBRATION EXCITES	109
II – 5.1. Fonctions d'onde vibrationnelles	109
II – 5.2. Nœuds des fonctions d'onde et modes normaux	112
II – 5.2.1 Passage des coordonnées internes en coordonnées normales	112
II – 5.2.2 Contours des fonctions d'onde	114
II – 5.3. Nœuds des fonctions d'onde et modes locaux	127
II – 5.4. Discussion sur les nœuds des fonctions d'onde et les nombres quantiques	132
II – 6. CONSTANTES DE FORCE ET PARAMETRES MOLECULAIRES	133
II – 6.1. Constantes de force	133
II – 6.2. Paramètres anharmoniques du potentiel	135
II – 6.3. Constantes anharmoniques spectroscopiques	137
II – 6.3.1 Coefficients de couplage de Coriolis	137

II – 6.3.2 <i>Constantes anharmoniques spectroscopiques</i>	138
II – 7. MISE A JOUR DES CONSTANTES DE FORCE DANS LE CADRE DE L'APPROCHE PERTURBATIVE	139
II – 7.1. <i>Fréquences harmoniques, constantes anharmoniques et paramètres du potentiel</i>	139
II – 7.1.1 <i>Fréquences harmoniques et constantes anharmoniques empiriques</i>	139
II – 7.1.2 <i>Paramètres empiriques du potentiel sous forme polynomiale obtenus via la théorie des perturbations</i>	141
II – 7.2. <i>Constantes de force</i>	142
II – 7.2.1 <i>Constantes de force quadratiques</i>	142
II – 7.2.2 <i>Constantes de force cubiques et quartiques</i>	143
II – 8. COMPARAISON DE NOTRE SEP AVEC LES SEP PRECEDENTES	145
II – 9. VALIDATION PAR LES CALCULS ECE	148
Conclusion	150
 <i>Références du chapitre II</i>	 152
 CHAPITRE III - SURFACES DE MOMENT DIPOLAIRE DU SULFURE D'HYDROGENE ET D'OZONE	 157
 Introduction	 159
PARTIE A : SURFACES DU MOMENT DIPOLAIRE DU SULFURE D'HYDROGENE	160
III – A.1. CALCUL AB INITIO DU MOMENT DIPOLAIRE	162
III – A.1.1. <i>Théorie sur la méthode employée</i>	162
III – A.1.1.1 <i>Rappel sur l'approximation de Hartree-Fock</i>	163
III – A.1.1.2 <i>Déterminants excités</i>	164
III – A.1.1.3 <i>Orbitales moléculaires</i>	166
III – A.1.1.4 <i>Méthode des "Coupled-Cluster"</i>	167
III – A.1.2. <i>Obtention du moment dipolaire</i>	172
III – A.1.3. <i>Application au moment dipolaire de H₂S</i>	173
III – A.1.3.1 <i>Méthodes et fonctions de base utilisées</i>	173
III – A.1.3.2 <i>Configurations géométriques choisies</i>	177

III – A.1.3.3 <i>Moment dipolaire et énergie électronique obtenus</i>	177
III – A.1.3.4 <i>Comparaison avec des moments dipolaires empiriques et ab initio</i>	184
III – A.1.4. Intensités de transitions rovibrationnelles de H₂S	190
III – A.1.4.1 <i>Fonction potentielle et données expérimentales utilisées</i>	190
III – A.1.4.2 <i>Résultats bande par bande</i>	194
III – A.1.4.3 <i>Anomalies dans le spectre infrarouge de H₂S</i>	218
III – A.2. AJUSTEMENT DU MOMENT DIPOLAIRE	222
III – A.2.1. <i>Données utilisées et paramètres ajustés</i>	222
III – A.2.2. <i>Résultats de l'ajustement</i>	223
III – A.2.3. <i>Dérivées du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales</i>	227
PARTIE B : SURFACES DU MOMENT DIPOLAIRE DE L'OZONE	230
III – B.1. MOMENT DIPOLAIRE ET STATISTIQUE DES CALCULS SUR LES INTENSITES	231
III – B.1.1. <i>Moment dipolaire ab initio</i>	231
III – B.1.2. <i>Moment dipolaire empirique</i>	233
III – B.1.3. <i>Données expérimentales</i>	236
III – B.1.4. <i>Base rovibrationnelle et fonction potentielle utilisées</i>	237
III – B.1.5. <i>Statistique sur les intensités</i>	238
III – B.2. OPTIMISATION DES SURFACES DU MOMENT DIPOLAIRE	242
III – B.2.1. <i>Précisions sur les données</i>	242
III – B.2.2. <i>Résultats de l'ajustement</i>	242
III – B.2.3. <i>Dérivées du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales</i>	244
Conclusion	245
<i>Références du chapitre III</i>	246
CONCLUSION	249

ABREVIATIONS UTILISEES DANS LES CHAPITRES I, II ET III.

SEP : Surface d'Energie Potentielle ("Potential Energy Surface" (PES)).

SMD : Surfaces des composantes du Moment Dipolaire ("Dipole Moment Surfaces" (DMS)).

Méthodes ECE : Energie Cinétique Exacte ("Exact Kinetic Energy operator" (EKE)), méthodes de calculs globaux (non perturbatifs) avec la forme exacte de l'énergie cinétique de l'Hamiltonien moléculaire dans le cadre de l'approximation de Born et Oppenheimer.

Méthodes RVD : Représentation par Variable Discrète ("Discrete Variable Representation" (DVR)).

Technique MORBID : Technique de calculs globaux (non perturbatifs) fondée sur le choix de la base qui prend son origine dans "Morse Oscillator Rigid Bender Internal Dynamics model". Cette technique permet d'accélérer les calculs grâce aux expressions analytiques des éléments matriciels de type "élongation" mais nécessite certaines limitations qui la rendent moins générale par rapport aux méthodes ECE.

m5 : Version 5 du programme informatique de calculs directs et inverses dont l'algorithme est basé sur la technique MORBID.

EQM : Ecart Quadratique Moyen ("Root Mean Squares deviation" (RMS)), moyenne quadratique.

EM : Ecart Moyen ("mean RESiduals between obs. and Cal." (RES)), écart moyen entre valeurs observées et calculées.

Repère HBJ : Repère et configuration de référence de Hougen, Bunker et Johns.

SRRD : Spectroscopie par Résonance Raman Dissociative ("Dissociative Raman Resonance Spectroscopy" (DRRS)).

MOLPRO : Programme informatique de calculs *ab initio* très sophistiqué permettant d'utiliser une grande quantité de méthodes *ab initio* et une grande librairie de fonctions de base.

INTRODUCTION

L'objet de ce travail de thèse concerne l'étude des états rovibrationnels excités et des intensités des raies spectrales à partir de la fonction potentielle et du moment dipolaire. Cette étude est appliquée aux molécules de sulfure d'hydrogène (H_2S) et d'ozone (O_3), toutes deux triatomiques non linéaires. L'approche utilisée dans ce travail est l'approche "globale" permettant de décrire en principe l'ensemble des états rovibrationnels, du fond du puits de potentiel jusqu'à la limite de dissociation et d'étudier les intensités de transitions rovibrationnelles, sans passer par les études "bande par bande" ou "polyade par polyade" qui prévalent avec l'approche "traditionnelle" perturbative. L'approche globale est rendue possible grâce au développement rapide de la puissance de calcul des ordinateurs durant ces dernières années. Tous les calculs réalisés dans cette approche globale ont été effectués avec la technique de calcul MORBID, que se soit pour les calculs des énergies de rotation – vibration avec une fonction d'énergie potentielle, ou pour les calculs d'intensités de transitions rovibrationnelles avec les fonctions du moment dipolaire.

L'ozone est intéressante à étudier puisqu'elle joue, dans l'atmosphère, un rôle clé dans la protection des êtres vivants contre les effets nocifs du rayonnement ultraviolet vers 250-300 nm. L'évolution de la couche d'ozone est donc un problème important pour la physique de l'atmosphère. L'ozone est aussi une molécule polluante que l'on retrouve souvent durant les pics de pollution dans les villes quand toutes les conditions sont réunies pour son apparition (pression atmosphérique élevée, ensoleillement important, présence d'hydrocarbures, etc.). Etant très oxydante, elle provoque des irritations des yeux, des gênes respiratoires, etc.. Il est donc nécessaire de faire des mesures de concentrations de l'ozone dans l'atmosphère. Le plus souvent ces mesures se font par des techniques de spectroscopie, il est donc important de connaître son spectre dans un large intervalle. Dans notre cas, il est intéressant d'une part de modéliser entièrement, du fond du puits de potentiel jusqu'à la limite de dissociation, les niveaux de rotation – vibration et d'autre part de modéliser les intensités de transitions de nombreuses bandes, en utilisant une fonction potentielle ayant un comportement asymptotique correct, et des fonctions du moment dipolaire.

Notre étude porte aussi sur le sulfure d'hydrogène. Cette molécule n'est pas un polluant, bien qu'on la retrouve souvent près des zones industrielles, mais elle est présente en quantité importante près des volcans en activité et dans l'atmosphère des planètes géantes, telle que Jupiter où elle joue un rôle important dans la chimie atmosphérique. La non accessibilité aux zones dangereuses que représentent les volcans en activité et la distance énorme séparant la terre des planètes géantes, font que, son étude spectroscopique est

intéressante. Il y a aussi une autre raison, d'ordre théorique. Des observations de son spectre infrarouge de rotation – vibration ont révélé que celui-ci présente des anomalies dans la distribution des intensités des transitions rovibrationnelles. Il est intéressant alors de comprendre pourquoi ces anomalies existent et donc pour cela de les reproduire par des calculs. Des modélisations des intensités ont déjà été faites lors de précédents calculs utilisant l'approche globale et un moment dipolaire obtenu par application des premiers principes de mécanique quantique (calculs *ab initio*). Le grand désaccord entre les intensités des bandes fondamentales précédemment calculées et les valeurs observées, nous a incité à refaire des calculs sur le moment dipolaire de H_2S . C'est à partir de ce nouveau moment dipolaire qu'il a été possible d'étudier les intensités de transitions rovibrationnelles.

Ce travail de thèse s'articule alors selon le plan suivant :

Dans un premier temps seront abordées les différentes méthodes de calcul des positions et des intensités de raies rovibrationnelles. Ce premier chapitre contient deux parties, une première partie consacrée à une introduction à l'approche perturbative et une deuxième abordera l'approche globale. On présentera aussi la technique de calcul des énergies de rotation – vibration et des intensités de transitions rovibrationnelles qui a été utilisée dans ce travail

Puis dans le chapitre suivant, nous présenterons les résultats de l'étude de la fonction potentielle et des niveaux excités de la molécule d'ozone.

Le troisième et dernier chapitre sera consacré aux résultats de l'étude des moments dipolaires du sulfure d'hydrogène et de l'ozone ainsi qu'aux résultats concernant les intensités des transitions rovibrationnelles pour ces deux molécules. Ce chapitre se présente en deux parties, une première partie pour le sulfure d'hydrogène et la deuxième pour l'ozone.

CHAPITRE I
METHODES DE CALCUL DES POSITIONS ET DES
INTENSITES DE RAIES ROVIBRATIONNELLES :
APPROCHE PERTURBATIVE ET GLOBALE

INTRODUCTION.

Ce chapitre est un chapitre de généralités sur les deux approches qu'il est possible d'utiliser pour calculer les énergies de rotation – vibration et les intensités de transitions rovibrationnelles. Ces deux approches sont l'approche globale et l'approche perturbative. Elles seront discutées dans ce chapitre. Celui-ci est séparé en deux parties.

La première partie, (A), traite de l'approche perturbative. Nous donnerons quelques généralités, comme par exemple les coordonnées et le repère couramment utilisés, ainsi que la forme du potentiel. Nous nous intéresserons de manière très succincte (puisque ce n'est pas le sujet de ce travail) aux techniques de calcul dans cette approche, basées sur les Transformations de Contact. Puis nous regarderons les avantages liés à cette approche ainsi que ses limitations.

La seconde partie, (B), est réservée à l'approche globale. Nous verrons les différents choix possibles de coordonnées et de repères ainsi que les différents développements pour modéliser la fonction potentielle (surface de potentiel ou surface d'énergie potentielle). Les différentes méthodes de calcul des niveaux rovibrationnels dans cette approche globale seront alors données de manière générale. Comme avec l'approche perturbative, nous discuterons des avantages et des limitations liés à ces méthodes. Ce qui nous amènera ensuite vers une technique de calcul accélérée, technique que nous avons utilisée dans ce travail. Celle-ci sera alors étudiée plus précisément. Enfin nous verrons la technique permettant de calculer les intensités dans cette approche globale.

PARTIE A : INTRODUCTION A L'APPROCHE PERTURBATIVE DANS LA THEORIE DES SPECTRES MOLECULAIRES DE VIBRATION-ROTATION.

L'approche perturbative est l'approche la plus répandue et la plus couramment utilisée pour le calcul des énergies rovibrationnelles et des intensités de transitions, et pour l'analyse des spectres moléculaires. Elle consiste à appliquer la théorie des perturbations à l'Hamiltonien de rotation – vibration afin de simplifier le modèle théorique qui décrit les énergies rovibrationnelles et les intensités de transitions en fonction des nombres quantiques. Dans la plupart des cas cette approche utilise comme point de départ un Hamiltonien d'ordre zéro $H^{(0)}$ relativement simple (comme un oscillateur harmonique et/ou un rotateur rigide). Puis les diverses interactions sont considérées comme de petites perturbations (si on ne tient pas compte des résonances). Cette approche conduit soit au développement des énergies en séries par rapport aux nombres quantiques, soit aux Hamiltoniens effectifs qui décrivent une structure rotationnelle d'un état vibrationnel isolé ou d'un groupe (polyade) d'états en résonance.

Le propos de cette partie A est de donner un très bref aperçu de cette approche afin de permettre l'introduction de la terminologie, des notations ainsi que des relations utilisées dans notre travail. Nous verrons dans un premier paragraphe le système d'axes et de coordonnées le plus fréquemment utilisé avec cette approche. Puis nous verrons comment grâce aux relations des perturbations, il est possible d'obtenir les différents paramètres moléculaires et du potentiel à partir des spectres de rotation – vibration. Enfin nous discuterons des avantages et des limites de cette approche.

I – A.1. REPERE ET COORDONNEES UTILISES.

I – A.1.1. *Repère utilisé.*

Pour une molécule non linéaire constituée de N atomes, le nombre de degrés de liberté est $3N$ dont 3 degrés correspondant au mouvement de translation de l'ensemble des noyaux dans les trois directions d'espace, 3 degrés correspondant au mouvement de rotation de l'ensemble des noyaux autour du centre d'inertie et $3N - 6$ degrés associés au mouvement de

vibration des noyaux autour de leur position d'équilibre. La résolution de l'équation aux vecteurs propres et valeurs propres de l'Hamiltonien H_{TVR} de translation-vibration-rotation donne les énergies rotationnelles, vibrationnelles et de translation. Dans ce travail nous ne nous intéressons qu'aux vibrations et rotations, l'Hamiltonien considéré sera alors celui de rotation-vibration H_{VR} seul, avec $H_{VR} = H_{TVR} - T_T$ où T_T est l'énergie cinétique de translation.

Afin de procéder à cette séparation nous choisissons un repère orthonormé ($Oxyz$) lié à la molécule et ayant pour origine le centre de gravité du système (voir figure I.1). Les valeurs propres et les vecteurs propres de H_{TVR} et de H_{VR} ne diffèrent alors respectivement que d'un terme constant et d'une phase. Ce terme constant est sans importance dans ce travail et cette phase n'a pas de sens physique. La séparation est donc rigoureuse.

L'étape suivante consiste à séparer le mouvement de vibration de celui de rotation. Mais l'Hamiltonien, quel que soit le repère choisi, possède toujours des termes de couplage entre la vibration et la rotation. On ne peut donc séparer les deux mouvements rigoureusement qu'en première approximation. Pour les deux étapes nous utilisons les conditions d'Eckart [I.A.1] définissant le repère ($Oxyz$) appelé repère d'Eckart :

$$\sum_i^N m_i \vec{d}_i = 0 \quad \text{Condition d'Eckart n}^\circ 1 \quad (\text{I.A.1})$$

$$\sum_i^N m_i \vec{r}_i^0 \times \vec{d}_i = 0 \quad \text{Condition d'Eckart n}^\circ 2 \quad (\text{I.A.1}')$$

où $\vec{d}_i = (\vec{r}_i - \vec{r}_i^0)$. \vec{r}_i et \vec{r}_i^0 représentent respectivement les vecteurs positions dans le repère ($Oxyz$) du noyau i de masse m_i dans la configuration instantanée et de référence de la molécule. La condition (I.A.1) permet de fixer l'origine du référentiel au centre d'inertie du système réalisant alors la séparation du mouvement de translation de celui de vibration – rotation.

La condition (I.A.1') définit l'orientation du référentiel par rapport à la configuration instantanée des noyaux. Cette condition permet de réaliser la deuxième étape, à savoir la séparation de la rotation et de la vibration en première approximation. Traditionnellement la configuration de référence des noyaux choisie est celle correspondant à la configuration d'équilibre de l'ensemble des noyaux et de manière à ce que les axes principaux d'inertie de la

molécule, à l'équilibre, soient confondus avec les axes Ox , Oy et Oz du repère $(Oxyz)$. C'est la configuration de référence rigide.

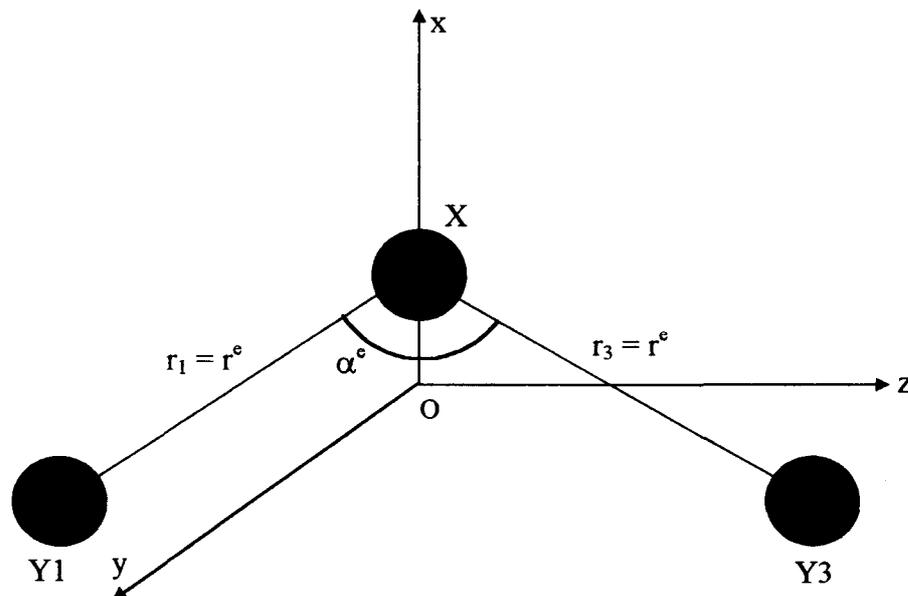


Figure I.1.

Repère et configuration de référence pour une molécule triatomique non linéaire XY_2 . Le plan de la molécule est le plan xOz .

r^e , et α^e représentent respectivement les longueurs à l'équilibre des liaisons $X-Y1$ ou $X-Y3$ et l'angle de valence à l'équilibre. Les atomes $Y1$ et $Y3$ sont identiques dans ce travail d'où $r_1^e = r_3^e = r^e$. O est le centre de masse de la molécule.

Après avoir réalisé les séparations nécessaires, le nombre de degrés de liberté se réduit alors à $3N-3$, se répartissant ainsi :

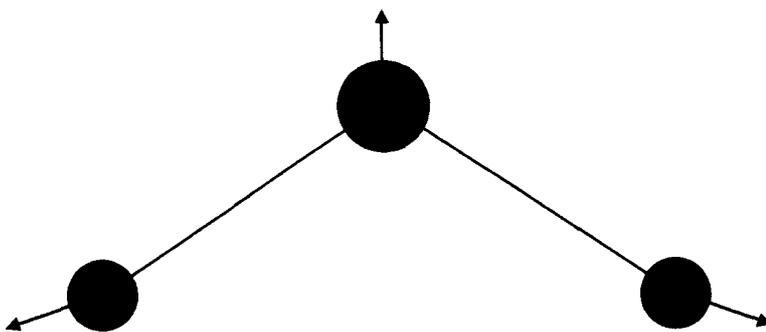
- 3 coordonnées de rotation définissant l'orientation du référentiel $(Oxyz)$, mobile et lié à la molécule, par rapport au référentiel fixe du laboratoire $(OXYZ)$. Ces 3 coordonnées sont les 3 angles d'Euler, θ , φ , χ (pour une molécule non linéaire).
- $3N-6$ (pour une molécule non linéaire) coordonnées de vibration définissant la déformation de la molécule par rapport à sa configuration d'équilibre.

I – A.1.2. Coordonnées et développements utilisés.

Dans cette approche le déplacement nucléaire est considéré comme petit devant les distances entre les noyaux ce qui permet de faire un développement en série de Taylor du potentiel V par rapport aux coordonnées de déplacements des noyaux Δr_1 , Δr_3 et $\Delta \alpha$, où $\Delta r_i = r_i - r^e$ et $\Delta \alpha = \alpha - \alpha^e$; et autour de la configuration d'équilibre prise comme configuration de référence. Il est d'usage pour l'approche effective de faire un changement de variable approprié afin de diagonaliser les formes quadratiques de l'énergie potentielle V et de l'énergie cinétique T . Ces nouvelles variables sont appelées coordonnées normales. Elles peuvent être définies avec dimension ou sans dimension et sont notées, par convention, respectivement Q_k et q_k . A chaque coordonnée normale est associée un mode normal de vibration ν_k . Les niveaux d'énergie vibrationnels sont labélisés par les nombres quantiques ν_k . Pour une molécule non linéaire à N atomes il y a $3N-6$ modes de vibration. Dans ce travail nous utiliserons surtout la coordonnée sans dimension q_k . Le potentiel peut être développé en série par rapport à ces nouvelles coordonnées.

Dans le cas de l'ozone et le sulfure d'hydrogène où $N = 3$, il y a alors 3 modes de vibration. A ces modes de vibration sont associés des déplacements des noyaux. Les figures suivantes montrent ces déplacements pour chaque mode ν_k :

Le mode ν_1 appelé le mode d'élongation symétrique est associé à la coordonnée q_1 :



Le mode ν_2 appelé le mode de pliage est associé à la coordonnée q_2 :

Le développement de l'Hamiltonien (I.A.7) fait intervenir des termes d'ordres de grandeur différents. En regroupant ces termes par ordre de grandeur identique n , l'Hamiltonien H_{VR} (I.A.7) peut se mettre sous la forme d'une série composée de termes $H_{VR}^{(n)}$. La série s'écrit alors :

$$H_{VR} = H_{VR}^{(0)} + \lambda H_{VR}^{(1)} + \lambda^2 H_{VR}^{(2)} + \lambda^3 H_{VR}^{(3)} + \dots \quad (\text{I.A.10})$$

où λ est un paramètre d'ordre de grandeur très petit ($\lambda \ll 1$). Il y a différentes façons de regrouper les termes par ordre de grandeur, (citons par exemple les travaux de Nielsen [I.A.4]). Nous pouvons trouver les détails de ce développement dans les références [I.A.5] et [I.A.6]. Pour les molécules semi-rigides, le terme d'ordre zéro, $H_{VR}^{(0)}$ est souvent choisi, dans le cas d'une molécule triatomique non linéaire, comme la somme de l'Hamiltonien d'un oscillateur Harmonique de dimension trois (trois modes de vibration) et d'un rotateur rigide asymétrique. Il s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{H_{VR}^{(0)}}{hc} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 \omega_k (p_k^2 + q_k^2) + \sum_{\alpha=x,y,z} X_e^{(\alpha)} J_\alpha^2 \quad (\text{I.A.11})$$

Dans cette expression, le premier terme est relatif à l'oscillateur harmonique de dimension trois, c'est l'Hamiltonien vibrationnel d'ordre zéro $H_V^{(0)}$ et le deuxième correspond au rotateur rigide asymétrique, c'est l'Hamiltonien rotationnel d'ordre zéro $H_R^{(0)}$. Les constantes $X_e^{(\alpha)}$ sont les constantes de rotation à l'équilibre et, selon α , elles sont notées A_e , B_e et C_e ($A_e > B_e > C_e$). Elles sont liées aux éléments diagonaux $\mu^e_{\alpha\alpha}$ du tenseur d'inertie inverse à l'équilibre, μ^e

par la relation $X_e^{(\alpha)} = \frac{\hbar^2}{2hc} \mu^e_{\alpha\alpha} = \frac{\hbar^2}{2hcI_{\alpha\alpha}}$ où $I_{\alpha\alpha}$ sont les éléments diagonaux du tenseur

d'inertie à l'équilibre I . L'équation aux valeurs propres et vecteurs propres de cet Hamiltonien d'ordre zéro (I.A.11) est simple à résoudre et sa résolution donne les fonctions d'onde et les énergies d'ordre zéro des états rovibrationnels.

I – A.2. HAMILTONIEN ET MOMENT DIPOLAIRE TRANSFORMES.

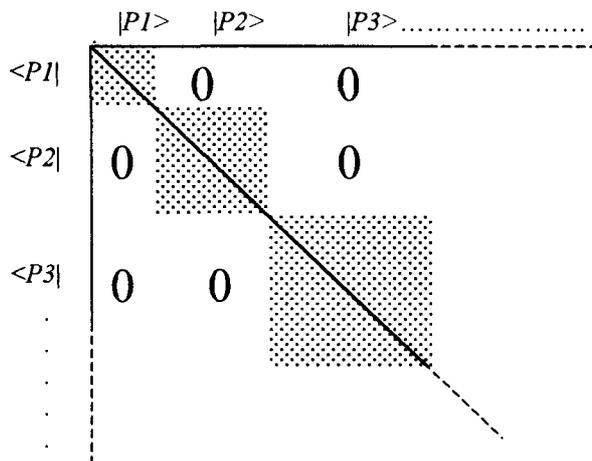
I – A.2.1. Transformations de Contact de l'Hamiltonien.

La résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps avec l'Hamiltonien (I.A.10) est un problème assez complexe que l'on ne sait pas résoudre analytiquement. Une des possibilités est d'utiliser des méthodes de perturbations dont celle utilisant des transformations unitaires de l'Hamiltonien : C'est la méthode des Transformations de Contact.

Elle est couramment utilisée en physique moléculaire et a été introduite au départ par Van Vleck [I.A.7]. Le principe de ces Transformations de Contact consiste à appliquer une suite de transformations unitaires à l'Hamiltonien H_{VR} initial afin d'obtenir un Hamiltonien transformé H^T plus simple à traiter et possédant les mêmes valeurs propres. Les transformations s'écrivent de la manière suivante :

$$H^T = UH_{VR}U^{-1} \tag{I.A.12}$$

où $U = \exp(i \lambda S)$. λ est le paramètre d'ordre de grandeur relativement petit et S est un opérateur hermitique. S est choisi de manière à obtenir, à un ordre d'approximation donné, un Hamiltonien H^T dont la matrice exprimée dans la base des états propres de l'Hamiltonien vibrationnel d'ordre zéro $H_{v}^{(0)}$, se présente sous la forme de blocs sur la diagonale. Ceux-ci correspondent chacun à un groupe (polyade) d'états vibrationnels interagissant. Cela revient à éliminer, par l'intermédiaire des transformations unitaires, les termes de l'Hamiltonien H_{VR} couplant les différentes polyades entre elles. On obtient ainsi des états vibrationnels en interaction avec d'autres états vibrationnels appartenant à un même bloc mais sans interaction avec ceux faisant partis d'autres blocs. L'Hamiltonien transformé H^T est alors plus facile à traiter puisque sa matrice se compose de blocs sur la diagonale principale et de zéros ailleurs. Il suffit alors de diagonaliser ces blocs séparément pour obtenir les valeurs propres et vecteurs propres de H^T . La matrice de l'Hamiltonien H^T peut être schématiquement présentée sous la forme suivante:



avec $|P_i\rangle$ symbolisant l'ensemble des états propres de $H_{v}^{(0)}$ appartenants à une polyade P_i

Dans une polyade P_i donnée, l'Hamiltonien transformé s'écrit alors de la manière suivante :

$$H_{P_i}^T = \sum_{\mathbf{v}, \mathbf{v}' \in P_i} |\mathbf{v}\rangle \langle \mathbf{v}| H^T |\mathbf{v}'\rangle \langle \mathbf{v}'| = \sum_{\mathbf{v}, \mathbf{v}' \in P_i} |\mathbf{v}\rangle H^T_{\mathbf{v}\mathbf{v}'} \langle \mathbf{v}'| \quad (\text{I.A.13})$$

où $|\mathbf{v}\rangle = |\nu_1 \nu_2 \nu_3\rangle$ sont les vecteurs propres de $H_{\mathbf{v}^{(0)}}$ appartenant à la polyade P_i et $H^T_{\mathbf{v}\mathbf{v}'}$ un Hamiltonien effectif constitué d'opérateurs rotationnels et de paramètres effectifs dépendant des $\mathbf{v} = (\nu_1 \nu_2 \nu_3)$.

Lors de ces Transformations de Contact l'idée est de trouver l'opérateur S permettant cette "factorisation" par bloc. En développant l'Hamiltonien (I.A.9) sous la forme (I.A.10) et en développant les opérateurs U et U^I en puissance de λ , puis en appliquant (I.A.12) ; alors en développant l'Hamiltonien transformé H^T sous une forme similaire à (I.A.10), et en regroupant les termes ayant la même puissance de λ , on obtient pour les premières puissances, le système suivant :

$$H^{(0)T} = H_{VR}^{(0)} \quad (\text{I.A.14a})$$

$$H^{(1)T} = H_{VR}^{(1)} + i(S H_{VR}^{(0)} - H_{VR}^{(0)} S) \quad (\text{I.A.14b})$$

.....

L'opérateur S peut être choisi tel que $\langle \mathbf{v}| H^{(1)T} |\mathbf{v}'\rangle = 0$ pour $|\mathbf{v}\rangle$ et $|\mathbf{v}'\rangle$ n'appartenant pas à la même polyade. S est donc choisi de façon à vérifier l'équation suivante :

$$\langle \mathbf{v}| H_{VR}^{(1)} |\mathbf{v}'\rangle = -i \langle \mathbf{v}| (S H_{VR}^{(0)} - H_{VR}^{(0)} S) |\mathbf{v}'\rangle. \quad (\text{I.A.15})$$

Nous ne développerons pas ici les techniques de calcul permettant d'obtenir S (qui dépend des variables utilisées). Dans la représentation (p, q) la forme de S vérifiant la condition (I.A.15) a été discutée par Nielsen [I.A.4], par Herman et Shaffer [I.A.8], ainsi que par Amat *et coll.* [I.A.9]. Nous pouvons aussi trouver une vue plus détaillée dans les références [I.A.5], [I.A.6] et [I.A.9]. La technique utilisant la représentation des opérateurs de création a_i^+ et d'annihilation a_i des vibrations, permet de simplifier l'obtention des opérateurs S pour des ordres élevés [I.A.10, I.A.11], et d'en donner un algorithme. Des codes informatiques permettant de réaliser les Transformations de Contact de façon automatique ont été développés [I.A.11, I.A.12]. Les Transformations de Contact peuvent être généralisées aux cas de résonances multiples [I.A.13] et pour des molécules non rigides avec un Hamiltonien $H_{\mathbf{v}^{(0)}}$ non harmonique [I.A.14, I.A.15, I.A.16].

I – A.2.2. Réduction de l'Hamiltonien.

Dans ce paragraphe il ne s'agit pas de développer l'étude des réductions de l'Hamiltonien, ce n'est pas le sujet de ce travail, mais juste de donner les éléments essentiels du problème. Tous les détails pourront être trouvés dans les références indiquées dans ce paragraphe.

Dans l'expression (I.A.13) l'Hamiltonien transformé restreint à la polyade P_i se compose d'opérateurs diagonaux et non diagonaux en v . Nous avons alors :

- pour les opérateurs diagonaux :

$$H^T_{vv} = \langle v | H^T | v \rangle = E_v + H^v_{rot} \quad (\text{I.A.16})$$

- pour les opérateurs non diagonaux :

$$H^T_{vv'} = \langle v | H^T | v' \rangle \quad (\text{I.A.17})$$

(v et v' appartenant à P_i). Dans ces expressions E_v est une constante vibrationnelle ne dépendant que de v . Le terme H^v_{rot} est un développement en fonction des opérateurs J_α . Pour des molécules de type toupie asymétrique ce terme se met sous la forme suivante [I.A.17] :

$$H^v_{rot} = \sum_{i,j,k} h^v_{ijk} (J_x^i J_y^j J_z^k + J_z^k J_y^j J_x^i) \quad (\text{I.A.18})$$

avec $i + j + k \leq 2n$ (n est l'ordre de l'approximation) et $\{i,j,k\}$ pairs. De même h^v_{200} , h^v_{020} et h^v_{002} sont des combinaisons de paramètres rotationnels et les h^v_{ijk} d'ordres supérieurs sont des paramètres de distorsion centrifuge. $H^T_{vv'}$ peut se développer comme une combinaison d'opérateurs rotationnels J_α multipliés par des paramètres de couplage $h^{vv'}_s$ entre les états $|v\rangle$ et $|v'\rangle$ (s est un indice identifiant chaque paramètre de couplage).

Certains de ces paramètres sont fortement corrélés et les premiers problèmes de corrélations sévères en spectroscopie moléculaire de rotation-vibration furent rencontrés en 1965 et concernaient les paramètres de distorsion centrifuge quartiques. Afin de résoudre ces problèmes de corrélations qui empêchent de déterminer les paramètres par ajustement avec des niveaux d'énergie expérimentaux, il est possible d'appliquer une série de Transformations de Contact rotationnelles à l'Hamiltonien rotationnel effectif.

I – A.2.2.1 Réduction de l'Hamiltonien rotationnel effectif dans le cas d'états isolés non dégénérés.

Des Transformations de Contact sont appliquées à l'Hamiltonien rotationnel effectif H_{rot}^v de l'état isolé non dégénéré de la façon suivante :

$$H_{red}^v = U H_{rot}^v U^\dagger$$

Avec

$$U = \exp(i S_{rot})$$

S_{rot} est l'opérateur de transformation, il doit être :

- Hermitique.
- Totalement symétrique dans le groupe de symétrie moléculaire.
- Changer de signe sous l'opération de renversement du temps.
- De faible valeur.

Puisque tous les termes de l'Hamiltonien H_{rot}^v sont polynomiaux en opérateurs rotationnels, il est naturel que S_{rot} soit d'une forme similaire. Il peut être écrit sous la forme suivante pour des états isolés non dégénérés :

$$S_{rot} = \sum_n s_n R_n \quad \text{où } R_n \text{ symbolise un produit d'opérateurs rotationnels dont la}$$

somme de leur puissance vaut n . Les s_n sont des constantes et leurs valeurs doivent être spécifiées.

Il résulte de ces Transformations de Contact Rotationnelles, un Hamiltonien réduit pour un état isolé non dégénéré composé de produits d'opérateurs rotationnels et de paramètres rotationnels non corrélés. Il est alors possible de déterminer ces paramètres par des ajustements avec des niveaux d'énergie expérimentaux. Toutes ces considérations sont vues en détail dans les références [I.A.5] et [I.A.6]. Un des développements les plus connus dans le cas de molécules triatomiques non linéaires et dans le cas d'un état isolé non dégénéré est l'Hamiltonien réduit de Watson [I.A.17], [I.A.18] :

$$H_{red}^v = \left[A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v) \right] J_z^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v) J^2 + \frac{1}{2}(B^v - C^v) J_{xy}^2 - \quad (\text{I.A.19})$$

$$\Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_J^v (J^2)^2 + \dots$$

Les paramètres A^v , B^v et C^v sont les constantes rotationnelles. Tous ces paramètres sont déterminables par des ajustements effectués à partir des niveaux d'énergie rovibrationnels. Dans le cas d'états non isolés, le problème est plus complexe.

I – A.2.2.2 Réduction de l'Hamiltonien de rotation – vibration effectif dans le cas d'états non isolés.

Le nombre d'états isolés est généralement relativement réduit (par exemple l'état fondamental et les deux ou trois premiers états excités) et donc, dans la plupart des cas, dans une étude des niveaux rovibrationnels, les états appartiennent à des polyades d'états en interaction. Les réductions de l'Hamiltonien sont alors différentes. Les études sur celles-ci ont été faites principalement par Perevalov et Tyuterev [I.A.19]. Ils ont étudié les réductions de l'Hamiltonien de distorsion centrifuge pour une molécule de type toupie asymétrique dans le cas de résonances accidentelles [I.A.19]. Ces réductions se font selon la procédure suivante :

- Une réduction de type Watson pour les blocs diagonaux H_{vv}^T .
- Une réduction des blocs d'interaction $H_{vv'}^T$.

La procédure et les formulations peuvent être trouvées dans la référence [I.A.19]. Les blocs d'interaction réduits se présentent comme un développement composé d'opérateurs rotationnels et de paramètres déterminables par des procédures d'ajustement effectuées à partir des niveaux d'énergie rovibrationnels.

Les divers aspects de réduction et détermination des paramètres à partir de spectres observés ont été étudiés dans le cas de molécules tétraédriques [I.A.20], [I.A.21] et asymétriques dans le cas de très fortes résonances de Coriolis [I.A.22]. Les références détaillées peuvent être trouvées dans un récent article de revue [I.A.23].

I – A.2.3. Relations entre les constantes spectroscopiques et les paramètres du potentiel dans l'approche perturbative.

En développant (I.A.19) il apparaît, comme termes principaux, les termes en $\sum_{\alpha=x,y,z} X_v^{(\alpha)} J_\alpha^2$ avec $X_v^{(\alpha)}$ qui sont des constantes de rotation effectives (dépendant de $v = (v_1 v_2 v_3)$). Selon $\alpha = x, y, z$ ces constantes sont notées A^v , B^v ou C^v . La dépendance en v de ces constantes est donnée par les contributions successives de la théorie des perturbations :

$$X_v^{(\alpha)} = X_e^{(\alpha)} - \sum_{j=1}^3 \alpha_j^X \left(v_j + \frac{1}{2}\right) + \sum_{j \leq k}^3 \gamma_{jk}^X \left(v_j + \frac{1}{2}\right) \left(v_k + \frac{1}{2}\right) + \dots \quad (\text{I.A.20})$$

Dans ce développement, les $X_e^{(\alpha)}$ sont les constantes de rotation à l'équilibre, les α_j^X sont les constantes d'interaction de rotation – vibration, enfin les γ_{jk}^X sont des constantes d'interaction de rotation – vibration qui proviennent du 4^{ème} ordre de la théorie des perturbations. Ces trois ensembles de constantes sont des paramètres spectroscopiques et les Transformations de Contact donnent des relations entre ceux-ci et les paramètres moléculaires tels que les paramètres ω_i , $k_{ij..}$, ζ_{kl}^α .

De même l'énergie de vibration $E(v_1 v_2 v_3)$ peut être écrite sous la forme d'un développement en $(v_r + \frac{1}{2})$, comme l'expression suivante :

$$E(v_1 v_2 v_3) = \sum_{r=1}^3 \omega_r \left(v_r + \frac{1}{2}\right) + \sum_{r \leq s}^3 x_{rs} \left(v_r + \frac{1}{2}\right) \left(v_s + \frac{1}{2}\right) + \dots \quad (\text{I.A.21})$$

Dans cette expression, on reconnaît les fréquences harmoniques ω_r ($r = 1, 2, 3$). Les autres constantes spectroscopiques x_{rs} ($r, s = 1, 2, 3$) sont les constantes anharmoniques spectroscopiques. Là encore les Transformations de Contact donnent des relations entre ces constantes et les paramètres moléculaires.

Les relations déduites des Transformations de Contact donnent alors les paramètres moléculaires comme par exemple les paramètres du potentiel. Nous nous limitons aux quelques exemples des relations simples qui seront utilisées par la suite dans notre travail consistant à mettre à jour certains paramètres moléculaires (chapitre II, paragraphe II – 7 et II – 6.). Les calculs d'ordre 2 de la théorie des perturbations (voir Nielsen [I.A.4], Mills [I.A.24]) donnent des relations liant les constantes anharmoniques spectroscopiques x_{rs} et les paramètres du potentiel à quatre indices :

$$x_{rr} = \frac{1}{16} \phi_{rrrr} - \frac{1}{16} \sum_s \phi_{rrs}^2 \frac{8\omega_r^2 - 3\omega_s^2}{\omega_s(4\omega_r^2 - \omega_s^2)} \quad (\text{I.A.22})$$

avec $\phi_{rrrr} = 24k_{rrrr}$, $\phi_{rrr} = 6k_{rrr}$ et $\phi_{rrs} = 2k_{rrs}$, et

$$x_{rs} = \frac{1}{4} \phi_{rrss} - \frac{1}{4} \sum_t \frac{\phi_{rrt} \phi_{tss}}{\omega_t} - \frac{1}{2} \sum \frac{\phi_{rst}^2 \omega_t (\omega_t^2 - \omega_r^2 - \omega_s^2)}{\Delta_{rst}} + \frac{A_e (\zeta_{r,s}^a)^2 + B_e (\zeta_{r,s}^b)^2 + C_e (\zeta_{r,s}^c)^2}{\frac{\omega_r}{\omega_s} + \frac{\omega_s}{\omega_r}} \quad (\text{I.A.23})$$

pour $r \neq s$.

Dans cette expression a, b, c désignent les axes principaux d'inertie. Le terme Δ_{rst} s'écrit :

$$\Delta_{rst} = (\omega_r + \omega_s + \omega_t)(\omega_r - \omega_s - \omega_t)(-\omega_r + \omega_s - \omega_t)(-\omega_r - \omega_s + \omega_t) \quad (\text{I.A.24})$$

Là encore $\phi_{rrss} = 4k_{rrss}$, et $\phi_{rst} = k_{rst}$.

Les seconds types de relations lient les constantes d'interaction de rotation – vibration et les paramètres du potentiel à trois indices :

$$-\alpha_r^D = \frac{2D_e^2}{\omega_r} \left[\sum_{\gamma=a,b,c} \frac{3(\alpha_r^{(d\gamma)})^2}{4I_{\gamma\gamma}} + \sum_s (\zeta_{r,s}^d)^2 \frac{3\omega_r^2 + \omega_s^2}{\omega_r^2 - \omega_s^2} + \pi \left(\frac{c}{h}\right)^{1/2} \sum_s \phi_{rrs} \alpha_s^{(dd)} \left(\frac{\omega_r}{\omega_s}\right)^{3/2} \right]$$

relation (I.A.25).

Dans cette relation $D = (A, B, C)$, $D_e = (A_e, B_e, C_e)$ et $d = (a, b, c)$. Les grandeurs $\alpha_r^{(ij)}$ sont des termes liés aux dérivées par rapport aux coordonnées normales des composantes I_{ij} du tenseur d'inertie. Toutes ces expressions sont exposées en détail dans la référence [I.A.24]. Il faut signaler que ces relations ne sont pas correctes en cas de résonance (par exemple si la valeur de ω_r est proche de celle de ω_s).

I – A.2.4. Schéma d'inversion des relations de la théorie des perturbations.

La connaissance des constantes de rotation à l'équilibre ainsi que les diverses constantes spectroscopiques obtenues grâce à l'analyse de spectres permet alors en inversant les relations ci-dessus d'obtenir les paramètres du potentiel et les coefficients de couplage de Coriolis ζ_{kl}^α .

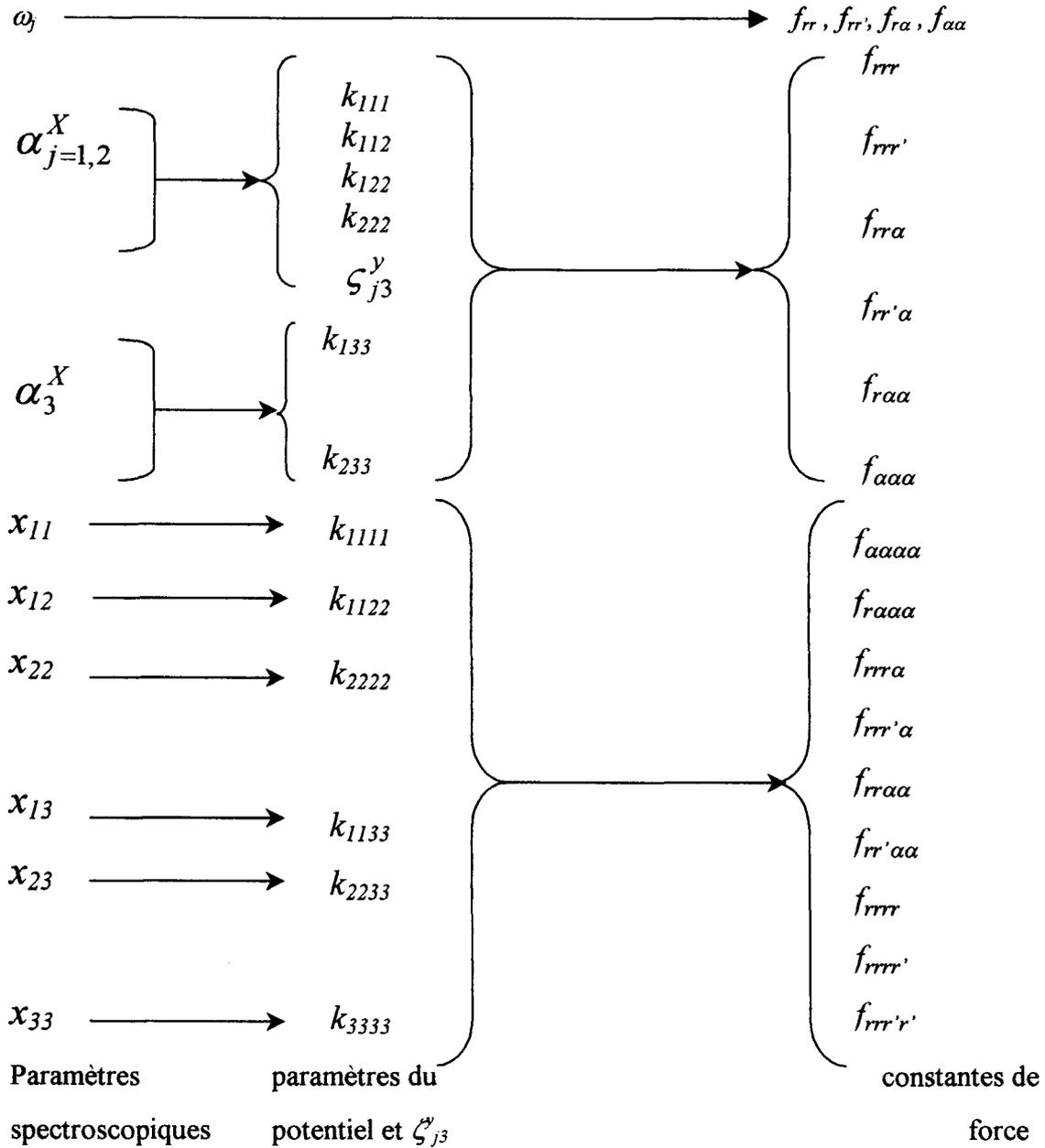
Ces coefficients de couplage de coriolis ζ_{kl}^α peuvent aussi s'obtenir connaissant les constantes de force harmoniques grâce à la relation de Meal et Polo [I.A.25]. Cette équation appliquée aux molécules triatomiques non linéaires telle que l'ozone, s'écrit comme :

$$\zeta_{13}^\alpha = \sqrt{\frac{f_{rr} + f_{rr'} + \lambda_1}{(G^{-1})_{11} (\lambda_1 - \lambda_2)}} \quad (\text{I.A.26})$$

avec deux des constantes de forces harmoniques f_{rr} et $f_{rr'}$, l'élément $(G^{-1})_{11}$ de la matrice inverse de G [I.A.26] et λ_j ($j = 1, 2$) des grandeurs liées aux fréquences harmoniques ω_j ($\lambda_j^2 = 4\pi^2 c^2 \omega_j^2$). Pour les molécules triatomiques non linéaires seuls les coefficients ζ'_{13} et ζ'_{23} sont non nuls et sont liés par la relation $(\zeta'_{13})^2 + (\zeta'_{23})^2 = 1$.

Enfin il est possible, à partir des paramètres du potentiel et des coefficients de couplage de Coriolis, de calculer les constantes de force de la molécule. Il existe plusieurs méthodes telle que la méthode utilisant les tenseurs L [I.A.27]. Dans notre travail nous avons utilisé la procédure de Kuchitsu *et coll.* [I.A.28].

Ainsi grâce à l'analyse des spectres il est possible d'obtenir les paramètres effectifs pour chaque état vibrationnel (en utilisant par exemple (I.A.19)), puis par un ajustement de ces paramètres avec le développement (I.A.20) et grâce à (I.A.21) en utilisant les centres de bandes observés, il est possible d'obtenir les constantes spectroscopiques ($\omega_i, x_{ij}, \alpha_i^X, \dots$). Ensuite en inversant les relations (I.A.22), (I.A.23) et (I.A.25), les paramètres moléculaires peuvent être calculés. Finalement les constantes de force sont obtenues grâce à la procédure de Kuchitsu *et coll.*. Tous ces calculs peuvent être résumés par l'organigramme suivant (voir la référence [I.A.24]) :



I – A.2.5. Moment dipolaire transformé.

Les Transformations de Contact utilisées pour l'Hamiltonien peuvent aussi s'appliquer aux composantes μ_A du moment dipolaire $\vec{\mu}$ sur les axes fixes A ($A = X, Y, Z$) du laboratoire. Les composantes μ_A sont exprimées dans le même système de coordonnées que l'Hamiltonien, et sont développées en série par rapport aux coordonnées normales :

$$\mu_A = \sum_{\alpha} \phi_{A\alpha} \left(\mu_e^{\alpha} + \sum_i \mu_i^{\alpha} q_i + \sum_{i \leq j} \mu_{ij}^{\alpha} q_i q_j + \sum_{i \leq j \leq l} \mu_{ijl}^{\alpha} q_i q_j q_l + \dots \right) \quad (\text{I.A.27})$$

avec $\phi_{A\alpha}$ les cosinus directeurs donnant l'orientation de l'axe α par rapport à l'axe A fixe du laboratoire et μ_e^α la composante sur l'axe α du moment dipolaire permanent.

Pour calculer les probabilités de transitions, les éléments de matrice $\langle i|\mu_A|k\rangle$ doivent être calculés, avec $|i\rangle$ et $|k\rangle$ les états propres de H_{VR} . La transformation de H_{VR} en H^T étant unitaire, si $|\psi\rangle^T$ sont des vecteurs propres de H^T (provenant de sa diagonalisation) alors les vecteurs propres de H_{VR} s'écrivent ainsi :

$$|\psi\rangle = U^{-1}|\psi\rangle^T \quad (\text{I.A.28})$$

et $\langle\psi| = {}^T\langle\psi|U \quad (\text{I.A.28}')$

les éléments de matrice $\langle i|\mu_A|k\rangle$ deviennent alors :

$$\langle i|\mu_A|j\rangle = {}^T\langle i|U\mu_A U^{-1}|j\rangle^T = {}^T\langle i|\mu_A^T|j\rangle^T \quad (\text{I.A.29})$$

où $\mu_A^T = U\mu_A U^{-1}$ sont les composantes sur les axes $A = X, Y, Z$, du moment dipolaire transformé. Elles s'expriment d'une manière générale de la façon suivante :

$$\mu_A^T = \sum_{|\mathbf{v}\rangle \in P, |\mathbf{v}'\rangle \in P'} |\mathbf{v}\rangle \mu_{\mathbf{v}\mathbf{v}'}^A \langle \mathbf{v}'| \quad (\text{I.A.30})$$

où P et P' sont respectivement les polyades dans lesquelles appartient l'état initial et final de la transition. $\mu_{\mathbf{v}\mathbf{v}'}^A$ sont les composantes sur les axes X, Y, Z du moment de transition effectif et contiennent les opérateurs rotationnels et des paramètres dépendant de (\mathbf{v}) et (\mathbf{v}') . Ces paramètres peuvent être obtenus, soit par les calculs directs dans le cadre de la théorie des perturbations (pour cela une paramétrisation du moment dipolaire initial et du potentiel doit être bien connue), soit par les méthodes des moindres carrés en les ajustant aux intensités des raies observées dans les spectres expérimentaux.

Dans le cas où il n'y pas de champ électrique, l'isotropie de l'espace fait qu'il n'y pas de direction privilégiée, le choix de l'axe A est alors arbitraire. Il est courant de choisir $A = Z$ et dans ce cas les cosinus directeurs $\phi_{A\alpha}$ deviennent simplement $\phi_{Z\alpha}$ que l'on note souvent par ϕ_α . Les relations déduites des Transformations de Contact permettent de relier la composante $\mu_{\mathbf{v}\mathbf{v}'}^Z$ du moment de transition effectif aux paramètres μ_{ij}^α de (I.A.27). Ces derniers sont les dérivées de la composante sur l'axe α du moment dipolaire par rapport aux coordonnées

normales. Les relations ont été obtenues jusqu'à l'ordre 2 dans les diverses publications [I.A.29] et résumées dans les articles de revue de Legay [I.A.30], de Camy-Peyret et Flaud [I.A.31], et d'Aliev et Watson [I.A.5]. Les relations d'ordre 3 faisant intervenir les dérivées troisièmes du moment dipolaire ont été obtenues [I.A.32].

Ainsi si $\mathbf{v} = \mathbf{v}'$ ($\mathbf{v} = \nu_1\nu_2\nu_3$) $\mu^Z_{\mathbf{v}\mathbf{v}}$ s'écrit [I.A.31] :

$$\mu^Z_{\mathbf{v}\mathbf{v}} = \sum_{\alpha} \phi_{\alpha} \left(\mu_e^{\alpha} + \sum_{j=1,2,3} (\nu_j + \frac{1}{2}) \left(\mu_{jj}^{\alpha} - \sum_{m=1,2,3} (1+2\delta_{jm}) \frac{k_{j\alpha m}}{\omega_m} \mu_m^{\alpha} \right) \right) \quad (\text{I.A.31})$$

où δ_{ij} est le symbole de Kroeneker.

Dans le cas d'une transition avec $\Delta v = \Delta\nu_1 + \Delta\nu_2 + \Delta\nu_3 = 1$, c'est à dire la transition $\nu'_j = \nu_j + 1$ ($j = 1, 2$ ou 3), le moment de transition s'écrit :

$$\mu^Z_{\nu_j\nu_j+1} = \left(\frac{\nu_j + 1}{2} \right)^{1/2} \left[\sum_{\alpha} \phi_{\alpha} \tilde{\mu}_j^{\alpha} - \sum_{\alpha, \beta} \frac{1}{2} i \{ \phi_{\alpha}, J_{\beta} \} R_{\alpha, \beta}^j + \dots \right] \quad (\text{I.A.32})$$

où $R_{\alpha, \beta}^j$ est une expression compliquée composée de paramètres moléculaires [I.A.31], et $\{, \}$ un anti-commutateur. Dans cette expression $\tilde{\mu}_j^{\alpha} = \mu_j^{\alpha} + T$, où T est un terme correctif [I.A.31].

Dans le cas d'une transition avec $\Delta v = \Delta\nu_1 + \Delta\nu_2 + \Delta\nu_3 = 2$, de la forme $\nu'_j = \nu_j + 2$ ($j = 1, 2$ ou 3), le moment de transition s'écrit :

$$\mu^Z_{\nu_j\nu_j+2} = \left(\frac{\nu_j + 1}{2} \right)^{1/2} \left(\frac{\nu_j + 2}{2} \right)^{1/2} \left[\sum_{\alpha} \phi_{\alpha} \tilde{\mu}_j^{\alpha} - \sum_{\alpha, \beta} \frac{1}{2} i \{ \phi_{\alpha}, J_{\beta} \} R_{\alpha, \beta}^{j,j} + \dots \right] \quad (\text{I.A.33})$$

Là encore $R_{\alpha, \beta}^{j,j}$ est une expression compliquée composée de paramètres moléculaires [I.A.31], et $\{, \}$ un anti-commutateur. Le terme $\tilde{\mu}_j^{\alpha}$ s'écrit comme :

$$\tilde{\mu}_{jj}^{\alpha} = \mu_{jj}^{\alpha} + \frac{k_{j\alpha j}}{\omega_j} \mu_j^{\alpha} + \sum_{m \neq j} \frac{k_{j\alpha m} \omega_m}{4\omega_j^2 - \omega_m^2} \mu_m^{\alpha} \quad (\text{I.A.34})$$

Des relations similaires sont obtenues pour les moments de transitions des bandes de combinaisons et de différences. De même pour des transitions avec $\Delta v > 2$ il existe des relations pour les moments de transitions, mais les expressions sont assez complexes [I.A.32] et n'ont été obtenues que récemment [I.A.32].

Dans toutes ces expressions des moments de transitions ou du moment effectif, des opérateurs rotationnels sont présents, à savoir les cosinus directeurs et les composantes du

moment angulaire total. Ces opérateurs agissent sur les fonctions d'onde rotationnelles. Ainsi la force de raie pour une transition $i \rightarrow f$ donnée, s'écrit sous une forme condensée de la manière suivante :

$$S_{if} = \left| \sum_{v,v'} \sum_{K,K'} C_{J,K,\gamma}^v C_{J',K',\gamma'}^{v'} \sum_j d_j^{vv'} \langle J,K,\gamma | A_j | J',K',\gamma' \rangle \right|^2 \quad (\text{I.A.35})$$

Où v et v' représentent l'ensemble des nombres quantiques vibrationnels. Dans cette expression condensée, A_j symbolise un opérateur rotationnel, dont l'expression détaillée et les éléments matriciels sont donnés par Camy-Peyret et Flaud [I.A.33] ; $d_j^{vv'}$ sont les combinaisons des paramètres des moments effectifs de transitions. Les coefficients $C_{J,K,\gamma}^v$ et $C_{J',K',\gamma'}^{v'}$ sont les coefficients de développement des fonctions propres des Hamiltoniens effectifs obtenus lors des diagonalisations de ces matrices. Les kets $|J,K,\gamma\rangle$ sont les vecteurs propres de la base symétrisée de Wang et sont définis comme étant des combinaisons linéaires des états propres du rotateur rigide symétrique $|J,K\rangle$:

$$|J,K,\gamma\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|J,K\rangle + \gamma |J,-K\rangle)$$

avec $\gamma = \pm 1$. Si $K = 0$ nous avons $|J,0,+ \rangle = |J,0\rangle$.

Alors à partir des intensités de raies, ou des forces de raies, mesurées dans les spectres, il est possible d'obtenir les paramètres des moments de transitions ou effectif $d_j^{vv'}$ [I.A.34, I.A.35] et en inversant les formules de la théorie des perturbations finalement obtenir les dérivées, par rapport aux coordonnées normales, des composantes sur les axes α du moment dipolaire, c'est à dire les $\mu_{ij,\dots}^\alpha$ [I.A.31, I.A.32].

I – A.2.6. *Avantages et limitation de la méthode.*

I – A.2.6.1 *Avantages de la méthode.*

Le fait d'utiliser des Hamiltoniens effectifs ou des moments effectifs de transitions permet de faire des calculs de niveaux d'énergie rovibrationnels ou d'intensités de transitions "bande par bande" ou "polyade par polyade". Il est alors possible de modéliser précisément les spectres de rotation – vibration dans des intervalles très réduits. Dans ce sens là, on peut positionner les méthodes perturbatives comme des méthodes "locales" pour les distinguer des méthodes "globales" discutées dans la partie B de ce chapitre.

Dans le cas de molécules semi-rigides où la théorie des perturbations donne une bonne convergence, il est possible de faire des calculs fiables pour des hautes valeurs de J . Pour la molécule d'ozone par exemple, cette approche fournit les calculs rotationnels précis pour des valeurs de $J \geq 50$ [I.A.29], [I.A.35].

Dans le cas de molécules possédant de forts couplages entre le mode pliage et la rotation, comme la molécule d'eau par exemple, malgré des problèmes de divergence du développement traditionnel, il est possible d'améliorer les calculs perturbatifs en considérant les interactions pliage – rotation dans l'Hamiltonien $H^{(0)}$ [I.A.36], [I.A.37] et d'obtenir ainsi des résultats assez précis.

Dans certains intervalles de nombres quantiques, les précisions obtenues en utilisant les méthodes perturbatives, sont très grandes et atteignent les précisions expérimentales en ce qui concerne les nombres d'onde, et s'en approchent en ce qui concerne les intensités. Ces précisions associées aux analyses locales des spectres, permettent d'attribuer les nouvelles raies ou de faire des prédictions pour une bande donnée.

La rapidité des calculs permet aussi d'améliorer facilement les paramètres effectifs. En effet, si de nouveaux spectres, dans une bande déjà étudiée, sont enregistrés avec plus de précision, et qu'il en ressort plus d'information, il est possible très rapidement en ajustant les anciens paramètres effectifs aux nouvelles données, de remettre à jour ces paramètres.

Du point de vue rapidité de calculs d'ajustement et de mémoire d'ordinateur nécessaire, il n'y a aucune comparaison avec les calculs globaux discutés dans la partie B de ce chapitre. Les matrices des Hamiltoniens effectifs sont de taille finie, les problèmes de troncature, de convergence des niveaux par rapport à une base, et de l'optimisation de la base, ne se posent donc pas. Le nombre de fonctions d'onde mises en jeu dans l'approche "locale" est inférieur par plusieurs ordres de grandeur comparé à l'approche "globale". Les calculs peuvent alors se faire sur des micro ordinateurs (PC) de performances modestes.

I – A.2.6.2 *Limitation de la méthode.*

La méthode des Hamiltoniens et des moments dipolaires effectifs bien que très utilisée et donnant dans certains cas des résultats très précis, notamment pour des molécules semi-rigides et pour des états relativement proches du fond du potentiel, possède certaines limitations d'ordre théorique. Ces limites peuvent empêcher l'étude complète du spectre de rotation-vibration de la molécule dans des intervalles correspondants aux nombres quantiques élevés.

Comme nous l'avons vu, la méthode des Hamiltoniens effectifs est fondée sur l'hypothèse de petits déplacements nucléaires par rapport aux distances entre les noyaux. Le potentiel peut alors être développé en série par rapport aux coordonnées de déplacements des noyaux Δr_1 , Δr_3 et $\Delta \alpha$, et au voisinage de la position d'équilibre. Puis, à l'aide d'une transformation, le potentiel est exprimé en coordonnées normales. Cette approximation polynomiale du potentiel au voisinage de la configuration d'équilibre ne peut prendre en compte correctement un comportement asymptotique ou un comportement pour des configurations éloignées de l'équilibre. Notamment ce développement ne décrit pas de limite de dissociation, ni de barrière de linéarité. Le potentiel ne peut dans ce cas reproduire de façon satisfaisante les états vibrationnels très excités et proches de la limite de dissociation.

L'utilisation des coordonnées normales pose aussi problème. Ces dernières sont définies de manière à diagonaliser la partie quadratique du potentiel de l'Hamiltonien d'ordre zéro. La définition de ces coordonnées fait appel par conséquent à l'approximation de l'oscillateur harmonique. Ces coordonnées normales sont adaptées pour la modélisation de tels oscillateurs ainsi que pour modéliser un oscillateur dont le potentiel s'écarterait de l'harmonicité par de petites corrections anharmoniques. Mais dans le cas où ces corrections anharmoniques seraient importantes et donc dans le cas où un potentiel serait très anharmonique, comme dans les régions proches de la limite de dissociation, les coordonnées normales ne seraient alors plus adaptées pour modéliser un tel oscillateur. Dans ce cas le schéma habituel voulant que chaque coordonnée normale soit attachée à un mode normal de vibration n'est plus adéquat. Cela se traduit par un mélange des modes normaux de vibration très fort où il n'y a plus vraiment de contributions dominantes d'un des "modes normaux". Une structure en polyade devient de plus en plus difficile à identifier.

Les molécules triatomiques non linéaires se comportent durant leur rotation comme des toupies asymétriques, c'est à dire que les composantes du moment d'inertie sur les trois axes de rotation sont toutes différentes. Quand l'angle de valence α (Fig.I.1) augmente, la molécule s'ouvre et tend à devenir linéaire et donc, si l'on prend le repère défini dans la figure I.1, la composante du moment d'inertie sur l'axe z tend vers zéro et, à la limite pour $\alpha = 180^\circ$ (cas linéaire), cette composante devient nulle. L'inverse de cette composante tend alors vers l'infini. Cela signifie que la composante $\mu_{zz}(\alpha)$ d'une molécule triatomique non linéaire diverge quand celle-ci tend vers une configuration linéaire.

L'approche traditionnelle basée sur les coordonnées normales de vibration et la théorie des perturbations ne peut alors pas décrire le passage d'une configuration C_{2v} (toupie asymétrique) à une configuration $D_{\infty h}$ (toupie linéaire) lors de vibrations de pliage de grande amplitude.

Si la barrière de linéarité est plus haute que la limite de dissociation (c'est le cas de la molécule d'ozone), la configuration linéaire n'est jamais atteinte lors de la vibration, puisque la molécule se dissocie bien avant. Dans le cas contraire, pour des états de vibration d'énergie proches la barrière de linéarité ($\alpha \rightarrow \pi$), les fonctions d'onde vibrationnelles peuvent être non nulles et $\mu_{zz}(\alpha)$ devient très grand. L'intégrale pour calculer l'élément de matrice $\langle v | \mu_{zz} | v' \rangle$ peut diverger. Dans ce cas le développement de l'Hamiltonien effectif de Watson ne converge pas bien ou même diverge. La molécule d'eau est un exemple connu pour ce problème [I.A.36]. Mais il existe des modèles de l'Hamiltonien effectif à trois [I.A.36] ou à quatre [I.A.14, I.A.37] degrés de liberté pour contourner cette difficulté et améliorer la convergence. Ces modèles restent alors localement applicables.

Un autre problème est lié à la détermination des paramètres effectifs dans leur ajustement aux données observées. Ce problème n'est pas une limitation de la méthode mais plutôt une difficulté dans son application. Nous avons vu que Watson [I.A.17, I.A.18] est le premier à avoir proposé une suite de transformation de réduction de l'Hamiltonien afin de résoudre le problème des indéterminations des paramètres h^v_{ijk} intervenant dans l'Hamiltonien effectif de rotation H^v_{rot} . Cette réduction n'est applicable que pour des états vibrationnels isolés

donc pour des états non résonnants. Parfois pour traiter des états en interactions donc pour des états appartenants à des polyades contenant plus d'un niveau vibrationnel, la méthode de réduction de Watson est encore utilisée mais en l'appliquant aux éléments diagonaux H_{vv} seuls et en laissant les éléments non diagonaux H_{vw} non réduits. Cela laisse plusieurs paramètres de couplage mal déterminés et pose des problèmes de convergence dans les itérations de moindres carrés.

De façon générale les problèmes de réduction pour des états non isolés sont assez compliqués, même s'il existe une généralisation de la théorie des réductions pour ces états en résonance (par exemple [I.A.19]) et les cas de résonances multiples ne sont pas encore suffisamment étudiés. La façon de réduire les paramètres dépend du type de résonance, par exemple une résonance de type Coriolis ou de type Darling-Dennison ; cela dépend aussi de l'importance de la résonance, par exemple une résonance aiguë ou non. Cette réduction dépend aussi de la dégénérescence des niveaux mis en jeu, du groupe de symétrie de la molécule [I.A.20, I.A.21, I.A.23], ainsi que des caractéristiques d'une polyade considérée : le cas le plus simple est celui où il y a deux états en interaction (dyade) et un seul type de résonance mis en jeu, et avec les deux états non dégénérés [I.A.19]. Mais une extension de ce modèle, dans le cas par exemple de cinq niveaux en interaction (pentade), n'est pas automatique. Ces problèmes de réduction sont à ce jour encore sujet à discussions.

Conclusion.

Compte tenu des avantages et des limitations de l'approche "locale" basée sur les Hamiltoniens effectifs et la théorie des perturbations ; il faut considérer cette approche comme complémentaire par rapport à l'approche "globale" non perturbative discutée dans la partie B du chapitre. Notamment, cette approche "locale" d'analyse et de calcul des spectres rovibrationnels, utilisant les Hamiltoniens et moments de transition effectifs, reste inégale pour des applications de métrologie, la création de banques de données atmosphérique [I.A.29] etc...

PARTIE B : INTRODUCTION A L'APPROCHE GLOBALE DE CALCUL DES ETATS ET DES TRANSITIONS ROVIBRATIONNELS.

Le développement rapide de la puissance de calcul des ordinateurs durant ces dernières années a rendu possible une autre approche de la modélisation des spectres moléculaires de rotation – vibration. Cette approche est appelée “approche globale” pour la distinguer de l’approche traditionnelle “bande par bande” ou “polyade par polyade” vue dans la partie A de ce chapitre. Elle est globale dans le sens où elle permet en principe de décrire l’ensemble des états rovibrationnels, du fond du puits de potentiel jusqu’à la dissociation. L’approche ne se base pas sur la théorie des perturbations mais sur la diagonalisation de la matrice de l’Hamiltonien complet exprimée dans des bases suffisamment larges. On appelle donc cette approche, “approche non perturbative” pour souligner la différence avec celle exposée dans la partie A de ce chapitre. Effectivement au lieu de travailler sur quelques états dans une polyade, l’approche globale, pour modéliser l’ensemble des états, doit utiliser une base permettant de prendre en compte toutes les interactions entre divers états. Selon la molécule les interactions sont plus ou moins importantes et la base peut être alors plus ou moins large.

Pour modéliser correctement les états rovibrationnels jusqu’à des énergies proches de la dissociation, il faut utiliser une fonction potentielle possédant un comportement asymptotique correct. Les développements utilisés dans l’approche perturbative ne sont pas les mieux adaptés. L’usage des coordonnées normales n’est plus indispensable ni même naturelle pour arriver à ce but. Nous développons dans cette partie quelques caractéristiques de l’approche globale.

I - B.1. REPERES UTILISES.

Dans la littérature sur l’approche globale, plusieurs types de coordonnées et de repères intramoléculaires sont utilisés. Le repère d’Eckart est un choix possible parmi d’autres. Dans notre travail nous avons fait le choix d’en utiliser deux : un repère constitué d’un axe

bissecteur et d'un axe perpendiculaire à ce dernier ; et un autre repère défini par Hougen *et coll.* [I.B.1] et appelé le repère HBJ (pour Hougen, Bunker, Johns).

I – B.1.1. Repère HBJ.

Contrairement au repère d'Eckart où nous prenions comme configuration de référence des noyaux, la configuration de référence rigide, le repère défini par Hougen *et coll.* [I.B.1] utilise une configuration de référence non rigide. Celle-ci correspond à une configuration de la molécule où les longueurs des liaisons ont leur valeur d'équilibre, et où la valeur de l'angle α est différente de sa valeur d'équilibre dans le cas général. La valeur $\alpha = \alpha^e$ est alors un cas particulier. Ainsi, si l'on définit un vecteur \vec{a}_i comme étant le vecteur position de l'atome i par rapport au centre d'inertie O quand la molécule est dans sa configuration de référence non rigide, nous avons une dépendance en α pour ce vecteur, soit $\vec{a}_i(\alpha)$. L'origine du repère ainsi que l'orientation des axes sont choisis grâce à trois conditions, les conditions de Sayvetz, très similaires aux conditions d'Eckart (I.A.1) et (I.A.1') pour deux d'entre elles. Si l'on pose $\vec{d}_i = (\vec{r}_i - \vec{a}_i(\alpha))$, où \vec{r}_i est le vecteur position du noyau i de masse m_i dans le repère considéré pour une configuration instantanée obtenue à partir d'un déplacement par élongation ; alors les conditions pour une molécule à N atomes s'écrivent de la manière suivante :

$$\sum_i^N m_i \vec{d}_i = 0 \quad \text{Condition n° 1} \quad (\text{I.B.1a})$$

$$\sum_i^N m_i \vec{a}_i(\alpha) \times \vec{d}_i = 0 \quad \text{Condition n° 2} \quad (\text{I.B.1b})$$

$$\sum_i^N m_i \frac{d\vec{a}_i(\alpha)}{d\alpha} \cdot \vec{d}_i = 0 \quad \text{Condition n° 3} \quad (\text{I.B.1c})$$

Un angle ρ est défini comme étant l'angle supplémentaire à l'angle de valence α , c'est à dire $\rho = \pi - \alpha$. Ainsi, les trois conditions précédentes peuvent être réécrites en remplaçant α par ρ et $\vec{a}_i(\alpha)$ par $\vec{a}_i(\rho)$. Pour une configuration instantanée de la molécule, un angle dit angle instantané $\bar{\rho}$ est défini. Cet angle est égal à ρ quand la molécule est dans sa configuration de référence non rigide. Les figures I.2 et I.3 montrent les axes ainsi définis respectivement pour une configuration instantanée et pour une configuration de référence non rigide. Dans les deux

figures suivantes les axes sont appelés x' , y' et z' pour ne pas les confondre avec ceux de la figure I.1.

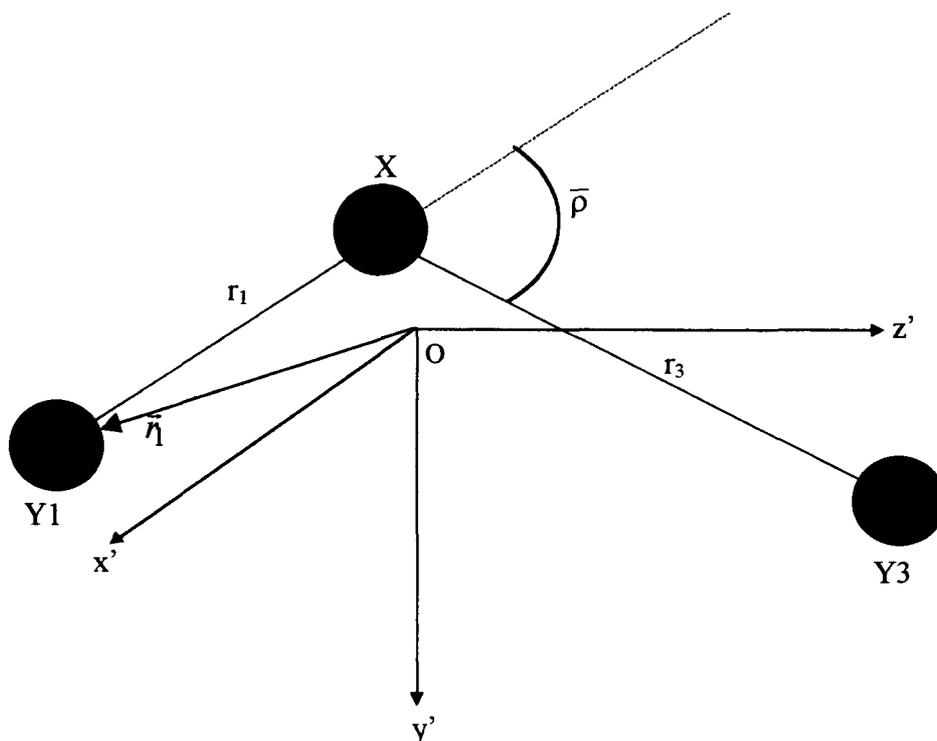


Figure I.2.

Repère HBJ et configuration instantanée pour une molécule triatomique non linéaire XY_2 . Le plan de la molécule est le plan $y'Oz'$.

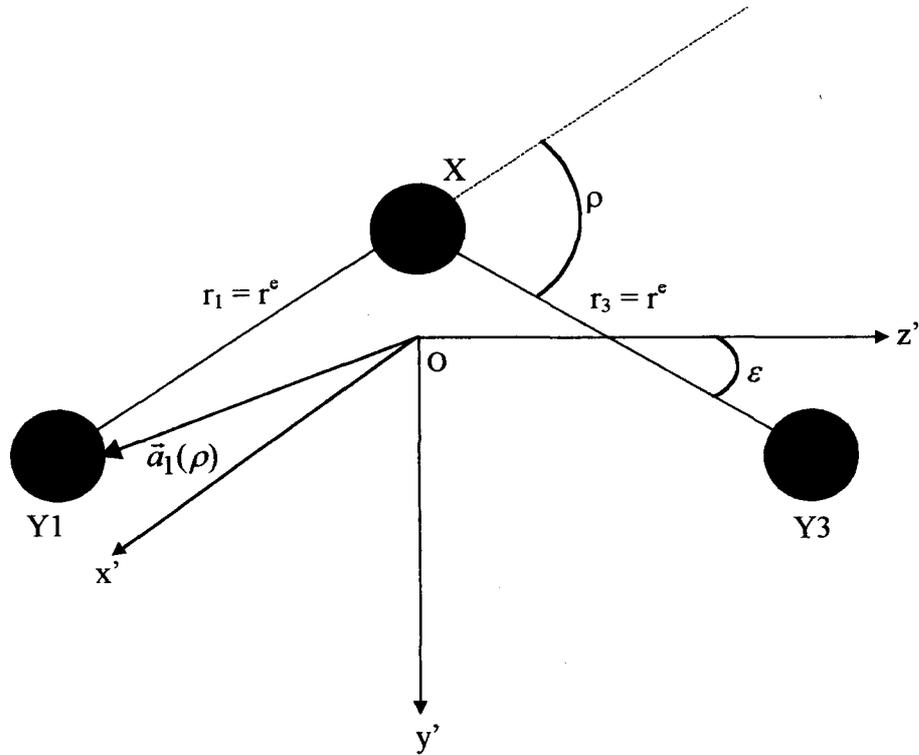


Figure I.3.

Repère HBJ et configuration de référence non rigide pour une valeur quelconque de ρ et pour une molécule triatomique non linéaire XY_2 . Le plan de la molécule est le plan $y'Oz'$.

Sur la figure I.3, l'axe z' fait un angle ε avec la liaison $X-Y_3$. Il est choisi pour que le moment angulaire dans la configuration de référence disparaisse dans ce système d'axes moléculaire fixe [I.B.2], c'est à dire de manière à vérifier la contrainte suivante :

$$\sum_i^N m_i \vec{a}_i(\alpha) \times \frac{d\vec{a}_i}{d\rho} = 0 \quad (\text{I.B.2})$$

Dans ce cas, le choix de ε empêche que les axes y' et z' ne soient confondus avec les axes principaux d'inertie (sauf pour $\rho = 0$) et donc que le tenseur d'inertie (et aussi l'inverse de ce tenseur) à l'ordre zéro d'approximation ne soit diagonal. La configuration d'équilibre de la molécule, c'est à dire la configuration où $r_1 = r^e$, où $r_3 = r^e$ et où $\rho = \rho^e$, est un cas particulier de configuration de référence non rigide.

I - B.1.2. Repère bissecteur.

Le repère bissecteur est un repère souvent utilisé pour des calculs *ab initio*. Son origine est prise sur l'atome central (X) et les axes sont définis de la manière suivante : un axe bissecteur à l'angle de valence α et un autre axe perpendiculaire au premier, que la molécule soit dans sa configuration d'équilibre ou dans une configuration instantanée. Ceci entraîne une rotation du repère par rapport au système d'axes d'Eckart ou de HBJ lors de la vibration de la molécule. Cette rotation doit être prise en compte quand nous passons du moment dipolaire obtenu par calculs *ab initio* au moment dipolaire exprimé en coordonnées normales dans le repère d'Eckart. Le référentiel bissecteur est représenté sur la figure I.4. La molécule est ici prise dans une configuration instantanée, les axes sont appelés x'' et z'' et l'origine est prise sur l'atome central X .

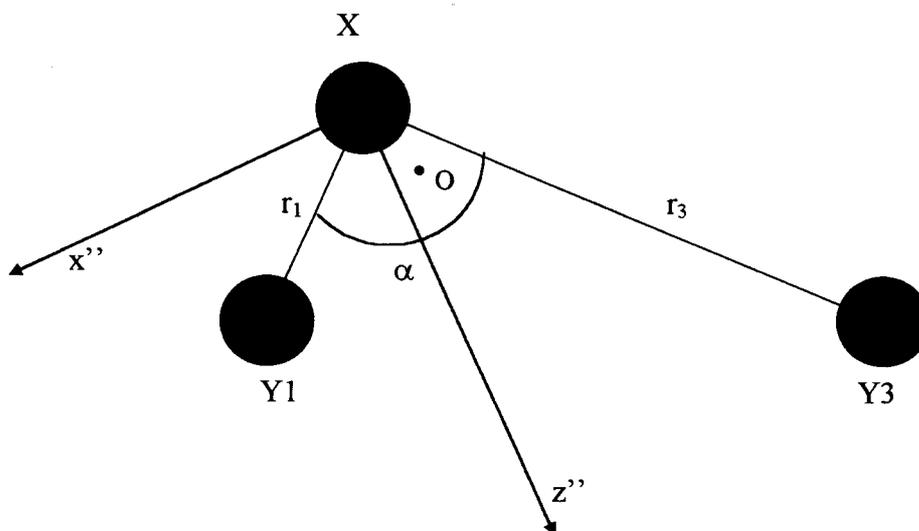


Figure I.4.

Repère bissecteur et configuration instantanée pour une molécule triatomique non linéaire XY_2 . Le plan de la molécule est le plan $x''Oz''$ et O est le centre de masse de la molécule.

I - B.1.3. Système d'axes P, Q .

Jensen [I.B.3] définit un autre repère similaire au repère bissecteur pour le calcul des intensités. Il est obtenu par translation à partir du repère précédent (figure I.4). L'origine du référentiel est alors placée au centre de gravité O , et il définit un axe, appelé Q , parallèle à la bissectrice à l'angle de valence α donc parallèle à z'' , et un autre axe, appelé P , perpendiculaire à Q . L'axe P est parallèle à l'axe x'' mais orienté dans le sens opposé. La figure I.5 donne ce repère d'axes P, Q :

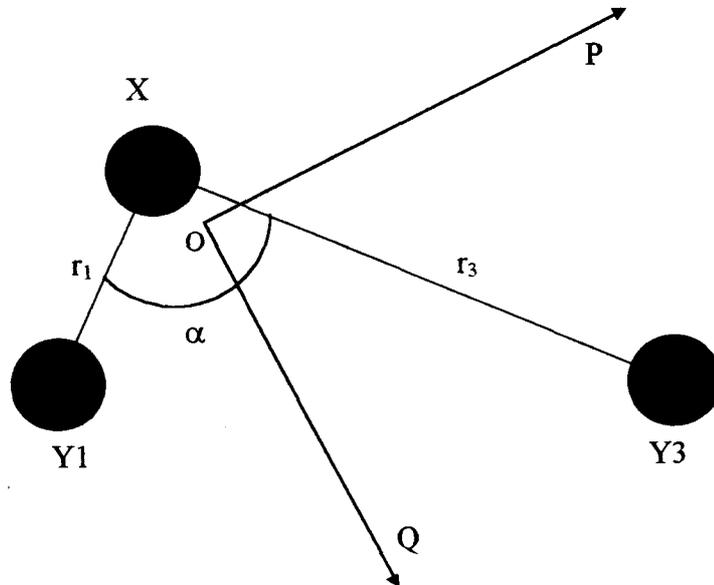


Figure I.5.

Système d'axes P, Q défini par Jensen.

I - B.2. COORDONNEES ET MODELES DES FONCTIONS POTENTIELLES UTILISEES.

Les méthodes d'approches globales se basent sur une paramétrisation de la surface d'énergie potentielle (SEP) qui ne se résume pas nécessairement au développement en série de Taylor au voisinage de l'équilibre. Puisque le choix de la base ne se limite plus à un oscillateur

harmonique (comme c'était le plus souvent le cas avec les Transformations de Contact dans l'approche perturbative (voir partie A)), on a intérêt à choisir une approximation de la base en sorte qu'elle puisse décrire de manière qualitativement correcte l'ensemble des configurations géométriques éloignées de l'équilibre. Les coordonnées utilisées sont plus naturelles que les coordonnées normales. Les plus courantes sont les coordonnées de déplacement (ou coordonnées internes) $\Delta r_j = r_j - r^e$ et $\Delta \alpha = \alpha - \alpha^e$. Il y a d'autres coordonnées telles que les coordonnées de Radau [I.B.4], de Jacobi [I.B.5], hypersphériques [I.B.6] etc.... Pour commencer regardons les quelques développements unidimensionnels choisis pour modéliser la fonction potentielle.

I – B.2.1. Pour le mode d'élongation.

a) Développement de Simons-Parr-Finlan.

Nous notons par r la distance entre les noyaux et r^e la distance à l'équilibre, alors le développement de Simons-Parr-Finlan, est un développement en fonction de la variable suivante :

$$R = 1 - \frac{r^e}{r} = \frac{r - r^e}{r} \quad (\text{I.B.3})$$

où R est sans dimension. Le développement du potentiel prend la forme non polynomiale par rapport à la distance r :

$$V(r) = \sum_{n \geq 2} a_n \left(1 - \frac{r^e}{r}\right)^n \quad (\text{I.B.4})$$

Le terme principal de ce développement est :

$$V_0(r) = a_2 R^2 = a_2 \left(1 - \frac{r^e}{r}\right)^2 \quad (\text{I.B.4'})$$

où $a_2 = \lim_{r \rightarrow \infty} V_0(r)$ est la constante de dissociation.

(I.B.4') correspond à l'oscillateur de Kratzer pour lequel la solution exacte du problème aux valeurs propres et fonctions propres est connue analytiquement [I.B.7]. La forme de ce potentiel V_0 est :

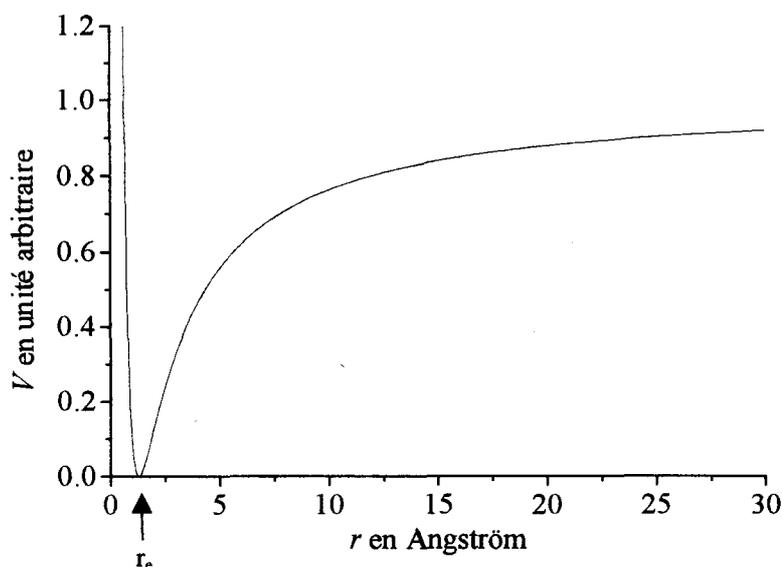


Figure I.6.

Contribution principale (potentiel de Kratzer) au développement de Simons-Parr-Finlan.

Pour obtenir une précision spectroscopique les termes avec $n \geq 2$ sont souvent nécessaires. La forme générale obtenue est proche de celle que l'on peut obtenir à partir de calculs empiriques (par exemple la méthode R.K.R. [I.B.8]) ou à partir des calculs *ab initio*. Notamment l'asymptote horizontale (dans notre exemple $V_{asympt} = 1$ en unité arbitraire) correspondant approximativement à la limite de dissociation, est mise en évidence.

b) Potentiel de Morse et développement en exponentielles.

Un autre développement largement utilisé en physique moléculaire est un développement du potentiel en série d'exponentielles ayant le potentiel de Morse comme terme principal. La variable du développement ("variable de Morse") est définie de la façon suivante :

$$y = 1 - e^{-a(r-r^e)} \quad (\text{I.B.5})$$

où a est un paramètre moléculaire.

Le potentiel est paramétrisé alors de la façon suivante :

$$V(r) = \sum_{n \geq 2} a_n y^n \quad (\text{I.B.5'})$$

Le terme principal de ce développement est le potentiel de Morse :

$$V_0(r) = a_2 y^2 = a_2 (1 - e^{-a(r-r^e)})^2 \quad (\text{I.B.5''})$$

où $a_2 = \lim_{r \rightarrow \infty} V_0(r)$ est une constante qui décrit le comportement asymptotique (limite de dissociation). De plus pour $r = 0$ nous avons $V_0(0) = a_2 (1 - e^{ar^e})^2$. Il n'y a donc pas d'asymptote en $r = 0$.

Si nous traçons V_0 en fonction de r nous obtenons la forme ci-dessous :

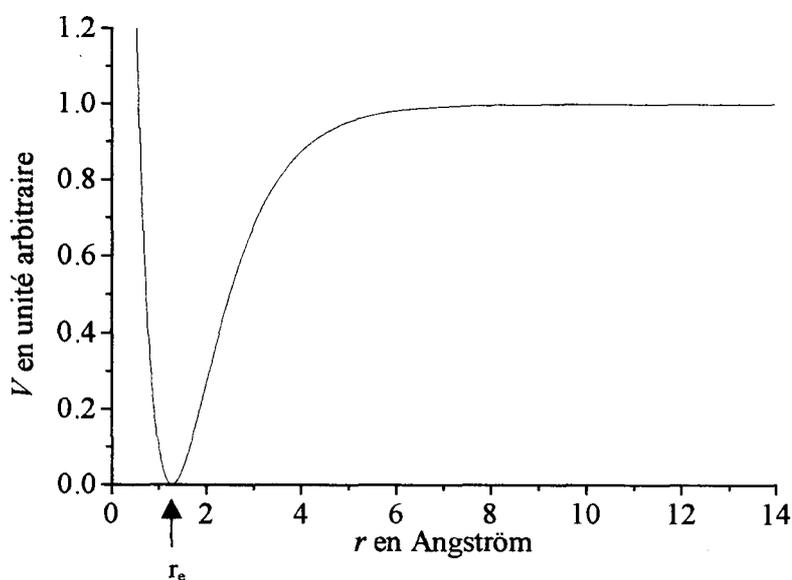


Figure I.7.

Terme principal du développement en exponentielles (potentiel de Morse).

Avec l'échelle utilisée, la valeur de V_0 en $r = 0$ ($V_0(0) = a_2 (1 - e^{ar^e})^2$) n'apparaît pas sur la figure I.7 (dans notre exemple les valeurs de a et de r^e choisies donnent $V_0(0) \approx 12$ en unité arbitraire). En général un potentiel développé en variable de Morse ne reproduit pas le comportement asymptotique pour $r \rightarrow 0$ que l'on doit avoir quand la longueur de la liaison diminue, c'est à dire quand les deux noyaux se rapprochent.

Avec le développement en variable de Morse comme avec le développement de Simons-Parr-Finlan, l'asymptote horizontale correspondant approximativement à l'énergie de dissociation

de la molécule est reproduite. Avec ce développement la largeur du puits de potentiel est reliée au paramètre a . Ce développement est à la base de la théorie de modes locaux.

Historiquement, ce développement était utilisé pour l'étude des molécules diatomiques. Les éléments de matrice de cet Hamiltonien peuvent être calculés analytiquement [I.B.7]. Les intégrales donnant les expressions analytiques des éléments matriciels de y^n furent obtenues originellement par Fock [I.B.9]. Le développement (I.B.5') a été utilisé par Huffaker [I.B.10] pour calculer les niveaux rovibrationnels des molécules diatomiques. La théorie des modes locaux modélisant une molécule comme un ensemble d'oscillateurs unidimensionnels couplés plus ou moins fortement et vibrant selon le mode d'élongation, reprend ce développement de Morse. Wallace [I.B.11], Efremov [I.B.12] et plus récemment Spirko [I.B.13] ont obtenu des expressions analytiques pour les éléments de matrice de la variable de Morse. Le développement de Morse est couramment utilisé de nos jours dans l'approche globale. Nous pouvons citer entre autre les calculs de Halonen et Carrington [I.B.14], et de Standard et Kellman [I.B.15].

I – B.2.2. Pour le mode de pliage.

a) Développement de Carter-Handy.

Ce développement suggéré par Carter et Handy [I.B.16], encore appelé "constrained development", est utilisé pour modéliser le mode de pliage d'une molécule du groupe de symétrie C_{2v} . Il s'agit d'un développement cubique en terme de $\Delta\alpha = \alpha - \alpha^e$ où α^e est l'angle de valence à l'équilibre. Une variable θ est définie de manière à satisfaire aux conditions aux limites suivantes :

$(\theta)_{\alpha = 180^\circ} = 1$ et $(d\theta/d\alpha)_{\alpha = 180^\circ} = 0$ ($\alpha = 180^\circ$ correspond à la configuration linéaire). La deuxième condition correspond à la définition de la tangente horizontale à la barrière de linéarité. L'expression pour θ est :

$$\theta = A_0 \Delta\alpha + A_1 \Delta\alpha^2 + A_2 \Delta\alpha^3 \quad (\text{I.B.6})$$

A_1 et A_2 sont des paramètres choisis de façon à satisfaire les conditions aux limites, alors que le paramètre A_0 est soit pris égal à 1, soit ajusté de façon empirique. En utilisant les contraintes ci-dessus on obtient les valeurs de A_1 et de A_2 . Pour visualiser la forme du potentiel de ce développement, prenons par exemple une molécule triatomique non linéaire en ne considérant que le mode de pliage, c'est à dire en gelant les deux autres modes d'élongation. Soit V_0 , le

terme principal du potentiel développé selon Carter-Handy. V_0 s'écrit alors de la manière suivante :

$$V_0(\theta) = K_0 \theta^2 = K_0 (A_0 \Delta\alpha + A_1 \Delta\alpha^2 + A_2 \Delta\alpha^3)^2 \quad (\text{I.B.6'})$$

avec $A_0 = 1$ et dans notre exemple $A_1 = -0.05738$, $A_2 = -0.11074$. K_0 est une constante de potentiel. Le potentiel composé des autres termes est développé de la manière suivante :

$$V(\theta) = \sum_{n \geq 2} K_n \theta^n \quad (\text{I.B.6''})$$

La forme du terme principal de ce potentiel en fonction de α est donnée sur la figure I.8 suivante :

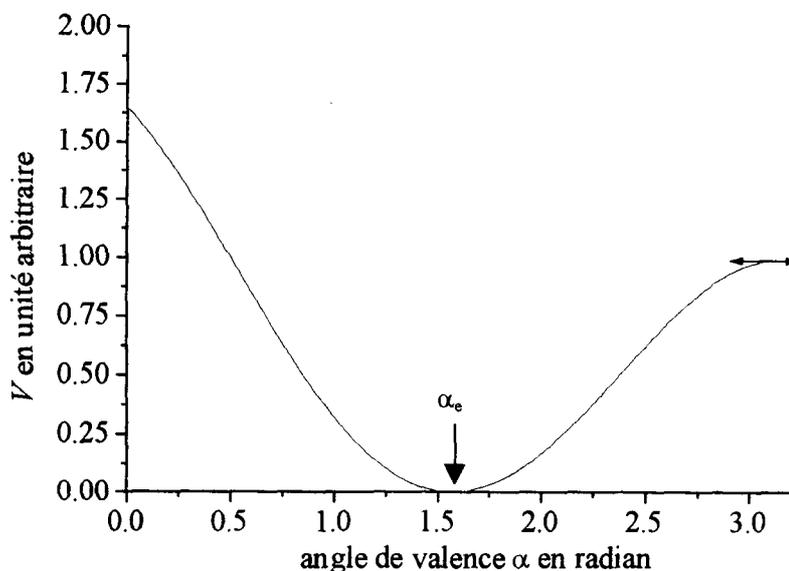


Figure I.8.

Forme de la contribution principale V_0 du développement de Carter-Handy.

Cette forme générale (avec la présence de la barrière de linéarité pour $\alpha = \pi$ (tangente horizontale)) est proche de celle obtenue à l'aide de méthodes *ab initio*.

b) Développement en cosinus.

Ce développement introduit par Jensen et *coll.* [I.B.17] se présente comme une série en puissance du terme $B(\alpha) = \cos(\alpha^e) - \cos(\alpha)$ ou plus exactement en puissance du terme $B(\bar{\rho}) = \cos(\bar{\rho}^e) - \cos(\bar{\rho})$ où $\bar{\rho} = \pi - \alpha$. Un potentiel du mode de pliage s'exprimant dans ce

développement fait apparaître une tangente horizontale pour $\bar{\rho} = 0$ (barrière de linéarité). La figure I.9 représente un potentiel de pliage (en fonction de α) pour une molécule triatomique non linéaire où l'on a gelé les deux autres modes d'élongation. Les constantes de potentiel ont été prises de manière à faire apparaître la tangente horizontale.

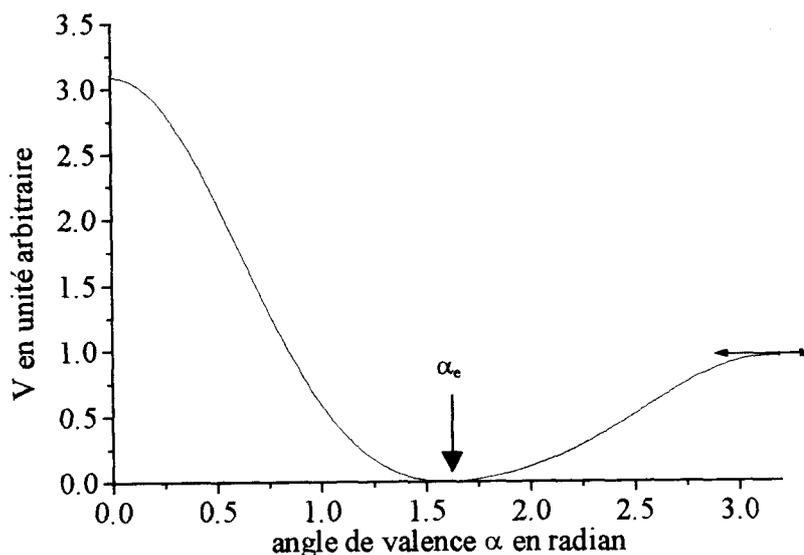


Figure I.9.

Forme du potentiel V développé en cosinus.

Dans notre exemple le potentiel a été développé de la manière suivante :

$$V(\alpha) = B(\alpha) - 0.9B(\alpha)^2 + 0.93255 B(\alpha)^3 \quad (\text{I.B.7})$$

avec $B(\alpha) = \cos(\alpha^e) - \cos(\alpha)$. Plus généralement un modèle du potentiel de pliage pur s'écrit :

$$V(\alpha) = \sum_{n \geq 2} a_n (\cos \alpha^e - \cos \alpha)^n \quad (\text{I.B.7}')$$

I – B.2.3. Formes de fonctions potentielles à trois dimensions.

Les exemples pris ci-dessus font appel à des oscillateurs possédant un seul mode de vibration. Dans ce travail nous nous sommes intéressés aux molécules triatomiques non linéaires. Elles peuvent être modélisées à l'aide de trois oscillateurs couplés entre eux ; deux oscillateurs vibrant selon le mode d'élongation et un oscillateur vibrant selon le mode de pliage.

a) Développement "Morse-cosinus".

La manière naturelle de paramétriser la fonction potentielle des molécules triatomiques consiste à faire une combinaison d'un développement en exponentielles de type Morse (I.B.5') par rapport aux variables d'élongation et d'un développement du type (I.B.6'') ou (I.B.7') par rapport à l'angle.

Si l'on choisit, pour le système d'axes moléculaires, le repère HBJ (figure I.3), alors la représentation analytique est de la forme suivante :

$$\begin{aligned}
 V(\Delta r_1, \Delta r_3, \bar{\rho}) = & V_0(\bar{\rho}) + \sum_j F_j(\bar{\rho}) y_j + \sum_{j \leq k} F_{jk}(\bar{\rho}) y_j y_k \\
 & + \sum_{j \leq k \leq m} F_{jkm}(\bar{\rho}) y_j y_k y_m + \sum_{j \leq k \leq m \leq n} F_{jkmn}(\bar{\rho}) y_j y_k y_m y_n + \dots
 \end{aligned}
 \tag{I.B.8}$$

où les indices j, k, m et n prennent les valeurs 1 ou 3. Dans cette expression y_j est la variable de Morse relative à l'élongation de la liaison j . Cette variable s'écrit :

$$y_j = 1 - \exp(-a_j \Delta r_j)$$

avec $\Delta r_j = r_j - r^e$ et a_j une constante moléculaire. Pour des molécules ayant les deux atomes terminaux identiques $a_1 = a_3 = a$. Les coefficients de développement de (I.B.8), $F_{jk\dots}$ sont fonctions de $\bar{\rho}$ ($\bar{\rho} = \pi - \alpha$), l'angle instantané et supplémentaire à α . Le terme $V_0(\bar{\rho})$ décrit l'énergie potentielle de pliage.

L'avantage de l'utilisation des variables de Morse pour la partie élongation du potentiel a été vu. Une fonction d'énergie potentielle d'un oscillateur unidimensionnel exprimée à l'aide de la variable de Morse reproduit bien la forme que l'on peut déduire des données empiriques (par exemple par la méthode R.K.R. [I.B.8]) ou de manière *ab initio*. Notamment la limite de dissociation est bien modélisée.

Les termes d'ordres supérieurs y^3, y^4, \dots peuvent permettre une modélisation plus précise d'une surface d'énergie potentielle (SEP), mais il faut les introduire avec prudence car un comportement physique du développement (I.B.8) n'est pas automatiquement assuré dans tous les intervalles possibles des variables r_1, r_3 et $\bar{\rho}$, notamment dans la limite $r_i \rightarrow 0$. Des contributions négatives d'ordres supérieurs peuvent conduire à des faux minima non physiques

ce qui est l'un des problèmes majeurs pour une modélisation des surfaces [I.B.18], [I.B.19], [I.B.20].

La SEP du type (I.B.8) avec un développement polynomial des fonctions angulaires a été utilisée pour l'étude des modes locaux des molécules H_2O , H_2S et H_2Te (Halonen et Carrington [I.B.14]). La SEP (I.B.8) avec des fonctions angulaires développées en cosinus a été utilisée par Jensen *et coll.* [I.B.17].

Dans ce cas, la forme choisie, pour la partie pur pliage et pour les fonctions dépendant de $\bar{\rho}$ du potentiel, est un développement du type (I.B.7'). Ce développement a l'avantage de pouvoir décrire la barrière de linéarité, au moins dans le cas de liaisons de valence r_1 et r_3 fixées à l'équilibre. En posant ρ^e comme étant la valeur à l'équilibre de $\bar{\rho}$ on a , :

$$V_0(\bar{\rho}) = \sum_i f_0^{(i)} (\cos \rho^e - \cos \bar{\rho})^i \quad (\text{I.B.9a})$$

$$F_j(\bar{\rho}) = \sum_i f_j^{(i)} (\cos \rho^e - \cos \bar{\rho})^i \quad (\text{I.B.9b})$$

$$\text{et} \quad F_{jk\dots}(\bar{\rho}) = f_{jk\dots}^{(0)} + \sum_i f_{jk\dots}^{(i)} (\cos \rho^e - \cos \bar{\rho})^i \quad (\text{I.B.9c})$$

Si nous développons le potentiel (I.B.8), il apparaît dans l'expression, des termes en $(\cos \rho^e - \cos \bar{\rho})^i$ seuls correspondant à la partie pur pliage, des termes en y_j^p correspondant à la partie élongation pure de la liaison j , des termes en $y_1^p y_3^q$ correspondant à l'interaction entre l'élongation de la liaison 1 et l'élongation de la liaison 3, des termes en $y_j^p (\cos \rho^e - \cos \bar{\rho})^i$ correspondant à l'interaction entre le pliage et l'élongation de la liaison j et enfin des termes en $y_1^p y_3^q (\cos \rho^e - \cos \bar{\rho})^i$ correspondant aux interactions entre les deux élongations des liaisons 1 et 3 et du pliage.

Si les atomes terminaux $Y1$ et $Y3$ sont identiques, nous pouvons considérer alors les deux liaisons 1 et 3 comme représentant deux oscillateurs identiques. Il existe alors des relations de symétrie entre les paramètres $f_{jk\dots}^{(i)}$, et V est totalement symétrique si l'on échange y_1 et y_3 .

b) Les modèles de SEP globales de type Sorbie-Murrell.

Il existe plusieurs façons de paramétrer l'énergie potentielle d'une molécule. Pour des applications concernant les processus de dissociation, d'isomérisation, de réactions chimiques etc., la forme analytique de la SEP doit modéliser le comportement asymptotique de manière correcte pour l'ensemble des configurations géométriques des noyaux y compris celles très éloignées de l'équilibre. La surface peut posséder plusieurs minima : pour les décrire, il faut des formes analytiques plus sophistiquées que le développement en série de Taylor ou les développements du type (I.B.8).

L'approche assez générale de la construction de la SEP dans ces cas là, a été proposée par Sorbie et Murrell [I.B.21, I.B.22], par Carter *et coll.* [I.B.23] et par Varandas *et coll.* [I.B.24]. Une revue très détaillée est donnée par Murrell *et coll.* [I.B.25]. C'est un développement appelé "développement à plusieurs corps" et la forme générale pour une molécule à N atomes est donnée par l'expression suivante :

$$V_{ABC\dots} = \sum V_A^{(1)} + \sum V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) + \sum V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) + \dots + \sum V_{ABC\dots N}^{(n)}(R_i) \quad (\text{I.B.10})$$

Dans cette expression, $V_A^{(1)}$ est l'énergie de l'atome A dans l'état qui est produit par le retrait adiabatique de cet atome du groupe atomique. $\sum V_A$ est la somme de tous ces termes à "1 corps". Si l'énergie zéro est choisie avec tous les atomes dans leur état fondamental, alors $V_A^{(1)}$ est seulement différent de zéro si, à la dissociation, A reste dans un état excité.

$V_{AB}^{(2)}(R_{AB})$ est le terme à "2 corps". C'est une fonction de la distance R_{AB} entre les deux atomes A et B et tend asymptotiquement vers zéro quand R_{AB} tend vers l'infini. $\sum V_{AB}^{(2)}$ est la somme sur tous ces termes à "2 corps".

$V_{ABC}^{(3)}$ est le terme à "3 corps" qui dépend des dimensions du triangle ABC . Dans (I.B.10) ce terme est donné avec la dépendance des trois distances internucléaires R_{AB} , R_{AC} et R_{BC} ; mais n'importe quel autre ensemble de coordonnées indépendantes peut être choisi. Le terme à "3 corps" doit s'annuler si n'importe lequel des trois atomes est envoyé vers l'infini. Cette condition est la plus facilement imposée en utilisant comme variables les distances internucléaires. $\sum V_{ABC}^{(3)}$ est la somme sur tous ces termes à "3 corps". Les autres termes de (I.B.10) représentent les termes à " n corps" pour $n > 3$ et $n \leq N$.

Les détails des modèles non linéaires de divers termes de (I.B.10) sont discutés en détail dans les références [I.B.23, I.B.24, I.B.25]. Ce type de modélisation donne une description globale des surfaces plus satisfaisante et ses avantages sont évidents surtout pour une SEP avec plusieurs minima.

Les inconvénients de ce type de modélisation de la SEP sont :

d'une part : plusieurs paramètres intervenant de façon non linéaire, ce qui rend les procédures d'ajustements aux données spectroscopiques plus difficiles à réaliser et plus demandeurs en terme de puissance de calculs ;

d'autre part : il est très difficile de concilier une description très précise de la SEP au voisinage de l'équilibre, pour pouvoir décrire les spectres à haute résolution, et une description de toutes les limites asymptotiques imaginables à partir des termes de l'expression (I.B.10).

A notre connaissance de tels compromis n'ont jamais été réussis à ce jour pour les molécules O_3 et H_2S que nous étudions dans notre travail.

I – B.3. METHODES DE CALCUL NON PERTURBATIVES DES ETATS ROVIBRATIONNELS.

Les méthodes de calcul pour cette approche globale ont en commun une diagonalisation de la matrice d'un Hamiltonien complet du mouvement des noyaux dans une base suffisamment large, optimisée et adaptée aux coordonnées choisies ainsi qu'à la forme de la SEP du problème. Dans la plupart des cas ce sont des méthodes variationnelles.

I – B.3.1. Méthodes utilisant la forme exacte de l'énergie cinétique ("méthodes ECE").

Pour des molécules triatomiques, dans le cadre de l'approximation de Born et Oppenheimer, il est possible d'écrire l'opérateur de l'énergie cinétique T du mouvement des noyaux sous une forme exacte. Les méthodes utilisant cette forme rigoureuse sont appelées méthodes avec forme exacte de l'énergie cinétique ou "méthodes ECE". La technique des calculs ECE est décrite par Carter et Handy [I.B.16], par Sutcliff *et coll.* [I.B.26] et par Tennyson *et coll.* [I.B.27]. Cette technique, grâce au développement rapide de la puissance des ordinateurs, est de plus en plus utilisée, surtout pour des calculs d'énergies rovibrationnelles à

partir des premiers principes de mécanique quantique. Dans ces derniers cas, l'énergie potentielle et le moment dipolaire sont calculés de manière *ab initio* pour une grille de configurations géométriques des noyaux.

Les diverses versions de méthodes ECE diffèrent par le choix des coordonnées, de la base de fonctions primitives utilisées pour la construction de la matrice de l'Hamiltonien nucléaire, des techniques de "compression" de la base multi-dimensionnelle et du modèle adapté pour la représentation de la fonction potentielle.

Une des méthodes de calcul assez répandue ces dernières années, consiste à utiliser une représentation de variables discrètes, c'est la méthode appelée "méthode RVD". Cette méthode prend son origine dans les années soixante, dans les travaux de Harris *et coll.* [I.B.28] et de Dickinson et Certain [I.B.29]. Mais son application aux calculs moléculaires date d'environ dix ans après la série de publications de Light *et coll.* (par exemple [I.B.30]), puis de Tennyson *et coll.* [I.B.31]. Dans notre laboratoire, le GSMA, dans le groupe de M. Jacon, deux thèses consacrées au développement de la technique RVD pour des calculs moléculaires ont été récemment soutenues (Vilanove [I.B.32], Belmiloud [I.B.33]). Les détails de cette technique RVD peuvent être trouvés dans ces deux thèses ainsi que dans les publications citées ci-dessus.

En schématisant, on peut dire que l'intérêt de cette méthode RVD revient à réduire le problème du calcul des éléments matriciels du potentiel V (problème très coûteux en terme de ressources informatiques) par des calculs des valeurs de V dans une certaine grille de points (voir références [I.B.30] et [I.B.34]). Elle permet aussi de procéder à des troncations de bases, physiquement justifiées, dans diverses étapes de calcul et par conséquent d'augmenter une partie des niveaux convergés.

Une autre technique de calcul ECE a été récemment développée par Schwenke [I.B.35]. Elle est basée sur un algorithme d'optimisation d'une base variationnelle en plusieurs étapes.

Des prédictions d'intensités de transitions rovibrationnelles par des méthodes non perturbatives à partir du moment dipolaire *ab initio* ont été réalisées par les groupes de Tennyson *et coll.* [I.B.36] et de Rosmus *et coll.* [I.B.37].

I – B.3.2. Avantages et problèmes liés aux méthodes non perturbatives.

Les méthodes non perturbatives permettent en principe d'avoir une vision globale de l'ensemble des états rovibrationnels ce qui est très important pour une identification des résonances avec des états expérimentalement "invisibles" ("dark states"), ou dans le cas de molécules non rigides quand la théorie des perturbations diverge. Les exemples de calculs globaux des transitions rovibrationnelles de molécules polyatomiques (N atomes ≥ 3) qui fournissent une précision suffisante ($\delta E/E \approx 10^{-5} - 10^{-6}$) pour des attributions de spectres à haute résolution restent assez rares à ce jour, puisqu'il est nécessaire d'utiliser une SEP de qualité exceptionnelle.

Un exemple récent de référence de ces calculs globaux, est le travail de Partridge et Schwenke [I.B.38] concernant la molécule d'eau. En combinant un calcul *ab initio* de haut niveau de théorie avec une méthode ECE, ils ont obtenu les calculs prédictifs des états de la molécule H_2O jusqu'à 25000 cm^{-1} . Cela donne actuellement une modélisation globale la plus précise de l'ensemble des données rovibrationnelles pour des molécules triatomiques. Ces prédictions sont utilisées largement pour les attributions de spectres à haute température et à long parcours optique.

Une précision de ce niveau pour des SEP obtenues de manière *ab initio* et pour des molécules ayant un nombre d'électrons relativement élevé, est très rarement atteinte. Par exemple la meilleure SEP *ab initio* de l'ozone (Peterson *et coll.* [I.B.39]) donne des erreurs de 44 cm^{-1} , 16 cm^{-1} et 53 cm^{-1} , c'est à dire $\delta E/E \approx 5 \cdot 10^{-2}$, respectivement pour les centres des bandes fondamentales ν_1 , ν_2 et ν_3 , ce qui est insuffisant pour le travail "spectroscopique".

Un ajustement précis d'une fonction potentielle à l'aide de données spectroscopiques et avec une méthode ECE, est extrêmement exigeant au niveau des ressources informatiques. Pour faire converger les énergies rovibrationnelles élevées, il faut utiliser des bases très larges,

les matrices des Hamiltoniens exprimées dans ces bases sont alors extrêmement grandes. De plus les éléments de matrices sont calculés numériquement, ce qui a pour effet de rendre les calculs des énergies très coûteux en temps CPU. Les grandes tailles des matrices augmentent l'occupation en mémoire de masse ou en mémoire vive. Citons en exemple un calcul purement vibrationnel, donc pour $J = 0$, avec la molécule d'ozone et effectué dans notre équipe [I.B.20] : pour converger les calculs des énergies vibrationnelles jusqu'à $6000 - 7000 \text{ cm}^{-1}$ avec la méthode RVD, il fallait 350 points RVD pour la variable angulaire et 40×40 points pour les variables d'élongation. Un calcul direct (et avec $J = 0$) avec l'algorithme de méthode ECE donné dans la référence [I.B.40], a nécessité alors 36 heures CPU sur la station de travail Digital-Alpha 500Mhz, et les coefficients des vecteurs propres pour l'étape à deux dimensions ont occupé 3 Go de mémoire. Pour faire converger les énergies jusqu'à la limite de dissociation, les besoins en ressources informatiques augmenteraient alors dramatiquement de façon non linéaire.

Si l'on veut effectuer un ajustement précis d'une fonction potentielle V , alors il faut, soit multiplier la mémoire nécessaire par le nombre de termes (nombre de paramètres N_p) dans l'expression de V (pour les applications spectroscopiques N_p se situe dans l'intervalle de 30 à 350 [I.B.41, I.B.38]) ; soit multiplier le temps CPU par le nombre d'itérations de moindres carrés (l'expérience montre que pour les problèmes multi-paramétriques complexes, plusieurs centaines d'itérations sont nécessaires). Pour des calculs rovibrationnels ($J \neq 0$), le problème est encore accentué. Pour l'ajustement de la SEP de l'ozone avec des nombres quantiques rotationnels moyens, $J \approx 10$ et en utilisant des méthodes ECE, les besoins en puissance de calcul d'un ordinateur dépasseraient largement les moyens informatiques disponibles à l'université de Reims. A ce jour il est même problématique d'effectuer ce genre d'ajustement, dans le cas de paramètres non linéaires, sur des super-ordinateurs de type CRAY C98/T3D dans les grands centres de calculs.

Un autre problème concerne l'optimisation d'une base des fonctions d'onde qui est aussi très coûteuse en temps de calcul et en place mémoire. Une fois que la base est optimisée pour une SEP initiale, il n'y a aucune garantie pour qu'au cours des itérations de moindres carrés, la base soit optimale pour la SEP ajustée. Une ré-optimisation de la base fait

souvent apparaître le problème suivant : l'ajustement s'est fait en réalité dans le "mauvais" sens, alors que l'EQM semblait diminuer.

Un autre problème grave est lié à l'apparition possible d'aspects non physiques de la SEP ajustée ("spurious minima", voir figure II.12 b,c à la fin du chapitre II). Il est donc nécessaire de faire des modifications des calculs de moindres carrés en ajoutant des "contraintes flexibles" [I.B.42] pour les éviter.

Tous ces problèmes font que pour pouvoir ajuster une fonction potentielle à l'aide des méthodes ECE et avec la précision proche de celle nécessaire à la spectroscopie à haute résolution, il faut avoir une bonne SEP comme point de départ (c'est le cas des calculs globaux de Partridge et Schwenke [I.B.38] sur l'eau : des calculs *ab initio* de qualités exceptionnelles ont été effectués au préalable). Or ce n'est pas du tout le cas de l'ozone, où les interactions entre les différentes configurations électroniques sont plus complexes (voir chapitre II, paragraphe II - 1.). Par conséquent les calculs des états vibrationnels sont plus difficiles. Il suffit de dire que pour une seule variable de pliage, il faut 10 fois plus de points RVD ou de polynômes de Legendre [I.B.20] que pour H_2O , et que les dépenses CPU augmentent avec la dimension de la base N au moins comme $\sim N^3$, voire plus. A notre connaissance aucun calcul ayant convergé jusqu'à la limite de dissociation de O_3 n'a jamais été publié (même en calcul direct sans ajustement et pour $J=0$) avec un Hamiltonien complet à 3 dimensions.

I - B.3.3. Accélération des calculs globaux : technique de calcul basée sur "Morse Oscillator Rigid Bender Internal Dynamics model"

Il est évident que pour optimiser la fonction potentielle de l'ozone à la précision utile pour des applications spectroscopiques, il est nécessaire d'accélérer les calculs non perturbatifs même au prix de certaines approximations.

Puisqu'une des parties les plus coûteuses en temps de calcul est l'obtention des éléments matriciels de l'Hamiltonien nucléaire H_{VR} total, dans une base très longue, par des intégrations numériques (ces calculs se répétant au cours de chaque itération dans les calculs d'ajustement des paramètres non linéaires) ; l'idée centrale est de pouvoir les calculer sous une forme analytique (au moins une partie de ces éléments matriciels).

Comme point de départ, nous avons choisi la technique de “Morse Oscillator Rigid Bender Internal Dynamics model” (MORBID) proposée par Jensen [I.B.17]. Elle s’appuie sur les calculs analytiques des intégrales sur des puissances de la variable de Morse $y_j = 1 - \exp(-a_j \Delta r_j)$ développés dans plusieurs études précédentes de Fock [I.B.9], d’Huffaker [I.B.10], de Wallace [I.B.11], de Efremov [I.B.12] et de Špirko [I.B.13]. Notons que des intégrales analytiques similaires sur les fonctions de Morse ont été également utilisées pour les calculs sur les distorsions centrifuges de H_2O , dans le cadre de Transformations de Contact généralisées [I.B.43].

Puisque l’appellation MORBID prête souvent à confusion, il faut souligner que ce modèle est un modèle complet non perturbatif à 3 dimensions vibrationnelles et que les termes “Morse Oscillator” et “Rigid Bender” caractérisent le choix de la base des fonctions d’onde utilisées pour la construction des matrices et non une approximation dans l’Hamiltonien de rotation-vibration H_{VR} qui contient tous les termes d’interaction [I.B.17] qui apparaissent dans les méthodes ECE.

En revanche, cette approche nécessite une certaine approximation [I.B.17] dans l’opérateur d’énergie cinétique par rapport aux méthodes ECE. Elle consiste à exprimer l’énergie cinétique en termes de variables de Morse y_i pour pouvoir évaluer les intégrales de type “élongation” analytiquement. L’erreur due à cette approximation est relativement faible (par exemple, pour la molécule H_2S , elle est inférieure à 1 cm^{-1} pour les niveaux vibrationnels jusqu’à 13000 cm^{-1}) et elle varie selon la molécule.

Grâce à cette approximation relativement restreinte, la technique MORBID comparée aux méthodes ECE est plus rapide pour les calculs des énergies rovibrationnelles et moins consommatrice en espace mémoire. Ces avantages sont liés aux caractéristiques suivantes :

- a1) L’utilisation des variables de Morse $y_j = 1 - \exp(-a_j \Delta r_j)$ permet de calculer les éléments de matrice de l’Hamiltonien d’élongation analytiquement.
- a2) La base pour le mouvement d’élongation se “comprime” de façon efficace et physiquement justifiée pour des molécules XY_2 . La procédure de “compression” consiste à tronquer, après pré-diagonalisation de la matrice de l’Hamiltonien d’élongation, sa base propre, très large, pour ne retenir que les fonctions propres donnant les contributions les plus

significatives. Cela permet dans l'étape finale des calculs vibrationnels à 3 dimensions, d'utiliser la base de dimension 2 seulement. Les matrices résultantes de H_{VR} total ne sont alors pas de taille excessive.

a3) La base n'est pas fixe mais "suit" automatiquement les variations de la surface de potentiel au cours de l'ajustement. Le problème de ré-optimisations répétitives d'une base (discuté dans le paragraphe précédent) ne se pose donc pas.

Toutes ces caractéristiques font que cette méthode accélère considérablement les calculs des énergies rovibrationnelles et diminue l'espace en mémoire de masse ou en mémoire vive. Ce gain de place et cette diminution du temps CPU permet alors de travailler jusqu'à des niveaux vibrationnels très excités et jusqu'à des valeurs de J élevées.

Mais cette technique bien que présentant ces avantages, possède aussi certaines limitations par rapport aux méthodes ECE plus générales :

11) L'approche MORBID utilise pour le potentiel un développement en variable de Morse et en cosinus selon une forme bien précise (I.B.8, I.B.9a, I.B.9b, I.B.9c). Cette forme est choisie de manière à pouvoir calculer analytiquement les éléments de matrice et elle ne peut changer. La forme du potentiel n'est donc pas très souple. Il est alors impossible de rajouter des termes supplémentaires, comme par exemple des termes de répulsion forte à $\bar{\rho} \rightarrow \pi$.

12) La forme imposée au potentiel prévoit par défaut un seul minimum physiquement significatif. Par exemple il est impossible de mettre un terme décrivant explicitement une quelconque barrière de potentiel. Cette approche est donc inadaptée pour une modélisation des surfaces de potentiel à plusieurs minima.

13) Si l'on ne prend pas garde, le développement en série avec les variables de Morse peut, lors de la procédure d'ajustement, faire apparaître des faux minima ou des "trous" sans signification physique pouvant donner des niveaux "fantômes". Ces faux minima apparaissent dans des régions du potentiel inaccessibles par les données spectroscopiques. De plus, le comportement asymptotique de la SEP par rapport à l'angle $\bar{\rho}$, quand $r_i \rightarrow \infty$, n'est pas automatiquement assuré par la forme (I.B.8, I.B.9a, I.B.9b, I.B.9c).

14) L'ensemble des états liés de l'oscillateur de Morse est fini, la base composée des fonctions propres correspondantes n'est donc pas a priori complète. Si la forme de la partie élancement du potentiel d'une molécule est très différente de la forme de Morse, un problème de convergence de la base peut alors se poser.

15) L'Hamiltonien total de vibration-rotation H_{VR}^{MORBID} contient une approximation sur l'énergie cinétique. De plus la version originelle de MORBID [I.B.17] contenait aussi des approximations dans les calculs analytiques des intégrales dans la partie potentielle. Seules les contributions principales [I.B.13] dans les intégrales $\langle \Psi_i | y_k^n | \Psi_j \rangle$ avec $n > 3$ avaient été prises en compte.

Malgré ces limitations, le gain dans la rapidité de calcul et de mémoire nécessaire, rend cette technique assez efficace et complémentaire aux méthodes ECE. Dans notre équipe, l'approche adoptée pour les ajustements de SEP et de calculs globaux consiste à appliquer successivement ces deux techniques.

Dans un premier temps des modifications dans la méthode d'ajustement basée sur la technique MORBID ont été apportées (Collaborations précisées dans le paragraphe II – 4.3, au chapitre II, et dans la référence [I.B.44]). La version actuelle du code informatique m5 par rapport à la version originelle [I.B.17] est optimisée. Les modifications concernent principalement deux aspects [I.B.44] :

- Les calculs "directs" des intégrales ce qui permet d'évaluer les éléments matriciels $\langle \Psi_i | V | \Psi_j \rangle$ de façon exacte sans approximation et donc de remédier en grande partie à la limitation 15).
- Les calculs "inverses" où la méthode de moindres carrés classique a été remplacée par une nouvelle procédure d'ajustement, plus flexible [I.B.42], ce qui permet pratiquement d'enlever la limitation 13).

Cette technique très perfectionnée permet d'accélérer les calculs globaux de façon très significative et, par conséquent, d'inclure dans les ajustements, les états rovibrationnels plus élevés. Cette étape de calcul est efficace quand les paramètres de départ sont très éloignés des valeurs optimales et devient pratiquement incontournable pour des paramètres non linéaires des surfaces de potentiel. Un des avantages est qu'une station de travail de type DIGITAL-ALPHA-500 ou ATHLON-850, localement disponible au laboratoire, est suffisante, au moins pour une grande partie de ce travail.

Dans un deuxième temps les calculs sont validés ou légèrement améliorés avec la méthode ECE (par exemple les calculs sur l'ozone [I.B.20]), ce qui nécessite souvent les gros ordinateurs vectoriels au centre de calcul CNRS/IDRIS.

I – B.4. ELEMENTS DE L'APPROCHE MORBID.

I – B.4.1. *Référentiel et propriétés de symétrie des opérateurs.*

Dans ce travail, notre étude porte sur des molécules triatomiques non linéaires dont les atomes terminaux sont identiques (molécules XY_2), c'est à dire que les atomes $Y1$ et $Y3$ des figures I.1, I.2, I.3, I.4 et I.5 sont identiques. Les longueurs des liaisons à l'équilibre sont alors égales. Ces molécules possèdent ainsi certaines propriétés de symétrie permettant de définir un groupe de symétrie dans lequel elles appartiennent. La méthode choisie utilise le référentiel de Hougen, Bunker, Johns (HBJ) donné sur les figures I.2 et I.3.

Les opérations de symétrie propres au groupe de symétrie seront définies pour ce choix de référentiel et pour cette configuration. Pour une molécule XY_2 , le groupe de symétrie auquel elle appartient contient les opérations suivantes :

- l'identité E .
- l'opération de réflexion par rapport au plan $y'Oz'$, notée σ_{yz} .
- la rotation d'un angle π autour de l'axe y' , notée C_{2y} .
- le produit de cette rotation par σ_{yz} donnant l'opération de réflexion par rapport au plan $x'Oy'$, notée σ_{xy} .

Le groupe de symétrie d'une molécule XY_2 possédant ces opérations est le groupe de symétrie C_{2v} et quatre représentations irréductibles non dégénérées sont déterminées et notées A_1, A_2, B_1, B_2 . La table I.1 suivante rassemble les caractères du groupe C_{2v} , les représentations irréductibles ou types de symétrie ainsi que certaines grandeurs de la molécule comme les composantes du moment angulaire total \vec{J} sur les trois axes x', y', z' du repère HBJ et les composantes du moment dipolaire $\vec{\mu}$ sur ces mêmes axes. Nous faisons figurer aussi les coordonnées normales, des coordonnées appelées coordonnées de symétrie et la coordonnée ρ .

	E	C_{2y}	σ_{yz}	σ_{xy}	
A_1	1	1	1	1	$\hat{J}_\rho, \rho, q_1, q_2, S_1, S_2, \mu_y$
A_2	1	1	-1	-1	J_y
B_1	1	-1	-1	1	J_z, μ_x
B_2	1	-1	1	-1	J_x, q_3, μ_z, S_3

Table I.1.
table des caractères du groupe C_{2V} .

Les coordonnées de symétrie sont définies de la manière suivante :

$$S_1 = \frac{\Delta r_1 + \Delta r_3}{\sqrt{2}}$$

$$S_2 = \Delta \alpha = -\Delta \rho$$

$$S_3 = \frac{\Delta r_1 - \Delta r_3}{\sqrt{2}}$$

avec $\Delta r_i = r_i - r^e$, $\Delta \alpha = \alpha - \alpha^e$ et $\rho = \pi - \alpha$. L'opérateur $\hat{J}_\rho = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \rho}$ correspond au moment conjugué de la coordonnée ρ .

Si nous connaissons le type de symétrie $\Gamma(G_i)$ d'une grandeur G_i de la molécule, alors la grandeur $G = \prod_{i=1}^K G_i$ est du type de symétrie $\Gamma(G) \in \prod_{i=1}^K \Gamma(G_i)$. Nous devons alors connaître la table de multiplication des types de symétrie. Elle peut être déduite de la table I.1.

	A_1	A_2	B_1	B_2
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2
A_2	A_2	A_1	B_2	B_1
B_1	B_1	B_2	A_1	A_2
B_2	B_2	B_1	A_2	A_1

Table I.2.
table de multiplication des types de symétrie du groupe C_{2V} .

Les propriétés et les opérations de ce groupe de symétrie C_{2V} sont utilisées lors des calculs sur l'Hamiltonien rovibrationnel afin de simplifier le problème.

I – B.4.2. Hamiltonien rovibrationnel.

La transformation de la fonction Hamiltonienne totale $H_{classique} = T + V$, où T est l'énergie cinétique classique et V l'énergie potentielle (I.B.8); en Hamiltonien quantique H , donne la forme suivante [I.B.17] :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=x, y, z, \rho} (\hat{J}_\alpha - \hat{p}_\alpha) \mu_{\alpha\beta} (\hat{J}_\beta - \hat{p}_\beta) + \frac{1}{2} \sum_{i, j=1, 3} \hat{P}_i G_{ij} \hat{P}_j \quad (\text{I.B.11})$$

$$+ U_1(\Delta r_1, \Delta r_3, \rho) + U_0(\rho) + V$$

Cette expression de l'Hamiltonien fait apparaître différents éléments [I.B.17] :

- ✓ \hat{J}_α avec $\alpha = x, y, z$, ce sont les opérateurs représentant les composantes du moment angulaire total sur les axes x', y', z' du repère utilisé HBJ (figure I.2) ; et $\hat{J}_\rho = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \rho}$. Les éléments de la matrice inverse d'inertie, μ , sont représentés par $\mu_{\alpha\beta}$ et s'expriment à l'aide des variables Δr_i et ρ .
- ✓ G_{ij} sont les éléments de la matrice G et s'expriment eux aussi à l'aide des Δr_i et ρ .
- ✓ \hat{p}_α , ce sont les opérateurs moments angulaires de vibration. Ils ont la forme suivante :

$$\hat{p}_\alpha = \frac{1}{2} \sum_{i, j=1, 3} \left(\hat{P}_j G_{jk} \chi_k^{(\alpha)} + \chi_k^{(\alpha)} G_{jk} \hat{P}_j \right) \quad (\text{I.B.12})$$

où $\chi_k^{(\alpha)}$ sont les fonctions qui généralisent la notion des paramètres de couplage de Coriolis. Ceux-ci s'expriment à l'aide des Δr_i et ρ . Les quantités \hat{P}_j sont les opérateurs moments conjugués des Δr_j , ils ont la forme suivante : $\hat{P}_j = -i\hbar \frac{\partial}{\partial r_j}$.

- ✓ U_1 et U_0 sont des contributions de type pseudopotentiel qui apparaissent lors de la conversion de la fonction Hamiltonienne classique à l'Hamiltonien quantique. D'après Sarka et Bunker [I.B.45] U_1 provient de l'Hamiltonien de pliage. Nous retrouvons l'expression dans la référence [I.B.17]. Il s'exprime en fonction de ρ , des Δr_i , de l'opérateur \hat{J}_ρ , du déterminant μ^0 de μ pour $\Delta r_1 = \Delta r_3 = 0$, de l'élément $\mu_{\rho\rho}(\Delta r_1, \Delta r_3, \rho)$, et de l'élément $\mu_{\rho\rho}^0 = \mu_{\rho\rho}(\Delta r_1 = \Delta r_3 = 0, \rho)$ de la matrice μ . U_0 trouve son origine dans le mouvement d'élongation pure. Il dépend de ρ , des éléments G_{ij} de la matrice G ainsi que de son déterminant G . L'expression de U_0 est donnée dans la référence [I.B.17].

Finalement en explicitant chaque terme, nous obtenons un Hamiltonien rovibrationnel s'exprimant à l'aide de ρ , de $\cos \bar{\rho}$ exprimé en fonction de $\cos \rho$ et des Δr_i , des y_i et des différents opérateurs moments conjugués.

Afin d'obtenir les éléments matriciels de l'Hamiltonien analytiquement et donc accélérer les calculs des énergies rovibrationnelles, Jensen [I.B.17] a proposé de transformer toutes les coordonnées Δr_i en variables de Morse y_i . Cette transformation se fait en développant en séries de y_i , la coordonnées Δr_i :

$$\Delta r_j = -\frac{1}{a} \ln(1 - y_j) \approx \frac{1}{a} \sum_{n=1}^4 \frac{1}{n} y_j^n \quad (\text{I.B.13})$$

C'est ce développement en séries qui amène l'approximation sur la partie cinétique.

I – B.4.3. Energies d'élongation et fonctions de base.

Pour obtenir les énergies de rotation-vibration avec la méthode utilisée, nous devons dans un premier temps, diagonaliser l'Hamiltonien d'élongation pure H_{elong} afin d'avoir les énergies des états dans l'approximation du mouvement d'élongation pure. Cet Hamiltonien est celui d'une molécule dont l'angle de valence α est fixé à la valeur $\pi - \rho^e$ et en ne retenant dans l'Hamiltonien rovibrationnel (I.B.11) que les termes indépendants de ρ . L'Hamiltonien d'élongation pure s'écrit ainsi :

$$H_{elong} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{m_2} \right) \hat{P}_1^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{m_2} \right) \hat{P}_3^2 - \frac{1}{m_2} \cos \rho^e \hat{P}_1 \hat{P}_3 + \sum_{j \leq k} f_{jk}^{(0)} y_j y_k + \sum_{j \leq k \leq m} f_{jkm}^{(0)} y_j y_k y_m + \sum_{j \leq k \leq m \leq n} f_{jkmn}^{(0)} y_j y_k y_m y_n + \dots \quad (\text{I.B.14})$$

où les indices j, k, m, n prennent les valeurs 1 ou 3. De même m est la masse de l'atome terminal $Y1$ ou $Y3$ et m_2 la masse de l'atome central X .

La méthode standard d'obtention des énergies d'élongation consiste à diagonaliser cet Hamiltonien dans la base constituée du produit des fonctions propres d'un oscillateur Morse pour chaque variable de l'élongation (pour l'élongation la molécule est modélisée par deux oscillateurs Morse couplés). Cet oscillateur est un oscillateur unidimensionnel représenté par le potentiel V_{Morse} suivant :

$$V_{Morse} = D y^2 = D (1 - \exp(-a \Delta r))^2 \quad (\text{I.B.15})$$

où D est l'énergie de dissociation pour cet oscillateur et a une constante du potentiel.

Les fonctions propres de cet oscillateur Morse ont la forme suivante [I.B.12] :

$$\psi_n(r) = N_n \exp(-x/2) x^{\left(\frac{2k-2n-1}{2}\right)} L_n^{2k-2n-1}(x) \quad (\text{I.B.16})$$

où l'on a posé :

$$k = \frac{\sqrt{2\mu D}}{a\hbar} \text{ et } x = 2k \exp(-a\Delta r) \quad (\text{I.B.17})$$

Dans (I.B.17), μ est la masse réduite de l'oscillateur constitué des deux atomes et dans (I.B.16), n est le nombre quantique de l'état vibrationnel, $L_n^{2k-2n-1}(x)$ sont les polynômes de Laguerre généralisés en fonction de x et N_n est le facteur de normalisation des fonctions d'onde pour une valeur de n . Ce facteur s'écrit [I.B.12] :

$$N_n = \sqrt{\frac{\alpha(2k-2n-1)n!}{\Gamma(2k-n)}} \quad (\text{I.B.18})$$

avec $\Gamma(2k-n)$ la fonction Gamma d'Euler. En notation de Dirac les vecteurs propres seront notés $|n\rangle$.

Le produit des fonctions propres de Morse donne alors (en notation de dirac) :

$$|n_1 n_3\rangle = |n_1\rangle |n_3\rangle \quad (\text{I.B.19})$$

Chaque terme du produit représente les fonctions propres d'un oscillateur Morse caractérisées par un nombre quantique n_i ($i = 1$ ou 3). Remarquons que les fonctions de cette base sont des fonctions propres de l'Hamiltonien d'élongation pure sans interaction $H_{\text{elong}}^{(0)}$ c'est à dire l'Hamiltonien suivant :

$$H_{\text{elong}}^{(0)} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{m_2} \right) \hat{p}_1^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{m_2} \right) \hat{p}_3^2 + f_{11}^{(0)} (y_1^2 + y_3^2) \quad (\text{I.B.20})$$

Cet Hamiltonien "d'ordre zéro" ne contient que des termes quadratiques et aucun terme de couplage entre les deux oscillateurs.

La base choisie n'est pas une base propre de l'Hamiltonien H_{elong} (I.B.14), sa matrice exprimée dans cette base n'est donc pas diagonale, rendant le problème relativement complexe. Cette matrice peut être simplifiée par une transformation unitaire appliquée à H_{elong} de façon à séparer cet Hamiltonien en deux blocs correspondant aux deux types de symétrie A_1 et B_2 du groupe C_{2v} [I.B.17]. Ces deux blocs, chacun de taille inférieure à la taille de H_{elong} , sont alors diagonalisés séparément. Pour réaliser cette opération, la base choisie (I.B.19) est symétrisée de la façon suivante :

➤ Si $n_1 = n_3 = n$ alors le type de symétrie Γ est A_1 et nous avons :

$$|nn A_1\rangle = |n\rangle|n\rangle \quad (\text{I.B.21})$$

➤ Si $n_1 \neq n_3$

$$\diamond |n_1 n_3 A_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|n_1\rangle|n_3\rangle + |n_3\rangle|n_1\rangle) \quad (\text{I.B.21}')$$

$$\diamond |n_1 n_3 B_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|n_1\rangle|n_3\rangle - |n_3\rangle|n_1\rangle) \quad (\text{I.B.21}'')$$

Cette symétrisation de la base est équivalente à une transformation unitaire

$$H^{(S)}_{\text{elong}} = U H_{\text{elong}} U^\dagger$$

qui diagonalise l'Hamiltonien en blocs correspondant à chaque type de symétrie.

Pour calculer les éléments de matrice de H_{elong} , les relations fournies dans les références [I.B.12] et [I.B.13] sont utilisées. Ces relations donnent les expressions analytiques des éléments des matrices correspondantes aux opérateurs élémentaires intervenant dans H_{elong} comme par exemple y_j , y_j^2 , $y_1 y_3$, \hat{P}_j^2 , $\hat{P}_1 \hat{P}_3$, ainsi que d'autres opérateurs du même type intervenant dans les calculs concernant l'Hamiltonien total. Ce procédé possède un gros avantage puisque l'on ne fait pas appel, pour obtenir les éléments de matrice, aux méthodes numériques très consommatrices de temps de calcul.

La diagonalisation de chaque bloc de symétrie donne les valeurs propres, donc les énergies d'élongation dans l'approximation (I.B.14) ainsi que les vecteurs propres constituant la base propre de $H^{(S)}_{\text{elong}}$. Le terme général pour cette nouvelle base est $|N_s \Gamma\rangle$, avec N_s le numéro du vecteur propre pour le type de symétrie donné $\Gamma = A_1$ ou B_2 . Les valeurs propres de $H^{(S)}_{\text{elong}}$ sont alors notées $E_{N_s, \Gamma}$.

I – B.4.4. *Energies du mouvement de pliage et fonctions de base.*

Dans un second temps, une fois le problème d'élongation pure résolu, la méthode prévoit l'obtention des énergies de pliage pur pour un potentiel effectif dans un état de rotation donné ainsi que les fonctions de base correspondantes. La procédure utilisée est décrite dans la référence [I.B.17]. Elle fait appel à la résolution de l'équation aux valeurs propres et vecteurs propres de l'Hamiltonien H_{pliage} . Cette équation est trop compliquée pour être résolue

analytiquement, c'est donc par calculs numériques que les énergies et les fonctions propres de H_{pliage} sont obtenues. Les détails du calcul numérique sont fournis dans la référence [I.B.17]. Le calcul fait appel à la méthode d'intégration de Numerov-Cooley et des règles de Simpson. L'Hamiltonien concerné H_{pliage} ne dépend que de ρ , de \hat{J}_ρ ainsi que de \hat{J}_z . Il s'exprime de la façon suivante :

$$H_{\text{pliage}} = \frac{1}{2} \hat{J}_\rho \mu_{\rho\rho}^0(\rho) \hat{J}_\rho + \frac{1}{2} \mu_{zz}^0(\rho) \hat{J}_z^2 + \frac{1}{2} \hbar^2 \mu_{\rho\rho}^0(\rho) g(\rho) + \frac{1}{2} (\mu^0)^{-1/4} \left[\hat{J}_\rho, \mu_{\rho\rho}^0 \right] \left[\hat{J}_\rho, (\mu^0)^{1/4} \right] + V_0(\rho) \quad (\text{I.B.22})$$

Dans (I.B.22) $\mu_{\rho\rho}^0$, μ_{zz}^0 et μ^0 sont respectivement des éléments et le déterminant de la matrice inverse d'inertie μ . $g(\rho)$ est une fonction de ρ et est exprimée à l'aide de \hat{J}_ρ et de μ^0 , elle s'écrit de la manière suivante :

$$g(\rho) = \frac{1}{\hbar^2} (\mu^0)^{1/4} \left[\hat{J}_\rho, (\mu^0)^{-1/2} \left[\hat{J}_\rho, (\mu^0)^{1/4} \right] \right] \quad (\text{I.B.23})$$

L'élément de matrice de H_{pliage} dans la base des fonctions propres de rotation donne un potentiel effectif U_{eff} constitué d'opérateurs de vibration du mode de pliage, et du terme dépendant de K , c'est à dire $\frac{1}{2} \mu_{zz}^0(\rho) K^2$. Ce terme constitue une partie du terme de répulsion centrifuge pour une rotation autour de l'axe z' . Il joue le rôle de barrière de potentiel évitant le problème lié à la configuration linéaire.

La résolution de l'équation aux valeurs propres et vecteurs propres de H_{pliage} fournit numériquement les énergies de pliage $E_{n_b, K}$ pour une valeur de K donnée ainsi que les fonctions de la base propre $\varphi_{n_b, K}(\rho)$ notées $|n_b, K\rangle$ en notation de Dirac, où n_b et K sont respectivement les nombres quantiques du pliage et de rotation autour de l'axe z' .

I – B.4.5. Matrice de l'Hamiltonien rovibrationnel total.

Dans une troisième et dernière phase nous devons obtenir la matrice de l'Hamiltonien total donné par l'expression (I.B.11). Cette matrice doit être exprimée dans la base constituée du produit des fonctions de la base rotationnelle, d'élongation et de pliage. Soit donc :

$$|\psi_{\text{base}}\rangle = |N_s \Gamma\rangle |n_b, K\rangle |J, K, m, \tau\rangle \quad (\text{I.B.24})$$

où $|\psi_{base}\rangle$ sont les fonctions de cette base en notation de Dirac et $|J, K, m, \tau\rangle$ les fonctions de la base symétrisée d'un rotateur rigide. Ces dernières fonctions sont données dans la référence [I.B.17]. Les nombres J , m et τ sont respectivement le nombre quantique des valeurs propres de l'opérateur moment angulaire $J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$, le nombre quantique des valeurs propres de la composante du moment angulaire total \bar{J} , sur l'axe Z du repère fixe du laboratoire et un nombre prenant la valeur 0 ou 1 et caractérisant le comportement de ces fonctions de la base rotationnelle symétrisée $|J, K, m, \tau\rangle$ lors de l'opération de réflexion σ_{yz} . Nous avons ainsi la relation suivante :

$$\sigma_{yz}|J, K, m, \tau\rangle = (-1)^\tau |J, K, m, \tau\rangle \quad (\text{I.B.25})$$

Ces fonctions de base symétrisées s'expriment à l'aide des états propres du rotateur rigide symétrique de la manière suivante :

$$|J, K, m, \tau\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|J, K, m\rangle + (-1)^{J+K+\tau} |J, -K, m\rangle \right) \quad (\text{I.B.26})$$

La base ainsi définie permet de construire la matrice de l'Hamiltonien total (I.B.11) puis de la séparer en blocs pour chaque valeur du nombre quantique J et pour chaque type de symétrie A_1 , A_2 , B_1 et B_2 . Une diagonalisation de cette matrice par une des méthodes numériques appropriées donne les niveaux d'énergie rovibrationnels E_{NJC} et les fonctions d'onde associées $|J, C, N\rangle$, où N est le numéro du niveau pour un J et un type de symétrie C donné. Les fonctions d'onde $|J, C, N\rangle$ se décomposent sur la base définie par (I.B.24) de la manière suivante :

$$|J, C, N\rangle = \sum_{N_s, n_b, K} C_{N_s, n_b, K}^{NJC} |N_s, \Gamma\rangle |n_b, K\rangle |J, K, m, \tau\rangle \quad (\text{I.B.27})$$

où $C_{N_s, n_b, K}^{NJC}$ sont les coefficients de la décomposition. Les types de symétrie possibles de la fonction totale s'obtiennent en utilisant la table I.2 et le produit direct des représentations irréductibles, soit $C \in \Gamma \otimes \Pi(|n_b, K\rangle) \otimes \Pi(|J, K, m, \tau\rangle)$. Γ est le type de symétrie des fonctions d'onde d'élongation pure donné par (I.B.21), (I.B.21') et (I.B.21''). Etant donné que ρ est totalement symétrique (voir table I.1) alors $\Pi(|n_b, K\rangle) = A_1$. Pour connaître $\Pi(|J, K, m, \tau\rangle)$ nous utilisons la table suivante relative aux types de symétrie des fonctions de la base rotationnelle :

	$K = 0$	K pair	K impair
$\tau = 0$	$A_1 (J \text{ pair})$	A_1	B_2
$\tau = 1$	$B_1 (J \text{ impair})$	B_1	A_2

Table I.3.

Type de symétrie des fonctions de la base rotationnelle.

Ainsi cette méthode de calcul global (non perturbative) nous permet d'obtenir l'ensemble des états de rotation-vibration liés correspondant au mouvement des noyaux dans un état électronique isolé à partir d'un jeu de paramètres de la fonction potentielle. Le programme peut donc réaliser des calculs prédictifs pour des états rovibrationnels très excités. L'ajustement de fonctions potentielles est aussi possible grâce à l'accélération des calculs.

I – B.4.6. Code de calcul m5.

La version originelle du code de programme "Morse Oscillator Rigid Bender Internal Dynamics" a été créée par Jensen [I.B.17]. L'optimisation de ce code permettant d'accélérer la vitesse de calcul par un ordre de grandeur a été réalisée par Tashkun *et coll.* [I.B.18, I.B.42, I.B.44]. Nous utilisons pour notre travail la version m5 du programme créée dans le cadre d'une collaboration entre l'université de Reims, l'Institut d'Optique Atmosphérique de Tomsk en Russie et l'université de Wuppertal en Allemagne. Les modifications apportées sont données dans la référence [I.B.44]. Elles concernent les points suivants :

- La fonction potentielle (I.B.8) a été développée aux ordres supérieurs à quatre pour les variables de Morse y_j . Ainsi pour les termes $y_j^m y_k^n$, le code permet de passer de $m + n \leq 4$ à $m + n \leq 8$.

Dans l'ancienne version du programme, les éléments de matrice des opérateurs

$$\hat{P}_j = -i\hbar \frac{\partial}{\partial r_j} \text{ et } y_j, \text{ calculés dans la base des fonctions propres de l'oscillateur Morse,}$$

étaient calculés analytiquement en utilisant les expressions obtenues par Špirko *et coll.* [I.B.13] pour des puissances de ces opérateurs allant jusqu'à quatre. Maintenant dans la nouvelle version, ces éléments de matrice sont évalués analytiquement en utilisant la procédure suggérée par Efremov [I.B.12]. Ceci permet de calculer les éléments matriciels $\langle n_1 n_3 | V | n'_1 n'_3 \rangle$ de façon exacte.

- Une nouvelle approche d'ajustement, appelée "flexible-constrained least-square fit" [I.B.42], est appliquée pour empêcher la formation de faux minima sans signification

physique qui pourraient se produire pour des configurations inaccessibles spectroscopiquement. Cette approche nous permet d'ajuster simultanément les données spectroscopiques et les points *ab initio* des configurations éloignées de l'équilibre. Nous pouvons alors contrôler la "quasi convexité" de la fonction potentielle pour un large ensemble de configurations.

I – B.4.7. Calcul des intensités.

Ce paragraphe a pour but d'exposer la méthode de calcul non perturbative des intensités des transitions rovibrationnelles à partir de la surface moment dipolaire et des valeurs propres et fonctions propres de l'Hamiltonien de rotation – vibration (I.B.8). Cette méthode permet ainsi de calculer les intensités pour un grand nombre de transitions sans être restreint aux calculs bande par bande de l'approche perturbative utilisant un moment dipolaire transformé (voir la partie A de ce chapitre).

I – B.4.7.1 Opérateur moment dipolaire.

Dans l'obtention de l'opérateur moment dipolaire $\vec{\mu}$ nous exprimons, dans une première étape, les composantes μ_A ($A = X, Y, Z$) du moment dipolaire sur les axes du repère du laboratoire O, X, Y, Z , en termes de composantes μ_α ($\alpha = x', y', z'$) sur les axes du repère moléculaire. Les molécules triatomiques étant planes, $\vec{\mu}$ est alors dans le plan de celles-ci, nous n'avons donc que deux composantes μ_α . Dans le même repère HBJ [I.B.1] utilisé avec l'Hamiltonien, μ_A s'écrit :

$$\mu_A = \sum_{\alpha=y',z'} \Phi_{A\alpha} \mu_\alpha \quad (\text{I.B.28})$$

avec $\Phi_{A\alpha}$ les cosinus directeurs entre le repère fixe du laboratoire et le repère moléculaire.

Les composantes μ_α du moment dipolaire s'écrivent comme une somme de deux termes, un terme relatif aux électrons μ^{el}_α , et un terme relatif aux noyaux μ^n_α . Ces termes s'expriment de la manière suivante :

$$\mu^{el}_\alpha = -e \sum_i r_{\alpha i} \quad (\text{I.B.29})$$

$$\mu^n_\alpha = e \sum_j Z_j \alpha_j \quad (\text{I.B.29}')$$

les μ_α s'écrivent alors :

$$\mu_\alpha = e \left(\sum_j Z_j \alpha_j - \sum_i r_{\alpha i} \right) \quad (\text{I.B.29''})$$

Dans ces expressions $-e$ et eZ_j sont respectivement la charge d'un électron et la charge du noyau j . De même α_j et $r_{\alpha i}$ sont respectivement les coordonnées α du noyau j et de l'électron i .

Notre travail porte sur le moment dipolaire dans l'état électronique fondamental, nous devons alors prendre les moyennes $\bar{\mu}_\alpha$ de ces composantes du moment dipolaire dans cet état électronique. Ces moyennes s'expriment de la manière suivante, en posant $|\Psi_e\rangle$ la fonction d'onde électronique de l'état fondamental :

$$\bar{\mu}_\alpha = \langle \Psi_e | \mu_\alpha | \Psi_e \rangle \quad (\text{I.B.30})$$

Le terme nucléaire étant indépendant des coordonnées électroniques, nous avons finalement l'expression suivante pour $\bar{\mu}_\alpha$:

$$\bar{\mu}_\alpha = e \left(\sum_j Z_j \alpha_j - \langle \Psi_e | \sum_i r_{\alpha i} | \Psi_e \rangle \right) \quad (\text{I.B.31})$$

Pour exprimer analytiquement les composantes du moment dipolaire, Jensen [I.B.3] propose une transformation vers le système d'axes P, Q présenté sur la figure I.5. En ce basant sur le fait que la plupart des calculs *ab initio*, visant à obtenir le moment dipolaire, utilisent comme système d'axes, le système où l'on a un axe bissecteur à l'angle de valence α , il est alors commode d'exprimer le moment dipolaire dans ce système d'axes.

Dans ce système d'axes, le moment dipolaire $\bar{\mu}$ possède les composantes μ^β ($\beta = P, Q$). En fait les μ^β sont les moyennes des composantes sur les axes P et Q dans l'état électronique fondamental. Celles-ci s'expriment comme un développement en coordonnées internes $\Delta r_k = r_k - r^e$ (dans ce travail, comme les atomes terminaux sont identiques $r^e_1 = r^e_3 = r^e$) pour les mouvements d'élongations de la molécule. Pour le mouvement de pliage, un développement en cosinus de l'angle $\bar{\rho}$, supplémentaire à l'angle de valence α (voir figures I.2 et I.3), est utilisé. La symétrie de la molécule requiert que la composante du moment dipolaire sur l'axe P , μ^P , doit être une fonction paire de $\bar{\rho}$. Cette composante est modélisée par un développement en coordonnées de déplacement pour le mouvement d'élongation et par un

développement en cosinus pour le mouvement de pliage [I.B.3]. L'expression est donnée par (I.B.32) :

$$\begin{aligned} \mu^P(\Delta r_1, \Delta r_3, \bar{\rho}) = & \mu_0^{(P)}(\bar{\rho}) + \sum_j \mu_j^{(P)}(\bar{\rho}) \Delta r_j + \sum_{j \leq k} \mu_{jk}^{(P)}(\bar{\rho}) \Delta r_j \Delta r_k \\ & + \sum_{j \leq k \leq m} \mu_{jkm}^{(P)}(\bar{\rho}) \Delta r_j \Delta r_k \Delta r_m + \sum_{j \leq k \leq m \leq n} \mu_{jkmn}^{(P)}(\bar{\rho}) \Delta r_j \Delta r_k \Delta r_m \Delta r_n \end{aligned} \quad (\text{I.B.32})$$

dans cette expression, les indices j, k, m et n prennent les valeurs 1 ou 3 et l'on a $\Delta r_k = r_k - r^e$. L'équation (I.B.32) est bien un développement en coordonnées internes et les coefficients $\mu_{jk\dots}^{(P)}(\bar{\rho})$, dépendant de $\bar{\rho}$, sont des développements en cosinus de cet angle. Ils s'expriment de la manière suivante :

$$\mu_{jk\dots}^{(P)}(\bar{\rho}) = \sum_{i=0}^N P_{jk\dots}^{(i)} (\cos \rho_e - \cos \bar{\rho})^i \quad (\text{I.B.33})$$

Dans cette équation (I.B.33) le développement en cosinus est limité à $N = 8$ pour $\mu_0^{(P)}(\bar{\rho})$, $N = 4$ pour $\mu_j^{(P)}(\bar{\rho})$, $N = 3$ pour $\mu_{jk}^{(P)}(\bar{\rho})$, $N = 2$ pour $\mu_{jkm}^{(P)}(\bar{\rho})$ et $N = 1$ pour $\mu_{jkmn}^{(P)}(\bar{\rho})$.

De la même manière la composante sur l'axe Q , μ^Q , du moment dipolaire se présente sous une forme analytique semblable mais cette fois-ci la symétrie de la molécule requiert que la composante doit être une fonction impaire de $\bar{\rho}$. Cette composante est modélisée par un développement en coordonnées de déplacement pour le mouvement d'élongation et par un développement en cosinus pour le mouvement de pliage [I.B.3]. L'expression est donnée par (I.B.34) :

$$\begin{aligned} \mu^Q(\Delta r_1, \Delta r_3, \bar{\rho}) = & \sin \bar{\rho} [\mu_0^{(Q)}(\bar{\rho}) + \sum_j \mu_j^{(Q)}(\bar{\rho}) \Delta r_j + \sum_{j \leq k} \mu_{jk}^{(Q)}(\bar{\rho}) \Delta r_j \Delta r_k \\ & + \sum_{j \leq k \leq m} \mu_{jkm}^{(Q)}(\bar{\rho}) \Delta r_j \Delta r_k \Delta r_m + \sum_{j \leq k \leq m \leq n} \mu_{jkmn}^{(Q)}(\bar{\rho}) \Delta r_j \Delta r_k \Delta r_m \Delta r_n] \end{aligned} \quad (\text{I.B.34})$$

avec pour les coefficients $\mu_{jk\dots}^{(Q)}(\bar{\rho})$ fonctions de $\bar{\rho}$, les mêmes formes que celles de l'expression (I.B.33) en remplaçant P par Q , et avec les mêmes limitations du développement en cosinus. Les indices j, k, m, n de (I.B.34) là encore prennent les valeurs 1 ou 3.

Pour des molécules du groupe de symétrie C_{2v} , il existe des relations entre les différents paramètres $P_{jk\dots}^{(i)}$, ainsi qu'entre les paramètres $Q_{jk\dots}^{(i)}$. D'après le choix de l'axe P (figure I.5), la composante μ^P est du type de symétrie B_2 et donc antisymétrique par échange de Δr_1 et Δr_3 .

Ainsi dans (I.B.32) nous avons par exemple $\mu_{11}^{(P)} = -\mu_{33}^{(P)}$ ou $\mu_{1113}^{(P)} = -\mu_{1333}^{(P)}$ et $\mu_{13}^{(P)} = 0$ ou $\mu_{1133}^{(P)} = 0$. Une autre conséquence est que $\mu_0^{(P)} = 0$, alors que le choix de l'axe Q impose que la composante μ^Q soit du type de symétrie A_1 et donc symétrique par échange de Δr_1 et Δr_3 . Ce qui donne par exemple les relations suivantes dans (I.B.34) : $\mu_{11}^{(Q)} = \mu_{33}^{(Q)}$ ou $\mu_{1113}^{(Q)} = \mu_{1333}^{(Q)}$ et $\mu_{13}^{(Q)}$, $\mu_{1133}^{(Q)}$, ou $\mu_0^{(Q)}$ ne sont pas forcément nuls. Ces relations permettent de diminuer le nombre de paramètres et de simplifier les expressions (I.B.32) et (I.B.34).

Pour le calcul des intensités rovibrationnelles, nous avons besoin des fréquences de transitions, des niveaux d'énergie de rotation-vibration ainsi que des éléments de matrices de l'opérateur moment dipolaire entre les fonctions d'onde des états rovibrationnels. Toutes ces quantités peuvent être obtenues à partir de la résolution de l'équation aux valeurs et vecteurs propres de l'Hamiltonien de rotation-vibration. Dans notre cas l'Hamiltonien utilisé est celui donné par l'expression (I.B.11).

Dans cette optique, le moment dipolaire exprimé de manière analytique dans le système d'axes Q, P , doit être transformé en un moment dipolaire exprimé dans le système d'axes utilisé pour l'expression de l'Hamiltonien (I.B.11), c'est à dire dans le repère HBJ. Les composantes sont alors celles vues au début de ce paragraphe et qui étaient notées $\bar{\mu}_\alpha$. Le passage du système d'axe P, Q au repère de HBJ se fait grâce aux transformations linéaires suivantes :

$$\begin{pmatrix} \bar{\mu}_y \\ \bar{\mu}_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_{py} & e_{pz} \\ e_{pz} & -e_{py} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu^P \\ \mu^Q \end{pmatrix} \quad (\text{I.B.35})$$

Dans la matrice de passage $\begin{pmatrix} e_{py} & e_{pz} \\ e_{pz} & -e_{py} \end{pmatrix}$, les éléments e_{pj} sont les composantes du vecteur unitaire \vec{e}_p , (de l'axe P), sur les axes j du repère de HBJ (O, x', y', z') (figures I.2 et I.3). L'obtention de la matrice de passage provient du calcul suivant :
Les vecteurs unitaires des axes P et Q se décomposent sur les axes y' et z' de la façon suivante :

$$\vec{e}_p = e_{py} \vec{e}_y + e_{pz} \vec{e}_z \quad (\text{I.B.36a})$$

et

$$\vec{e}_q = e_{py} \vec{e}_y - e_{pz} \vec{e}_z \quad (\text{I.B.36b})$$

où \vec{e}_z et \vec{e}_y sont respectivement les vecteurs unitaires des axes z' et y' du repère HBJ (figures I.2 et I.3).

De même le moment dipolaire se décompose sur les axes P et Q :

$\vec{\mu} = \mu^P \vec{e}_p + \mu^Q \vec{e}_q$, ce qui donne en remplaçant \vec{e}_p et \vec{e}_q respectivement par les expressions (I.B.36a) et (I.B.36b) :

$$\vec{\mu} = [\mu^P e_{py} + \mu^Q e_{pz}] \vec{e}_y + [\mu^P e_{pz} - \mu^Q e_{py}] \vec{e}_z \quad (\text{I.B.37})$$

Nous avons également $\vec{\mu} = \bar{\mu}_y \vec{e}_y + \bar{\mu}_z \vec{e}_z$ ce qui par identification avec (I.B.37) et mis sous une forme matricielle donne la relation (I.B.35). Ainsi connaissant les expressions analytiques de μ^P , μ^Q et les expressions des e_{pj} , les expressions des composantes $\bar{\mu}_\alpha$ peuvent être déterminées analytiquement sous la forme de développement en coordonnées internes Δr_k et de développement en cosinus de l'angle $\bar{\rho}$. Les e_{pj} s'expriment aussi à l'aide d'un développement en cosinus et d'un développement en coordonnées internes [I.B.3]. La dernière transformation consiste à exprimer les coordonnées internes des expressions des composantes du moment dipolaire en variables de Morse $y_j = 1 - \exp(-a_j \Delta r_j)$ par l'intermédiaire d'un développement en série (I.B.13). Cette transformation permet alors de calculer les éléments de matrice du moment dipolaire dans la base des fonctions propres de l'Hamiltonien (I.B.11) en utilisant entre autre les intégrales sur les variables de Morse y_j précédemment calculées analytiquement.

I – B.4.7.2 Intensités de raies.

L'intensité absolue d'une transition entre deux niveaux rovibrationnels d'énergie E_i et E_f respectivement pour l'état initial et final, et pour une molécule en équilibre thermodynamique à la température absolue T , est donnée par l'expression suivante [I.B.46] :

$$I_{if}^p (\text{cm}^{-2} / \text{atm}) = \frac{8\pi^3}{3hc} L a_i \left(\frac{T_0}{T} \right) g_{ns} \sigma_{if} \frac{1}{Z(T)} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\sigma_{if}}{kT} \right) \right] \exp\left(-\frac{E_i}{kT} \right) \quad (\text{I.B.38})$$

$$\times \sum_{A=X,Y,Z} \sum_{m_i m_j} |\langle f | \langle \Psi_e | \mu_A | \Psi_e \rangle | i \rangle|^2$$

Dans cette expression, c est la vitesse de la lumière, h la constante de Planck, k la constante de Boltzmann, L est le nombre de Loschmidt (qui vaut $2.686754 \cdot 10^{19}$ molécules cm^{-3} à la température de référence $T_0 = 273.15$ K et à la pression de référence $P_0 = 101325$ Pa), g_{ns} est le poids statistique du spin nucléaire (il vaut 3 ou 1 pour H_2S et 0 ou 1 pour l'ozone $^{16}O_3$), σ_{if} est le nombre d'onde de la transition considérée (en cm^{-1}), a_i est l'abondance isotopique, $Z(T)$ est la fonction de partition rovibrationnelle, et m_i et m_f sont les nombres quantiques de rotation pour l'état initial et final respectivement et quantifiant la composante du moment angulaire total \vec{J} sur l'axe Z du repère fixe du laboratoire. Les fonctions d'onde de l'état initial et final, respectivement $|i\rangle$ et $|f\rangle$, sont les fonctions propres de l'Hamiltonien considéré (expression (I.B.11)) et leur forme est donnée par (I.B.24). Les transitions étudiées sont des transitions qui ont lieu dans le même état électronique, c'est pourquoi nous avons la même fonction d'onde électronique $|\Psi_e\rangle$ pour les deux états mis en cause dans la transition. Le calcul du terme $S_{if} =$

$$\sum_{A=X,Y,Z} \sum_{m_i m_j} |\langle f | \langle \Psi_e | \mu_A | \Psi_e \rangle | i \rangle|^2, \quad \text{appelé force de raie, avec}$$

$$\langle \Psi_e | \mu_A | \Psi_e \rangle = \sum_{\alpha=y',z'} \Phi_{A\alpha} \langle \Psi_e | \mu_\alpha | \Psi_e \rangle = \sum_{\alpha=y',z'} \Phi_{A\alpha} \bar{\mu}_\alpha, \text{ fait appel à une technique connue et}$$

décrite par exemple dans l'appendice J de la référence [I.B.47]. Ces calculs sont réalisés par le programme m5.

Ainsi avec les valeurs propres et fonctions propres provenant de la diagonalisation de la matrice de l'Hamiltonien considéré (I.B.11) et avec un jeu de paramètres de la fonction du moment dipolaire, le code m5 permet d'obtenir les intensités des transitions rovibrationnelles. De plus, il permet, grâce à des données sur les intensités observées dans les spectres, de faire un calcul inverse afin d'optimiser les surfaces de moment dipolaire.

CONCLUSION DU CHAPITRE.

Nous avons vu dans ce chapitre les deux approches utilisées pour le calcul des énergies rovibrationnelles et des intensités de transitions. Nous avons pu constater que ces deux approches possédaient leurs avantages et leurs inconvénients. Elles apparaissent comme complémentaires puisque leur domaine d'application est différent. Selon le but recherché, l'une ou l'autre des deux approches est à choisir. D'un côté une approche très précise et donnant

une vue locale du spectre, de l'autre une approche moins précise mais permettant, en principe, de modéliser l'ensemble ou presque des données spectroscopiques. Une équipe ou un laboratoire pouvant utiliser ces deux approches peut tirer de gros avantages. C'est le cas de notre laboratoire où les spectroscopistes travaillent avec les méthodes perturbatives et aussi avec les méthodes globales. Dans la suite de ce travail, il sera question d'exposer les résultats obtenus avec l'approche globale.

Références du chapitre I.**Partie A**

- I.A.1 C. Eckart, *Phys. Review*, **47**, 552 (1935).
- I.A.2 B.T. Darling et D.M. Dennison, *Phys. Review*, **57**, 128 (1940).
- I.A.3 J.K.G Watson, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1360 (1966).
- I.A.4 H.H. Nielsen, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 90 (1951).
- I.A.5 J.K.G. Watson et M.R. Aliev, dans *Molecular Spectroscopy: Modern Research, Vol. III*, édité par K.N. Rao (Academic Press, New York, 1985).
- I.A.6 D. Papoušek et M.R. Aliev, dans *Molecular Vibrational-Rotational Spectra*, (Elsevier, Amsterdam, 1982).
- I.A.7 J.H. Van Vleck, *Phys. Review*, **33**, 467 (1929).
- I.A.8 R.C. Herman et W.H. Shaffer, *J. Chem. Phys.*, **16**, 453 (1948).
- I.A.9 G. Amat, H.H. Nielsen et G. Tarrago, dans *Rotation-Vibration of Polyatomic Molecules*, (Dekker, New York, 1971).
- I.A.10 F.W. Birss et J.H. Choi, *Phys. Review*, **A2**, 1228 (1970).
- I.A.11 Yu.S. Makushkin et V.I.G. Tyuterev, dans *The Methods of Perturbation Theory and Effective Hamiltonians in Molecular Spectroscopy*, P66, édité par Nauka (Novosibirsk, 1976) [en Russe].
- I.A.12 A. Chedin, Z. Cihla, *J. Mol. Spectrosc.*, **49**, 289 (1974).
- I.A.13 V.I.G. Tyuterev et V.I. Perevalov, *Chem. Phys. Letters*, **74**, 494 (1980).
- I.A.14 A.R. Hoy et P.R. Bunker, *J. Mol. Spectrosc.*, **52**, 439 (1974) et
A.R. Hoy et P.R. Bunker, *J. Mol. Spectrosc.*, **74**, 1 (1979).
- I.A.15 D. Papoušek, J.M.R. Stone et V. Špirko, *J. Mol. Spectrosc.*, **48**, 17 (1973).
- I.A.16 V.I. Starikov et V.I.G. Tyuterev, dans *Intramolecular Rovibrational interactions and Theoretical Methods in the Spectroscopy of Non-rigid Molecules*, édité par Spectra (Tomsk, 1997).
- I.A.17 J.K.G Watson, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1935 (1967).
- I.A.18 J.K.G Watson, *J. Chem. Phys.*, **48**, 181 (1968).
- I.A.19 V.I. Perevalov et V.I.G. Tyuterev, *J. Mol. Spectrosc.*, **96**, 56 (1982).

I.A.20 V.I. Tyuterev, J.P. Champion, G. Pierre et V.I. Perevalov, *J. Mol. Spectrosc.*, **120**, 49 (1986).

I.A.21 B.I. Zhilinskii, V.I. Perevalov et V.I. Tyuterev, dans *Méthode des Opérateurs Tensoriels Irréductibles et Théorie des Spectres des Molécules*, (Dijon, 1989).

I.A.22 E. Willemot, *J. Mol. Spectrosc.*, **120**, 246 (1986).

I.A.23 K. Sarka, D. Papoušek, J. Demaison, H. Mäder et H. Harder, dans *Vibration-Rotational Spectroscopy and Molecular Dynamics, Vol.9 "Advances in Physical Chemistry"*, édité par D. Papoušek (1996 World Scientific, Singapore, 1997).

I.A.24 I.M. Mills, dans *Molecular Spectroscopy: Modern Research*, édité par K.N. Rao et C.W. Mathews (Academic Press, New York, 1985).

I.A.25 J.H. Meal et S.R. Polo, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1126 (1956).

I.A.26 E.B. Wilson, J.C. Decius et P.C. Cross, dans *MOLECULAR VIBRATION, The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, (Mc. Graw-Hill Publishing Compagny, New York London Toronto, 1960).

I.A.27 A.R. Hoy, I.M. Mills et G. Strey, *Mol. Phys.*, **24**, 1265 (1972).

I.A.28 K. Kuchitsu et L.S. Bartell, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2460 (1961).

I.A.29 J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, C.P. Rinsland, M.A.H Smith et V. Malathy-Devi, dans *Atlas of Ozone Line Parameters from Microwave to Medium Infrared*, (Academic Press, New York, 1990).

I.A.30 F. Legay, *Can. Phys.*, **12**, 416 (1958).

I.A.31 Camy-Peyret et J.-M. Flaud, dans *Molecular Spectroscopy: Modern Research, Vol. III*, édité par K.N. Rao (Academic Press, New York, 1985).

I.A.32 O.N. Sulakshina, Yu.G. Borkov, V.I. Tyuterev et A. Barbe, soumise à *J. Chem. Phys.*.

I.A.33 J.-M. Flaud et C. Camy-Peyret, Thèse à Paris, 1975.

I.A.34 J.-M. Flaud et R. Bacis, *Spectrochim. Acta*, **A 54**, 3 (1998).

I.A.35 S. Mikhailenko, A. Barbe, V.I. Tyuterev et A. Chichery, *High Resolution IR Spectroscopy of the Ozone Molecule, Atmospheric and Oceanic Optics*, **12**, 771 (1999).

I.A.36 V.I. Tyuterev, *J. Mol. Spectrosc.*, **151**, 97 (1992).

I.A.37 L.M. Coudert, *J. Mol. Spectrosc.*, **165**, 406 (1994).

Partie B

- I.B.1 J.T. Hougen, P.R. Bunker et J.W.C. Johns, *J. Mol. Spectrosc.*, **34**, 136, (1970).
- I.B.2 D.R. Lide Jr., *J. Mol. Spectrosc.*, **8**, 142 (1962).
- I.B.3 P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.*, **132**, 429 (1988).
- I.B.4 S.E. Choi et J. Light, *J. Chem. Phys.*, **97**, 7031 (1992).
- I.B.5 S.E. Choi et J. Light, *J. Chem. Phys.*, **92**, 2129 (1990).
- I.B.6 B.R. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **79**, 1906 (1983).
- I.B.7 S. Flügge, dans *Practical Quantum Mechanics I*, édité par Springer-Verlag (Berlin Heidelberg New York, 1971).
- I.B.8 R. Rydberg, *Ann. Phys.*, **73**, 376 (1931) ; O. Klein, *Z. Phys.*, **76**, 226 (1932) et A.L.G. Rees, *Proc. Phys. Soc. London, Sect A*, **59**, 998 (1947).
- I.B.9 V.A. Fock dans *Eléments de la mécanique Quantique*, édité par Nauka (Moscou, 1978).
- I.B.10 J.N. Huffacker, *J. Chem. Phys.*, **64**, 3175 (1976).
- I.B.11 R. Wallace, *Chem. Phys.*, **11**, 189 (1975).
- I.B.12 Yu.S. Efremov, *Opt. Spectrosc.*, **43**, 1174 (1977).
- I.B.13 V. Špirko, P. Jensen, P.R. Bunker et A. Cejchan, *J. Mol. Spectrosc.*, **112**, 183 (1985).
- I.B.14 L. Halonen et T. Carrington Jr., *J. Chem. Phys.*, **88**, 4171 (1988).
- I.B.15 J.M. Standard et M.E. Kellman, *J. Chem. Phys.*, **94**, 4714 (1991).
- I.B.16 S. Carter et N.C. Handy, *J. Chem. Phys.*, **87**, 4294 (1987).
- I.B.17 P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.*, **128**, 478 (1988).
- I.B.18 P. Jensen, S.A. Tashkun et Vl.G. Tyuterev, *J. Mol. Spectrosc.*, **168**, 271 (1994).
- I.B.19 Vl.G. Tyuterev, T. Cours, S.A. Tashkun, A. Barbe et P. Jensen, proceeding du **13th Symposium and School on High Resolution Spectroscopy** (Tomsk, 1999), SPIE, Volume 4063, Page 142 (2000).
- I.B.20 Vl.G Tyuterev, S.A. Tashkun, D.W. Schwenke, P. Jensen, T. Cours, A. Barbe et M. Jacon, *Chemical Physics Letters*, **316**, 271 (2000).
- I.B.21 K.S. Sorbie et J.N. Murrell, *Mol. Phys.*, **29**, 1387 (1975).
- I.B.22 J.N. Murrell, K.S. Sorbie et A.J.C. Varandas, *Mol. Phys.*, **32**, 1359 (1976).
- I.B.23 S. Carter, I.M. Mills, J.N. Murrell et A.J.C. Varandas, *Mol. Phys.*, **45**, 1053 (1982).

- I.B.24 A.J.C. Varandas et A.A.C.C. Pais, *Mol. Phys.*, **65**, 843 (1988).
- I.B.25 J.N. Murrell, S. Carter, S.C. Farantos, P. Huxley et A.J.C. Varandas, dans *Molecular Potential Energy Function*, édité par Wiley (Chichester, 1984).
- I.B.26 B.T. Sutcliffe et J. Tennyson, *Mol. Phys.*, **58**, 1053 (1986).
- I.B.27 J. Tennyson et S. Miller, *Computer Phys. Comms.*, **55**, 149 (1989).
- I.B.28 D.O. Harris, G.G. Engerholm et W.D. Gwinn, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1515 (1965).
- I.B.29 A.S. Dickinson, P.R. Certain, *J. Chem. Phys.*, **49**, 4209 (1968).
- I.B.30 J.C. Light, J.P. Hamilton et J.V. Lill, *J. Chem. Phys.*, **83**, 1400 (1985).
- I.B.31 J. Tennyson et B.T. Sutcliffe, *Mol. Phys.*, **51**, 887 (1984).
- I.B.32 H. Vilanove, Thèse à Reims, 1995.
- I.B.33 D. Belmiloud, Thèse à Reims, 1999.
- I.B.34 H. Vilanove et M. Jacon, *Int. Journal of Quantum Chemistry*, **62**, 199 (1997).
- I.B.35 D.W. Schwenke, *J. Phys. Chem.*, **100**, 2867 (1996) et **100**, 884 (1996).
- I.B.36 J. Tennyson, G. Brocks et S.C. Farantos, *Chem. Phys.*, **104**, 399 (1986).
- I.B.37 S. Carter, J. Senekowitsch, N.C. Handy et P. Rosmus, *Mol. Phys.*, **65**, 143 (1988).
- I.B.38 H. Partridge et D.W. Schwenke, *J. Chem. Phys.*, **106**, 4618 (1997).
- I.B.39 K.A. Peterson, R.C. Mayhofer, E.L. Silbert III et R.C. Woods, *J. Chem. Phys.*, **94**, 414 (1991).
- I.B.40 J. Tennyson, S. Miller et J.R. Henderson, dans *Methods in Computational Chemistry, Vol. 2*, édité par S. Wilson (Plenum, New York, 1992).
- I.B.41 R.B. Wattson et L.S. Rothman, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **48**, 763 (1992).
- I.B.42 V.I. Tyuterev et S.A. Tashkun, doit être soumis.
- I.B.43 V.I. Starikov et V.I. Tyuterev, dans *Intramolecular Rovibrational interactions and Theoretical Methods in the Spectroscopy of Non-rigid Molecules*, édité par Spectra (Tomsk, 1997).
- I.B.44 V.I. Tyuterev, S.A. Tashkun, P. Jensen, A. Barbe et T. Cours, *J. Mol. Spectrosc.*, **198**, 57 (1999).
- I.B.45 K. Sarka et P.R. Bunker, *J. Mol. Spectrosc.*, **122**, 259 (1987).

I.B.46 J.-M. Flaud et C. Camy-Peyret, Thèse à Paris, 1975.

I.B.47 D. Papoušek et M.R. Aliev, dans *Molecular Vibrational-Rotational Spectra*, (Elsevier, Amsterdam, 1982).

CHAPITRE II
FONCTION POTENTIELLE ET ETATS DE VIBRATION-
ROTATION
DE LA MOLECULE D'OZONE

INTRODUCTION.

Ce chapitre a pour but la présentation des résultats obtenus concernant la fonction potentielle globale (surface d'énergie potentielle (SEP)) de la molécule d'ozone. C'est un travail qui a commencé il y a plusieurs années et qui a mobilisé plusieurs personnes de notre laboratoire à Reims. L'approche globale de la fonction potentielle se fait en parallèle à l'approche perturbative nécessaire pour les analyses de spectres et la vue locale et précise des bandes rovibrationnelles de l'ozone. Notre équipe a une grande expérience dans le domaine des spectres infrarouges, notamment les spectres infrarouges de l'ozone. Le travail de Barbe et de son équipe a permis d'accumuler de grandes quantités de données spectroscopiques concernant l'ozone $^{16}O_3$ et ses isotopes. Les mesures infrarouges se poursuivent encore à ce jour. Toutes ces données ont été nécessaires pour notre travail sur la fonction potentielle globale. Les analyses des bandes rovibrationnelles réalisées par Barbe et son équipe ont permis de traiter les données, de faire les attributions des niveaux et de calculer, par des méthodes perturbatives, les différentes constantes spectroscopiques. Le travail sur l'approche globale de la surface de potentiel a été commencé par Tyuterev dans notre équipe à Reims, en collaboration avec Tashkun. J'ai intégré l'équipe de Tyuterev durant les derniers essais de l'ajustement de la fonction potentielle. J'ai alors participé aux dernières mises aux points de la surface d'énergie potentielle (SEP). Je me suis ensuite intéressé aux calculs d'extrapolations et aux problèmes des attributions des niveaux obtenus avec notre SEP ajustée. Ma contribution dans cette équipe concerne ces tests en extrapolation ainsi que tous les travaux sur les fonctions d'onde et les attributions en termes de nœuds. Ma contribution a aussi porté en partie sur les calculs des constantes de force et spectroscopiques obtenues à partir de la SEP, en utilisant notamment les relations dérivant des calculs de perturbations.

Tous ces travaux sont présentés dans ce chapitre qui est découpé de la manière suivante :

Après un survol des travaux sur la SEP de l'ozone, le modèle utilisé pour la fonction potentielle et les calculs d'optimisation de cette fonction seront exposés. Puis les différents tests sur la fonction potentielle et les extrapolations que nous avons effectuées, seront passés en revue.

L'étude sur les fonctions d'onde et les attributions sera présentée ensuite, suivie des résultats concernant les calculs des constantes spectroscopiques et des constantes de force

ainsi que leurs comparaisons avec les calculs perturbatifs. Enfin une comparaison entre différentes SEP et avec un calcul ECE sera donnée en fin de chapitre.

II – 1. ETAT DE L'ART.

Les progrès dans la caractérisation spectroscopique de la molécule ainsi que dans la connaissance de sa photochimie, ont été passés en revue par Steinfeld *et coll.* [II.1], par Flaud *et coll.* [II.2] et par Bacis *et coll.* [II.3]. Il existe beaucoup de calculs pour obtenir la fonction d'énergie potentielle de l'état électronique fondamental à partir de données expérimentales. Par exemple Barbe *et coll.* [II.4] ont estimé les constantes de force quadratiques, cubiques et quartiques à partir des centres de bandes observés en inversant les relations de perturbations pour les différents paramètres spectroscopiques et donc en utilisant les méthodes empiriques des Hamiltoniens effectifs. Récemment ce travail a été remis à jour [II.5]. Il existe aussi beaucoup de calculs utilisant l'approche *ab initio*. Ainsi Aldler-Golden *et coll.* [II.6], Stanton *et coll.* [II.7], Magers *et coll.* [II.8] et Lee [II.9] ont obtenu, par des méthodes *ab initio*, les fréquences harmoniques de vibration qui comparées aux fréquences observées, sont qualitativement correctes.

Les auteurs de la publication [II.9] ont souligné le fait que l'étude des propriétés moléculaires de l'ozone, au moyen des calculs *ab initio*, se heurte au très haut niveau de théorie nécessaire pour obtenir des résultats corrects. Les études *ab initio* effectuées sur la fonction potentielle par Shilh *et coll.* [II.10], par Hay *et coll.* [II.11], par Sheppard *et coll.* [II.12], par Peterson *et coll.* [II.13], par Xantreas *et coll.* [II.14] et par Banichevich *et coll.* [II.15], ont montré que les problèmes sont beaucoup plus compliqués que ceux rencontrés avec les autres molécules d'intérêt atmosphérique. Ces difficultés sont surtout dues au fort mélange de deux configurations électroniques et la possibilité d'une intersection conique entre l'état électronique fondamental et un état électronique excité.

Carter *et coll.* [II.16], Varandas *et coll.* [II.17] et Murrell *et coll.* [II.18] ont introduit empiriquement des corrections à la surface de potentiel en tenant compte des données non spectroscopiques [II.19]. Récemment, des modèles à deux dimensions ont été proposés [II.20], donnant, cependant, des précisions sur les nombres d'onde des transitions rovibrationnelles inférieures aux précisions sur les données expérimentales obtenues avec les spectres infrarouges à haute-résolution.

II – 2. MODELE POUR LE POTENTIEL ET CALCUL D'AJUSTEMENT DE LA SEP.

De récents calculs *ab initio* [II.21], [II.10], [II.11], [II.14], [II.18] suggèrent que dans l'état électronique fondamental de l'ozone, il devrait exister en plus de la configuration géométrique à l'équilibre, de symétrie C_{2V} , une autre configuration d'équilibre. Celle-ci serait de symétrie D_{3h} (triangle équilatéral) et serait métastable. La première configuration à l'équilibre (ou structure à l'équilibre) est appelée structure ouverte stable alors que la seconde est appelée structure en anneau métastable. La configuration à l'équilibre de symétrie C_{2V} est compatible avec les spectres de rotation-vibration observés pour la molécule en équilibre thermodynamique à température ambiante.

En considérant la permutation des noyaux d'oxygène, il n'y a pas une seule configuration géométrique à l'équilibre de symétrie C_{2V} mais trois configurations, donc trois minima, avec pour chaque configuration un noyau différent situé sur l'axe de rotation C_{2v} (figure II.1). Une surface globale doit donc modéliser ces trois minima ainsi que le minimum métastable. La figure II.1 a,b,c donne les quatre configurations d'équilibre possibles.

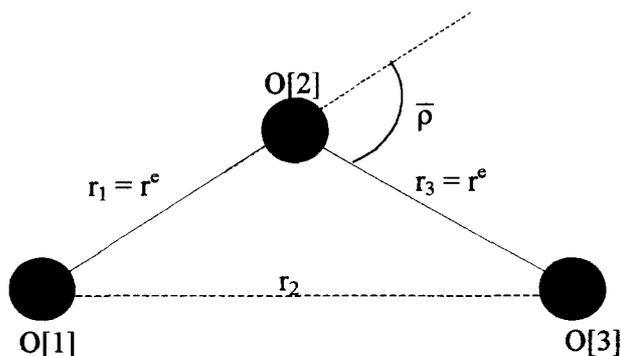


Figure II.1 a.

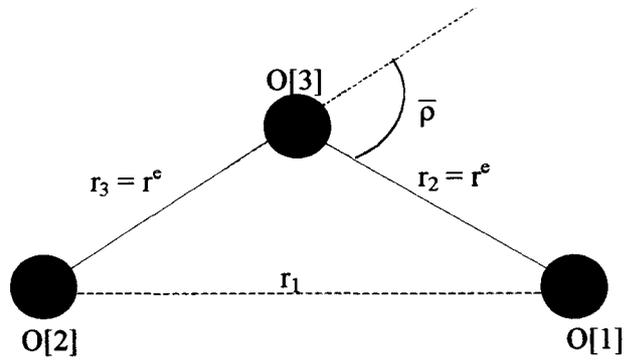


Figure II.1 b.

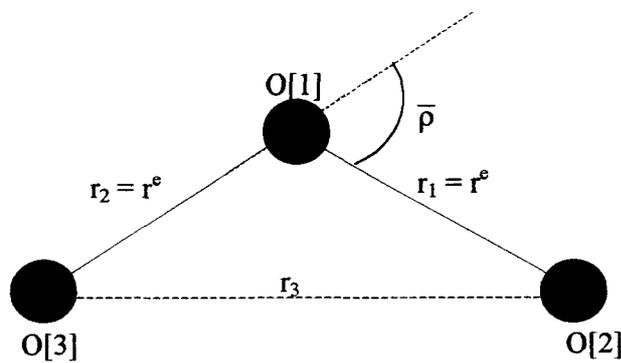


Figure II.1 c.

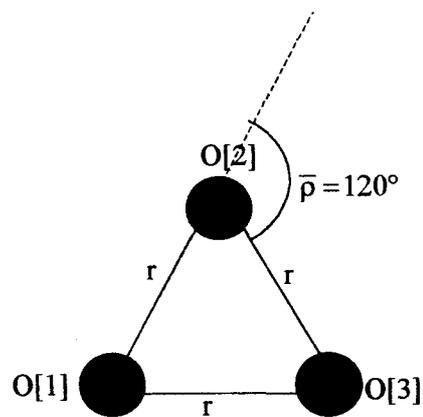


Figure II.1 d.

Différentes configurations d'équilibre pour l'ozone.

Les figures a, b, c correspondent aux structures stables C_{2V} .

La figure d correspond à la structure métastable D_{3h} .

Des modèles de surfaces de potentiel décrivant ces multiples minima requièrent une expression analytique sophistiquée. De tels modèles ont été proposés par Carter *et coll.*

[II.16], par Varandas *et coll.* [II.17] et par Murrell *et coll.* [II.18]. L'utilisation de ces modèles permet une description globale et qualitative de la topographie de la surface de potentiel pour des configurations très éloignées des minima stables de symétrie C_{2v} . Dans ces régions les modèles utilisent des données non spectroscopiques [II.19].

L'objectif de notre étude du potentiel est différent. Nous voulons modéliser de façon précise et globale les données rovibrationnelles à haute résolution. L'échelle de précision à atteindre est de 0.01 à 0.2 cm^{-1} , ce qui dépasse largement les précisions fournies par les surfaces de potentiel qui étaient disponibles avant l'étude effectuée par notre équipe. Nous devons alors dans un premier temps obtenir une fonction d'énergie potentielle suffisamment bonne afin d'obtenir des énergies avec la précision voulue. Pour cela nous avons considéré une fonction potentielle avec un minimum décrivant la surface près d'une des configurations d'équilibre de symétrie C_{2v} . La configuration choisie est celle représentée par la figure II.1 a. Nous avons laissé de côté la configuration d'équilibre métastable puisque à ce jour il n'y a aucune donnée spectroscopique permettant de fournir des informations sur cette configuration.

La forme analytique du potentiel est le développement en fonction de type "Morse-cosinus" donnée par (I.B.8). Formellement elle est définie pour toutes les valeurs possibles des coordonnées vibrationnelles $0 \leq (r_1, r_3) \leq \infty$ et $0 \leq \bar{\rho} \leq \pi$. Mais elle ne possède de signification physique que dans un des secteurs de l'espace de configuration correspondant à un des "isomères" C_{2v} . S'il est nécessaire d'avoir une SEP globale à 3 minima, il est possible de procéder par des opérations de symétrie [II.22], [II.23].

Le potentiel utilisé, bien que global, est aussi un potentiel effectif puisque l'on fait les hypothèses simplificatrices suivantes :

- ✓ Nous ne prenons pas en compte les configurations très éloignées du minimum de symétrie C_{2v} si elles correspondent à une énergie largement supérieure à la limite de dissociation.
- ✓ Nous travaillons avec l'approximation de Born et Oppenheimer. Mais avec la précision des données spectroscopiques utilisées pour nos calculs, les effets adiabatiques, non adiabatiques et les autres effets d'ordres supérieurs doivent être significatifs. Parce que nous utilisons des données ne provenant que d'un seul isotope de l'ozone, ces effets sont alors absorbés dans notre fonction d'énergie potentielle.

- ✓ Nos calculs utilisent l'Hamiltonien donné par (I.B.11) dont la partie cinétique, bien que très proche de la forme exacte, est en fait une approximation. Cette approximation permet une réduction significative du temps de calcul et de la place mémoire comparé aux méthodes utilisant des Hamiltoniens avec une partie cinétique exacte (méthodes ECE).

Le fait d'utiliser une fonction potentielle à un seul minimum, alors que globalement la fonction en possède quatre, ne pose pas de problèmes majeurs pour des applications spectroscopiques pour les raisons suivantes :

- Des calculs *ab initio* très sophistiqués [II.14] ont indiqué que le minimum métastable de symétrie D_{3h} est au-dessus de la limite de dissociation. Alors la barrière entre un minimum stable (C_{2v}) et une configuration hypothétique métastable est encore plus élevée.
- Les barrières d'énergie potentielle entre les différents minima de symétrie C_{2v} sont suffisamment hautes pour être insurmontables. De plus quand nous définissons la fonction potentielle avec notre choix du minimum, nous pouvons obtenir le potentiel pour d'autre choix de minimum, de symétrie C_{2v} , par des opérations de symétrie bien adaptées [II.22].

D'après ce qui a été dit dans le paragraphe I – B.3.3. (chapitre I) et compte tenu de la dimension des bases nécessaires, il est indispensable d'utiliser les algorithmes accélérés des calculs globaux pour travailler sur l'ajustement empirique de la SEP de l'ozone. Suivant les arguments développés dans le paragraphe I – B.3. (chapitre I), notre équipe utilise une combinaison de 2 techniques complémentaires de calcul non perturbatifs :

- Une première technique très rapide et efficace (mais contenant une certaine approximation de la partie cinétique) pour effectuer la majeure partie du travail d'ajustement de la SEP.
- Une autre très coûteuse en terme de temps CPU et de mémoire d'ordinateur mais utilisant l'Hamiltonien H_{VR} complet avec des "méthodes ECE" pour valider ou améliorer légèrement l'ajustement.

La technique de calcul rapide choisie est celle basée sur "Morse Oscillator Rigid Bender Internal Dynamics model" (MORBID) proposé par Jensen [II.24] et dont les éléments essentiels sont présentés dans le chapitre I (paragraphe I – B.4.). L'algorithme et le code des calculs inverses ont été perfectionnés dans notre équipe. Actuellement nous utilisons la 5^{ème} génération du code MORBID nommé m5. Ce code a été développé en collaboration avec l'université de Reims, de Tomsk et de Wuppertal.

Par rapport à la version originale créé par Jensen [II.24], la nouvelle version m5 contient les modifications résumées dans la référence [II.23] et au paragraphe I – B.4.6. (chapitre I). Ces modifications essentielles portent sur 2 parties :

- ❖ Pour des calculs directs :
 - Le nombre de termes de la fonction potentielle sous la forme $y_j = 1 - \exp(-a_j \Delta r_j)$ (variable de Morse), dont l'intégration avec les fonctions propres de l'oscillateur Morse est analytique, est considérablement augmenté, ce qui permet d'avoir 2 fois plus de paramètres ajustables dans la SEP.
 - Les calculs de tous les éléments matriciels $\langle n_1 n_3 | V | n'_1 n'_3 \rangle$ sont effectués de façon correcte non limités aux contributions dominantes. Ceci a permis de retirer la plus grosse partie des approximations et donc des limitations de cette méthode (voir limitation 15), chapitre I, paragraphe I – B.3.3.). En effet une série de calculs de tests sur les niveaux élevés d'ozone, ont montré qu'une des erreurs du code m5 par rapport aux calculs ECE complets est inférieure à celle de la version du code MORBID originale.
 - Une optimisation générale du code informatique a été faite au niveau des répartitions de la mémoire, des calculs des dérivées, de la diagonalisation des matrices etc... Cette optimisation a permis de réduire le produit temps CPU×mémoire RAM par un ordre de grandeur environ.
- ❖ Pour des calculs inverses (ajustement de la SEP) :
 - La méthode de Newton de moindres carrés classique a été remplacée par une nouvelle approche qui contient d'une part la possibilité d'une "régularisation" des problèmes inverses mathématiquement mal posés, et qui donc ne converge pas en cas de corrélations importantes entre paramètres ; et d'autre part qui permet d'imposer des contraintes flexibles sur le comportement de la SEP [II.25].
 - Au point de vue pratique cela permet d'enlever complètement la limitation 13) (chapitre I, paragraphe I – B.3.3.) de l'approche MORBID et donc d'éviter les créations de minima non physiques. Cela permet donc un comportement asymptotique de la SEP physiquement réaliste.

II – 3. OPTIMISATION DES PARAMETRES DU POTENTIEL.

Les surfaces d'énergie potentielle de O_3 que fournissent les calculs *ab initio* ou les calculs perturbatifs et empiriques, qui étaient disponibles dans la littérature au début du travail sur l'ajustement de la SEP de l'ozone, n'étaient pas, soit suffisamment précises, soit ne possédaient pas de comportements asymptotiques justifiés (voir paragraphe II – 8.) pour assurer une description globale des données spectroscopiques. Rappelons que les erreurs sur les centres des bandes fondamentales avec la meilleure SEP *ab initio* [II.13] étaient de 44 cm^{-1} (ν_1), 16 cm^{-1} (ν_2) et 53 cm^{-1} (ν_3). Nous avons tenté d'ajuster les résultats des calculs non perturbatifs (obtenus à partir de ces SEP) aux données spectroscopiques dans le but d'atteindre un EQM inférieur à 1 cm^{-1} car cela permet de réaliser des prédictions rotationnelles réalistes. Ces tentatives ont finalement échoué.

Le travail d'ajustement de la SEP nécessitait alors une série d'essais qui se sont étalés sur plusieurs années au cours desquelles les algorithmes et les codes de calculs se sont perfectionnés en parallèle (voir paragraphes I – B.3.3. et II – 2.).

Puisque les paramètres de départ étaient loin de la solution finalement trouvée, les méthodes de moindres carrés traditionnelles n'étaient pas applicables : Autrement dit, dans l'espace des paramètres, nous n'étions pas au voisinage d'un minimum recherché. Il fallait donc remplacer les méthodes de moindres carrés classiques par une approche ayant des contraintes flexibles [II.25] permettant de "conduire" l'ajustement sur une surface non linéaire de moindres carrés afin de "traverser" les points selles et les barrières où l'EQM ne descendait pas ou montait temporairement. Parallèlement sur ce chemin de l'ajustement non linéaire, il fallait contrôler le comportement asymptotique de la SEP pour empêcher que les gradients des paramètres ne "conduisent" aux minima non physiques. Concrètement les propriétés de la SEP ont été contrôlées dans 180 000 configurations géométriques au cours de chaque itération. Une description de cette procédure n'est pas l'objectif de cette thèse, nous ne présentons donc que les résultats finaux de cette optimisation [II.23].

II – 3.1. Longueur de la base utilisée.

Dans la phase finale de l'ajustement, deux bases de longueurs différentes ont été utilisées, une pour des calculs d'ajustement de la fonction potentielle nécessitant un grand

nombre d'itérations (base (α)) et une autre pour des calculs prédictifs visant à faire des extrapolations vers les états très excités jusqu'à la dissociation. (base (β)).

a) Base (α) :

- ❖ La première étape dans la construction de cette base a consisté à faire une prédiagonalisation de l'Hamiltonien $H^{\text{élongation}}$ (I.B.14) dans une base primitive $\psi_{n_1}(r_1)\psi_{n_3}(r_3)$ composée d'un produit direct de 25 fonctions propres de l'oscillateur de Morse ($N_{\text{morse}} = 25$) pour chaque variable de l'élongation. La "compression" de la base de fonctions propres $\psi^{\text{élongation}}(r_1, r_3)$ de l'Hamiltonien $H^{\text{élongation}}$ ainsi obtenue a permis de retenir celle qui donne des contributions les plus significatives, à savoir $N_s^A = 50$ fonctions $|n_1, n_3, A_1\rangle$ et $N_s^B = 45$ fonctions $|n_1, n_3, B_2\rangle$.
- ❖ Pour achever la construction de la base vibrationnelle, nous avons utilisé le produit direct avec 15 fonctions d'onde de pliage ($N_b = 15$) provenant de la procédure d'intégration numérique de Numerov-Cooley sur 1500 points d'intégrations.

Cette longueur de base a été nécessaire pour faire converger les niveaux d'énergie à mieux que 0.002 cm^{-1} jusqu'aux énergies $E < 3500 \text{ cm}^{-1}$ et 0.01 cm^{-1} jusqu'aux énergies $E < 6000 \text{ cm}^{-1}$ pour tous les niveaux d'énergie inclus dans l'ajustement.

b) Base (β) :

Elle est sensiblement plus longue. Nous avons pris comme base primitive, la base $\psi_{n_1}(r_1)\psi_{n_3}(r_3)$ composée d'un produit direct de 30 fonctions propres de l'oscillateur de Morse pour chaque variable de l'élongation. Puis la compression de la base a consisté à retenir $N_s^A = 70$ fonctions $|n_1, n_3, A_1\rangle$ et $N_s^B = 50$ fonctions $|n_1, n_3, B_2\rangle$. De même nous avons utilisé le produit direct avec 16 fonctions d'onde de pliage.

La longueur de la base augmente alors de manière considérable. C'est pour cela que bien souvent les calculs d'ajustement pour l'ozone ne prennent pas en compte les niveaux de rotation, les calculs se heurtant alors à des problèmes techniques. Dans notre cas l'approximation de l'énergie cinétique et le calcul analytique des éléments de matrice nous permettent de diminuer le temps de calcul et l'espace en mémoire, rendant ainsi possible les calculs d'ajustement incluant les niveaux rovibrationnels. Pour inclure dans les calculs les états rovibrationnels, il est nécessaire de réduire la partie vibrationnelle de la base. Cette

réduction doit se faire sans détériorer de manière sensible les précisions obtenues sur les centres de bandes calculés. La réduction est aussi différente selon la valeur limite du nombre quantique principal de rotation J , puisque c'est celui-ci qui détermine la longueur de la base rotationnelle. Plus la valeur limite de J augmente et plus nous devons diminuer la longueur de la base vibrationnelle.

Il faut souligner que la spécificité de la fonction potentielle de l'ozone nécessite une base beaucoup plus large que celle utilisée dans les calculs pour d'autres molécules. Par conséquent le temps CPU est environ 30 fois plus important que celui des calculs analogues pour H_2O [II.26] ou H_2S [II.27].

Si nous considérons l'optimisation de nombreux paramètres du potentiel en utilisant la nouvelle procédure d'ajustement qui vérifie la surface de potentiel pour environ 180 000 points *ab initio* pour des configurations éloignées de l'équilibre, et si nous incluons en plus des centres de bandes, les niveaux rotationnels pour des $J \leq 5$, alors en moyenne, le temps de calcul nécessaire pour qu'une seule itération ait convergé, s'élève entre 20 et 24 heures CPU sur une station de travail Digital-Alpha-500MHz. Pour optimiser le comportement physique de la fonction potentielle dans une large gamme de configurations, plusieurs centaines d'itérations étaient nécessaires.

II – 3.2. *Données expérimentales utilisées.*

Pour les calculs d'ajustement nous n'avons utilisé que les données obtenues à partir des spectres infrarouges à haute résolution. Ces données concernent les nombres d'onde des transitions de rotation-vibration de la molécule $^{16}O_3$. Nous n'avons utilisé que les données de l'isotope principal $^{16}O_3$ puisque c'est le seul pour lequel nous possédons assez d'états rovibrationnels pour pouvoir faire un ajustement correct. Pour les autres isotopes nous n'avons pas encore à ce jour assez de données. L'ensemble des nombres d'onde inclus dans nos calculs provient de deux sources :

- ◆ Nous avons utilisé des centres de bandes fournies dans l'atlas de l'ozone réalisé par Flaud *et coll.* [II.28]. Ce sont des centres de bandes avec $\Delta\nu = \Delta\nu_1 + \Delta\nu_2 + \Delta\nu_3 \leq 3$.
- ◆ La deuxième source de données provient des récentes mesures effectuées par notre équipe à Reims au G.S.M.A. grâce au spectromètre à transformation de Fourier et en utilisant un grand produit pression \times longueur du parcours optique. Ce système permet d'enregistrer

des bandes rovibrationnelles à haute résolution et dont la variation $\Delta\nu$ peut aller jusqu'à 6 ($\Delta\nu_1 + \Delta\nu_2 + \Delta\nu_3 \leq 6$). L'analyse de spectres observés [II.29] a permis de déduire les énergies des "dark states" (états non observables) dont $\Delta\nu \leq 8$ (voir par exemple [II.30, II.31, II.32]). Les informations sur les "dark states" ont été obtenues à partir d'étude de perturbation des bandes observées par résonances accidentelles.

Pour les calculs d'ajustement, nous n'avons pas utilisé les récentes données à basse résolution sur les niveaux très excités proche de la dissociation, obtenues par Spectroscopie par Résonance Raman Dissociative (SRRD) et réalisée par Chang *et coll.* [II.33]. Ce choix de ne pas les inclure dans les calculs est guidé par les raisons suivantes :

- ✓ Les incertitudes expérimentales sur ces niveaux d'énergie sont en moyenne trois ordres de grandeur plus importantes que celles sur les niveaux obtenus à haute résolution. De plus nous n'avons pas d'information sur les incertitudes expérimentales de chaque niveau d'énergie individuel [II.33], ce qui ne nous permet pas de pondérer correctement les données, or la pondération est nécessaire aux calculs d'ajustement.
- ✓ Une base extrêmement grande aurait été nécessaire pour faire converger, à l'intérieur de 0.1 cm^{-1} , les énergies des niveaux d'élongation proches de la limite de dissociation. Avec une telle longueur de base les calculs d'ajustement auraient été trop longs à réaliser avec notre équipement informatique.
- ✓ Aux énergies proches de la limite de dissociation, la densité des niveaux calculés et la variation des paramètres durant les différentes itérations de l'ajustement sont telles qu'il serait nécessaire de re-labéliser les niveaux à chaque itération, ce qui est très difficile à faire de manière automatique.
- ✓ Enfin, il est difficile d'estimer avec précision l'influence de l'approximation que l'on effectue sur l'énergie cinétique pour des niveaux proches de la limite de dissociation.

Toutes les données obtenues permettent d'avoir les centres de bandes ainsi que les écarts entre ceux-ci et les niveaux rotationnels, écarts appelés espacement des énergies rotationnelles. En résumé il y a pour nos calculs d'ajustement : 62 centres de bandes inclus dans l'atlas sur l'ozone [II.28], 85 centres de bande observés directement à partir des spectres à haute résolution et 17 "dark states". Parmi les 85 bandes il y a 46 bandes froides et 39 bandes chaudes. Pour ce qui est de la rotation nous avons des données sur les espacements des énergies rotationnelles pour 26 états vibrationnels jusqu'à l'état (202) (c'est à dire $\nu_1 = 2, \nu_2 =$

0 et $\nu_3 = 2$) et pour des niveaux rotationnels jusqu'à $J \leq 5$. La table II.1 résume les informations concernant ces données.

	$\Delta\nu_{\max}$	Nombre de bandes
Centres de bandes obtenus à partir de l'atlas	3	62
Tous les centres de bandes observés	6	85
Espacement des énergies rotationnelles ($J_{\max} = 5$)	4	26
"Dark states"	8	17

Table II.1.

Données utilisées dans l'ajustement.

II – 3.3. Résultats de l'ajustement.

Nous présentons ici les résultats statistiques des comparaisons entre les calculs effectués à partir de la fonction potentielle obtenue et les données observées. Les résultats concernant la surface de potentiel et les prédictions sur des niveaux excités seront donnés dans les paragraphes suivants.

La table II.2 présente l'EQM (en cm^{-1}) δ pour chaque bande utilisée dans l'ajustement.

	$\Delta\nu_{\max}$	Nombre de bandes	δ (cm^{-1})
Centres de bandes obtenus à partir de l'atlas	3	62	0.025
Tous les centres de bandes observés	6	85	0.08 (toutes les bandes) 0.1 (bandes froides)
Espacement des énergies rotationnelles ($J_{\max} = 5$)	4	26 (315 niveaux rotationnels)	0.02
"Dark states"	8	17	1.05

Table II.2.

Résultats sur les données utilisées dans l'ajustement.

Par rapport aux centres de bandes inclus dans l'atlas de l'ozone [II.28], soit 62 centres de bandes, l'EQM est de 0.025 cm^{-1} . En ce qui concerne les résultats sur tous les centres de bandes déterminés à partir des spectres à haute résolution, soit 85 centres de bandes, l'EQM est différent selon que l'on regarde toutes les bandes ou selon que l'on regarde les bandes

froides seules. Ainsi δ vaut 0.1 cm^{-1} pour les 46 centres de bandes froides et 0.08 cm^{-1} pour la totalité des centres de bandes. Les résultats concernant les 46 bandes froides sont donnés dans la table II.3.

Etats de type de symétrie A_1			Etats de type de symétrie B_2		
$(\nu_1 \nu_2 \nu_3)$	Centres de bandes observés en cm^{-1}	Obs. - Calc. cm^{-1}	$(\nu_1 \nu_2 \nu_3)$	Centres de bandes observés en cm^{-1}	Obs. - Calc. cm^{-1}
(010)	700.931	-0.003	(001)	1042.084	0.012
(100)	1103.137	0.020	(011)	1726.522	0.004
(020)	1399.273	-0.019	(101)	2110.784	-0.024
(110)	1796.262	0.022	(021)	2407.935	0.008
(002)	2057.891	-0.019	(111)	2785.239	-0.043
(030)	2094.992	0.024	(003)	3046.088	-0.033
(200)	2201.155	0.001	(031)	3086.218	0.039
(120)	2486.576	0.000	(201)	3186.411	0.047
(012)	2726.107	0.003	(121)	3455.824	-0.079
(210)	2886.178	-0.032	(013)	3698.292	0.089
(102)	3083.703	-0.001	(211)	3849.911	0.043
(130)	3173.929	0.031	(103)	4021.850	0.071
(300)	3289.930	-0.096	(131)	4122.069	-0.127
(022)	3390.918	-0.002	(301)	4250.223	0.109
(112)	3739.427	-0.089	(023)	4346.727	0.099
(004)	4001.314	0.055	(221)	4508.132	-0.034
(202)	4141.418	0.219	(113)	4658.950	-0.050
(014)	4632.888	0.060	(311)	4897.277	0.264
(212)	4783.461	0.076	(005)	4919.203	0.192
(104)	4922.572	0.149	(203)	5077.095	0.055
(114)	5540.898	-0.050	(123)	5291.170	-0.084
			(401)	5307.790	-0.261
			(015)	5518.812	-0.020
			(213)	5697.323	-0.243
			(105)	5783.785	-0.204

Précision de l'ajustement

$$\delta = 0.100 \text{ cm}^{-1}$$

Table II.3.

Comparaison entre les 46 centres de bandes froides calculés et observés.

Pour les états "dark states" l'EQM est de 1.05 cm^{-1} ce qui est comparable aux incertitudes expérimentales qui varient de 0.1 à 3.2 cm^{-1} selon la bande. Malgré leurs incertitudes assez élevées, ces "dark states" ont été utilisés dans l'ajustement mais en les pondérant avec des poids très faibles, soit 100 fois plus faible environ que les poids des centres de bandes observés, pour ne pas leur donner trop d'importance. La table II.4 donne ces résultats concernant les "dark states".

$(\nu_1 \nu_2 \nu_3)$	Centres de bandes observés en cm^{-1}	Centres de bandes calculés en cm^{-1}	Obs. - Calc. cm^{-1}
(040)	2787.9	2787.82	0.1
(140)	3859.0	3857.89	1.1
(310)	3966.7	3966.80	-0.1
(230)	4246.7	4246.44	0.3
(400)	4370.3	4370.07	0.2
(122)	4390.5	4390.80	-0.3
(320)	4643.8	4643.81	0.0
(132)/(410)	5038.5	5040.09	-1.6
(024)	5266.9	5265.44	1.5
(330)	5310.5	5310.24	0.3
(080)	5527.7	5528.34	-0.6
(420)	5701.6	5702.01	-0.4
(006)	5766.5	5766.80	-0.3
(312)	5812.6	5812.71	-0.1
(141)	4783.2	4783.50	-0.3
(321)	5562.0	5558.67	3.3
Incertitude expérimentale $\Delta = 0.1 \text{ à } 3.2 \text{ cm}^{-1}$ Précision de l'ajustement $\delta = 1.05 \text{ cm}^{-1}$			

Table II.4.

Résultats sur les "dark states".

Nous pouvons remarquer que pour deux centres de bandes il y a un grand écart entre les énergies calculées et observées. Soit respectivement 3.3 cm^{-1} et 1.5 cm^{-1} pour les centres de bandes de (321) et de (024). En fait ces grands écarts entre valeurs observées et calculées correspondent à deux centres de bandes où l'incertitude expérimentale est maximale. En effet l'incertitude est de 2.5 cm^{-1} pour (321) et 3.2 cm^{-1} pour (024). Dans ce cas, vu l'incertitude expérimentale, l'accord entre les calculs et les valeurs observées peut être considéré comme satisfaisant. Il faut remarquer aussi qu'il y a un écart élevé entre l'énergie observée et l'énergie calculée (1.6 cm^{-1}) pour le centre de bande à 5038.5 cm^{-1} . Ce centre de bande, en fait, présente une incertitude expérimentale de l'ordre de 2 cm^{-1} ce qui rend notre écart de 1.6 cm^{-1} , entre les valeurs observées et calculées, acceptable. De plus ce centre de bande présente un problème d'attribution. Dans la table II.4 cet état est labélisé (132) mais aussi (410). A partir d'une analyse d'une résonance perturbant l'état (203) [II.34], Barbe *et coll.* ont attribué le label (132) à l'état se situant à 5038.5 cm^{-1} , mais une analyse détaillée des constantes de rotation, associée aux prédictions effectuées par notre travail, ont suggéré que le label pourrait être (410).

Les erreurs sur les énergies rovibrationnelles contiennent deux contributions : Un déplacement systématique dû aux erreurs sur les centres de bandes et des erreurs sur les espacements des énergies rotationnelles. Pour les données rovibrationnelles utilisées dans l'ajustement pour les calculs globaux avec la SEP obtenue, ces deux contributions s'avèrent comparables. L'EQM dû aux erreurs sur les centres de bandes est de 0.03 cm^{-1} jusqu'à $\Delta\nu \leq 4$, tandis que l'EQM sur les espacements des énergies rotationnelles, jusqu'à $J \leq 5$ pour les 26 états vibrationnels, est de 0.02 cm^{-1} . L'EQM δ ainsi que les valeurs moyennes des écarts entre les espacements des énergies rotationnelles calculés et observés (EM) sont donnés dans la table II.5. Cette table concerne les données utilisées dans l'ajustement (26 états vibrationnels dont $\Delta\nu \leq 4$).

$(\nu_1\nu_2\nu_3)$	Nombre de données	EM en cm^{-1}	δ en cm^{-1}	$(\nu_1\nu_2\nu_3)$	Nombre de données	EM en cm^{-1}	δ en cm^{-1}
(000)	17	0.001	0.002	(012)	17	0.005	0.008
(010)	17	0.005	0.007	(111)	7	0.009	0.014
(020)	17	0.010	0.013	(210)	3	0.018	0.019
(030)	13	0.014	0.018	(003)	17	0.019	0.025
(001)	17	0.008	0.009	(102)	7	0.021	0.031
(100)	17	-0.019	0.022	(201)	7	0.016	0.025
(011)	17	0.007	0.010	(300)	16	-0.011	0.031
(110)	17	-0.014	0.017	(022)	2	0.011	0.015
(002)	16	0.012	0.014	(121)	2	0.024	0.026
(101)	14	0.019	0.034	(013)	7	0.000	0.003
(200)	17	-0.031	0.035	(112)	7	0.018	0.027
(120)	17	-0.010	0.012	(103)	6	0.029	0.048
(021)	17	0.010	0.015	(202)	4	0.012	0.019
<i>Total</i>	Nombre de données total = 315		$\delta = 0.021 \text{ cm}^{-1}$				

Table II.5.

Statistique sur les données rotationnelles utilisées dans l'ajustement bande par bande.

L'EQM sur les énergies rotationnelles de l'état de base (000) et pour des valeurs de J jusqu'à 5 est de 0.0025 cm^{-1} , et nous avons un écart maximum entre les valeurs observées et calculées de 0.005 cm^{-1} . Ces résultats montrent que la fonction potentielle optimisée est assez fiable pour calculer les niveaux d'énergie rovibrationnels avec une bonne précision, du moins pour des énergies inférieures à 6000 cm^{-1} , même si la précision obtenue n'est pas celle expérimentale. A notre connaissance, c'est à ce jour la seule surface de potentiel de la molécule d'ozone permettant d'obtenir une précision de ce niveau en ce qui concerne les données spectroscopiques.

Dans la table II.6 suivante, nous donnons les paramètres de cette fonction potentielle. Ces paramètres sont ceux figurant dans l'expression (I.B.8, I.B.9) de la SEP et étendus aux ordres supérieurs.

	Valeurs	Unités
ρ_e	63.24584	deg
r_e	1.272764	Å
a	2.888224	Å ⁻¹
$V(\Delta r_1, \Delta r_3, \bar{\rho})$		
		Unités
$f_0^{(2)}$	71433.6	cm ⁻¹
$f_0^{(3)}$	12578.7	cm ⁻¹
$f_0^{(4)}$	48370.8	cm ⁻¹
$f_0^{(5)}$	-63679.8	cm ⁻¹
$f_0^{(6)}$	49794.3	cm ⁻¹
$f_1^{(1)}$	-5697.3	cm ⁻¹
$f_1^{(2)}$	-48121.5	cm ⁻¹
$f_1^{(3)}$	-42557.4	cm ⁻¹
$f_1^{(4)}$	-34633.6	cm ⁻¹
$f_{11}^{(0)}$	17437.3	cm ⁻¹
$f_{11}^{(1)}$	-390.0	cm ⁻¹
$f_{11}^{(2)}$	-15466.7	cm ⁻¹
$f_{11}^{(3)}$	45809.8	cm ⁻¹
$f_{13}^{(0)}$	7451.8	cm ⁻¹
$f_{13}^{(1)}$	9796.7	cm ⁻¹
$f_{13}^{(2)}$	44168.1	cm ⁻¹
$f_{13}^{(3)}$	112933.0	cm ⁻¹
$f_{111}^{(0)}$	2702.6	cm ⁻¹
$f_{111}^{(1)}$	-2796.1	cm ⁻¹
$f_{111}^{(2)}$	-4231.5	cm ⁻¹
$f_{113}^{(0)}$	5303.6	cm ⁻¹
$f_{113}^{(1)}$	-6673.9	cm ⁻¹
$f_{113}^{(2)}$	-2515.0	cm ⁻¹
$f_{1111}^{(0)}$	-666.0	cm ⁻¹
$f_{1111}^{(1)}$	1211.7	cm ⁻¹
$f_{1113}^{(0)}$	4502.2	cm ⁻¹
$f_{1113}^{(1)}$	-15826.4	cm ⁻¹
$f_{1133}^{(0)}$	4522.5	cm ⁻¹
$f_{1133}^{(1)}$	-8357.1	cm ⁻¹
$f_{11111}^{(0)}$	-6113.7	cm ⁻¹
$f_{11111}^{(1)}$	-8.7	cm ⁻¹
$f_{11113}^{(0)}$	-2350.1	cm ⁻¹
$f_{11113}^{(1)}$	799.0	cm ⁻¹
$f_{11133}^{(0)}$	1753.0	cm ⁻¹
$f_{11133}^{(1)}$	2743.3	cm ⁻¹
$f_{111111}^{(0)}$	1141.9	cm ⁻¹
$f_{111111}^{(1)}$	9671.1	cm ⁻¹
$f_{111111}^{(0)}$	-1724.3	cm ⁻¹
$f_{1111111}^{(0)}$	148.0	cm ⁻¹

Table II.6.

Paramètres de la fonction potentielle de ¹⁶O₃.

Les paramètres qui n'apparaissent pas sont fixés à la valeur zéro.

Nous n'avons pas donné les erreurs standards individuelles pour chaque valeur de paramètre puisque dans le cas présent nous avons utilisé un ajustement avec contraintes (pour éviter la formation de "trous" sans signification physique) et dans ce cas ces erreurs ne peuvent être obtenues de manière simple.

Jusqu'à présent, nous avons comparé les énergies calculées aux énergies observées pour des niveaux d'énergie inférieurs à 6000 cm^{-1} et utilisées dans l'ajustement. Il est évident que l'EQM de l'ajustement empirique seul ne constitue pas un critère fiable de la qualité de la SEP obtenue. Les tests en extrapolation et les confrontations aux données non incluses dans l'ajustement sont nécessaires pour justifier une cohérence physique de notre SEP. Il a été donc très intéressant de faire des calculs en extrapolation sur les niveaux rotationnels avec des J élevés, sur les niveaux vibrationnels très excités observés par Chang *et coll.* [II.33] par la technique SRRD (les renseignements concernant cette technique sont disponibles dans la publication de Chang *et coll.* [II.33] ainsi que dans les références citées dedans), de calculer les niveaux des variétés isotopiques et d'étudier le comportement de la fonction potentielle pour des configurations éloignées de l'équilibre.

II – 4. FONCTION POTENTIELLE.

II – 4.1. *Extrapolations vibrationnelles et rotationnelles.*

Les extrapolations ont été effectuées sur des états vibrationnels très excités non utilisés dans l'ajustement et sur des états rotationnels pour des valeurs de $J \geq 5$ et $J \leq 10$ et même pour des valeurs de $J \leq 20$ dans l'état vibrationnel fondamental. Pour faire converger les calculs des niveaux vibrationnels très excités jusqu'à la limite de dissociation et même au-delà, une très longue base (β) a été nécessaire. Si nous nous reportons aux notations du paragraphe II – 3.1., nous avons utilisé la dimension de la base (β) correspond aux limites ("cut-off") suivants : $N_{morse} = 30$, $N_b = 16$, $N_s^A = 70$ et $N_s^B = 50$.

Une partie des centres de bandes extrapolés ont été comparés aux centres de bandes observés par SRRD [II.33]. Ce sont des états vibrationnels attribués comme des états d'élongation et de type de symétrie A_1 . Les prédictions sur ces états ont été réalisées jusqu'à 8600 cm^{-1} . Si nous comparons les précisions expérimentales sur ces données avec les

précisions que nous avons sur les données utilisées dans l'ajustement, celles fournies par Chang *et coll* [II.33] sont considérées comme des données à basse résolution.

La table II.7 donne les résultats obtenus pour les extrapolations sur les données de la référence [II.33].

Energies observées en cm ⁻¹	Energies calculées en cm ⁻¹	Obs. – Calc. en cm ⁻¹	Attribution "normale" ($\nu_1\nu_2\nu_3$) (*)	Attribution globale (Γ, N_s, n_b)
4371	4370.07	0.9	(400)	(A ₁ ,9,0)
5170	5171.22	-1.2	(302)	(A ₁ ,11,0)
5443	5441.02	2.0	(500)	(A ₁ ,12,0)
5767	5766.8	0.2	(006)	(A ₁ ,13,0)
5997	5995.1	1.9	(204)	(A ₁ ,14,0)
6204	6204.9	-0.9	(402)	(A ₁ ,15,0)
6506	6502.1	3.9	(600)	(A ₁ ,16,0)
6927	6926.4	0.6	(304)	(A ₁ ,18,0)
7227	7225.6	1.4	(502)	(A ₁ ,19,0)
7555	7553.9	1.1	(700)	(A ₁ ,21,0)
8598	8597.6	0.4	(800)	(A ₁ ,26,0)

$\Delta\nu_{\max} = 8$, Energie maximum = 8600 cm⁻¹
 Incertitude expérimentale
 $\Delta = 1 \text{ à } 2 \text{ cm}^{-1}$
 EQM de l'extrapolation
 $\delta = 1.6 \text{ cm}^{-1}$

Table II.7.

Extrapolation vibrationnel sur les états observés par SRRD.

(*) Ces labels sont ceux donnés par Chang *et coll.* [II.33].

Bien que ces données observées n'aient pas été utilisées dans l'ajustement de la fonction potentielle, les énergies calculées en extrapolation entre 5000 cm⁻¹ et 8600 cm⁻¹ sont en bon accord avec les énergies observées par SRRD [II.33]. Il faut souligner que le niveau (800) à 8600 cm⁻¹ dépasse la limite de dissociation (selon les résultats expérimentaux rapportés dans les références [II.35], [II.36]). Les incertitudes expérimentales de ces données fournies par la spectroscopie Résonance Raman dissociative (SRRD) sont estimées entre 1 et 2 cm⁻¹ au mieux, alors que L'EQM de notre extrapolation est de 1.6 cm⁻¹. Ainsi ces niveaux très excités sont prédits à leur précision expérimentale.

D'autres centres de bandes ont été extrapolés, mais faute de données observées nous n'avons pas pu faire de comparaison. Ces énergies vibrationnelles extrapolées figurent dans le diagramme d'énergies de la figure II.2.

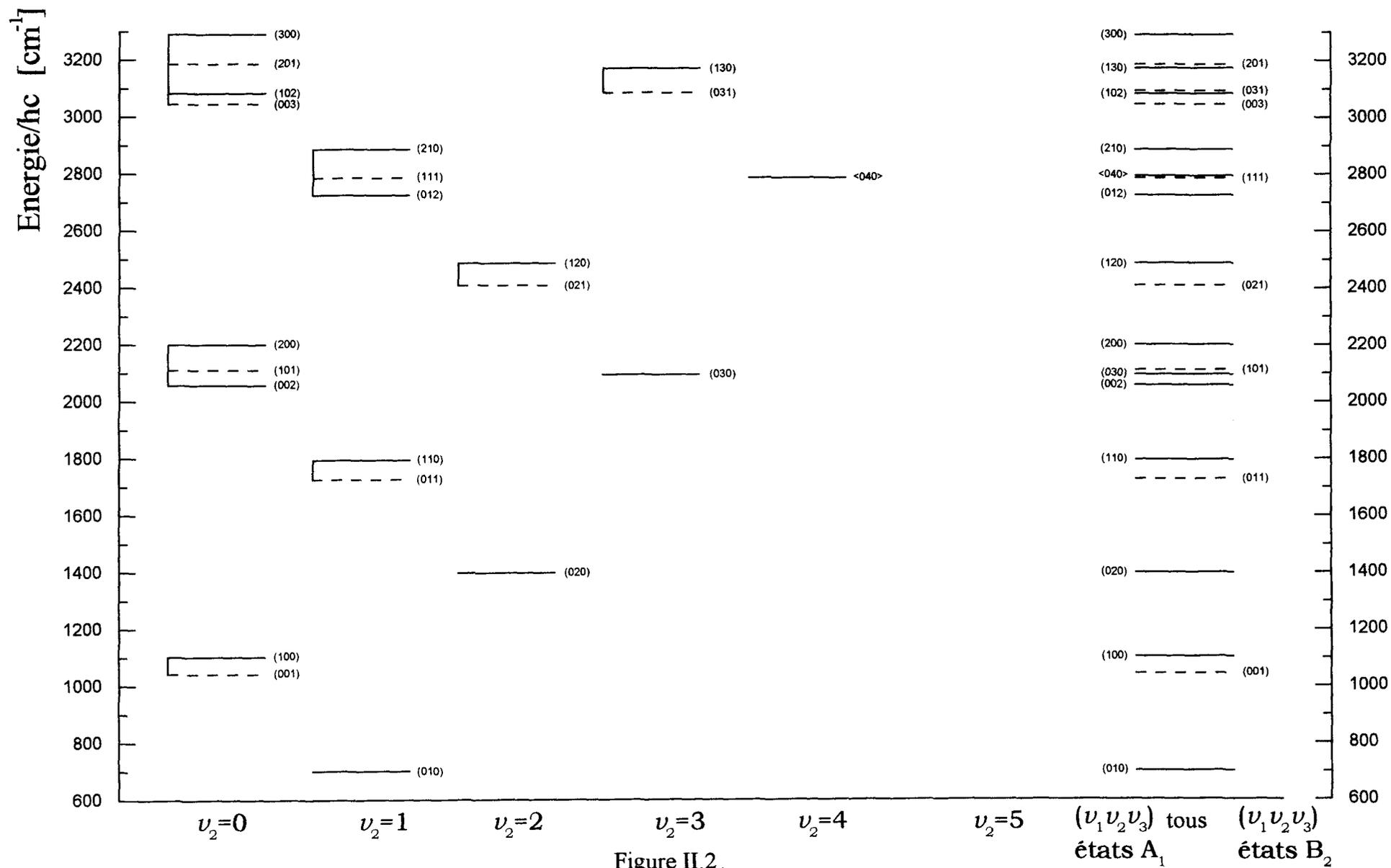
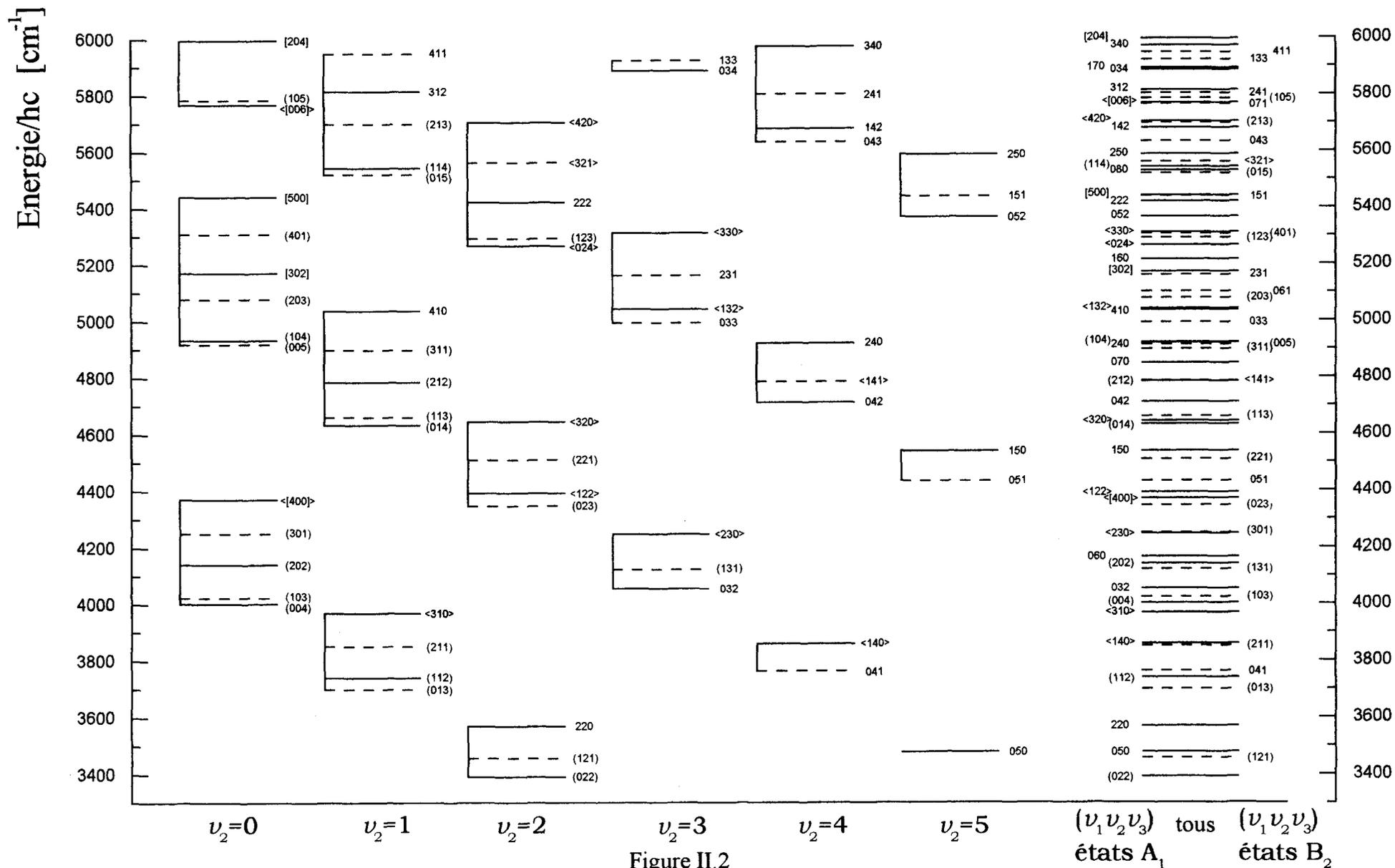


Figure II.2.



Ce diagramme d'énergie montre tous les états vibrationnels de l'ozone $^{16}\text{O}_3$ jusqu'à 6000 cm^{-1} . Dans la partie gauche nous représentons les niveaux d'énergie regroupés en colonne par valeur du nombre quantique ν_2 (nombre quantique associé au mode normal de pliage) et aussi regroupés en polyades d'états interagissants. Dans la partie droite tous les niveaux ont été regroupés pour avoir un aperçu d'ensemble des états et de la densité croissante de ceux-ci quand on monte en énergie. Les labels ν_1, ν_2, ν_3 des niveaux sont les nombres quantiques associés aux modes normaux de vibration. Les labels sont donnés suivant des conventions adoptées dans les travaux d'analyses des spectres observées (par exemple dans [II.30]). Les états labélisés $(\nu_1\nu_2\nu_3)$ correspondent aux niveaux provenant de bandes directement observées à partir des spectres à haute résolution et les états appelés "dark states" sont labélisés $\langle\nu_1\nu_2\nu_3\rangle$. Ces deux ensembles de niveaux ont servi dans l'ajustement de la fonction potentielle. Nous faisons figurer aussi les états observés par SRRD [II.33], ils sont labélisés $[\nu_1\nu_2\nu_3]$. Enfin figurent les états prédits par nos calculs en extrapolation et non comparés à des données expérimentales faute d'observation. Ces niveaux sont labélisés $\nu_1\nu_2\nu_3$. Quand un état est un état "dark state" et provient des observations SRRD nous utilisons la notation $\langle[\nu_1\nu_2\nu_3]\rangle$. De plus tous les niveaux dessinés en trait plein sont des niveaux de type de symétrie A_1 et tous les niveaux dessinés en trait pointillé sont des niveaux de type de symétrie B_2 (ν_3 impair).

En regardant la partie droite du diagramme, nous pouvons constater une augmentation rapide de la densité des états vibrationnels à partir de 4000 cm^{-1} environ, donnant lieu à de nombreuses interactions de résonance inhabituelles, ainsi qu'à de forts mélanges des fonctions d'onde d'ordre zéro. Les conséquences de ces phénomènes sur une attribution en termes de modes normaux seront discutées dans le paragraphe II - 5.

D'autres calculs prédictifs ont été réalisés avec notre fonction potentielle. Ils concernent les extrapolations rotationnelles pour des hautes valeurs de J . Les calculs ont porté sur les énergies rotationnelles pour 11 états vibrationnels, et ont été comparés aux énergies observées expérimentalement. Les résultats apparaissent très satisfaisants, spécialement pour des petites et moyennes valeurs de K_a . Puis pour des valeurs de plus en plus grandes, les erreurs de prédictions augmentent progressivement. Cette augmentation de l'erreur pourrait être attribuée à l'approximation de l'énergie cinétique effectuée avec ce modèle. Cette

approximation est en effet connue pour affecter sensiblement les niveaux d'énergie de hautes valeurs de K_a [II.26].

Pour l'état de base vibrationnel (000), les extrapolations ont été réalisées pour des valeurs de J compris entre 5 et 20, et pour des valeurs de $K_a \leq 8$. Nous donnons sur la figure II.3, les écarts entre valeurs observées et calculées pour les différents J et K_a de l'état de base vibrationnel. La figure montre l'excellente capacité de prédiction de notre fonction potentielle dans cette échelle des valeurs de J et de K_a . Effectivement en valeur absolue l'erreur maximum de l'extrapolation dans cette échelle est inférieure à 0.069 cm^{-1} .

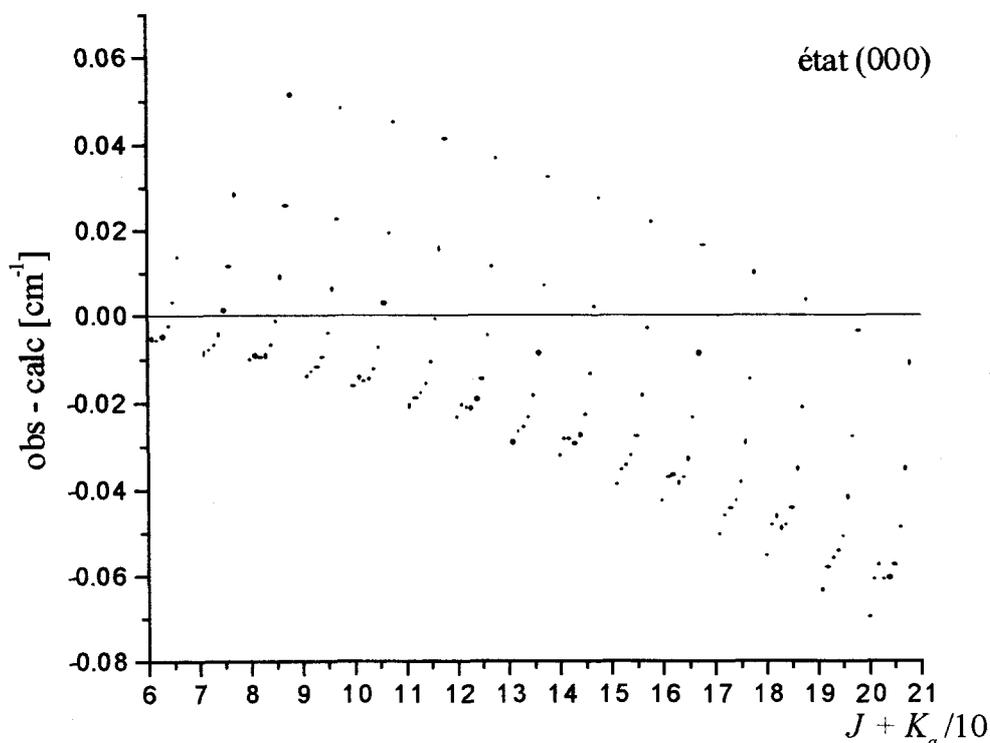
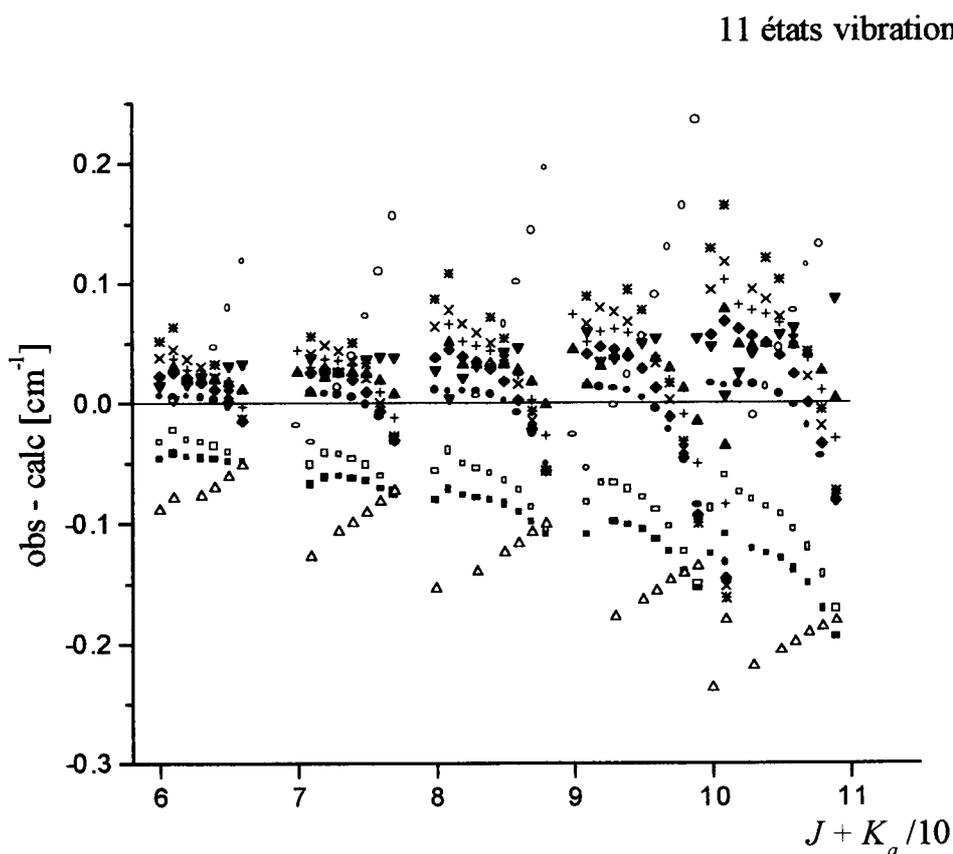


Figure II.3.

Erreurs sur les extrapolations rotationnelles de l'état (000) pour des valeurs de $J > 5$, $J \leq 20$ et $K_a \leq 8$. L'abscisse vaut $J + K_a/10$.

Les désaccords entre la théorie et l'expérience augmentent naturellement avec l'excitation des vibrations mais de manière plutôt régulière. Ils restent raisonnablement petits pour un calcul global. Par exemple, l'erreur maximum sur les prédictions rotationnelles pour des valeurs de J et de K_a inférieures à 10, est de 0.077 cm^{-1} pour l'état (001), de 0.087 cm^{-1} pour l'état (002) et de 0.102 cm^{-1} pour l'état (011). La figure II.4 donne les écarts entre valeurs observées et calculées en ce qui concerne les calculs des énergies rotationnelles pour

les 11 états vibrationnels étudiés et pour des valeurs de J et de K_a comprises entre 5 et 10. La figure montre une augmentation régulière des erreurs avec J et K_a .



Légende :

• (000)	+ (011)	○ (101)
▲ (001)	× (020)	□ (110)
▼ (002)	* (030)	△ (200)
◆ (010)	■ (100)	

Figure II.4.

Erreurs sur les extrapolations rotationnelles pour 11 états vibrationnels et pour des valeurs de $J > 5$, $J \leq 10$ et $K_a \leq 10$. L'abscisse vaut $J + K_a / 10$.

L'analyse statistique pour les 11 états vibrationnels étudiés dans ce cadre des prédictions rotationnelles, est donnée dans la table II.8. Nous y faisons figurer, pour chacun des 11 états, les moyennes des erreurs, c'est à dire les écarts entre valeurs observées et calculées, l'EQM sur les espacements entre les niveaux rotationnels et les centres de bandes,

ainsi que l'EQM sur les niveaux rovibrationnels (donc niveaux rotationnels + centres de bandes).

$(\nu_1 \nu_2 \nu_3)$	Nombre de niveaux	Obs. - Calc. moyen en cm^{-1}	δ espacements rotationnels en cm^{-1}	δ niveaux rovibrationnels en cm^{-1}
(000)	60	-0.005	0.027	0.027
(001)	57	0.020	0.027	0.020
(002)	47	0.027	0.033	0.053
(010)	60	0.008	0.037	0.038
(011)	59	0.024	0.040	0.038
(020)	59	0.022	0.051	0.062
(030)	41	0.028	0.067	0.061
(100)	57	-0.072	0.086	0.105
(101)	48	0.056	0.089	0.107
(110)	59	-0.056	0.068	0.089
(200)	49	-0.097	0.116	0.118
11 états vibrationnels	Nombre total de niveaux 596		δ total espacements rotationnels $\delta = 0.063 \text{ cm}^{-1}$	

Table II.8.

Prédictions rotationnelles $J = 5 \rightarrow J = 10$ pour les 11 plus bas états vibrationnels.

Nous pouvons remarquer que l'EQM sur les espacements rotationnels varie de 0.027 cm^{-1} dans l'état de base vibrationnel (000) à 0.116 cm^{-1} dans l'état (200) et que l'EQM sur les espacements rotationnels pour la totalité des 596 niveaux rotationnels compris dans les 11 états vibrationnels, est de 0.063 cm^{-1} pour J et $K_a \leq 10$. En prenant en compte les erreurs sur les centres de bandes, les résultats ne se dégradent pratiquement pas, comme nous pouvons le constater en étudiant la dernière colonne de la table II.8.

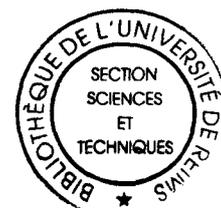
II - 4.2. Prédictions des centres de bandes des isotopes $^{17}\text{O}_3$ et $^{18}\text{O}_3$.

Un des principaux avantages des calculs des énergies rovibrationnelles réalisés directement à partir de la fonction potentielle, plutôt qu'à partir d'un Hamiltonien effectif de rotation-vibration, est la possibilité de faire, d'une manière directe, des prédictions sur des états rovibrationnels pour différentes espèces isotopiques de la molécule, dans le cadre de l'approximation de Born et Oppenheimer. De tels calculs peuvent être considérés comme un test de la validité de l'approximation de Born et Oppenheimer et de la cohérence de la fonction potentielle. Nous avons effectué des calculs sur les énergies vibrationnelles pour des isotopes de l'ozone $^{16}\text{O}_3$ où tous les atomes d'oxygène ^{16}O ont été remplacés par des isotopes plus lourds tels que ^{18}O ou ^{17}O . Les calculs sur ces isotopes $^{18}\text{O}_3$ et $^{17}\text{O}_3$ ont été comparés aux données à haute résolution disponibles dans la littérature [II.37], [II.38], [II.39] et [II.40]. Ces comparaisons sont données dans la table II.9. Nous y faisons figurer les nombres quantiques

conventionnels des modes normaux de vibration permettant de labéliser les états vibrationnels de l'ozone $^{16}O_3$, ainsi que ceux des deux isotopes étudiés. Nous donnons aussi les centres de bandes calculés pour ces trois espèces isotopiques, et les erreurs ou écarts entre les valeurs observées et calculées.

1	2	3	4	5	6	7	8
Γ	$(\nu_1\nu_2\nu_3)$ $^{16}O_3$	$^{16}O_3$ ν_0	$^{17}O_3$ ν_0	$^{17}O_3$ O - C	$^{18}O_3$ ν_0	$^{18}O_3$ O - C	$(\nu_1\nu_2\nu_3)$ isotopes
A_1	(010)	700.934	680.321		661.509	-0.017	(010)
A_1	(100)	1103.117	1070.901	0.045	1041.491	0.065	(100)
A_1	(020)	1399.292	1358.228		1320.750		(020)
A_1	(110)	1796.240	1743.902		1696.113		(110)
A_1	(002)	2057.910	1999.668		1946.390	0.063	(002)
A_1	(030)	2094.968	2033.625		1977.632		(030)
A_1	(200)	2201.154	2136.919		2078.278	0.096	(200)
A_1	(120)	2486.576	2414.313		2348.317		(120)
A_1	(012)	2726.104	2649.251		2578.928		(012)
A_1	(040)	2787.822	2706.388		2632.042		(040)
A_1	(210)	2886.210	2802.380		2725.820		(210)
A_1	(102)	3083.704	2998.214		2919.888		(102)
A_1	(130)	3173.898	3081.931		2997.916		(130)
A_1	(300)	3290.026	3194.374		3107.030		(300)
A_1	(022)	3390.920	3295.687		3208.522		(022)
A_1	(050)	3477.727	3376.400		3283.875		(050)
A_1	(220)	3568.166	3464.991		3370.727		(220)
A_1	(112)	3739.516	3636.382		3541.846		(112)
A_1	(140)	3857.893	3746.492		3644.687		(140)
A_1	(310)	3966.804	3852.166		3747.411		(310)
A_1	(004)	4001.259	3892.426		3792.584		(004)
A_1	(032)	4052.330	3938.944		3835.138		(032)
A_1	(202)	4141.199	4025.275		3919.195		(202)
A_1	(060)	4164.548	4043.539		3933.019		(060)
A_1	(230)	4246.444	4124.284		4012.606		(230)
A_1	(400)	4370.074	4243.535		4127.952		(400)
A_1	(122)	4390.796	4270.363		4159.925		(122)
A_1	(150)	4538.166	4407.663		4288.345		(150)
A_1	(014)	4632.828	4504.128		4383.767		(320)
A_1	(320)	4643.809	4513.898		4397.346		(014)
A_1	(042)	4710.313	4578.987		4458.731		(042)
A_1	(212)	4783.385	4650.897		4529.524		(212)
A_1	(070)	4848.137	4707.675		4579.357		(070)
A_1	(240)	4919.986	4779.445		4650.811		(240)
A_1	(104)	4922.423	4792.898		4673.818		(104)

Table II.9.



1	2	3	4	5	6	7	8
Γ	$(\nu_1\nu_2\nu_3)$ $^{16}O_3$	ν_0 $^{16}O_3$	ν_0 $^{17}O_3$	O - C $^{17}O_3$	ν_0 $^{18}O_3$	O - C $^{18}O_3$	$(\nu_1\nu_2\nu_3)$ isotopes
B_2	(001)	1042.072	1012.127	0.036	984.763	0.056	(001)
B_2	(011)	1726.518	1676.974		1631.692		(011)
B_2	(101)	2110.808	2050.801		1995.921	0.053	(101)
B_2	(021)	2407.927	2338.989		2275.970		(021)
B_2	(111)	2785.282	2706.395		2634.219		(111)
B_2	(003)	3046.121	2961.395		2883.790		(003)
B_2	(031)	3086.179	2998.068		2917.505		(031)
B_2	(201)	3186.364	3095.466		3012.371		(201)
B_2	(121)	3455.903	3358.456		3269.259		(121)
B_2	(013)	3698.203	3595.858		3502.083		(013)
B_2	(041)	3761.094	3654.050		3556.149		(041)
B_2	(211)	3849.868	3740.929		3641.258		(211)
B_2	(103)	4021.779	3913.061		3813.283		(103)
B_2	(131)	4122.196	4006.586		3900.700		(131)
B_2	(301)	4250.114	4129.429		4019.051		(301)
B_2	(023)	4346.628	4226.917		4117.192		(023)
B_2	(051)	4432.489	4306.773		4191.762		(051)
B_2	(221)	4508.166	4381.761		4265.980		(221)
B_2	(113)	4659.000	4533.824		4418.887		(113)
B_2	(141)	4783.505	4650.233		4528.072		(141)
B_2	(311)	4897.013	4761.606		4636.609		(311)
B_2	(005)	4919.011	4786.964		4666.551		(005)
B_2	(033)	4991.448	4854.615		4729.151		(033)
B_2	(203)	5077.040	4936.741		4808.279		(203)

Table II.9 suite.

Prédictions des centres de bandes pour les isotopes $^{17}O_3$ et $^{18}O_3$.

Notations : Colonne 1 : Type de symétrie du niveau d'énergie vibrationnel.

Colonne 2 : Label des niveaux d'énergie vibrationnels pour $^{16}O_3$.

Colonne 3 : Centres de bandes pour $^{16}O_3$ en cm^{-1} .

Colonne 4 : Centres de bandes pour $^{17}O_3$ en cm^{-1} .

Colonne 5 : Ecarts entre les valeurs observées et calculées en cm^{-1} pour $^{17}O_3$.

Colonne 6 : Centres de bandes pour $^{18}O_3$ en cm^{-1} .

Colonne 7 : Ecarts entre les valeurs observées et calculées en cm^{-1} pour $^{18}O_3$.

Colonne 8 : Label des niveaux d'énergie vibrationnels pour $^{17}O_3$ et $^{18}O_3$.

Les calculs pour ces prédictions ont été effectués non pas avec des masses nucléaires mais avec des masses atomiques. Ce choix doit compenser dans une certaine mesure les déviations à l'approximation de Born et Oppenheimer [II.22] et [II.41].

L'EQM entre les valeurs observées et calculées est de 0.04 cm^{-1} pour l'isotope $^{17}\text{O}_3$ et 0.06 cm^{-1} pour $^{18}\text{O}_3$, ce qui est proche de la précision des calculs d'ajustement avec les données de $^{16}\text{O}_3$.

Les résultats obtenus suggèrent que l'approximation de Born et Oppenheimer fournit de bonnes précisions pour des substitutions $^{16}\text{O}_3 \rightarrow ^{17}\text{O}_3$ et $^{16}\text{O}_3 \rightarrow ^{18}\text{O}_3$. Cependant cela n'est pas toujours le cas et l'hypothèse qu'une fonction potentielle est invariante pour différents isotopes a ses limites. Nous pouvons citer les travaux de Partridge et Schwenke [II.42] sur la molécule d'eau. Dans notre cas, pour des substitutions asymétriques de la molécule d'ozone, nous avons un désaccord assez grand entre les valeurs calculées et observées. Par exemple les EQM pour les prédictions sont respectivement de 0.76 cm^{-1} et 1.05 cm^{-1} pour tous les centres de bandes connus expérimentalement des isotopes $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ et $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. La fonction potentielle pourrait être améliorée en ajustant simultanément les paramètres du potentiel avec les données spectroscopiques de diverses variétés isotopiques.

II – 4.3. Surface d'énergie potentielle (SEP).

Le programme informatique m5 développé au cours de collaborations entre notre équipe et les laboratoires de Tomsk et Wuppertal, permet de réaliser des ajustements avec une nouvelle approche, appelée "flexible-constrained least-square fit" [II.23], celle-ci empêchant la formation de minima ou de "trous" sans signification physique à la surface de potentiel. Les fonctions d'onde des états rovibrationnels utilisés dans l'ajustement ont des amplitudes significatives dans un volume fini τ dans l'espace des configurations. Il est habituellement admis que les données introduites dans l'ajustement définissent le comportement de l'énergie potentielle à l'intérieur de ce volume τ . Les géométries hors de ce volume sont alors inaccessibles par l'intermédiaire des mesures disponibles à ce jour. Pour de telles géométries, une fonction potentielle durant les itérations de l'ajustement peut développer des minima ou des "trous" n'ayant aucune signification physique. Par conséquent on peut avoir une création d'états liés non physique se mélangeant aux vrais niveaux, cassant alors les attributions des états vibrationnels et causant de graves problèmes dans les diverses prédictions. Afin d'éviter cela, le programme m5 vérifie à chaque itération les valeurs de la fonction potentielle dans 180 000 configurations géométriques de $\bar{\rho} = 0$ radian à $\bar{\rho} = \bar{\rho}_{max}$ et de $r_1, r_3 = 0.001 \text{ \AA}$ à 10 \AA .

Comme il a été mentionné, la fonction potentielle obtenue à un minimum représente un potentiel effectif donnant une description adéquate des données spectroscopiques disponibles. Nous l'avons vu, elle permet d'obtenir des énergies rovibrationnelles avec des précisions qui sont considérées comme étant bonnes pour des calculs globaux. La surface peut être alors considérée comme une surface suffisamment précise au voisinage de son minimum. En analysant les résultats des extrapolations effectuées sur les niveaux très excités observés par SRRD [II.33], la SEP apparaît relativement fiable dans les régions des géométries correspondantes. Nous donnons sur la figure II.5 a, une coupe de la surface de potentiel obtenue. Le potentiel est montré comme une fonction des distances internucléaires r_1 et r_3 (en Å) dont l'angle $\bar{\rho}$ est fixé à sa valeur d'équilibre ρ^e . Nous avons limité les valeurs de l'énergie potentielle à 8000 cm^{-1} . Dans chaque direction du mouvement, donc selon r_1 et r_3 , la fonction présente une ouverture traduisant l'existence d'une asymptote horizontale vers les grandes valeurs des distances internucléaires. Ce comportement ne serait pas observé pour un potentiel exprimé par un développement en série de Taylor.

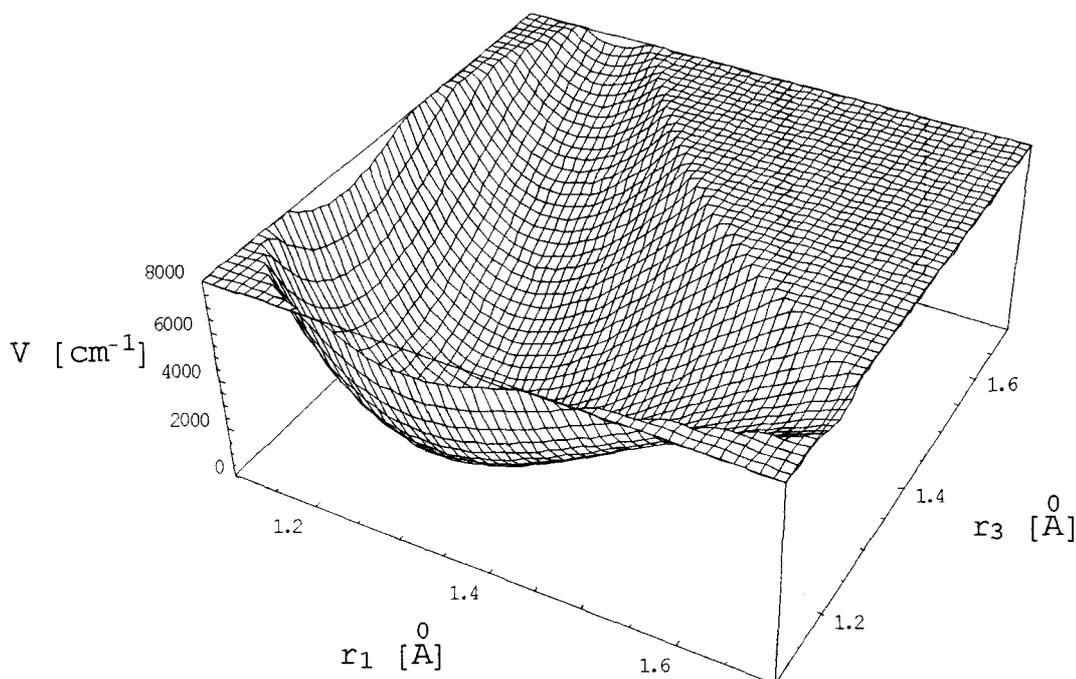


Figure II.5 a.

Surface de potentiel selon r_1 et r_3 .avec $\bar{\rho}$ fixé à sa valeur à l'équilibre ρ^e .

Sur la figure II.5 b, nous faisons figurer une autre coupe de la surface de potentiel mais cette fois-ci la fonction apparaît comme une fonction d'une des distances internucléaires, r_1 (en Å) et de l'angle $\bar{\rho}$ (en radian). L'autre distance internucléaire r_3 est fixée à sa valeur d'équilibre r^e . Nous avons, sur cette figure, limité l'énergie à 15000 cm^{-1} . Avec cette valeur limite, la barrière de linéarité n'apparaît pas puisqu'elle est située à environ 28500 cm^{-1} .

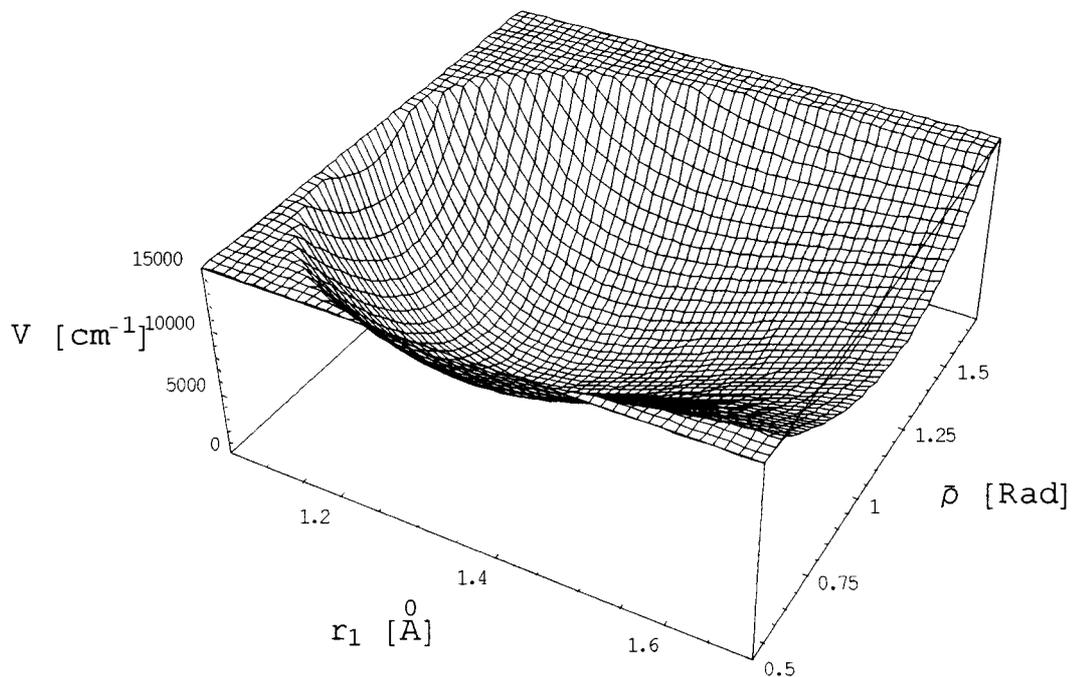


Figure II.5 b.

Surface de potentiel selon r_1 et $\bar{\rho}$.

avec r_3 fixée à sa valeur à l'équilibre r^e .

Ces deux figures donnent une description de la surface de potentiel pour des configurations géométriques non limitées aux géométries proches de l'équilibre. La comparaison entre la topographie de cette surface avec la topographie d'une fonction potentielle exprimée par un développement en série de Taylor sera faite à la fin de ce chapitre II. La forme de la surface, obtenue dans ce travail pour ces configurations relativement éloignées de l'équilibre et que l'on peut observer sur les figures II.5 a et II.5 b, est en accord

qualitatif avec les énergies électroniques obtenues par les meilleurs calculs *ab initio* disponibles [II.15].

II – 4.4. Limite de dissociation et comportement asymptotique.

Les représentations polynomiales standards (développement en série de Taylor en coordonnées internes ou en coordonnées normales) de la surface de potentiel, qui peuvent être vues comme des choix par défaut d'une représentation analytique de l'énergie potentielle, ne peuvent décrire le comportement asymptotique d'une manière physiquement acceptable. En effet ces représentations polynomiales divergent vers l'infini quand les distances internucléaires r_j augmentent. Il y a alors très peu d'espoir d'avoir une description correcte du comportement asymptotique avec l'approche "semi-rigide" traditionnelle basée essentiellement sur l'oscillateur harmonique à l'ordre zéro d'approximation et avec un traitement ultérieur de l'anharmonicité par des calculs de perturbations. Ces problèmes sont illustrés à la fin de ce chapitre II et dans la référence [II.43]. Une description du comportement asymptotique du potentiel avec le développement utilisé ici est tentée dans ce paragraphe.

Lors du calcul d'ajustement nous n'avons pris en compte ni les calculs *ab initio*, ni les données non spectroscopiques [II.19] pour des distances internucléaires très importantes. Les 180 000 points *ab initio* n'ont été utilisés que pour éviter la formation des minima et de "trous" sans signification physique. Cependant, une étude a posteriori de la surface obtenue a montré que celle-ci possède un comportement physiquement acceptable à la limite de dissociation. Sur les figures II.6 et II.7, nous pouvons voir qu'avec notre fonction potentielle, la molécule d'ozone préfère se dissocier selon le mouvement collectif nucléaire suivant :

- ✓ Une des liaisons (ici r_1) $O - O$ devient plus courte (figure II.7). Ceci est justifié physiquement puisque la longueur à l'équilibre de la liaison $O - O$ de la molécule d'oxygène O_2 (dans l'état électronique fondamental $X^3 \sum_g^-$), et qui est un des fragments résultant de la dissociation, est plus petite que celle de la molécule d'ozone (dans son état électronique fondamental X^1A').
- ✓ L'angle de valence $\alpha = \pi - \bar{\rho}$ s'ouvre de 116.75° , sa valeur d'équilibre, vers 125° - 145° environ (figure II.6).

✓ L'autre liaison $O - O$ (ici r_3) s'allonge d'une manière telle que le troisième atome d'oxygène s'échappe du fragment O_2 le long d'une trajectoire curviligne (figures II.6 et II.7).

Sous ces conditions, la surface de potentiel montre un chemin d'énergie minimum (voir la figure II.6) pour la dissociation $O_3(X^1A') \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^3P_g)$.

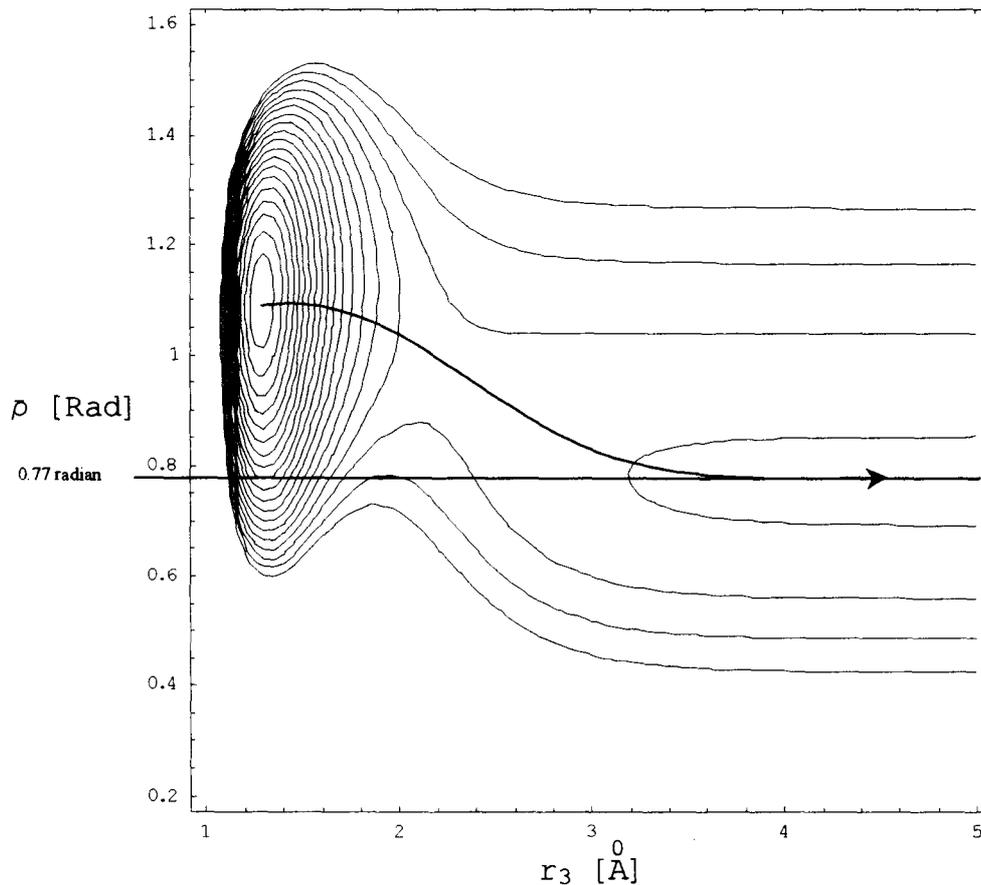


Figure II.6.

Contours du potentiel selon r_3 et $\bar{\rho}$ montrant le chemin de dissociation de O_3 ,

$$r_3 \rightarrow \infty \text{ et } \bar{\rho} = 0.77 \text{ radian } (\alpha = \pi - \bar{\rho} = 2.37 \text{ radian, soit } 135,79^\circ)$$

La longueur de liaison r_1 est fixée à 1.207 \AA (r^e de O_2).

La plus basse énergie asymptotique, quand $r_3 \rightarrow \infty$, définit l'extrémité du chemin le plus favorable pour la dissociation, atteinte pour la valeur de r_1 fixée à la valeur à l'équilibre de la molécule d'oxygène, c'est à dire $r_1 = 1.207 \text{ \AA}$, comme nous pouvons le voir sur la figure II.7 (trait plein). Si nous prenons pour la longueur de $O - O$, la valeur à l'équilibre de l'ozone

($r^e = 1.2727 \text{ \AA}$), alors la limite de dissociation est plus haute (figure II.7 trait pointillé). Sur la figure II.7 la valeur de l'angle $\bar{\rho}$ est fixée à 0.77 radian, ce qui correspond à l'angle d'ouverture de la molécule lors de sa dissociation (figure II.6).

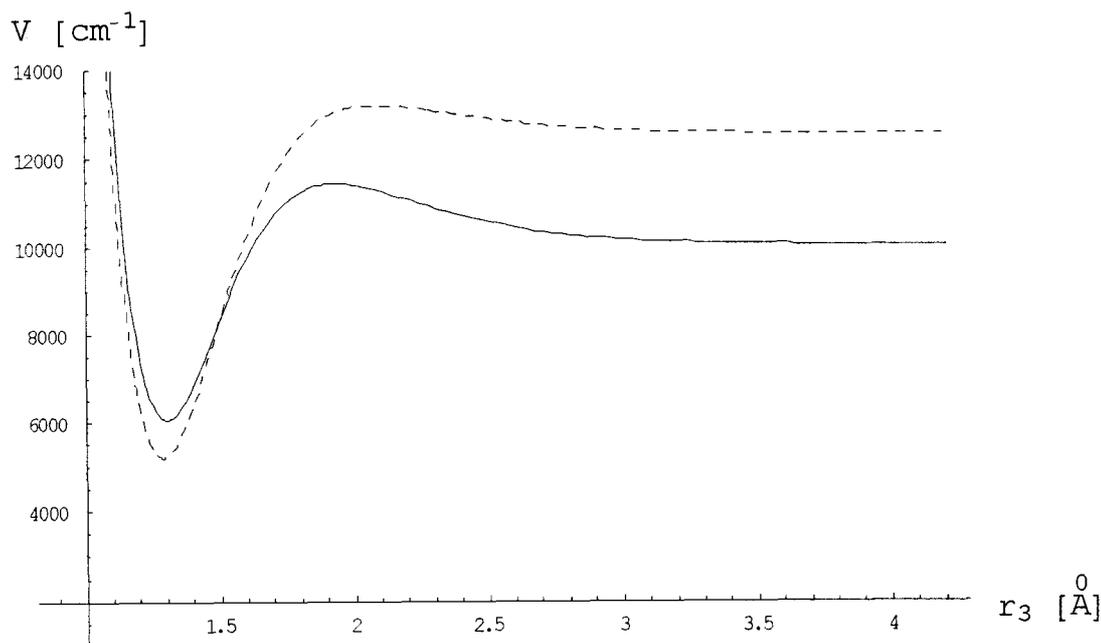


Figure II.7.

Coupe de la surface de potentiel selon r_3 avec $\bar{\rho} = 0.77$ radian et :

$r_1 = r^e$ de O_3 courbe en trait pointillé.

$r_1 = 1.207 \text{ \AA}$ (r^e de O_2) courbe en trait plein.

Une autre étude à posteriori vient confirmer la bonne cohérence de notre surface. La limite de dissociation calculée avec notre fonction potentielle est en excellent accord avec deux valeurs expérimentales (obtenues de manière indépendante) [II.35], [II.36]. Notre valeur de la limite de dissociation calculée est $D_0 = D_e - E_{000} = 1.06 \text{ eV}$ où D_e est la limite de dissociation comptée à partir du fond du puits de potentiel (donc pour $V(r^e, r^e, \rho^e) = V_{\text{équilibre}}$) et où $E_{000} = 0.18 \text{ eV}$ est l'énergie de vibration de l'état vibrationnel fondamental (000) (figure II.8). Avec notre SEP nous avons alors $D_e = 1.24 \text{ eV}$. Notre limite de dissociation est obtenue sur la partie asymptotique du chemin de dissociation de la figure II.6, c'est à dire pour $r_3 \geq 4 \text{ \AA}$, et en prenant pour r_1 la valeur de 1.207 \AA et pour $\bar{\rho}$ la valeur de 0.77 radian. Notre limite de dissociation est très proche des valeurs expérimentales $D_0(\text{obs.}) = 1.06 \pm 0.04 \text{ eV}$ [II.35] et $D_0(\text{obs.}) = 1.052 \pm 0.0032 \text{ eV}$ [II.36]. La figure II.8 indique cette limite de dissociation

calculée avec notre fonction potentielle (D_0 est comptée à partir du niveau vibrationnel fondamental d'énergie E_{000}).

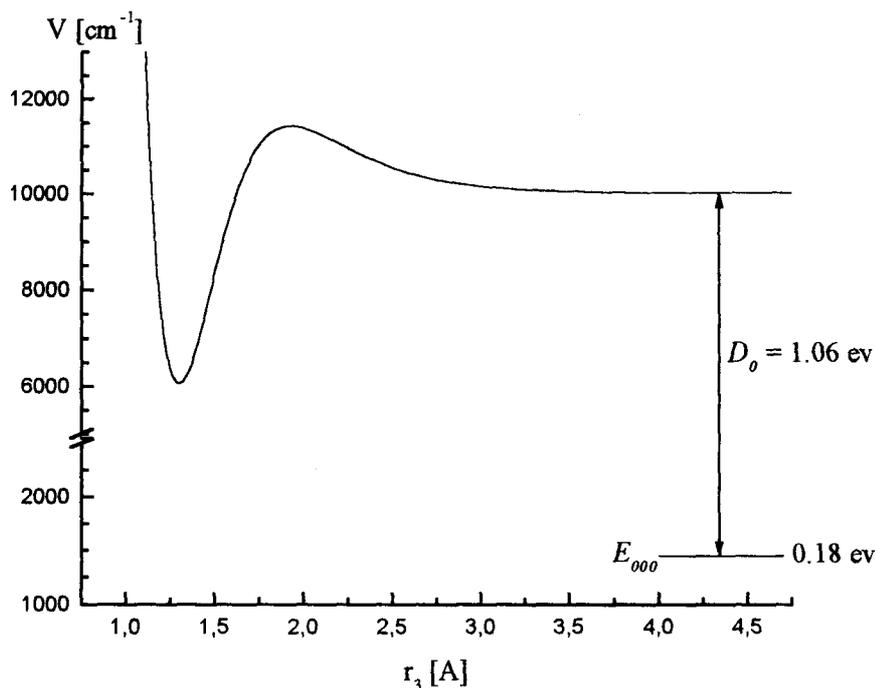


Figure II.8.

Coupe de la surface de potentiel selon r_3 avec $\bar{\rho} = 0.77$ radian et $r_1 = 1.207$ Å.

La limite de dissociation par rapport à E_{000} est $D_0 = 1.06$ eV soit 8550 cm^{-1} .

Nous pouvons remarquer que la coupe des figures II.8 et II.7 pour $\bar{\rho} = 0.77$ radian et $r_1 = 1.207$ Å, ne passe pas par le minimum de la fonction potentielle puisque le chemin de dissociation le plus favorable est curviligne. En regardant les figures II.8 et II.7, il apparaît un autre point intéressant à souligner. La fonction potentielle suggère l'existence d'une barrière séparant la structure de symétrie C_{2V} et la limite de dissociation. Nous pouvons comparer ce résultat à celui de Banichevitch *et coll.* [II.15] obtenu par calculs *ab initio*. Ces derniers, dans leur publication, concluent que : "la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental montre que le minimum global est séparé de la région de dissociation ($r_i \geq 4.0$ a.u., $i = 1, 3$) par une barrière de potentiel" (cf.[II.15]) ce qui est bien mis en évidence avec notre SEP. La différence d'énergie entre le haut de la barrière et la limite de dissociation calculée [II.15] est $\Delta h = 0.27$ eV, tandis qu'avec notre fonction potentielle cette différence varie de $\Delta h = 0.20$ à

0.24 eV selon le chemin de dissociation choisi, ce qui est en accord qualitatif avec les calculs *ab initio* donnés dans la référence [II.15]. Cette barrière relativement large (située entre 1.7 et 2.8 Å comme nous pouvons le voir sur les figures II.7 et II.8) permet d'expliquer la possibilité de l'existence d'états vibrationnels quasi stationnaires supérieurs à la limite de dissociation et observées récemment par SRRD [II.33]. Le fait que ces résultats obtenus sur la région asymptotique pour $r_3 \rightarrow \infty$ (par symétrie les résultats avec $r_1 \rightarrow \infty$ et la longueur r_3 fixée sont identiques) soient tous en accord avec les résultats expérimentaux, nous permet de penser que l'existence de la barrière est plausible. Remarquons que, bien que les calculs *ab initio* [II.15] situent la barrière entre 1.6 et 2.4 Å (3 et 4.5 a_0) et donc quasiment à la même distance que celle obtenue avec notre potentiel, il y a des différences entre la surface d'énergie potentielle *ab initio* et la notre. En effet avec notre fonction, la barrière est obtenue pour des valeurs de $\alpha \geq \alpha^e$, alors que dans la référence [II.15], elle apparaît pour $\alpha = \alpha^e$ (les auteurs de la publication [II.15] parlent d'une barrière entre la région de dissociation et du minimum global donc pour $\alpha = \alpha^e$, et $r_i = r^e$, $i = 1, 3$). De plus les calculs *ab initio* [II.15] donnent pour la limite de dissociation $D_e = 0.91$ eV, ce qui, en comparant à $D_e = 1.24$ eV que l'on obtient avec notre SEP, donne une différence de 27 % environ. De même il y a une différence de 27 % environ si nous comparons les valeurs expérimentales à celles *ab initio* données dans la référence [II.15].

Le mouvement collectif des noyaux, durant la dissociation de la molécule d'ozone, est montré sur la figure II.9. Afin de décrire ce mouvement collectif le long du chemin de dissociation calculé par notre fonction potentielle, nous y faisons figurer par des flèches l'ouverture de l'angle de valence α vers la valeur de $135,79^\circ$ (donc vers $\bar{\rho} = 0.77$ radian), l'augmentation de r_3 vers des grandes valeurs et la diminution de r_1 vers la valeur de 1.207 Å.

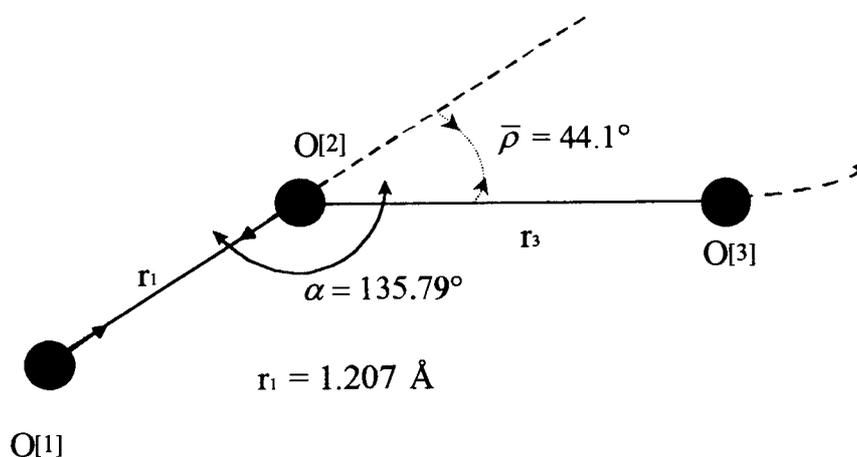


Figure II.9.

Molécule d'ozone lors de sa dissociation.

Avec $r_1 = 1.207 \text{ \AA}$ et $\alpha = 135.79^\circ$.

Au vu de tous ces résultats, la surface d'énergie potentielle apparaît comme cohérente physiquement et suffisamment précise pour mener les études sur les états excités de vibration et de rotation.

II – 5. ATTRIBUTION DES ETATS DE VIBRATION EXCITES.

Un des problèmes majeurs dans l'étude des niveaux excités de rotation-vibration est l'attribution des états vibrationnels permettant d'identifier les niveaux calculés afin de les comparer aux niveaux observés labélisés de manière conventionnelle, c'est à dire labélisés par les nombres quantiques conventionnels des modes normaux de vibration ν_1 , ν_2 , ν_3 . Dans les paragraphes précédents, pour comparer les valeurs observées aux valeurs calculées, nous avons utilisé les labels ν_1 , ν_2 , ν_3 sans parler des difficultés d'identification des niveaux calculés. Nous allons maintenant discuter de ces problèmes que nous avons rencontrés et étudiés.

II – 5.1. Fonctions d'onde vibrationnelles.

Les fonctions propres de la partie vibrationnelle de l'Hamiltonien total donné par l'expression (I.B.11) s'écrivent de la manière suivante :

$$|J = 0, \Gamma_{vib}, N\rangle \text{ avec } \Gamma_{vib} \text{ le type de symétrie vibrationnelle (donc } A_1 \text{ ou } B_2).$$

L'attribution des niveaux d'énergie rovibrationnels, donnée par le programme informatique

utilisé pour le calcul des énergies, se fait au moyen de N et de Γ_{total} . Pour une valeur de J donnée et pour un type de symétrie rovibrationnelle Γ_{total} donné, N représente le numéro des niveaux d'énergie quand ceux-ci sont classés par ordre croissant en énergie. Dans notre cas, pour $J = 0$ et $\Gamma_{total} = \Gamma_{vib} = A_1$ ou B_2 , N est le numéro des niveaux vibrationnels dans l'ordre croissant de l'énergie. A partir de l'attribution (N, Γ_{vib}) , il est possible de donner l'attribution en terme (N_s, Γ_{vib}, n_b) de la manière suivante :

Pour un état vibrationnel pur, le programme obtient les fonctions d'onde vibrationnelles comme : $|J = 0, \Gamma_{vib}, N\rangle = \sum_{N_s, n_b} C_{N_s, n_b}^{\Gamma_{vib}, N} |N_s, \Gamma_{vib}\rangle |n_b\rangle$ où $|N_s, \Gamma_{vib}\rangle$ est une fonction

propre de l'Hamiltonien d'élongation pure (I.B.14) et $|n_b\rangle$ (dépendant de ρ) est une fonction propre de l'Hamiltonien de pliage (I.B.22) pour $K = 0$. Le programme cherche le plus grand coefficient $C_{N_s, n_b}^{\Gamma_{vib}, N}$, afin de voir les contributions majeures de pliage et d'élongation, et déterminer un nombre quantique de pliage et un nombre quantique global d'élongation déterminant l'ordre des niveaux de pure élongation pour chaque bloc de symétrie Γ_{vib} .

A partir de N_s , il est possible de trouver l'attribution en terme (n_1, n_3, Γ_{vib}) avec la procédure suivante :

Lors de la diagonalisation de l'Hamiltonien d'élongation pure (I.B.14) exprimé dans la base propre d'un oscillateur Morse symétrisé de dimension deux, le programme obtient les coefficients $A_{n_1, n_3}^{\Gamma_{vib}, N_s}$ de développement des fonctions propres de cet Hamiltonien (I.B.14) dans la base propre de l'oscillateur Morse symétrisé de dimension deux, c'est à dire le développement suivant : $|N_s, \Gamma_{vib}\rangle = \sum_{n_1, n_3} A_{n_1, n_3}^{\Gamma_{vib}, N_s} |n_1, n_3, \Gamma_{vib}\rangle$. Le plus grand coefficient

$A_{n_1, n_3}^{\Gamma_{vib}, N_s}$ détermine la contribution majeure des fonctions propres de l'oscillateur Morse et détermine donc pour chaque valeur de N_s et pour chaque bloc de symétrie Γ_{vib} , des nombres quantiques de l'oscillateur Morse symétrisé à deux dimensions, n_1 et n_3 . Avec la méthode utilisée, on a la correspondance approximative $\nu_2 \approx n_b$.

Cette procédure fonctionne bien pour des états vibrationnels relativement bas en énergie mais pour des états plus excités les problèmes apparaissent. Ainsi au-dessus de

4000 cm^{-1} , la densité des états vibrationnels augmente rapidement (voir figure II.2). Il en résulte de nombreuses interactions de résonances et des forts mélanges de fonctions d'onde d'ordre zéro. Il n'y a plus réellement de coefficients majeurs $C_{N_s, n_b}^{\Gamma_{vib}, N}$ et $A_{n_1, n_3}^{\Gamma_{vib}, N_s}$ et donc plus réellement de contribution principale. La correspondance approximative $\nu_2 \approx n_b$ est de moins en moins justifiable pour des états excités car le mode ν_2 ne se résume pas au pliage pur mais contient des contributions de mouvement d'élongation.

Le fait de ne plus avoir de coefficients $C_{N_s, n_b}^{\Gamma_{vib}, N}$ majeurs pour les niveaux excités peut être montré dans les exemples suivants. Ils ont été pris sur les niveaux observés par SRRD [II.33] et calculées à partir notre SEP. Prenons le niveau d'énergie à 5995 cm^{-1} et attribué par Chang *et coll.* [II.33] comme étant $(\nu_1 \nu_2 \nu_3) = (204)$, nous avons pour les coefficients $C_{N_s, n_b}^{\Gamma_{vib}, N}$ les plus importants :

$- 0.689 |N_s = 14, A_1\rangle |n_b = 0\rangle + 0.534 |N_s = 15, A_1\rangle |n_b = 0\rangle + \dots$ Dans ce cas il y a deux contributions majeures, une pour $N_s = 14$ et l'autre pour $N_s = 15$, avec dans les deux cas $n_b = 0$. Ces deux contributions majeures traduisent un mélange important entre les deux fonctions d'onde $|N_s = 14, A_1\rangle |n_b = 0\rangle$ et $|N_s = 15, A_1\rangle |n_b = 0\rangle$ dû aux interactions élongation-élongation. Comme autre exemple prenons le niveau d'énergie à 6926 cm^{-1} et attribué [II.33] comme étant $(\nu_1 \nu_2 \nu_3) = (304)$. Nous avons alors :

$0.610 |N_s = 18, A_1\rangle |n_b = 0\rangle + 0.403 |N_s = 14, A_1\rangle |n_b = 1\rangle - 0.389 |N_s = 19, A_1\rangle |n_b = 0\rangle + \dots$ Dans cet exemple, les trois contributions majeures sont pour $N_s = 18$ et $N_s = 19$ avec $n_b = 0$ d'une part et pour $N_s = 14$ avec $n_b = 1$ d'autre part. Ceci traduit un mélange important entre les trois fonctions d'onde $|N_s = 18, A_1\rangle |n_b = 0\rangle$, $|N_s = 14, A_1\rangle |n_b = 1\rangle$ et $|N_s = 19, A_1\rangle |n_b = 0\rangle$ dû aux interactions élongation-élongation mais aussi élongation-pliage puisque deux fonctions d'onde avec les nombres quantiques n_b différents amènent des contributions presque identiques dans la fonction d'onde finale $|J = 0, A_1, N = 83\rangle$.

Ainsi pour les états hautement excités il apparaît qu'il n'y a pas de fonctions propres d'oscillateur Morse $|n_1 n_3 \Gamma_{vib}\rangle$, (il faut se rappeler que les fonctions d'élongation pure

$|N_s, \Gamma_{vib}\rangle$ se décomposent de la manière suivante $|N_s, \Gamma_{vib}\rangle = \sum_{n_1, n_3} A_{n_1, n_3}^{\Gamma_{vib}, N_s} |n_1 n_3 \Gamma_{vib}\rangle$

amenant une contribution clairement dominante. Ceci confirme les conclusions de Chang *et coll.* [II.33] qui affirment que les labels conventionnels des modes normaux ($\nu_1\nu_2\nu_3$) ne sont pas réellement appropriés pour labéliser les niveaux hautement excités, et ni les modes locaux, ni les modes normaux peuvent fournir une description complète et satisfaisante des niveaux d'énergie élevée.

Ces problèmes d'attribution peuvent être vus plus en détail grâce à la visualisation des nœuds et ventres des fonctions d'onde.

II – 5.2. Nœuds des fonctions d'onde et modes normaux.

Les vibrations de basse énergie sont bien décrites par la théorie des modes normaux conventionnelle. Mais la situation change dramatiquement pour les niveaux vibrationnels très excités se situant au-dessus de la moitié de la limite de dissociation. La règle largement répandue identifiant les nombres quantiques ν_i des modes normaux à l'aide du nombre de nœuds que la fonction d'onde possède suivant q_i , est plus ou moins applicable à certains niveaux vibrationnels.

Afin de vérifier si cette règle est plus ou moins applicable, nous avons tracé les fonctions d'onde exprimées en coordonnées normales pour certains niveaux vibrationnels (donc pour $J = 0$) et nous avons aussi comparé ces fonctions d'onde aux fonctions d'onde d'un oscillateur harmonique exprimées dans les mêmes coordonnées.

II – 5.2.1 Passage des coordonnées internes en coordonnées normales.

A partir de notre fonction potentielle nous avons obtenu pour chaque état vibrationnel $|J = 0, \Gamma_{vib}, N\rangle$, les coefficients $C_{N_s, n_b}^{\Gamma_{vib}, N}$ de développement de l'état en question sur la base des fonctions propres de l'Hamiltonien d'élongation pure et de pliage, ainsi que les coefficients $A_{n_1, n_3}^{\Gamma_{vib}, N_s}$ de développement d'un état propre $|N_s, \Gamma_{vib}\rangle$ sur la base des fonctions propres de l'oscillateur Morse de dimension deux, $|n_1 n_3 \Gamma_{vib}\rangle$. Grâce à ces coefficients nous pouvons obtenir pour un état vibrationnel $|J = 0, \Gamma_{vib}, N\rangle$, les coefficients de développement de la fonction d'onde de cet état sur la base des fonctions propres de l'Hamiltonien de pliage

et de l'oscillateur Morse, soit $B_{n_1, n_3, n_b}^{\Gamma_{vib}, N}$. Nous avons ainsi pour chaque état $|J = 0, \Gamma_{vib}, N\rangle$, le développement suivant :

$$|J = 0, \Gamma_{vib}, N\rangle = \sum_{n_1, n_3, n_b} B_{n_1, n_3, n_b}^{\Gamma_{vib}, N} |n_1 n_3 \Gamma_{vib}\rangle |n_b\rangle$$

Ainsi pour chaque état vibrationnel, la fonction d'onde s'exprime à l'aide des fonctions propres $|n_b\rangle = |n_b, K = 0\rangle$ (données numériquement) et à l'aide du produit direct symétrisé des fonctions propres de l'oscillateur Morse de dimension deux $|n_1 n_3 \Gamma_{vib}\rangle$ dont les termes non symétrisés sont $|n_1 n_3\rangle = |n_1\rangle |n_3\rangle$. Chaque fonction d'onde $\Psi_{J, N, \Gamma_{vib}}(\Delta r_1, \Delta r_3, \bar{\rho}) = \langle \Delta r_1, \Delta r_3, \bar{\rho} | J, \Gamma_{vib}, N \rangle$ s'exprime ainsi via les coordonnées internes d'élongation Δr_1 et Δr_3 , et la coordonnée $\bar{\rho}$.

A partir d'une grille de valeurs des coordonnées normales q_1 et q_3 , et en fixant q_2 à zéro, nous faisons la transformation linéaire suivante :

$$\vec{R} = L \vec{q} \quad (\text{II.1})$$

où \vec{q} et \vec{R} représentent respectivement, le vecteur coordonnée normale $(q_1, 0, q_3)$ et le vecteur coordonnée interne $(\Delta r_1, r^e \Delta \alpha, \Delta r_3)$. L est la matrice de passage des coordonnées normales aux coordonnées internes. Elle s'obtient en diagonalisant la matrice $A = G F$, avec G la matrice intervenant dans l'expression de l'énergie cinétique exprimée en coordonnées internes [II.44], et F la matrice constituée par les constantes de force quadratiques f_{ij} [II.44] (constantes du potentiel exprimé en coordonnées internes). Pour calculer les éléments de la matrice L nous avons utilisé notre fonction potentielle.

Les constantes de force quadratiques f_{ij} s'obtiennent par dérivation de notre SEP en $r_i = r^e$ ($i = 1, 3$) et en $\alpha = \alpha^e$. Nous avons les relations suivantes :

$$f_{rr} = \frac{\partial^2 V(r_1, r_3, \bar{\rho})}{\partial r_i^2} \quad (\text{II.2a})$$

$$f_{r'r'} = \frac{\partial^2 V(r_1, r_3, \bar{\rho})}{\partial r_1 \partial r_3} \quad (\text{II.2b})$$

$$f_{r\alpha} = \frac{\partial^2 V(r_1, r_3, \bar{\rho})}{\partial r_i \partial \alpha} \quad (\text{II.2c})$$

$$f_{\alpha\alpha} = \frac{\partial^2 V(r_1, r_3, \bar{\rho})}{\partial \alpha^2} \quad (\text{II.2d})$$

avec pour les deux dernières relations $\alpha = \pi - \bar{\rho}$. Ces constantes de force quadratiques nous fournissent la matrice F alors que les masses des atomes ainsi que r^e et α^e nous fournissent la matrice G . La diagonalisation de $A = G F$ nous donne finalement la matrice L (matrice des vecteurs propres de A).

Pour chaque valeur de q_1 et q_3 de notre grille ($q_2 = 0$), la transformation (II.1) nous donne un ensemble de valeurs de Δr_1 , $\Delta \alpha$, Δr_3 et finalement un ensemble de valeurs de Δr_1 , $\bar{\rho}$, Δr_3 . Les fonctions d'onde de chaque état vibrationnel sont évaluées en chaque point de cette dernière grille puis transposées dans la grille de valeurs des coordonnées normales q_1 , $q_2 = 0$, q_3 . Il nous est alors possible de tracer ces fonctions d'onde dans le plan formé par les axes correspondant aux coordonnées q_1 et q_3 .

II – 5.2.2 Contours des fonctions d'onde.

Nous avons étudié comme première série d'états, les états vibrationnels supérieurs de chaque polyade $\nu_1 + \nu_3 = \text{constante}$ (polyades d'élongation), comme la série $(\nu_1, 0, 0) = (1, 0, 0), (2, 0, 0), (3, 0, 0), (4, 0, 0)$ et $(5, 0, 0)$. Les contours de ces fonctions d'onde sont donnés sur la figure II.10. Ces contours sont donnés en fonction de q_1^* et q_3^* avec $q_i^* = 5(q_i + 7)$, ce qui revient à une uniformisation d'échelle pour les figures. Nous donnons pour chaque état $(\nu_1, 0, 0)$ (attribution spectroscopique), son attribution globale $[N, \Gamma_{vib}]$ et son énergie obtenue avec notre surface de potentiel. Pour cette série, jusqu'au niveau (400), nous pouvons retrouver les nombres quantiques ν_1 et ν_3 (et $\nu_2 = 0$), attribués expérimentalement, en comptabilisant les nœuds des fonctions d'onde dans les directions q_1^* et q_3^* . Par exemple pour le niveau attribué expérimentalement comme (400) nous retrouvons 4 nœuds selon q_1^* et aucun selon q_3^* . Pour le niveau (500), les différences apparaissent puisque dans la direction q_1^* nous comptons 3 nœuds au lieu de 5. Pour retrouver 5 nœuds, il faut passer par un chemin curviligne liant les amplitudes maximales de la fonction d'onde. En fait, jusqu'au niveau (400) et pour cette série, la règle d'identification des nombres quantiques ν_i selon le nombre de nœuds de la fonction d'onde est applicable.

Cependant, cette règle ne peut guère être appliquée de manière usuelle aux niveaux vibrationnels inférieurs des polyades d'élongation ($\nu_1 + \nu_3 = \text{constante}$) comme la série

$(0,0,v_3) = (0,0,1), (0,0,2), (0,0,3), (0,0,4)$ et $(0,0,5)$. Les contours de ces fonctions d'onde sont donnés sur la figure II.11. Comme pour la figure II.10, nous avons fixé $q_2 = 0$ et les contours sont donnés en fonction de q_1^* et q_3^* . Pour cette série, rapidement, dès le niveau (002), nous remarquons une différence entre le label (002) donné expérimentalement et le nombre de nœuds selon la direction de q_1^* et q_3^* ; en effet, nous comptons 2 nœuds selon q_1^* et 2 nœuds selon q_3^* . La situation se dégrade encore plus pour les états (003), (004) et (005). Par exemple pour le niveau (004), suivant la direction de q_3^* , nous avons 4 nœuds ou 2 nœuds selon le chemin suivi. De même suivant la direction de q_1^* , nous comptons 1 ou 2 nœuds toujours selon le chemin suivi. La correspondance entre les nœuds de la fonction d'onde et les nombres quantiques v_i devient de moins en moins claire. Cette situation peut s'expliquer par de forts mélanges d'états vibrationnels excités apparaissant pour diverses interactions anharmoniques, en particulier pour les résonances de Darling-Dennison et celles d'ordres plus élevés.

(figures II.10 et II.11 sur l'autre page)

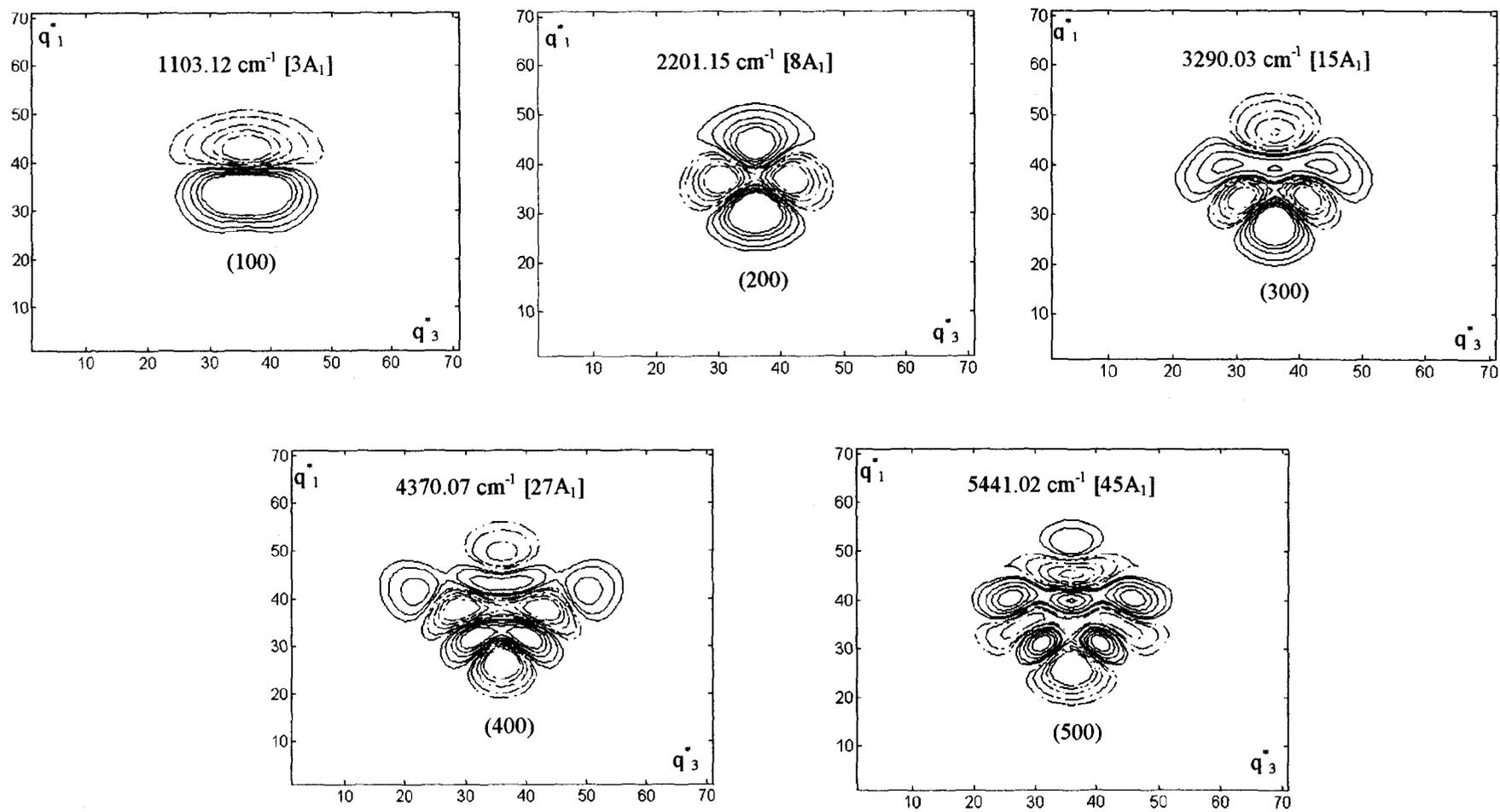


Figure II.10.
 Contours en coordonnées normales q_1^* , q_3^* (et $q_2^* = 0$) des fonctions d'onde des états vibrationnels de type de symétrie A_1 avec des contributions d'élongation majeures, et attribués expérimentalement comme $(\nu_1, 0, 0)$.

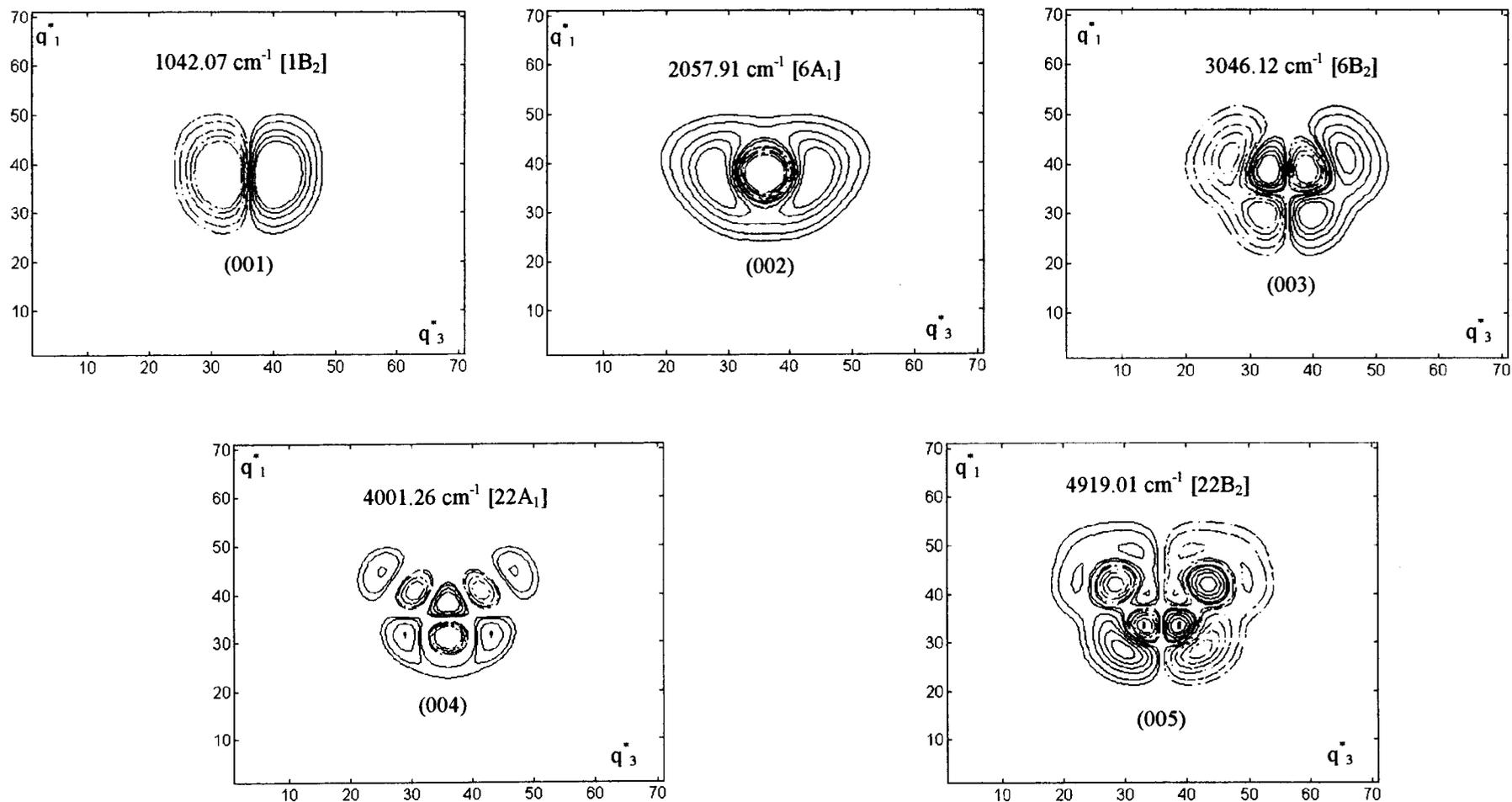
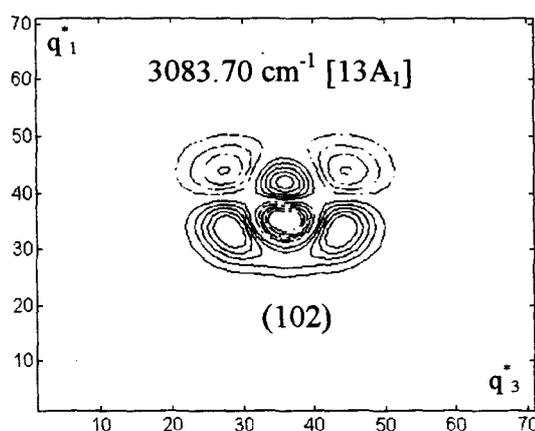


Figure II.11.
 Contours en coordonnées normales q_1^* , q_3^* (et $q_2^* = 0$) des fonctions d'onde des états vibrationnels de type de symétrie A_1 et B_2 avec des contributions d'élongation majeures, et attribués expérimentalement comme $(0,0,\nu_3)$.

Les problèmes d'identification ont été étudiés aussi pour des niveaux autres que ceux des séries précédemment regardées. Dans les figures suivantes nous montrons des contours de fonctions d'onde pour certains états vibrationnels $(v_1, 0, v_3)$ que ce soit pour des basses énergies ou des énergies élevées. Ces fonctions d'onde sont données en fonction de q_1^* et q_3^* avec $q_2 = 0$. Les exemples pris sont les niveaux jusqu'à 5308 cm^{-1} environ, plus quelques niveaux observés par SRRD [II.33]. Pour chaque état nous donnons les attributions "normales" $(v_1, 0, v_3)$, les énergies calculées, ainsi que les attributions "globales" $[N\Gamma_{vib}]$ données par nos calculs. Nous faisons apparaître aussi les plus forts coefficients $B_{n_1, n_3, n_b}^{\Gamma_{vib}, N}$ provenant de la décomposition des fonctions d'onde sur la base constituée des fonctions propres de l'oscillateur Morse à deux dimensions et de l'Hamiltonien de pliage; c'est à dire la décomposition :

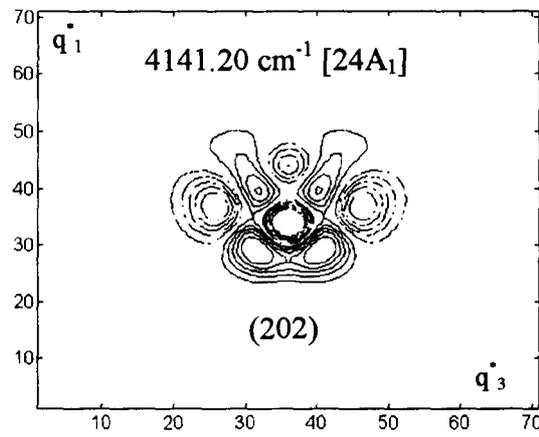
$$|J = 0, \Gamma_{vib}, N\rangle = \sum_{n_1, n_3, n_b} B_{n_1, n_3, n_b}^{\Gamma_{vib}, N} |n_1 n_3 \Gamma_{vib}\rangle |n_b\rangle$$

✓ Etats de type de symétrie A_1 :



Le plus grand coefficient est $B_{n_1, n_3, n_b}^{A_1, 13} = -0.872067$

pour $n_1 = 0, n_3 = 3, n_b = 0$

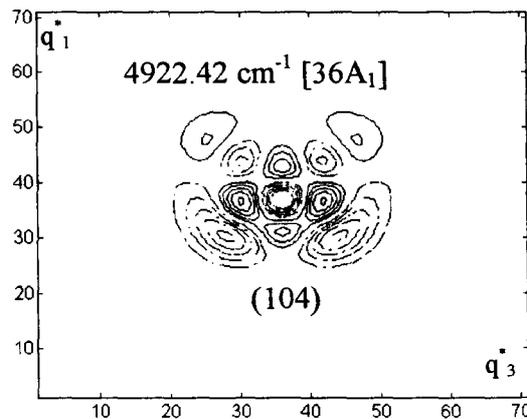


Les 2 plus grands coefficients sont $B_{n_1, n_3, n_b}^{A_1, 24} = 0.559786$

pour $n_1 = 1, n_3 = 3, n_b = 0$

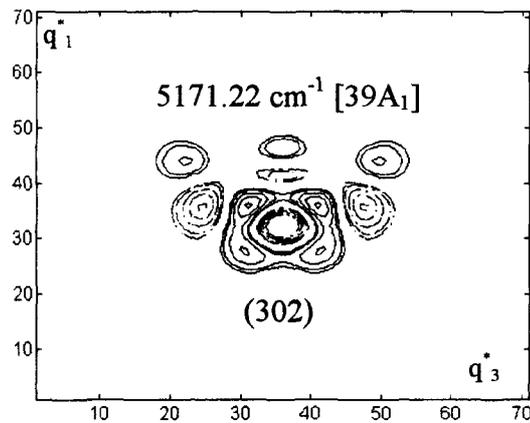
et $B_{n_1, n_3, n_b}^{A_1, 24} = -0.486772$ pour $n_1 = 2, n_3 = 2, n_b = 0$

Pour cet état nous avons deux contributions majeures, une pour $n_1 = 1, n_3 = 3, n_b = 0$ et une pour $n_1 = 2, n_3 = 2, n_b = 0$ traduisant un mélange important des deux fonctions d'onde $|n_1 = 1, n_3 = 3 A_1 \rangle |n_b = 0 \rangle$ et $|n_1 = 2, n_3 = 2 A_1 \rangle |n_b = 0 \rangle$ dû à des interactions élongation-élongation.



Le plus grand coefficient est $B_{n_1, n_3, n_b}^{A_1, 36} = 0.751274$

pour $n_1 = 0, n_3 = 5, n_b = 0$

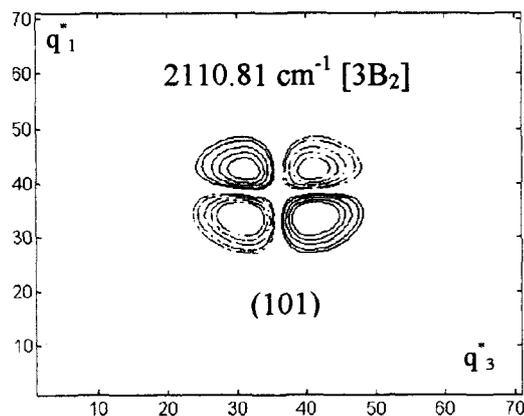


Le plus grand coefficient est $B_{n_1, n_3, n_b}^{A_1, 39} = -0.722988$

pour $n_1 = 1, n_3 = 4, n_b = 0$

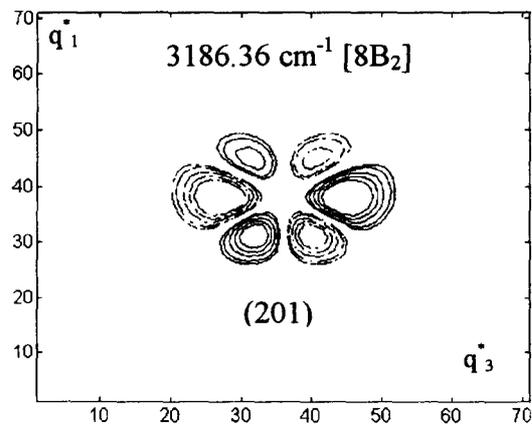
Pour ces états, nous voyons bien qu'il est difficile, en comptabilisant les nœuds dans chaque direction q_1^* et q_3^* , d'établir une relation claire entre ces nœuds et les nombres quantiques "normaux" ($\nu_1\nu_2\nu_3$) attribués traditionnellement dans les études spectroscopiques (basées sur des extrapolations polynomiales). Cependant pour les états (102) et (104) nous pouvons tout de même retrouver les attributions traditionnelles plus ou moins bien.

✓ Etats de type de symétrie B_2 :



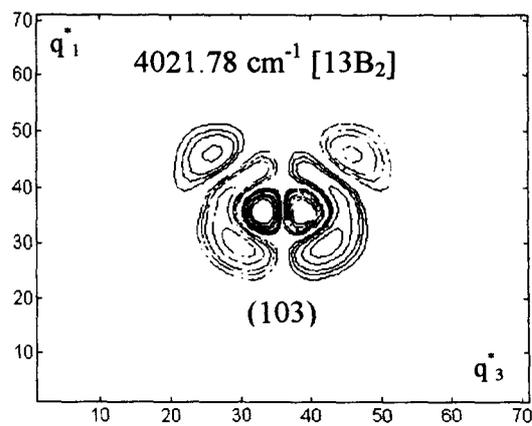
Le plus grand coefficient est $B_{n_1, n_3, n_b}^{B_2, 3} = 0.917115$

pour $n_1 = 0, n_3 = 2, n_b = 0$



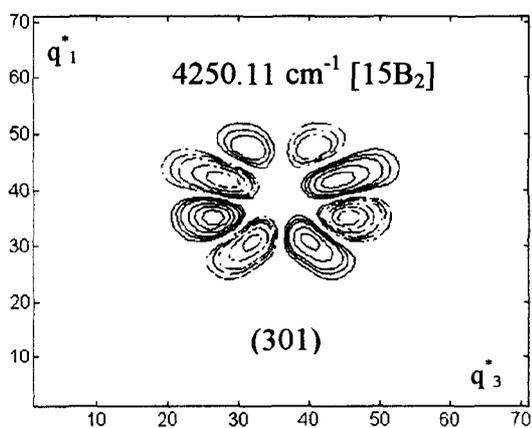
Le plus grand coefficient est $B_{n_1, n_3, n_b}^{B_2, 8} = 0.841123$

pour $n_1 = 1, n_3 = 2, n_b = 0$



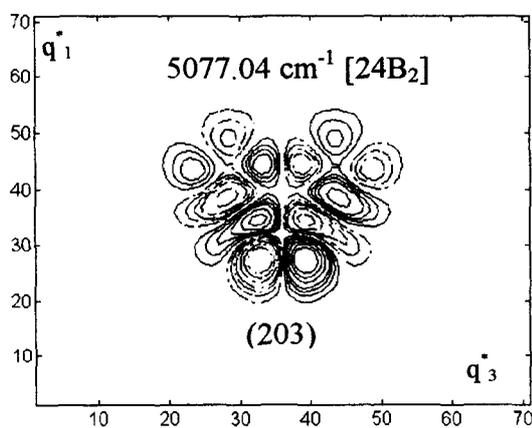
Le plus grand coefficient est $B_{n_1, n_3, n_b}^{B_2, 13} = 0.823930$

pour $n_1 = 0, n_3 = 4, n_b = 0$



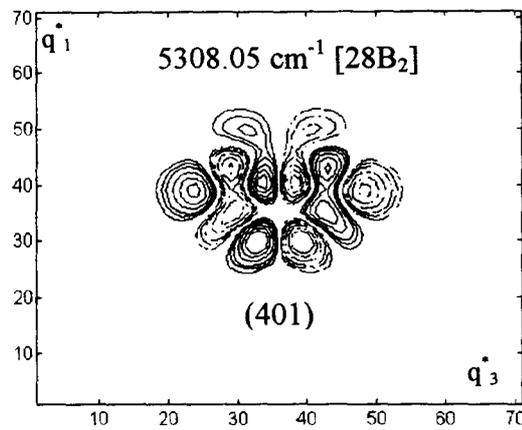
Le plus grand coefficient est $B_{n_1, n_3, n_b}^{B_2, 15} = 0.752667$

pour $n_1 = 1, n_3 = 3, n_b = 0$



Le plus grand coefficient est $B_{n_1, n_3, n_b}^{B_2, 24} = -0.757304$

pour $n_1 = 1, n_3 = 4, n_b = 0$



Le plus grand coefficient est $B_{n_1, n_3, n_b}^{B_2, 28} = 0.703936$
 pour $n_1 = 2, n_3 = 3, n_b = 0$

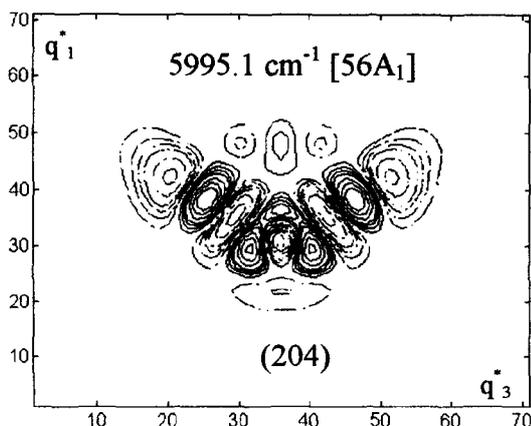
Les conclusions concernant le type de symétrie B_2 sont similaires à celles concernant le type de symétrie A_1 . Cependant pour l'état (101) et dans une moindre mesure pour les états (201), (103) et (301), les relations entre nœuds et attributions spectroscopiques sont assez claires (pour (101) nous n'avons pas en fait de problème pour donner le label (101) en comptant les nœuds, nous retrouvons bien 1 nœud selon la direction q_1^* et 1 selon la direction q_3^*). Pour les états (203) et (401), l'identification $(\nu_1, 0, \nu_3)$ selon le nombre de nœuds est ambiguë. Pour (401), nous pouvons compter 5 nœuds selon q_3^* et 0 selon q_1^* , donnant alors (005). Pour (203), il apparaît 4 nœuds selon q_1^* et 1 nœud selon q_3^* . Le label serait alors (401).

Ces problèmes d'attribution des niveaux vibrationnels deviennent plus importants pour des énergies encore plus élevées entre 5000 cm^{-1} et la limite de dissociation

✓ Niveaux observés par SRRD [II.33]

Nous avons tracé les fonctions d'onde de ces états vibrationnels. Ils correspondent aux niveaux situés à 5995 cm^{-1} et à 6926 cm^{-1} , respectivement attribués comme (204) et (304). Nous avons vu que ces états possédaient 2 ou 3 contributions majeures de fonctions propres d'élongations et de pliage $|N_s \Gamma_{vib}\rangle |n_b\rangle$. Nous donnons ici, pour chaque état, les contributions majeures de fonctions propres de l'oscillateur Morse et de pliage $|n_1 n_3 \Gamma_{vib}\rangle |n_b\rangle$, comme pour les états précédemment étudiés.

Les énergies indiquées sont les énergies calculées alors que l'attribution "normale" ($\nu_1\nu_2\nu_3$) est donnée par Chang *et coll.* [II.33].



Les 4 plus grands coefficients sont :

$$B_{n_1, n_3, n_b}^{A_1, 56} = -0.490569 \text{ pour } n_1 = 2, n_3 = 4, n_b = 0,$$

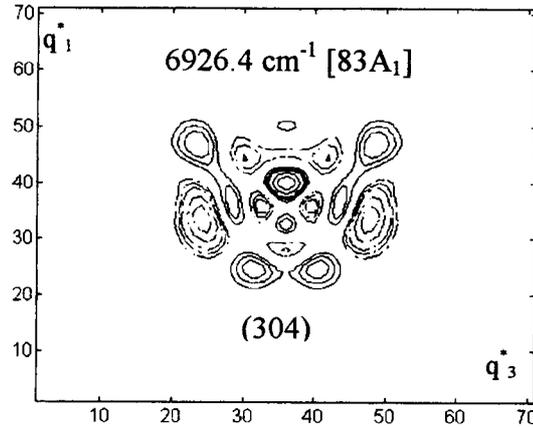
$$B_{n_1, n_3, n_b}^{A_1, 56} = -0.328627 \text{ pour } n_1 = 4, n_3 = 4, n_b = 0$$

$$B_{n_1, n_3, n_b}^{A_1, 56} = 0.314834 \text{ pour } n_1 = 1, n_3 = 5, n_b = 0$$

$$B_{n_1, n_3, n_b}^{A_1, 56} = 0.289684 \text{ pour } n_1 = 1, n_3 = 4, n_b = 0$$

Les autres coefficients plus faibles restent encore importants (nous avons un coefficient de 0.23), il n'y a donc pas de contribution réellement majeure de fonctions d'onde $|n_1 n_3 \Gamma_{vib} \rangle |n_b \rangle$. Notre étude confirme que $n_b \approx 0$ et que cet état appartient à la série "d'élongation" (le mouvement de pliage n'étant pas excité). Il est de même relativement difficile de donner l'attribution (204) à cet état en regardant le nombre de nœuds de la fonction d'onde selon q_1^* et q_3^* .

Le cas suivant est encore plus explicite. C'est l'état attribué comme étant (304) [II.33]. Les plus fortes contributions proviennent de fonctions d'onde d'ordre zéro dont le nombre quantique n_b est différent de zéro.



Pour cet état nous pouvons distinguer 3 coefficients les plus importants (mais les autres plus faibles restent relativement importants (le quatrième est -0.24 pour $n_b = 2$)). Les 3

coefficients sont :

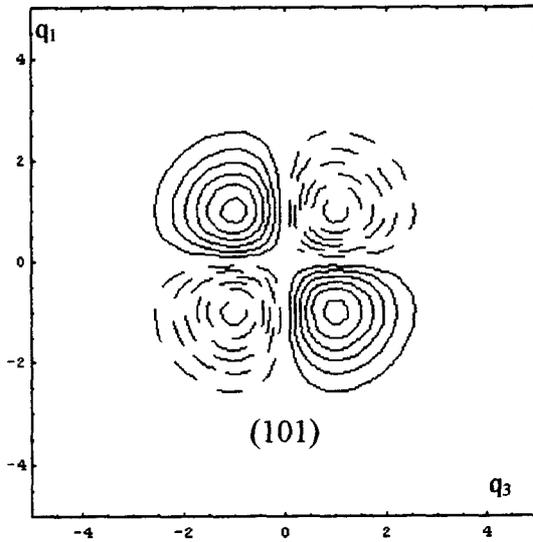
$$B_{n_1, n_3, n_b}^{A_1, 83} = 0.394044 \text{ pour } n_1 = 1, n_3 = 5 \text{ et } n_b = 1$$

$$B_{n_1, n_3, n_b}^{A_1, 83} = -0.353356 \text{ pour } n_1 = 1, n_3 = 6 \text{ et } n_b = 0$$

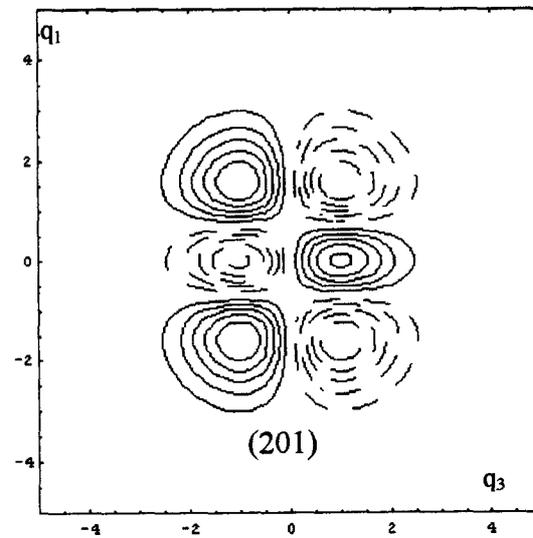
$$B_{n_1, n_3, n_b}^{A_1, 83} = 0.305273 \text{ pour } n_1 = 2, n_3 = 5 \text{ et } n_b = 0$$

Il n'y a pas réellement de contribution majeure de fonctions d'onde $|n_1 n_3 \Gamma_{vib}\rangle |n_b\rangle$ et les plus forts coefficients ne proviennent pas de fonctions d'onde $|n_1 n_3 \Gamma_{vib}\rangle |n_b\rangle$ avec $n_b = 0$ mais d'une fonction d'onde ayant une valeur de $n_b = 1$. Cela peut traduire de fortes interactions élongation-pliage mélangeant ces fonctions propres d'ordre zéro. Pour cet état il est impossible de retrouver le label (304) en comptant les nœuds selon la direction de q_1^* et de q_3^* .

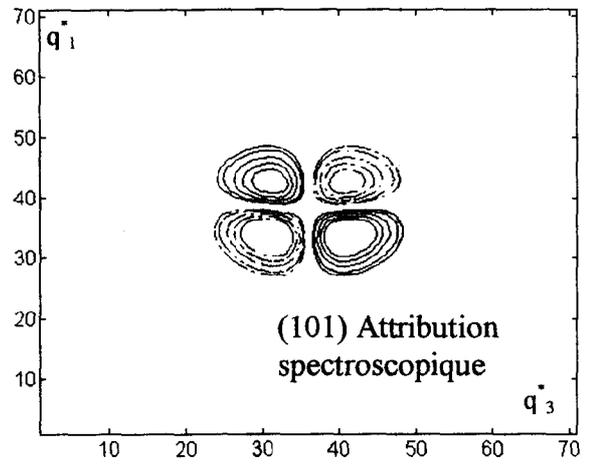
Pour mieux illustrer le problème qui existe dans les attributions conventionnelles des modes normaux de vibration pour les états hautement excités, nous comparons les fonctions d'onde $\psi_{v_1}(q_1)\psi_{v_2}(q_2)\psi_{v_3}(q_3)$ obtenues dans l'approximation de l'oscillateur harmonique à 3 dimensions et en coordonnées normales, aux fonctions d'onde obtenues par nos calculs et aussi exprimées dans les mêmes coordonnées. Les figures suivantes montrent les comparaisons pour la série des états attribués expérimentalement comme étant (302), (004), (301), (201), (101) et (104). Dans ce cas la coordonnée normale q_2 est fixée à zéro et les fonctions d'onde sont données en fonction de q_i^* ou q_i ($i = 1$ ou 3). De même nous faisons encore figurer nos attributions globales $[N \Gamma_{vib}]$ et les énergies vibrationnelles calculées.



Fonction d'onde de l'oscillateur harmonique
 $\Psi_1(q_1) \Psi_0(q_2 = 0) \Psi_1(q_3)$

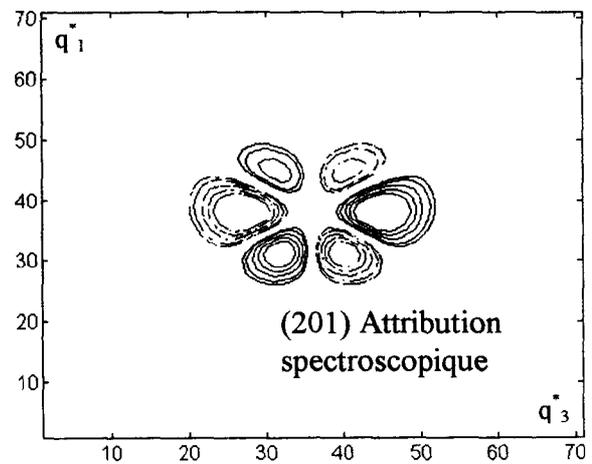


Fonction d'onde de l'oscillateur harmonique
 $\Psi_2(q_1) \Psi_0(q_2 = 0) \Psi_1(q_3)$



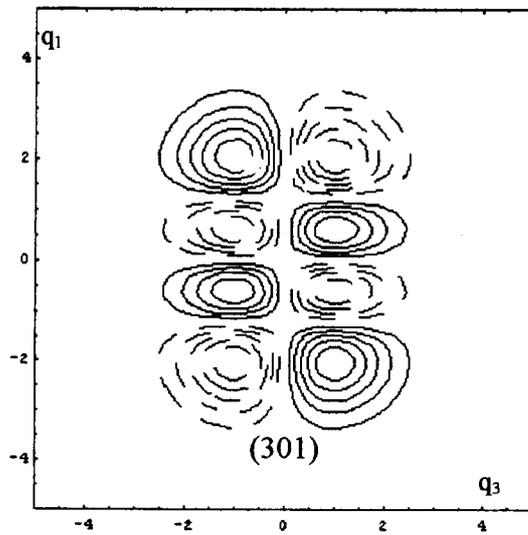
Etat $[3B_2]$, $E_{calc} = 2110.81 \text{ cm}^{-1}$

Fonction d'onde $[3B_2]$ obtenue avec
 notre surface de potentiel

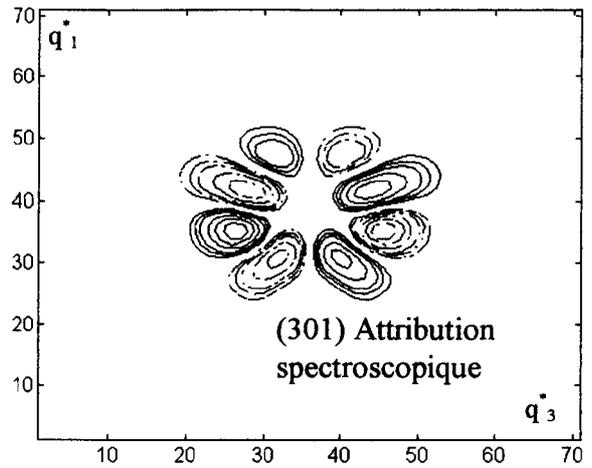


Etat $[8B_2]$, $E_{calc} = 3186.36 \text{ cm}^{-1}$

Fonction d'onde $[8B_2]$ obtenue avec
 notre surface de potentiel

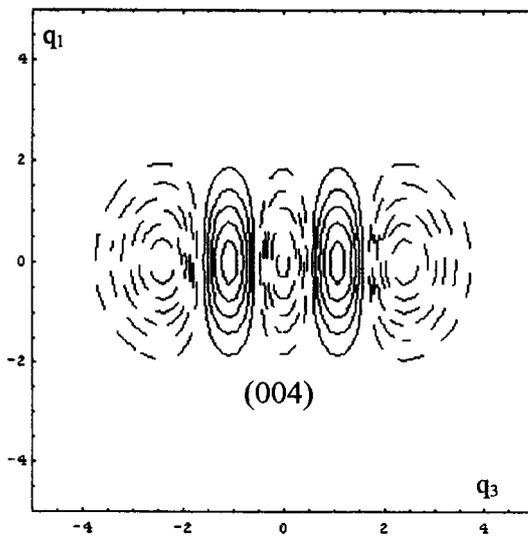


Fonction d'onde de l'oscillateur harmonique
 $\Psi_3(q_1) \Psi_0(q_2 = 0) \Psi_1(q_3)$

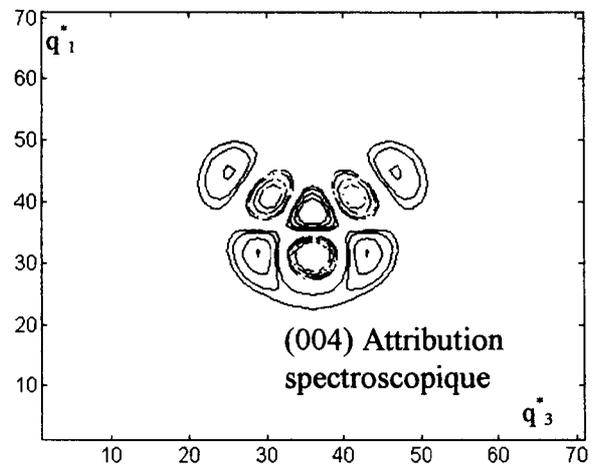


Etat $[15B_2]$, $E_{calc} = 4250.11 \text{ cm}^{-1}$

Fonction d'onde $[15B_2]$ obtenue avec
 notre surface de potentiel

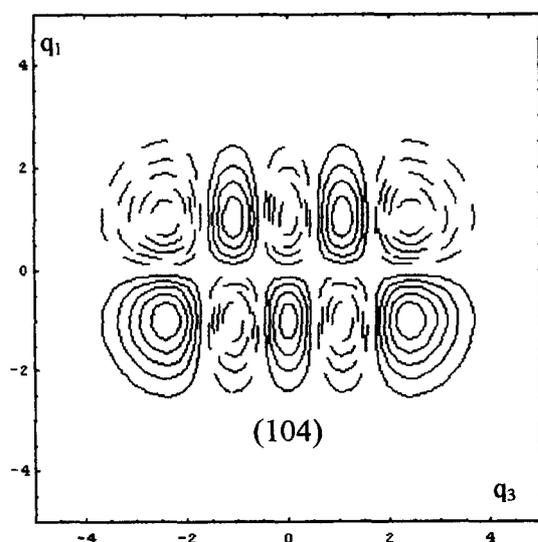


Fonction d'onde de l'oscillateur harmonique
 $\Psi_0(q_1) \Psi_0(q_2 = 0) \Psi_4(q_3)$

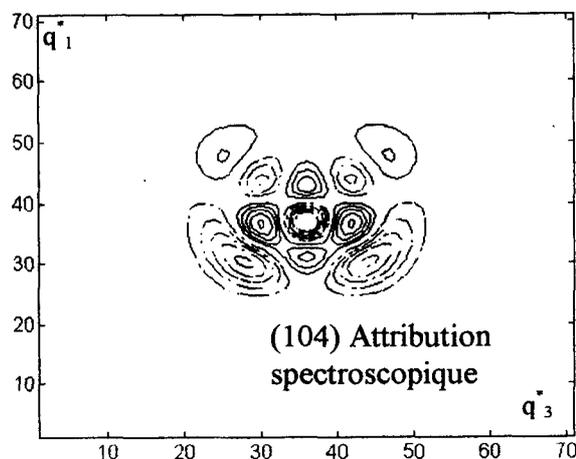


Etat $[22A_1]$, $E_{calc} = 4001.26 \text{ cm}^{-1}$

Fonction d'onde $[22A_1]$ obtenue avec
 notre surface de potentiel

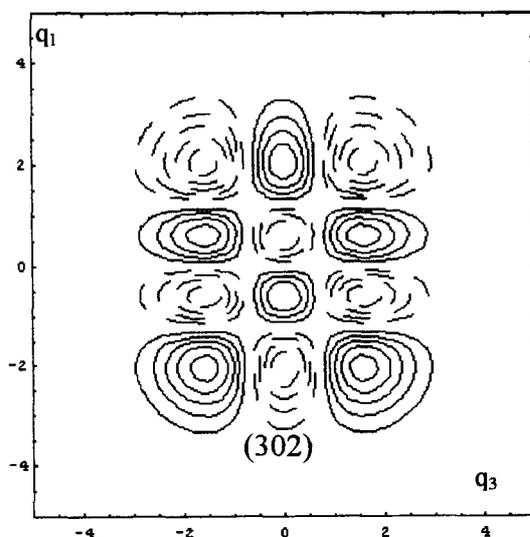


Fonction d'onde de l'oscillateur harmonique
 $\Psi_1(q_1) \Psi_0(q_2 = 0) \Psi_4(q_3)$

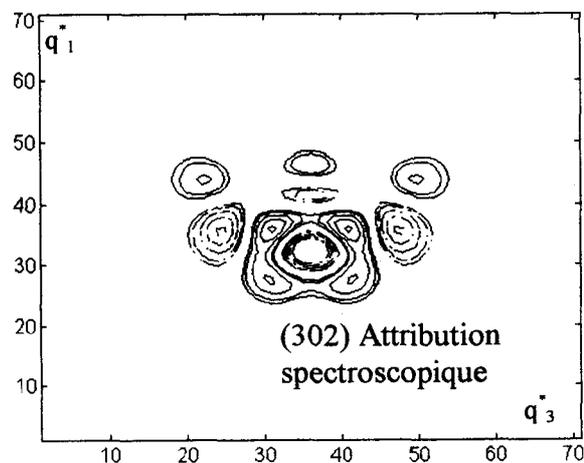


Etat $[36A_1]$, $E_{calc} = 4922.42 \text{ cm}^{-1}$

Fonction d'onde $[36A_1]$ obtenue avec
 notre surface de potentiel



Fonction d'onde de l'oscillateur harmonique
 $\Psi_3(q_1) \Psi_0(q_2 = 0) \Psi_2(q_3)$



Etat $[39A_1]$, $E_{calc} = 5171.22 \text{ cm}^{-1}$

Fonction d'onde $[39A_1]$ obtenue avec
 notre surface de potentiel

Il est clair que pour les états peu excités situés dans la région où le potentiel est presque harmonique, les fonctions d'onde sont similaires aux fonctions d'onde d'un oscillateur harmonique. Pour les états plus excités situés dans la région où le potentiel est anharmonique (niveaux situés de la moitié du puits de potentiel jusqu'à la limite de

dissociation), les fonctions d'onde sont différentes des fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique.

Pour de faibles valeurs d'énergie, l'attribution peut se faire par équivalence entre les labels ($N_s = (n_1, n_3)$, Γ_{vib}) et les labels (ν_1, ν_3) suivant une tradition historiquement adaptée en spectroscopie d'ozone, d'une part et par équivalence entre le label n_b et ν_2 d'autre part. Une autre possibilité d'identification des états excités calculés à partir de notre SEP avec l'attribution traditionnelle des états observés, s'appuie sur la comparaison des énergies calculées et observées pour une polyade d'élongation donnée. Jusqu'à 5000 ou 6000 cm^{-1} , ces procédés sont applicables car les erreurs de calculs sont largement inférieures aux écarts entre niveaux de même symétrie. Pour des états plus excités approchant la limite de dissociation la densité des niveaux augmente très rapidement. D'autre part la structure de polyades classiques avec $\nu_1 + \nu_3 = \text{constante}$ devient de moins en moins claire à cause des croisements entre ces polyades. De plus il y a des mélanges de fonctions d'ondes de plus en plus forts. Ces procédés d'attribution "normale" deviennent alors ambigus et quasi – arbitraires.

Il apparaît donc que l'utilisation des coordonnées normales ne peut fournir une description complète et satisfaisante de l'ensemble des états d'énergies élevées.

Qu'en est-il de l'utilisation des modes locaux de vibration ? Le problème apparaît aussi si nous voulons attribuer les états à l'aide des labels (n_1, n_3, n_b , Γ_{vib}), non pas en regardant le plus grand coefficient $B_{n_1, n_3, n_b}^{\Gamma_{vib}, N}$ du développement

$$|J = 0, \Gamma_{vib}, N\rangle = \sum_{n_1, n_3, n_b} B_{n_1, n_3, n_b}^{\Gamma_{vib}, N} |n_1, n_3, \Gamma_{vib}\rangle |n_b\rangle, \text{ mais en comparant les fonctions}$$

d'onde obtenues aux fonctions d'onde d'un oscillateur Morse de dimension deux et d'ordre zéro.

II – 5.3. *Nœuds des fonctions d'onde et modes locaux.*

Pour cette étude nous avons pris quelques niveaux en exemple. Nous avons tracé les fonctions d'onde, exprimées en coordonnées internes, puis nous les avons comparées aux fonctions propres d'un oscillateur Morse à deux dimensions et d'ordre zéro quantifié par les nombres quantiques n_1 et n_3 . Pour chaque état nous faisons figurer l'attribution [N, Γ_{vib}] de notre calcul ainsi que les labels [$n_1, n_3, n_b, \Gamma_{vib}$] correspondant aux contributions principales des fonctions de base. Nous donnons donc les plus gros coefficients $B_{n_1, n_3, n_b}^{\Gamma_{vib}, N}$ avec les nombres

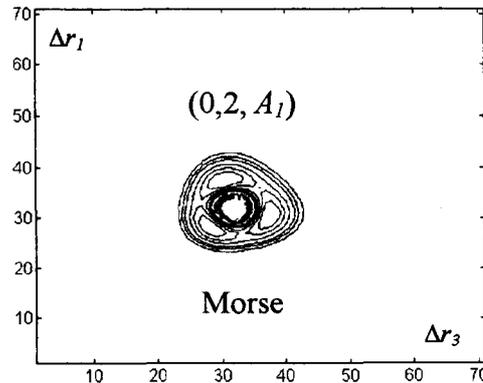
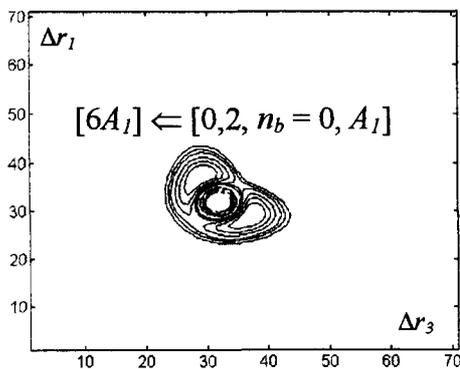
quantiques n_1, n_3, n_b . Pour chaque fonction propre de Morse, nous donnons les labels traditionnels des états d'un oscillateur de Morse de dimension deux sans interaction (n_1, n_3, Γ_{vib}) (et avec $n_b = 0$).

Sur les tracés Δr_1 et Δr_3 sont en unités arbitraires.

□ Etat $[N, \Gamma_{vib}] = [6A_1] \leftarrow [n_1 = 0, n_3 = 2, n_b = 0, A_1]$

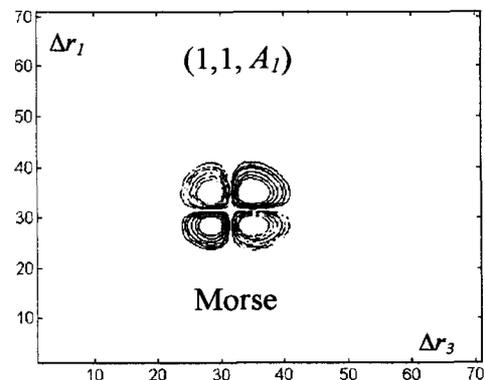
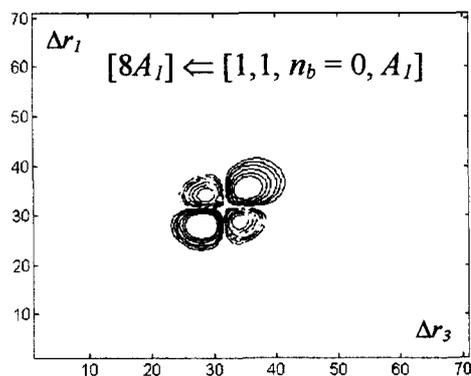
Le symbole \leftarrow signifie la contribution principale des fonctions de base $|n_1 n_3 \Gamma_{vib}\rangle |n_b = 0\rangle$ dans l'état final $|J = 0, \Gamma_{vib}, N\rangle$

Le plus grand coefficient est $B_{n_1, n_3, n_b}^{A_1, 6} = 0.916165$ pour $n_1 = 0, n_3 = 2$ et $n_b = 0$



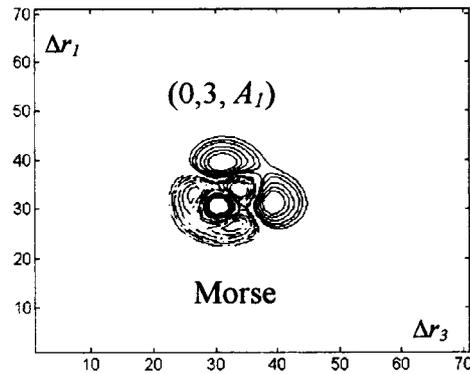
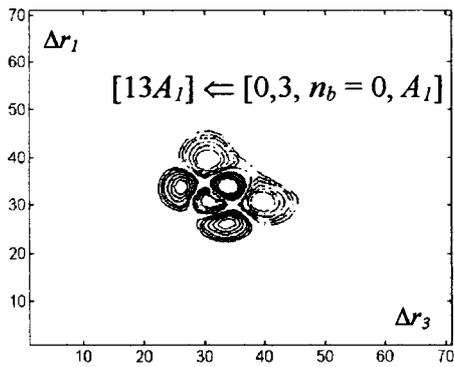
□ Etat $[8A_1] \leftarrow [n_1 = 1, n_3 = 1, n_b = 0, A_1]$

Le plus grand coefficient est $B_{n_1, n_3, n_b}^{A_1, 8} = 0.847133$ pour $n_1 = 1, n_3 = 1$ et $n_b = 0$



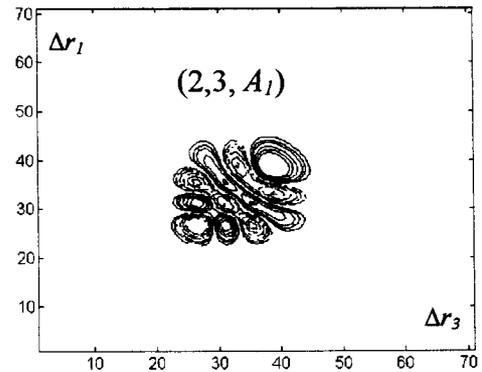
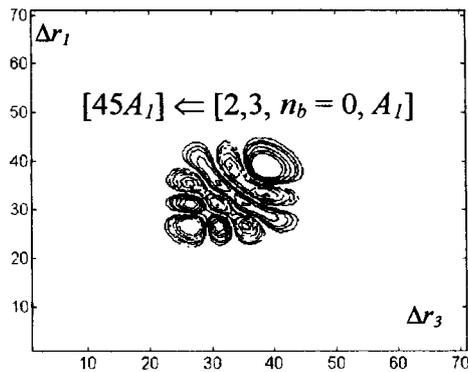
- Etat $[13A_1] \leftarrow [n_1 = 0, n_3 = 3, n_b = 0, A_1]$

Le plus grand coefficient est $B_{n_1, n_3, n_b}^{A_1, 13} = -0.872067$ pour $n_1 = 0, n_3 = 3$ et $n_b = 0$



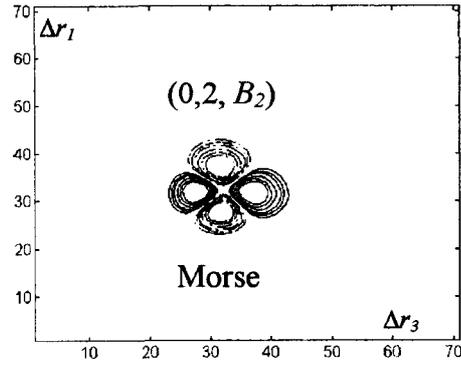
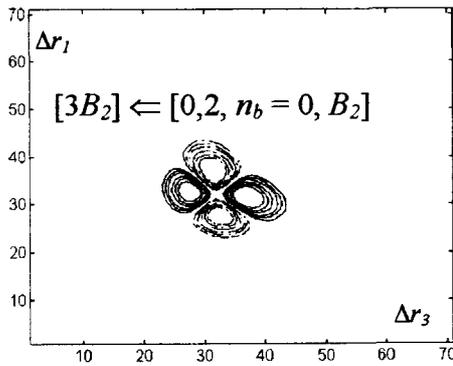
- Etat $[45A_1] \leftarrow [n_1 = 2, n_3 = 3, n_b = 0, A_1]$

Le plus grand coefficient est $B_{n_1, n_3, n_b}^{A_1, 45} = 0.627967$ pour $n_1 = 2, n_3 = 3$ et $n_b = 0$



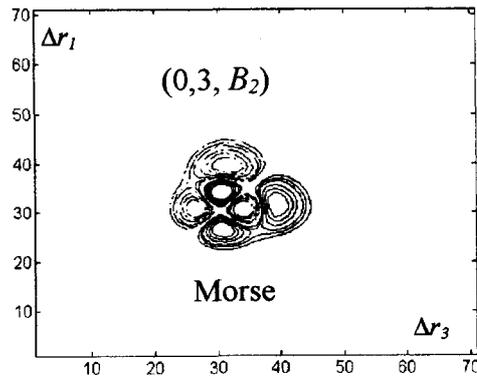
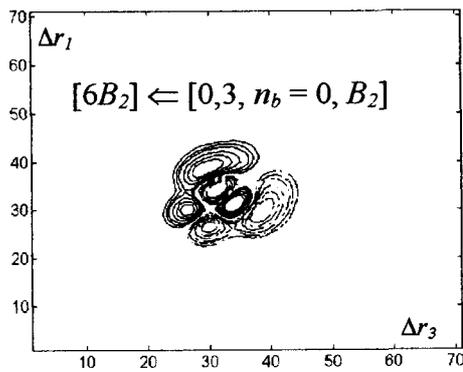
- Etat $[3B_2] \leftarrow [n_1 = 0, n_3 = 2, n_b = 0, B_2]$

Le plus grand coefficient est $B_{n_1, n_3, n_b}^{B_2, 3} = 0.917115$ pour $n_1 = 0, n_3 = 2$ et $n_b = 0$



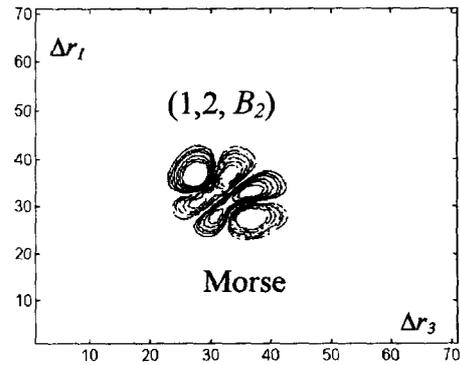
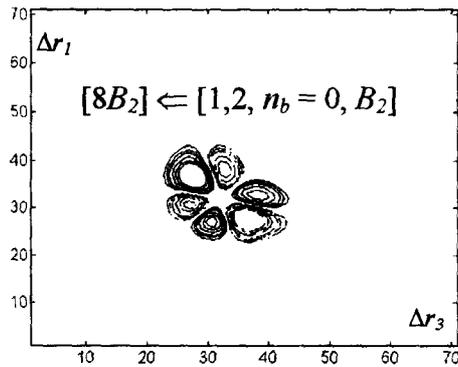
- Etat $[6B_2] \leftarrow [n_1 = 0, n_3 = 3, n_b = 0, B_2]$

Le plus grand coefficient est $B_{n_1, n_3, n_b}^{B_2, 6} = -0.872072$ pour $n_1 = 0, n_3 = 3$ et $n_b = 0$



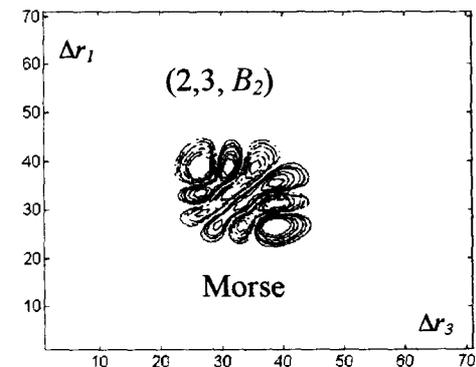
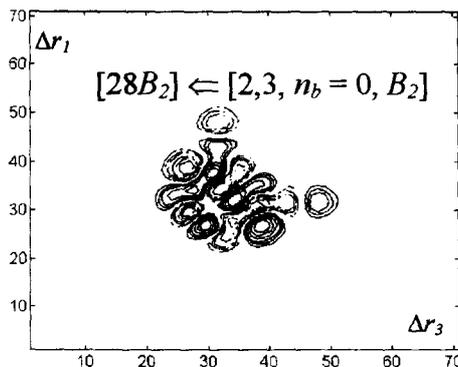
□ Etat $[8B_2] \leftarrow [n_1 = 1, n_3 = 2, n_b = 0, B_2]$

Le plus grand coefficient est $B_{n_1, n_3, n_b}^{B_2, 8} = 0.841123$ pour $n_1 = 1, n_3 = 2$ et $n_b = 0$



□ Etat $[28B_2] \leftarrow [n_1 = 2, n_3 = 3, n_b = 0, B_2]$

Le plus grand coefficient est $B_{n_1, n_3, n_b}^{B_2, 28} = 0.703936$ pour $n_1 = 2, n_3 = 3$ et $n_b = 0$



Nous remarquons que pour certains états avec une contribution majeure $[n_1 n_3, n_b = 0, \Gamma_{vib}]$, la forme de la fonction d'onde est différente de celle de la fonction d'onde d'un état Morse $(n_1 n_3, \Gamma_{vib})$. Nous pouvons donc difficilement attribuer certains de ces états avec les labels $(n_1 n_3, n_b = 0, \Gamma_{vib})$ par simple comparaison des fonctions d'onde. Ce qui peut signifier que les modes locaux ne peuvent fournir une description complète et satisfaisante des niveaux d'énergie élevés.

II – 5.4. Discussion sur les nœuds des fonctions d'onde et les nombres quantiques.

La mécanique quantique prévoit une relation directe entre le nombre quantique de vibration (ν) d'un état et le nombre de nœuds (N_{noeud}) de la fonction d'onde correspondante pour un oscillateur harmonique ou légèrement anharmonique : $\nu = N_{noeud}$.

Cette identification pourrait servir comme une procédure systématique d'attribution des nombres quantiques ($\nu_1\nu_2\nu_3$) des vibrations normales moléculaires à partir d'une SEP. En effet cette procédure fonctionne assez bien pour certaines molécules comme SO_2 [II.45] et NO_2 [II.46]. Nous avons vu que dans le cas de l'ozone elle est applicable pour certains états mais pas pour les autres, comme la série $(00\nu_3)$ par exemple (figure II.11). Il est alors clair que les nombres quantiques ($\nu_1\nu_2\nu_3$) ne sont plus de bons nombres quantiques pour ces états très excités.

Il était déjà connu d'après la littérature que les résonances anharmoniques, en particulier la résonance de Darling-Dennison, pouvait mélanger les fonctions d'onde à un point tel que cette attribution devenait ambiguë. A notre connaissance, toutes ces études, dans le cas de l'ozone, ont été effectuées à partir de l'Hamiltonien effectif de Darling-Dennison ou à partir d'une autre approche algébrique équivalente, faute d'une bonne SEP permettant de modéliser les états très excités. Il s'agissait alors de fonctions d'onde effectives. D'autre part ces études s'appuyaient sur des modèles d'élongation pure de dimension 2 dans le cadre de polyades classique $P = \nu_1 + \nu_3$, sans tenir compte de la variable de pliage.

La contribution de notre travail est que pour la première fois le comportement des fonctions d'onde est systématiquement calculé pour l'ensemble de tous les états de l'ozone spectroscopiquement accessibles, en utilisant l'Hamiltonien complet de dimension 3 vibrationnel et à partir de la surface de potentiel précise. Cette étude met en évidence que l'interaction pliage-élongation est importante surtout pour des états très excités (comme par exemple l'état $[83A_1]$), ce qui est en accord avec les analyses récentes des spectres expérimentaux [II.2] et [II.47]. Certaines fonctions d'onde contiennent des contributions très importantes en provenance des fonctions de base de polyades différentes avec ν_2 différent.

Il est donc clair que les modèles de dimension 2 ne sont pas suffisants dans le cas de l'ozone. Notre étude permet de quantifier et de visualiser ces diverses interactions au travers des diagrammes de fonctions d'onde.

II – 6. CONSTANTES DE FORCE ET PARAMETRES MOLECULAIRES.

Il est intéressant de calculer les constantes de force et les paramètres moléculaires à l'aide de notre SEP afin de les comparer à ceux obtenus par des méthodes perturbatives. Ces constantes de force sont calculées en dérivant notre fonction potentielle. Puis partant de là, nous calculons les paramètres $k_{ijl\dots}$ de l'expression (I.A.9) d'une part, ainsi que les fréquences harmoniques ω_i et constantes anharmoniques x_{ij} d'autre part. Nous déterminons aussi dans ce paragraphe les constantes de couplage de Coriolis ζ_{kl}^α . Toutes ces grandeurs sont alors comparées aux grandeurs obtenues par la théorie traditionnelle (chapitre I, partie A) utilisant le développement perturbatif et les paramètres effectifs empiriques des Hamiltoniens.

II – 6.1. Constantes de force.

Les constantes de force de la molécule d'ozone sont obtenues en dérivant notre fonction potentielle, V , par rapport aux différentes coordonnées internes, en $r_i = r^e$ ($i = 1,3$) et en $\alpha = \alpha^e$. Nous avons les expressions suivantes pour chaque constante de force quadratique (dérivées évaluées en $r_i = r^e$ ($i = 1,3$) et en $\alpha = \alpha^e$) :

$$f_{rr} = \frac{\partial^2 V(r_1, r_3, \bar{\rho})}{\partial r_i^2}$$

$$f_{rr'} = \frac{\partial^2 V(r_1, r_3, \bar{\rho})}{\partial r_1 \partial r_3}$$

$$f_{r\alpha} = \frac{\partial^2 V(r_1, r_3, \bar{\rho})}{\partial r_i \partial \alpha}$$

$$f_{\alpha\alpha} = \frac{\partial^2 V(r_1, r_3, \bar{\rho})}{\partial \alpha^2}$$

Dans les deux dernières expressions nous avons $\alpha = \pi - \bar{\rho}$. Pour les constantes de force cubiques nous avons :

$$f_{rrr} = \frac{\partial^3 V(r_1, r_3, \bar{\rho})}{\partial r_i^3}$$

$$f_{rrr'} = \frac{\partial^3 V(r_1, r_3, \bar{\rho})}{\partial r_1^2 \partial r_3}$$

$$f_{rr\alpha} = \frac{\partial^3 V(r_1, r_3, \bar{\rho})}{\partial r_i^2 \partial \alpha}$$

$$f_{ra\alpha} = \frac{\partial^3 V(r_1, r_3, \bar{\rho})}{\partial r_i \partial \alpha^2}$$

$$f_{rr'\alpha} = \frac{\partial^3 V(r_1, r_3, \bar{\rho})}{\partial r_1 \partial r_3 \partial \alpha}$$

$$f_{aaa} = \frac{\partial^3 V(r_1, r_3, \bar{\rho})}{\partial \alpha^3}$$

Dans les expressions contenant α , nous avons $\alpha = \pi - \bar{\rho}$. Enfin les constantes de force quartiques sont données par :

$$f_{rrrr} = \frac{\partial^4 V(r_1, r_3, \bar{\rho})}{\partial r_i^4}$$

$$f_{rrrr'} = \frac{\partial^4 V(r_1, r_3, \bar{\rho})}{\partial r_1^3 \partial r_3}$$

$$f_{rrr\alpha} = \frac{\partial^4 V(r_1, r_3, \bar{\rho})}{\partial r_i^3 \partial \alpha}$$

$$f_{ra\alpha\alpha} = \frac{\partial^4 V(r_1, r_3, \bar{\rho})}{\partial r_i \partial \alpha^3}$$

$$f_{rr'\alpha\alpha} = \frac{\partial^4 V(r_1, r_3, \bar{\rho})}{\partial r_1 \partial r_3 \partial \alpha^2}$$

$$f_{aaaa} = \frac{\partial^4 V(r_1, r_3, \bar{\rho})}{\partial \alpha^4}$$

$$f_{rr\alpha\alpha} = \frac{\partial^4 V(r_1, r_3, \bar{\rho})}{\partial r_i^2 \partial \alpha^2}$$

$$f_{rrr'r'} = \frac{\partial^4 V(r_1, r_3, \bar{\rho})}{\partial r_1^2 \partial r_3^2}$$

$$f_{rrr'\alpha} = \frac{\partial^4 V(r_1, r_3, \bar{\rho})}{\partial r_1^2 \partial r_3 \partial \alpha}$$

Dans les expressions contenant α , nous avons $\alpha = \pi - \bar{\rho}$.

Nous donnons dans la table II.10 les valeurs de ces constantes de force.

Constantes de force	Valeurs	Unités
f_{rr}	5,779	mdyne/Å
$f_{rr'}$	1,235	mdyne/Å
f_{ra}	0,292	mdyne
f_{aa}	2,263	mdyneÅ
$f_{rrr'}$	1,510	mdyne/Å ²
f_{rra}	-0,728	mdyne/Å
f_{raa}	-4,550	mdyne
$f_{rr'a}$	-1,450	mdyne/Å
f_{aaa}	-4,490	mdyneÅ
f_{rrr}	-42,312	mdyne/Å ²
f_{rrrr}	180,869	mdyne/Å ³
f_{aaaa}	10,564	mdyneÅ
$f_{rrr'r'}$	5,982	mdyne/Å ³
f_{rraa}	4,909	mdyne/Å
f_{raaa}	16,797	mdyne
$f_{rrr'\alpha}$	9,891	Mdyne/Å ²
$f_{rrrr'}$	3,654	Mdyne/Å ³
f_{rrra}	8,604	Mdyne/Å ²
$f_{rr'aa}$	12,402	Mdyne/Å

Table II.10.

Constantes de force de l'ozone obtenues à partir du potentiel étudié.

C'est à partir de ces constantes de force que nous avons obtenu les différents paramètres moléculaires de l'ozone tels que les coefficients de couplage de Coriolis, les constantes anharmoniques, les fréquences harmoniques ainsi que les paramètres anharmoniques $k_{ijl...}$ du potentiel.

II – 6.2. Paramètres anharmoniques du potentiel.

Dans le chapitre I, nous avons vu que la fonction potentielle est souvent exprimée comme un développement en série de Taylor en coordonnées normales au voisinage de la position d'équilibre. Si le développement est exprimé en coordonnées normales sans dimension nous avons l'expression (I.A.9). Les paramètres $k_{ijl\dots}$ de (I.A.9) sont alors appelées paramètres anharmoniques du potentiel (en cm^{-1}). A partir des constantes de force obtenues, la fonction potentielle peut être exprimée comme un développement en série de Taylor en coordonnées internes et au voisinage de la position d'équilibre. Nous transformons alors ces coordonnées internes en coordonnées normales sans dimension selon la méthode de Kuchitsu *et coll.* [II.48]. En regroupant les termes en $q_1^a q_2^b q_3^c$ par puissances $a+b+c$ identiques et en identifiant avec un développement en série Taylor en coordonnées normales et au voisinage de la position d'équilibre, nous obtenons les différentes dérivées du potentiel par rapport à ces coordonnées normales, c'est à dire les paramètres $k_{ijl\dots}$ recherchés.

Pour procéder ainsi nous devons toutefois obtenir les fréquences harmoniques ω_i ($i = 1$ à 3), et les éléments de la matrice L , matrice de passage des coordonnées internes aux coordonnées normales. Pour cela nous diagonalisons la matrice $A = G F$, où F est la matrice des constantes de force quadratiques et G la matrice de l'énergie cinétique, exprimée en coordonnées internes, de la molécule. Cette procédure est donnée dans la référence [II.44] et dans la thèse de Barbe [II.49]. Les valeurs propres de A sont proportionnelles aux fréquences harmoniques tandis que les vecteurs propres sont liés aux éléments matriciels de L . En prenant pour les éléments de F , les constantes de force précédemment calculées et pour les éléments de G , la masse atomique de l'oxygène ainsi que nos valeurs de r^e et α^e ; nous obtenons les fréquences harmoniques données dans la table II.11 suivante.

	Fréquences
ω_1	1132.3599 cm^{-1}
ω_2	714.6147 cm^{-1}
ω_3	1086.9427 cm^{-1}

Table II.11.

Fréquences harmoniques de l'ozone.

Alors en appliquant la méthode de Kuchitsu *et coll.* [II.48] nous obtenons les paramètres anharmoniques suivants (table II.12) qui correspondent à la SEP définie dans la table II.6 :

Paramètres anharmoniques	Valeurs en cm^{-1}
k_{111}	-37.08
k_{112}	-12.27
k_{122}	-11.58
k_{133}	-196.67
k_{222}	-26.78
k_{233}	-63.94
k_{1111}	-0.25
k_{2222}	1.69
k_{3333}	4.24
k_{1122}	-4.14
k_{1133}	12.00
k_{2233}	-4.29

Table II.12.

Paramètres anharmoniques de $^{16}\text{O}_3$ en cm^{-1} .

Ces valeurs des constantes de force et du potentiel seront comparées, dans un prochain paragraphe, aux valeurs obtenues par des méthodes perturbatives traditionnelles.

Nous pouvons maintenant calculer les constantes anharmoniques et les coefficients de couplage de Coriolis.

II – 6.3. Constantes anharmoniques spectroscopiques.

II – 6.3.1 Coefficients de couplage de Coriolis.

Dans le cas de la molécule d'ozone $^{16}\text{O}_3$, qui est une molécule triatomique non linéaire et appartenant au groupe de symétrie C_{2v} , les seuls coefficients de couplage de coriolis, donnés par la relation (I.A.4), non nuls sont les coefficients ζ^y_{13} et ζ^y_{23} où y est un des axes du repère d'Eckart (figure I.1). De même ζ^y_{13} et ζ^y_{23} sont reliés par la relation $(\zeta^y_{13})^2 + (\zeta^y_{23})^2 = 1$. Ainsi il suffit d'obtenir un des deux coefficients pour avoir le deuxième.

Dans le chapitre I nous avons donné une relation (I.A.26) permettant, à partir de deux constantes de force quadratiques f_{rr} et $f_{rr'}$, de l'élément $(G^{-1})_{11}$ de la matrice inverse de G ainsi qu'à partir de deux fréquences harmoniques ω_1 et ω_2 , d'obtenir le coefficient ζ^y_{13} . C'est la

relation de Meal et Polo [II.50]. En remplaçant alors dans cette relation les différentes grandeurs par leur valeur calculée précédemment, nous obtenons pour ζ'_{13} :

$$\zeta'_{13} = 0.693404$$

soit donc pour ζ'_{23} :

$$\zeta'_{23} = 0.720549$$

II – 6.3.2 Constantes anharmoniques spectroscopiques.

Les Transformations de Contact vues dans le chapitre I permettent d'établir les relations reliant les paramètres du potentiel k_{ijlm} aux constantes anharmoniques spectroscopiques x_{ij} . Ce sont les relations (I.A.22) et (I.A.23) bien connues dans la littérature [II.51]. Dans ces équations apparaissent les grandeurs A_e , B_e et C_e : ce sont les constantes de rotation de la molécule à l'équilibre. De même apparaît le coefficient de couplage de Coriolis ζ'_{13} .

Pour nos calculs des constantes anharmoniques spectroscopiques nous avons pris les valeurs des constantes $A_e = 3.55256 \text{ cm}^{-1}$, $B_e = 0.44908 \text{ cm}^{-1}$ et $C_e = 0.39872 \text{ cm}^{-1}$, obtenues par Barbe *et coll.* [II.5] et figurant dans la thèse de Chichery [II.52]. En utilisant les paramètres anharmoniques à quatre indices k_{ijlm} que nous avons calculé et notre valeur du coefficient de couplage de Coriolis ζ'_{13} , nous avons obtenu les x_{ij} . Elles figurent dans la table II.13 suivante

Constantes	Valeurs (cm^{-1})
x_{11}	-5.031
x_{22}	-1.237
x_{33}	-10.225
x_{12}	-6.983
x_{13}	-32.855
x_{23}	-15.426

Table II.13.

Constantes spectroscopiques obtenues à partir de notre SEP

Toutes les valeurs de ces grandeurs obtenues à partir de notre fonction potentielle ont été comparées aux nouvelles valeurs empiriques obtenues dans le cadre de l'approche

traditionnelle perturbative, et données dans la référence [II.5] et dans la thèse de Chichery [II.52]. C'est l'objet du paragraphe suivant.

II – 7. MISE A JOUR DES CONSTANTES DE FORCE DANS LE CADRE DE L'APPROCHE PERTURBATIVE.

A partir de données spectroscopiques, il est possible de calculer les constantes de force par une inversion des formules obtenues par la théorie des perturbations traditionnelles. Ce travail a été effectué par différents auteurs ([II.53], Barbe [II.49]) il y a quelques années. Depuis beaucoup de nouvelles bandes de l'ozone ont été observées à haute résolution spectrale et analysées, notamment dans les travaux de Flaud *et coll.* [II.54] et de Barbe *et coll.* [II.55] au GSMA. Le nombre de données expérimentales disponibles a largement augmenté. La revue détaillée est donnée dans le récent article de Flaud et Bacis [II.2] et de Mikhailenko [II.47]. Il est temps de mettre à jour les paramètres spectroscopiques et les constantes de force empiriques que l'on peut déduire. Ce travail a été récemment entrepris dans notre équipe au GSMA [II.5], [II.52], et nous présentons ici une partie de ces résultats, afin de les comparer aux résultats obtenus avec notre SEP globale.

II – 7.1. *Fréquences harmoniques, constantes anharmoniques et paramètres du potentiel.*

II – 7.1.1 *Fréquences harmoniques et constantes anharmoniques empiriques.*

L'analyse des bandes rovibrationnelles, jusqu'à 6000 cm^{-1} en énergie, effectuée dans les publications citées précédemment, complétée par le récent travail de thèse de Chichery [II.52], a permis d'obtenir différents paramètres spectroscopiques, ainsi que les fréquences harmoniques ω_i , les constantes anharmoniques x_{ij} , les paramètres d'interaction de rotation – vibration $\alpha^A_i, \alpha^B_i, \alpha^C_i$ [II.52], [II.5] et les coefficients de couplage de Darling – Dennison γ_{DD} [II.52], [II.5]. Les paramètres ω_i, x_{ij} ont été obtenus dans les références [II.5], [II.52] par ajustement des centres de bandes observés avec un Hamiltonien effectif polynomial de type Darling – Dennison H^{DD} (chapitre I). Les valeurs de A_e, B_e et C_e ainsi que les paramètres $\alpha^A_i, \alpha^B_i, \alpha^C_i$ ont été obtenus [II.5], [II.52] par ajustement du développement des paramètres rotationnels en puissance de $(\nu_i + 1/2)$ pour tous les états observés jusqu'à 3000 cm^{-1} .

Nous donnons dans la table II.14 les fréquences harmoniques et les constantes anharmoniques ainsi obtenues. Nous donnons aussi les valeurs de ces mêmes grandeurs

calculées à partir de notre fonction potentielle et données dans les tables II.11 et II.13. Dans la table II.15 nous donnons les valeurs des constantes d'interaction de rotation – vibration.

Paramètres	Constantes effectives de H^{DD} (cm^{-1}) [II.52]	Calculé à partir de notre SEP globale (cm^{-1})
ω_1	1133.013	1132.3599
ω_2	714.967	714.6147
ω_3	1087.277	1086.9427
x_{11}	-5.197	-5.031
x_{12}	-5.907	-6.983
x_{13}	-31.423	-32.855
x_{22}	-1.137	-1.237
x_{23}	-15.696	-15.426
x_{33}	-9.994	-10.225

Table II.14.

Fréquences harmoniques et constantes anharmoniques.

Paramètres	Valeurs (cm^{-1}) [II.52]
α^A_1	-0,00435
α^A_2	-0,05216
α^A_3	0,05359
α^B_1	0.00241
α^B_2	0,00117
α^B_3	0.00381
α^C_1	0,00197
α^C_2	0.00215
α^C_3	0,00333

Table II.15.

Paramètres d'interaction de rotation – vibration.

Si nous comparons les fréquences harmoniques et les constantes anharmoniques x_{ij} obtenues par l'ajustement de l'Hamiltonien effectif H^{DD} , d'une part et grâce à notre potentiel

d'autre part, nous constatons de faibles différences indiquant que notre fonction potentielle est fiable en ce qui concerne la prédiction de ces paramètres.

L'étape suivante a été de calculer les paramètres du potentiel en utilisant ces fréquences et ces constantes d'interaction de rotation – vibration.

II – 7.1.2 Paramètres empiriques du potentiel sous forme polynomiale obtenus via la théorie des perturbations.

Ces paramètres du potentiel peuvent être obtenues en inversant les relations (I.A.22), (I.A.23) et (I.A.25) données dans le chapitre I. L'inversion des relations (I.A.22) et (I.A.23), en prenant ω_i et x_{ij} de la table II.14 et les constantes A_e , B_e , C_e , donne les différentes valeurs des paramètres anharmoniques à quatre indices k_{ijlm} . L'inversion des équations (I.A.25) avec les paramètres d'interaction de rotation – vibration de la table II.15 (ainsi que les fréquences harmoniques et les constantes A_e , B_e , C_e) permettent d'obtenir les paramètres anharmoniques à trois indices k_{ijl} . Mais dans certaines de ces relations nous devons utiliser une valeur du coefficient de couplage de Coriolis ζ'_{13} .

La détermination de ce coefficient se fait là encore empiriquement en inversant une des relations (I.A.25) (voir le référence [II.5] et [II52]) connaissant les paramètres d'interaction de rotation – vibration (table II.15). Ce procédé donne la valeur empirique suivante :

$$\zeta'_{13} = 0.63101$$

Nous avons choisi aussi une autre valeur de ζ'_{13} afin de vérifier l'importance de ce coefficient dans le calcul des constantes de force. Nous avons pris la valeur obtenue à partir des constantes de force dérivant de notre fonction potentielle soit :

$$\zeta'_{13} = 0.693404$$

Il faut remarquer que dans les relations (I.A.23) et (I.A.25), le coefficient de couplage de Coriolis n'intervient que très faiblement face aux autres termes. Les deux choix pour ζ'_{13} donnent alors quasiment les mêmes valeurs des paramètres anharmoniques. Ainsi pour le calcul des constantes de force en prenant les deux valeurs de ζ'_{13} nous avons utilisé le même ensemble de paramètres anharmoniques (celui obtenu avec $\zeta'_{13} = 0.63101$). Ces paramètres sont donnés dans la table II.16 suivante. Ils sont aussi comparés aux paramètres obtenus par Barbe dans sa thèse [II.49] d'une part et aux paramètres calculés à partir de notre fonction potentielle (table II.12)

	Valeurs empiriques en cm^{-1}	réf. [II.49] en cm^{-1}	Valeurs de la table II.12 en cm^{-1}
k_{111}	-46.46	-48.1	-37.08
k_{122}	-15.37	-25.5	-11.58
k_{133}	-217.25	-225.8	-196.67
k_{112}	-28.57	-29.7	-12.27
k_{222}	-19.48	-19.2	-26.78
k_{233}	-59.78	-59.3	-63.94
k_{1111}	1.66	2.2	-0.25
k_{1122}	-0.84	-1.8	-4.14
k_{2222}	0.58	0.6	1.69
k_{1133}	27.17	28.3	12.00
k_{2233}	-6.54	-5.9	-4.29
k_{3333}	6.20	6.7	4.24

Table II.16.

Paramètres anharmoniques de $^{16}\text{O}_3$.

A partir de ces paramètres anharmoniques (1^{ère} colonne de la table II.16) et pour les deux valeurs du coefficient de couplage de Coriolis, nous avons obtenu les constantes de force empiriques.

II – 7.2. Constantes de force.

II – 7.2.1 Constantes de force quadratiques.

Connaissant les fréquences harmoniques ainsi que le coefficient de couplage de Coriolis, il est facile d'obtenir les constantes de force quadratiques en inversant la relation de Meal et Polo [II.50] et celles reliant les constantes de force quadratiques aux valeurs propres de la matrice $A = G F$, relations données dans la thèse de Barbe [II.49]. En faisant le calcul avec les deux valeurs du coefficient de couplage de Coriolis, nous obtenons deux jeux de valeurs des constantes de force quadratiques (table II.17).

Ces constantes de force quadratiques, les éléments de la matrice L (provenant de la diagonalisation de la matrice A obtenue grâce aux constantes de force quadratiques que nous venons de calculer), le coefficient de couplage de Coriolis ainsi que les paramètres

anharmoniques précédemment obtenus (1^{ère} colonne de la table II.16), nous permettent de calculer les constantes de force cubiques et quartiques.

II – 7.2.2 Constantes de force cubiques et quartiques.

L'obtention de ces constantes passe par l'inversion des relations de Kuchitsu *et coll.* [II.48], [II.49]. Dans une première étape le calcul des constantes de force cubiques revient à résoudre un système de 6 équations à 6 inconnues (les 6 constantes de forces cubiques) connaissant les 6 paramètres anharmoniques à trois indices k_{ijl} . Cette résolution est sans difficulté. Dans une seconde étape nous devons résoudre cette fois-ci un système de 6 équations, connaissant les 6 paramètres anharmoniques à quatre indices k_{ijlm} , mais avec 9 inconnues (les 9 constantes de force quartiques), c'est donc un problème mathématique mal posé. Afin de contourner le problème nous devons fixer 3 constantes de force quartiques. Sans information nécessaire nous les fixons à zéro. Le choix des constantes de force à annuler est arbitraire et celui pris par notre équipe est différent de celui pris par Barbe dans sa thèse [II.49]. Nous avons fixé à zéro les constantes de force $f_{rrr'r'}$, $f_{rrr'a}$, $f_{rr'aa}$ (dans la thèse de Barbe [II.49], ce sont les constantes f_{raaa} , $f_{rrr'a}$, f_{rrra} qui ont été fixées à zéro). Le choix pris dans la référence [II.49], en utilisant notre valeur de $\zeta'_{13} = 0.63101$, donne de grandes corrélations entre différentes constantes de force quartiques. Ces corrélations sont inhérentes à la procédure des perturbations dans les déterminations des constantes de force. Ainsi par exemple avec notre valeur de ζ'_{13} , c'est la combinaison linéaire $f_{rrrr} + \frac{1}{4} f_{rrr'r'}$ qui est déterminable dans la procédure d'inversion et non pas les constantes f_{rrrr} et $f_{rrr'r'}$ seules. Le choix des constantes fixées à zéro pris pour le calcul permet d'éviter ce problème de corrélation. Ce choix a été fait pour $\zeta'_{13} = 0.63101$ mais aussi pour $\zeta'_{13} = 0.693404$ afin de comparer les constantes de force.

Nous donnons alors dans la table II.17 les constantes de force ainsi obtenues avec les deux valeurs de ζ'_{13} , mais aussi celles dérivant de notre potentiel et celles données dans la thèse de Barbe [II.49]. Il faut remarquer que dans les références [II.49] et [II.5] le potentiel est exprimé comme un développement en série en coordonnées internes mais de manière à ce que toutes les constantes de force soient données dans la même unité, le mdyne/Å. De même dans ce développement les dérivées de degrés supérieurs à 2 par rapport aux coordonnées internes (donc les constantes de force cubiques et quartiques) contiennent le facteur $(1/n!)$ de la série

de Taylor, n étant le nombre d'indices r , r' ou a identiques. Nous devons alors transformer les constantes de force dérivant de notre potentiel afin de les exprimer dans l'unité mdyne/Å et correspondant au même développement utilisé dans les références [II.49] et [II.5]. Les valeurs de la dernière colonne de la table II.17 suivante sont donc différentes des valeurs de la table II.10 bien que dérivant de la même fonction potentielle.

	Approche perturbative			Approche non perturbative
	Calculées avec $\zeta_{13}^y = 0.63101$	Calculées avec $\zeta_{13}^y = 0.693404$	Barbe [II.49]	Calculées en dérivant notre SEP
f_{rr}	6.0299	5.7842	6.16	5.779
$f_{rr'}$	1.4830	1.2373	1.60	1.235
f_{ra}	0.3402	0.2294	0.40	0.229
f_{aa}	1.3237	1.3983	1.30	1.398
f_{rrr}	-10.830	-10.190	-11.64	-8.975
$f_{rrr'}$	-0.930	-0.390	-1.68	0.961
f_{rra}	-0.824	0.108	-1.58	-0.364
f_{raa}	-1.345	-1.319	-1.54	-1.787
f_{aaa}	-0.407	-0.336	-0.39	-0.462
$f_{rr'a}$	-0.677	-1.206	-1.30	-1,450
f_{rrrr}	18.590	15.620	26.60	12.207
$f_{rrrr'}$	-0.963	-4.700	18.90	0.986
$f_{rrr'r'}$	0.0 (f)	0.0 (f)	26.10	2.422
f_{rrra}	-3.760	-7.160	0.0 (f)	1.825
f_{rraa}	-0.390	-0.620	-8.20	1.227
f_{raaa}	0.370	0.430	0.0 (f)	2.200
f_{aaaa}	0.500	0.534	0.90	0.272
$f_{rrr'a}$	0.0 (f)	0.0 (f)	0.0 (f)	6.294
$f_{rr'aa}$	0.0 (f)	0.0 (f)	-15.80	6.201

(f) signifie fixé à 0.0

Table II.17.
Constantes de force de l'ozone en mdyne/Å.

Nous pouvons constater que les constantes de force quadratiques obtenues dans l'approche perturbative calculées avec le coefficient $\zeta_{13}^y = 0.693404$ et celles dérivant de notre fonction potentielle sont très proches. Ce n'est pas étonnant puisque pour obtenir les constantes de force quadratiques nous utilisons le coefficient de couplage de Coriolis et les fréquences harmoniques ; or les fréquences harmoniques calculées avec notre potentiel sont

très proches de celles obtenues par Chichery [II.52] (voir table II.14) et nous avons pris le coefficient de couplage de Coriolis $\zeta'_{13} = 0.693404$ obtenu avec notre fonction potentielle.

Toutefois les constantes de force cubiques et quartiques diffèrent suivant la manière de les obtenir, c'est à dire soit à partir de notre fonction potentielle, soit empiriquement. Obtenir les constantes de force en dérivant notre fonction potentielle globale permet de tenir compte des termes d'ordre supérieur à quatre. Ce n'est pas le cas quand nous obtenons les constantes de force empiriquement puisque différentes approximations sont effectuées (théorie de perturbation limitée à l'ordre deux, développement du potentiel en série de Taylor d'ordre quatre au voisinage de la configuration d'équilibre, en coordonnées normales, ou en coordonnées internes).

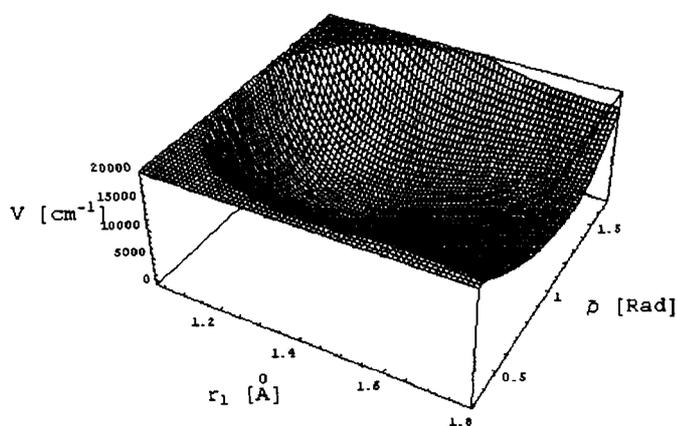
II – 8. COMPARAISON DE NOTRE SEP AVEC LES SEP PRECEDENTES.

Nous avons vu que les représentations polynomiales standards des surfaces d'énergie potentielle (développement en série de Taylor en coordonnées normales ou internes) ne pouvaient décrire le comportement asymptotique d'une manière physiquement acceptable puisque ces représentations divergent vers $-\infty$ ou ∞ quand r_j ($j = 1$ ou 3) augmente. Les figures II.12 b,c et II.13 b,c illustrent ces problèmes pour des configurations éloignées de l'équilibre.

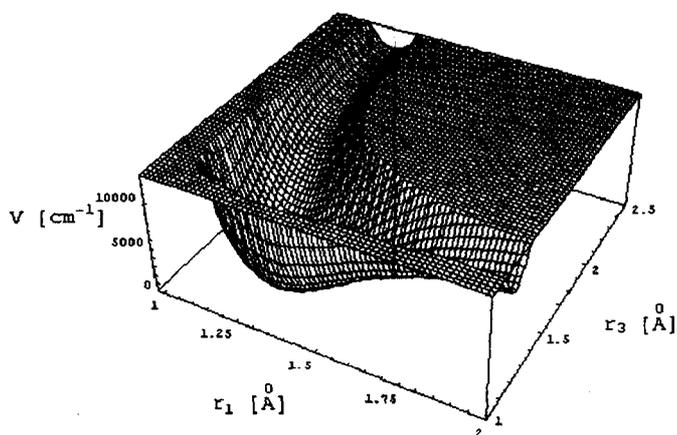
Une coupe de ces surfaces choisie au-dessus de la limite de dissociation (figure II.13 b,c) montre que les représentations polynomiales conventionnelles en utilisant des calculs *ab initio* ou perturbatifs, ne permettent pas à la molécule de se dissocier correctement. Une manifestation extrême d'un tel problème est l'apparition de faux minima ou de "trous" sans significations physiques pour les fonctions potentielles ajustées. Ce type de comportement est illustré par la figure II.12 b,c. Le danger d'obtenir de tels "trous" pour les fonctions d'énergie potentielle empiriques n'est pas spécifique aux séries de Taylor standards ou à l'approche perturbative. Le danger peut apparaître aussi pour d'autres formes de surfaces de potentiel, comme par exemple la forme utilisant le développement en cosinus de l'angle de valence et en variables de Morse fréquemment utilisé et associé aux calculs variationnels. La figure II.12 c illustre bien ce comportement. Les minima non physiques peuvent apparaître pour des SEP perturbatives, comme pour celle obtenue par Tanaka et Morino [II.53], ou non perturbative comme celle obtenue par Yan *et coll.* [II.43].

Il peut arriver que les faux minima soient plus profonds que le minimum physique, dans ce cas il apparaît des problèmes majeurs dans l'attribution et dans les prédictions des niveaux d'énergie obtenus avec de telles surfaces de potentiel associées avec une approche variationnelle précise employant une large base (voir par exemple la discussion dans la référence [II.56]).

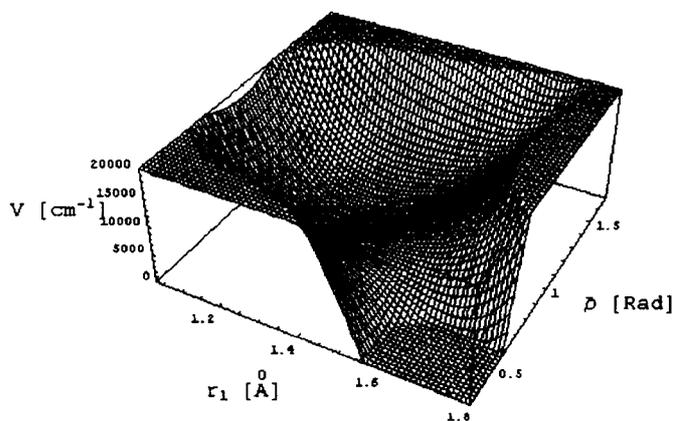
Ces surfaces de potentiel données sur les figures II.12 b,c et II.13 b,c sont comparées à notre fonction potentielle (figures II.12 a et II.13 a). Notre surface ne fait pas apparaître de faux minima, en revanche elle possède un comportement asymptotique acceptable vers la limite de dissociation (voir figure II.13 a).



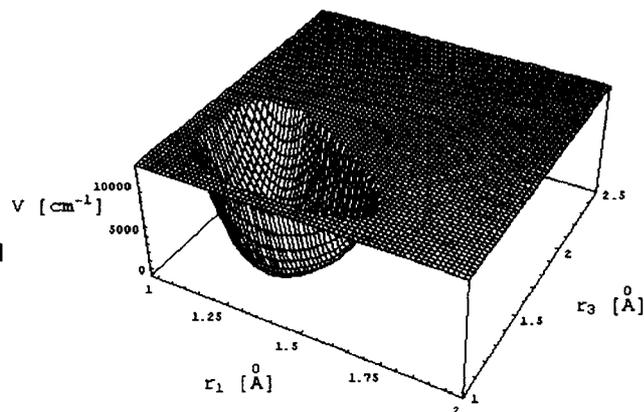
II.12 a) Notre surface de potentiel



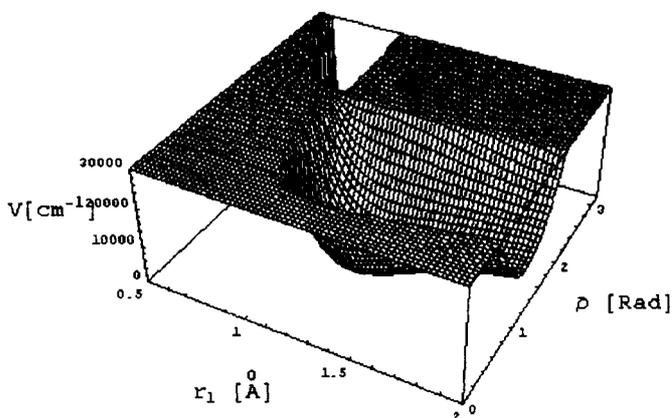
II.13 a) Notre surface de potentiel



II.12 b) SEP perturbative, Tanaka et Morino [II.53]



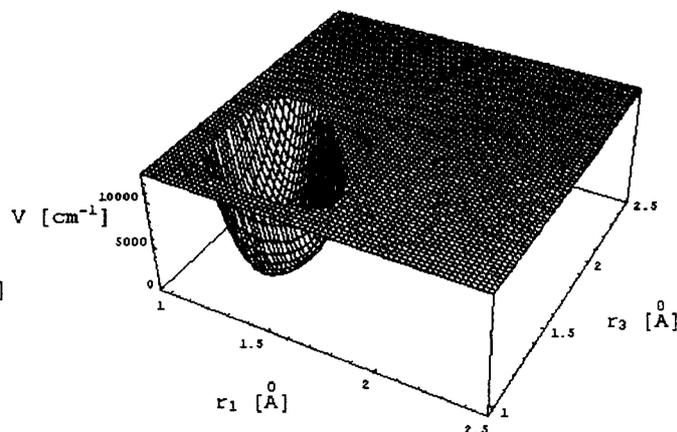
II.13 b) SEP perturbative, [II.53]



II.12 c) Surface variationnelle ajustée, Yan *et coll.* [II.43]

Figure II.12 a,b,c.

Coupe selon $r_1, \bar{\rho}$ avec $r_3 = r^e$.



II.13 c) SEP *ab initio*,
Peterson *et coll* [II.13]

Figure II.13 a,b,c.

Coupe selon r_1 et r_3 avec
 $\bar{\rho} = \rho^e$ au-dessus de la limite de
dissociation expérimentale
 $E_{max} > D_e$.

Comportement à grande distance de surface de potentiel

Pour terminer cette étude comparative de notre SEP avec d'autres surfaces de potentiel, nous avons fait une compilation des résultats sur les précisions des calculs de

niveaux rovibrationnels avec différentes fonctions potentielles. Pour cette étude nous avons pris la SEP de la référence [II.43] (surface variationnelle ajustée), une SEP obtenue par calculs *ab initio* [II.13], une SEP obtenue par des méthodes perturbative [II.53] et deux autres SEP [II.17], [II.57].

Nous présentons dans la table II.18 les EQM sur les niveaux vibrationnels et sur les niveaux rotationnels pour chaque SEP.

	Notre SEP		SEP [II.43]	Peterson <i>et coll</i> [II.13] <i>ab initio</i> , corrigée		Perturbative [II.53]	Murrell <i>et coll.</i> [II.17]	Bastida [II.57]
EQM vib [cm ⁻¹]	0.03	0.10	0.83	108.20	14.27	0.56	22.27	2.30
<i>N</i> , <i>E_{max}</i> [cm ⁻¹]	17, 3300	46, 5800	39, 4922	17, 3300	17, 3300	14, 3200	17, 3200	15, 3200
EQM rot [cm ⁻¹]	0.004		0.229					

Table II.18.

Comparaison des précisions sur les niveaux rovibrationnels obtenus à partir de différentes SEP.

N = nombre de niveaux vibrationnels pris en compte.

Les niveaux rotationnels sont calculés jusqu'à $J \leq 5$.

EQM vib est l'EQM sur les niveaux vibrationnels.

EQM rot est l'EQM sur les niveaux rotationnels.

E_{max} est l'énergie maximum pour les calculs statistiques.

En ce qui concerne la SEP *ab initio*, il y a en fait deux versions de potentiel : la SEP *ab initio* proprement dite [II.13] et une SEP *ab initio* corrigée empiriquement [II.13]. Nous citons dans la table les deux résultats.

L'EQM le plus bas est donné par notre SEP. Cet EQM est très faible comparé aux autres. Ces résultats montrent que notre SEP fournit la meilleure description des données spectroscopiques.

II – 9. VALIDATION PAR LES CALCULS ECE.

Afin d'accélérer les calculs des énergies de rotation - vibration pour pouvoir étudier des niveaux rovibrationnels très excités, la technique de calcul que nous avons utilisée fait une approximation sur la partie cinétique de l'Hamiltonien nucléaire. La SEP obtenue tient compte alors de cette approximation et il faut donc comparer notre SEP (V^{M}) à une surface de potentiel, V^{ECE} , qui serait obtenue par une méthode ne faisant aucune approximation sur la

partie cinétique (méthode ECE). Cette comparaison a été réalisée par notre équipe, et les résultats du réajustement de la SEP avec une méthode ECE, sont reportés dans la référence [II.58]. Les calculs ont été effectués avec une méthode ECE décrite dans les références [II.59] et [II.60]. Ce réajustement utilisant l'énergie cinétique exacte n'était possible que parce que notre SEP V^M obtenue (table II.6) présentait déjà au départ une très bonne approximation de la solution V^{ECE} . Les résultats [II.58] donnent une SEP ajustée par la méthode ECE très proche de notre SEP ajustée par la technique de calcul rapide MORBID. Il semble que l'approximation sur l'énergie cinétique soit compensée par une légère variation des paramètres de V^M donnés dans la table II.6. La limite de dissociation de V^{ECE} est légèrement plus basse que celle de V^M , mais l'EQM sur les niveaux rovibrationnels obtenu après réajustement est pratiquement identique [II.58]. Il faut souligner que pour reproduire ces calculs précis sur les niveaux, il est indispensable de respecter la cohérence entre la SEP et le modèle pour l'énergie cinétique T qui est associée (voir discussion dans la référence [II.58]).

Sur la figure II.14 nous donnons une coupe unidimensionnelle de ces deux SEP, selon r_1 ($r_3 = r^e$ et $\bar{\rho} = \rho^e$) et sur la figure II.15 une autre coupe selon $\bar{\rho}$ ($r_1 = r_3 = r^e$).

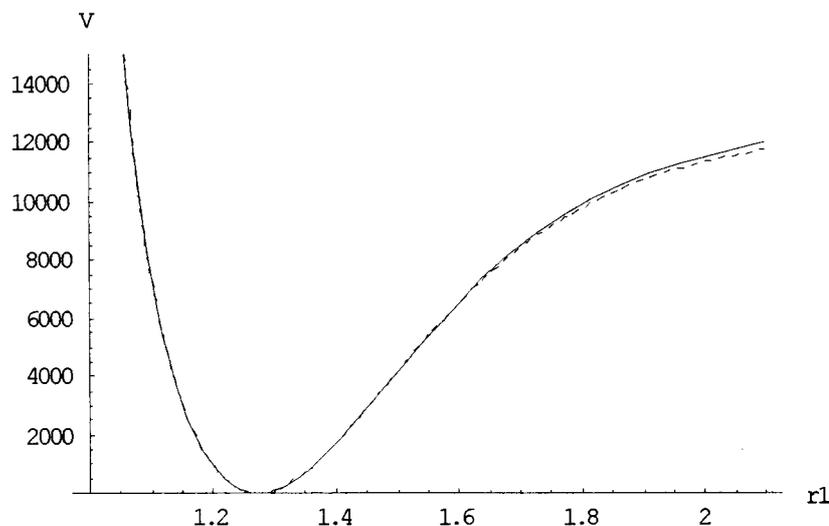


Figure II.14.

Coupe selon r_1 ($r_3 = r^e$ et $\bar{\rho} = \rho^e$) des deux SEP.

Trait plein : SEP obtenue par la technique MORBID (approximation de l'énergie cinétique)

Trait pointillé : SEP obtenue par la méthode ECE.

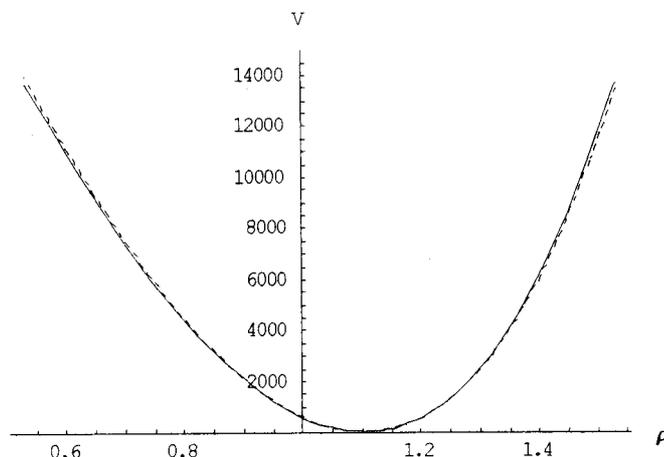


Figure II.15.

Coupe selon $\bar{\rho}$ ($r_1 = r_3 = r^e$) des deux SEP.

Trait plein : SEP obtenue par la technique MORBID (approximation de l'énergie cinétique)

Trait pointillé : SEP obtenue par la méthode ECE.

Nous pouvons constater que les deux SEP sont très proches l'une de l'autre et qu'avec l'échelle des figures II.14 et II.15, les différences ne deviennent visibles que pour des énergies élevées ($E > 6000 \text{ cm}^{-1}$). D'autres comparaisons des deux SEP ont été effectuées sur les centres de bandes. Ces résultats figurent dans les références [II.58, II.23]. L'approximation effectuée sur la partie cinétique ne change pas de façon dramatique la structure des niveaux d'énergie et l'ensemble des résultats obtenus et des conclusions de ce travail restent qualitativement valables.

CONCLUSION DU CHAPITRE.

Dans ce chapitre, nous avons exposé les résultats concernant la surface de potentiel de l'ozone. Après avoir décrit la procédure d'ajustement, en indiquant le choix des bases de calcul ainsi que le choix des données nécessaires à l'optimisation de la SEP, nous avons étudié la cohérence de notre fonction potentielle en faisant des calculs d'extrapolation sur des niveaux rovibrationnels très excités ou sur des niveaux rovibrationnels de variétés isotopiques avec des substitutions homogènes. Cette surface de potentiel montre un comportement asymptotique physiquement acceptable, notamment en ce qui concerne la dissociation. Cette fonction potentielle nous a permis de faire une étude des fonctions d'onde des états vibrationnels excités et de discuter des attributions de ces états. La fonction potentielle obtenue nous a permis aussi de calculer les constantes de force et spectroscopiques, qui ont

été comparées aux constantes obtenues empiriquement. Enfin une comparaison de notre surface de potentiel avec d'autres surfaces ainsi qu'une validation par des calculs ECE ont été réalisées.

Toutes ces études ont fait l'objet d'une série de publications ou de présentations dans des colloques. Ainsi l'obtention du potentiel et les calculs d'extrapolation ont été publiés dans le journal à comité de lecture, "Journal of Molecular Spectroscopy" sous la référence [II.23] et présentés dans des colloques [II.61, II.62, II.63, II.64]. L'étude du comportement asymptotique de la SEP, les comparaisons avec les autres surfaces et une partie de l'étude des fonctions d'onde et des nœuds ont été présentées dans un colloque [II.56], et publiés dans "SPIE Proceeding Series", à comité de lecture [II.56]. Enfin les études comparatives concernant notre SEP obtenue et les calculs ECE, ont été publiées sous la référence [II.58] dans le journal à comité de lecture, "Chemical Physics Letters". La mise à jour des constantes de force obtenues empiriquement fait l'objet d'une publication qui va être soumise prochainement [II.5].

Références du chapitre II.

- II.1 J.I. Steinfeld, S.M. Adler-Golden et J.W. Gallagher, *J. Chem. Phys.*, **16**, 911 (1987).
- II.2 J.-M. Flaud et R. Bacis, *Spectrochem. Acta*, **A 54**, 3 (1998).
- II.3 R. Bacis, A.J. Bouvier et J.-M. Flaud, *Spectrochem. Acta*, **A 54**, 17 (1998).
- II.4 A. Barbe, C. Secroun et P. Jouve, *J. Mol. Spectrosc.*, **49**, 171 (1974).
- II.5 A. Barbe, A. Chichery, T. Cours, V.I.G. Tyuterev et J.J. Plateaux, en préparation.
- II.6 S. Adler-Golden, S.R. Langhoff, C.W. Bauschlicher Jr. et G.D. Carney, *J. Chem. Phys.*, **83**, 255 (1985).
- II.7 J.F. Stanton, W.N. Lipscomb, D.H. Magers et R.J. Barlett, *J. Chem. Phys.*, **90**, 5635 (1989).
- II.8 D.H. Magers, W.N. Lipscomb, R.J. Barlett et J.F. Stanton, *J. Chem. Phys.*, **91**, 1945 (1989).
- II.9 T.J. Lee et G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, **93**, 489 (1990).
- II.10 S. Shih, R.H. Buenker et S.D. Peyrimoff, *Chem. Phys. Lett.*, **28**, 463 (1974).
- II.11 P.J. Hay, R.T. Pack, R.B. Walker, et E.J. Heller, *J. Phys. Chem.*, **86**, 862 (1982).
- II.12 M.G. Sheppard et R.B. Walker, *J. Chem. Phys.*, **78**, 7191 (1983).
- II.13 K.A. Peterson, R.C. Mayhofer, E.L. Silbert III et R.C. Woods, *J. Chem. Phys.*, **94**, 414 (1991).
- II.14 S.S. Xantheas, G.J. Atchity, S.T. Elbert et K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.*, **94**, 8054 (1991).
- II.15 A. Banichevich, S.D. Peyrimoff et F. Grein, *Chem. Phys.*, **178**, 155 (1993).
- II.16 S. Carter, I.M. Mills, J.N. Murrell et A.J.C. Varandas, *Mol. Phys.*, **45**, 1053 (1982).
- II.17 A.J.C. Varandas et A.A.C.C. Pais, *Mol. Phys.*, **65**, 843 (1988).
- II.18 J.N. Murrell, S. Carter, S.C. Farantos, P. Huxley et A.J.C. Varandas, dans *Molecular Potential Energy Function*, édité par Wiley (Chichester, 1984).
- II.19 A.J.C. Varandas et J.N. Murrell, *Chemical Physics Letters*, **88**, 1 (1982).
- II.20 J.M. Standard et M.E. Kellman, *J. Chem. Phys.*, **94**, 4714 (1991).

- II.21 T.J. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, **169**, 529 (1990).
- II.22 P.R. Bunker et P. Jensen, dans *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, 2nd ed. (NRC Research Press, Ottawa, 1998).
- II.23 V.I.G. Tyuterev, S.A. Tashkun, P. Jensen, A. Barbe et T. Cours, *J. Mol. Spectrosc.*, **198**, 57 (1999).
- II.24 P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.*, **128**, 478 (1988).
- II.25 V.I.G. Tyuterev et S.A. Tashkun, doit être soumis
- II.26 P. Jensen, S.A. Tashkun et V.I.G. Tyuterev, *J. Mol. Spectrosc.*, **168**, 271 (1994).
- II.27 P. Jensen et I.N. Kozin, *J. Mol. Spectrosc.*, **160**, 39 (1993).
- II.28 J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, C.P. Rinsland, M.A.H Smith et V. Malathy-Devi, dans *Atlas of Ozone Line Parameters from Microwave to Medium Infrared*, (Academic Press, New York, 1990).
- II.29 A. Barbe, S. Mikhailenko, J.J. Plateaux et V.I.G. Tyuterev, *J. Mol. Spectrosc.*, **182**, 333 (1997).
- II.30 S. Bouazza, A. Barbe et J.J. Plateaux, *J. Mol. Spectrosc.*, **171**, 86 (1995).
- II.31 A. Barbe, A. Chichery, V.I.G Tyuterev, S.A. Tashkun et S. Mikhailenko, *J. Phys. B. At. Mol. Opt. Phys.*, **31**, 2559 (1998).
- II.32 J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, A. Perrin, V. Malathy-Devi, A. Barbe, S. Bouazza, J.J. Plateaux, C.P. Rinsland, M.A.H. Smith et A. Goldman, *J. Mol. Spectrosc.*, **160**, 378 (1993).
- II.33 B.Y. Chang, C.Y. Kung, C. Kittrell, C.W. Hsio, B.R. Johnson, S.G. Glogover et J.L. Kinsey, *J. Chem. Phys.*, **101**, 1914 (1994).
- II.34 A. Barbe, J.J. Plateaux, V.I.G. Tyuterev et S. Mikhailenko, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **59**, 185 (1998).
- II.35 M. Allan, K.R. Asmis, D.B. Popovic, M. Stepanovic, N.J. Nelson et J.A. Davis, *J. Phys. B.*, **29**, 3487 (1996).
- II.36 K. Takahashi, M. Kishigami, Y. Matsumi and M. Kawasaki, *J. Chem. Phys.*, **106**, 6390 (1997).
- II.37 A. Perrin, A.M. Vasserot, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, C.P. Rinsland, M.A.H Smith et V. Malathy Devi, *J. Mol. Spectrosc.*, **143**, 311 (1990).
- II.38 J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, V. Malathy Devi, C.P. Rinsland et M.A.H. Smith, *J. Mol. Spectrosc.*, **122**, 221 (1987).

- II.39 A. Barbe, S. Bouazza, J.J. Plateaux, J.-M. Flaud et C. Camy-Peyret, *J. Mol. Spectrosc.*, **150**, 255 (1991).
- II.40 D. Consalvo, A. Perrin, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, A. Valentin et Ch. Chardonnet, *J. Mol. Spectrosc.*, **168**, 92 (1994).
- II.41 T. Oka et Y. Morino, *J. Mol. Spectrosc.*, **6**, 472 (1961).
- II.42 H. Partridge et D.W. Schwenke, *J. Chem. Phys.*, **106**, 4618 (1997).
- II.43 G. Yan, H. Xian et D. Xie, *Mol. Phys.*, **93**, 863 (1998).
- II.44 E.B. Wilson, J.C. Decius et P.C. Cross, dans *MOLECULAR VIBRATION, The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, (Mc. Graw-Hill Publishing Compagny, New York London Toronto, 1960).
- II.45 T. Sako, A. Hishikawa, K. Yamanouchi, *Chem. Phys. Letters*, **294**, 571 (1998).
- II.46 H. Vilanove, Thèse à Reims, 1995.
- II.47 S. Mikhailenko, A. Barbe, V.I.G. Tyuterev et A. Chichery, *High Resolution IR Spectroscopy of the Ozone Molecule, Atmospheric and Oceanic Optics*, **12**, 771 (1999).
- II.48 K. Kuchitsu et L.S. Bartell, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2460 (1961).
- II.49 A. Barbe, Thèse, Reims, 1974.
- II.50 J.H. Meal et S.R. Polo, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1126 (1956).
- II.51 I.M. Mills, dans *Molecular Spectroscopy: Modern Research*, édité par K.N. Rao et C.W. Mathews (Academic Press, New York, 1985).
- II.52 A. Chichery, Thèse, Reims, septembre 2000.
- II.53 T. Tanaka et Y. Morino, *J. Mol. Spectrosc.*, **33**, 538 (1970).
- II.54 J.-M. Flaud, A. Barbe, C. Camy-Peyret et J.J. Plateaux, *J. Mol. Spectrosc.*, **177**, 34 (1996).
- II.55 A. Barbe et A. Chichery, *J. Mol. Spectrosc.*, **192**, 102 (1998).
- II.56 V.I.G. Tyuterev, T. Cours, S.A. Tashkun, A. Barbe et P. Jensen, proceeding du **13th Symposium and School on High Resolution Spectroscopy** (Tomsk, 1999), SPIE, Volume 4063, Page 142 (2000).
- II.57 A. Bastida, J. Zuniga et Requena, *J. Mol. Spectrosc.*, **136**, 185 (1989).
- II.58 V.I.G. Tyuterev, S.A. Tashkun, D.W. Schwenke, P. Jensen, T. Cours, A. Barbe et M. Jacou, *Chemical Physics Letters*, **316**, 271 (2000).

- II.59 D.W. Schwenke, *J. Phys. Chem.*, **100**, 2867 (1996).
- II.60 D.W. Schwenke, *J. Phys. Chem.*, **100**, 884 (1996).
- II.61 V.I.G. Tyuterev, S.A. Tashkun, P. Jensen, A. Barbe et T. Cours, **XV Conference HRMS, Praha, 1998, Poster (oral) M2.**
- II.62 V.I.G. Tyuterev, S.A. Tashkun, P. Jensen, A. Barbe et T. Cours, **Colloquium JSM/DIAM, Reims, Université de Reims, 1998, Poster P95 Vol 2.**
- II.63 V.I.G. Tyuterev, A. Barbe, T. Cours, S.A. Tashkun et P.Jensen, **International Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, 1999, Poster (oral).**
- II.64 V.I.G Tyuterev, S.A. Tashkun, D.W. Schwenke, P. Jensen, T. Cours, A. Barbe et M. Jacq, **XVI colloquium HRMS, Dijon, 1999, Poster M35.**

CHAPITRE III
SURFACES DE MOMENT DIPOLAIRE DU SULFURE
D'HYDROGENE ET D'OZONE

INTRODUCTION.

Le but de ce chapitre est d'exposer les résultats concernant, d'une part les surfaces de moment dipolaire (SMD) des molécules de sulfure d'hydrogène et d'ozone, et d'autre part les intensités des transitions rovibrationnelles obtenues à partir de ces surfaces (SMD). Ce travail se présente en deux parties, une première partie A concerne la molécule de sulfure d'hydrogène (H_2S), alors que la seconde, la partie B, concerne la molécule d'ozone (O_3).

Concernant la molécule H_2S , le travail s'est focalisé sur l'obtention d'une surface de moment dipolaire de bonne qualité. En effet, afin d'obtenir des intensités calculées relativement correctes avec notre approche globale, il nous fallait comme point de départ vers une optimisation de la SMD, une surface de moment dipolaire de bonne qualité, ce qui n'était pas le cas des SMD obtenues précédemment. Ainsi grâce à une collaboration avec le Professeur Rosmus de l'université de Marne la Vallée, j'ai effectué des calculs *ab initio* afin d'obtenir une SMD de meilleure qualité. Puis de là, il fut possible de calculer les intensités des transitions rovibrationnelles et d'ajuster la SMD.

Concernant la molécule d'ozone, le travail a consisté, à partir de différentes SMD, à calculer les intensités de transitions rovibrationnelles et à ajuster les surfaces du moment dipolaire.

Ce chapitre est divisé selon le plan suivant :

Dans la partie A, traitant du moment dipolaire de H_2S , nous présenterons rapidement la méthode *ab initio* utilisée ainsi que la procédure d'obtention de la SMD. Puis une étude comparative de différentes SMD, basée sur les calculs statistiques des résultats sur les intensités de transitions rovibrationnelles d'une part et sur la forme des différentes surfaces d'autre part, sera présentée. On montrera notamment les améliorations qu'apporte notre surface du moment dipolaire *ab initio* par rapport à une SMD obtenue précédemment aussi de manière *ab initio*. Une présentation de spectres calculés des bandes fondamentales et de quelques bandes correspondant à $\Delta\nu = 2$ sera donnée. Pour conclure cette partie nous exposerons les calculs d'ajustement des différentes SMD ainsi que les résultats obtenus, puis les dérivées par rapport aux coordonnées normales calculées à partir de ces SMD optimisées.

Dans la seconde partie (B), nous traiterons de la surface de moment dipolaire de l'ozone. Une présentation des différentes surfaces de moment dipolaire sera donnée ainsi que les calculs statistiques sur les intensités des transitions rovibrationnelles. Les calculs d'ajustement sur ces SMD seront présentés à la fin de cette partie B.

PARTIE A : SURFACES DU MOMENT DIPOLAIRE DU SULFURE D'HYDROGENE.

L'étude de la molécule de sulfure d'hydrogène, bien que n'étant pas un polluant principal de l'atmosphère, est intéressante pour trois raisons, la principale étant d'ordre théorique. Premièrement, la molécule de sulfure d'hydrogène (H_2S) joue un rôle important dans la chimie des atmosphères des planètes géantes telle que Jupiter [III.1]. Deuxièmement la molécule est présente dans notre atmosphère comme polluant près des zones industrielles et près des volcans en activités. La troisième raison est d'ordre théorique. Des analyses du spectre infrarouge de H_2S effectuées par Emerson et Eggers [III.2], par Lechugat-Fossat, Flaud, Camy-Peyret et Johns [III.3] et par Strow [III.4], ont révélé des anomalies dans la distribution des intensités des transitions rovibrationnelles. Ainsi, contrairement aux autres molécules triatomiques atmosphériques, appartenant au même type (toupie asymétrique), le sulfure d'hydrogène présente des bandes fondamentales ($\Delta\nu = \Delta\nu_1 + \Delta\nu_2 + \Delta\nu_3 = 1$) très faibles [III.2]. Les bandes ν_1 et ν_3 sont beaucoup plus faibles que les bandes de combinaisons $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 + \nu_3$ et $\nu_2 + \nu_3$. Lechugat-Fossat, Flaud, Camy-Peyret et Johns [III.3], Strow [III.4] ainsi que Emerson et Eggers [III.2] ont observé des anomalies dans les distributions des intensités entre les branches P et R pour les bandes ν_1 et ν_2 . Dans la bande ν_3 , qui est une bande fondamentale très faible, Lechugat-Fossat *et coll.* [III.3] ont observé que dans une même branche P ou Q , et pour des petites valeurs de J , certaines transitions avec $\Delta K_a = 2$ étaient plus intenses que celles avec $\Delta K_a = 0$, ce qui n'est pas observé pour d'autres molécules à notre connaissance.

Différentes analyses des intensités dans des spectres ont été réalisées par Lechugat-Fossat *et coll.* [III.3], par Naumenko *et coll.* [III.5], et par Brown *et coll.* [III.6]. A partir de moments de transitions observés, les valeurs empiriques des dérivées du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales ont été obtenues [III.7]. Ces calculs ont été réalisés en utilisant la théorie des perturbations et le formalisme du moment dipolaire effectif développé par Camy-Peyret et Flaud [III.7] en utilisant les travaux précédents de Amat *et coll.* [III.8] (Voir aussi l'article de revue [III.7]).

Récemment, Senekowitsch *et coll.* [III.9] ont obtenu une fonction du moment dipolaire par calculs *ab initio*. Les intensités des bandes fondamentales calculées avec cette fonction, bien que reproduisant correctement les anomalies entre les branches *P* et *R* des bandes ν_1 et ν_2 , sont en grand désaccord avec les intensités observées.

Notre but a consisté à obtenir une surface de moment dipolaire assez précise pour modéliser des intensités de transitions de façon globale et de pouvoir expliquer les anomalies observées. Afin d'y arriver, nous avons employé le modèle décrit dans la partie B du chapitre I (paragraphe I – B.4.7) et nous avons ajusté les paramètres des composantes du moment dipolaire données par les expressions analytiques (I.B.32) et (I.B.34) à l'aide de données expérimentales sur les intensités et provenant de diverses sources. Nous avons utilisé dans un premier temps plusieurs jeux de paramètres initiaux [III.10] : un jeu provenant des dérivées premières, secondes et troisièmes du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales et données par Lechugat-Fossat *et coll.* [III.3], par Camy-Peyret et Flaud [III.7], par Brown *et coll.* [III.6] et par Sulakshina *et coll.* [III.11], et un autre jeu provenant des paramètres du moment dipolaire *ab initio* obtenu par Senekowitsch *et coll.* [III.9]. Les désaccords entre les intensités calculées et observées étaient tels qu'il a été très difficile de faire converger les calculs d'ajustement et surtout de lever les ambiguïtés concernant les solutions du problème inverse (ambiguïtés sur le signe des dérivées). Nous avons alors décidé de faire de nouveaux calculs *ab initio* plus précis. D'une part, l'amélioration des surfaces *ab initio* des composantes du moment dipolaire représente un intérêt évident car une explication (même qualitative) des anomalies observées à partir des premiers principes constitue un défi pour la théorie des intensités des spectres et d'autre part, nous espérons que les nouveaux calculs *ab initio* permettront d'améliorer les paramètres de départ dans l'ajustement des surfaces de moments dipolaires empiriques et de résoudre certaines ambiguïtés liées à ce problème inverse.

Alors nous avons procédé en deux temps.

- La première étape [voir paragraphe III – 1.] consiste en des calculs *ab initio* extensifs axés sur l'obtention de la fonction du moment dipolaire "point par point" en utilisant trois versions de la méthode "Coupled Cluster". Ensuite une modélisation analytique des valeurs calculées a été effectuée permettant de valider les résultats obtenus par des calculs directs des intensités des raies rovibrationnelles. Une des tâches de cette partie de notre travail était de comprendre l'origine des désaccords existant dans la littérature et les raisons pour lesquelles le problème de calculs purement théoriques des intensités pour H_2S

est beaucoup plus demandeur en termes de précisions que pour la plupart des autres molécules triatomiques. Une autre tâche était de mettre en évidence (au moins qualitativement) les anomalies des distributions des intensités à partir des calculs *ab initio*.

- La deuxième étape [voir paragraphe III – 2.] est l'obtention de meilleurs accords entre les intensités observées et calculées en ajustant de manière globale les surfaces du moment dipolaire par la méthode de moindres carrés. L'objectif de cette étape est d'obtenir une description de l'ensemble des données observées avec un nombre très restreint de paramètres ayant une signification physique claire. Nous comparons aussi les résultats obtenus aux dérivées du moment dipolaire effectif déduites par la théorie des perturbations.

III – A.1. CALCUL AB INITIO DU MOMENT DIPOLAIRE.

III – A.1.1. *Théorie sur la méthode employée.*

Le propos de ce paragraphe n'est pas de faire un rappel complet sur les calculs *ab initio* mais seulement de donner quelques grandes lignes sur la méthode utilisée. Tous les détails peuvent être trouvés dans différents ouvrages, revues ou publications traitant des calculs *ab initio*. Par exemple l'ouvrage donné dans la référence [III.12].

L'obtention du moment dipolaire de manière *ab initio* nécessite le calcul de l'énergie du système moléculaire et ceci aussi de manière *ab initio*, c'est à dire en utilisant les premiers principes de la mécanique quantique.

En nous plaçant dans l'approximation de Born et Oppenheimer, la résolution de l'équation de Schrödinger (indépendante du temps) se sépare en deux étapes, une consistant dans la résolution de l'équation de Schrödinger pour l'Hamiltonien électronique et une autre consistant dans la résolution de l'équation de Schrödinger pour l'Hamiltonien nucléaire. La résolution de la première équation permet d'obtenir les énergies électroniques et les fonctions d'onde associées et ceci pour un jeu de configurations nucléaires donné. La variation des énergies électroniques en fonction de ces coordonnées nucléaires donne la fonction potentielle qui additionnée à l'énergie cinétique des noyaux constituent l'Hamiltonien nucléaire. La résolution de la deuxième équation de Schrödinger avec cet Hamiltonien fournit les fonctions d'onde et les énergies rovibrationnelles de la molécule.

Ce qui nous intéresse dans ce travail est surtout le calcul précis du moment dipolaire qui donne une information sur la distribution des charges électriques à l'intérieur d'une molécule. L'obtention des fonctions d'onde électroniques permet en principe de calculer les moments dipolaires pour différents états électroniques. Même si techniquement il existe différentes déterminations de cette propriété moléculaire, nous sommes amenés à résoudre l'équation de Schrödinger (indépendante du temps) pour l'Hamiltonien électronique. Cette résolution est complexe et fait appel à de nombreuses méthodes de calcul qui à ce jour font pour certaines encore l'objet de recherches intensives.

III – A.1.1.1 Rappel sur l'approximation de Hartree-Fock.

L'approximation de Hartree-Fock est un point central pour de nombreux calculs *ab initio*. C'est bien souvent une première étape vers des calculs plus précis. Elle consiste à remplacer le problème à plusieurs électrons, compliqué, par un problème à un électron, celui-ci étant alors soumis au champ moyen créé par les autres électrons.

La plus simple fonction d'onde antisymétrique pouvant décrire l'état électronique de base pour un système constitué de N électrons est le déterminant de Slater suivant :

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_N\rangle \Leftrightarrow \Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{r}_1) & \chi_2(\vec{r}_1) & \dots & \chi_N(\vec{r}_1) \\ \chi_1(\vec{r}_2) & \chi_2(\vec{r}_2) & \dots & \chi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\vec{r}_N) & \chi_2(\vec{r}_N) & \dots & \chi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \text{ où } \vec{r}_k \text{ est le}$$

vecteur position de l'électron k et $\{\chi_j\}$ sont les orbitales. Le principe variationnel affirme que la meilleure fonction d'onde de cette forme fonctionnelle est celle qui donne l'énergie $E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$ la plus basse possible (H est l'Hamiltonien électronique). En minimisant E_0 selon les différents choix possibles des orbitales $\{\chi_j\}$ on peut obtenir une équation appelée équation de Hartree-Fock, dont la résolution détermine les orbitales $\{\chi_j\}$ optimales. La procédure pour la résolution de l'équation de Hartree-Fock est appelée en anglais "Self Consistent Field" ou SCF et la solution amène d'une part un ensemble d'orbitales orthogonales $\{\chi_j\}$ optimisées et appelées orbitales de Hartree-Fock et d'autre part un ensemble d'énergies associées à ces orbitales $\{\varepsilon_j\}$. Les N orbitales de plus basses énergies sont appelées orbitales occupées. Le déterminant de Slater formé à partir de ces orbitales occupées est la fonction d'onde de l'état électronique fondamental Hartree-Fock

$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\dots\chi_N\rangle$ et c'est la meilleure approximation variationnelle de l'état fondamental électronique du système. Les autres orbitales sont appelées orbitales virtuelles ou inoccupées.

III – A.1.1.2 Déterminants excités.

La procédure SCF produit un ensemble $\{\chi_j\}$ de M orbitales (occupées ou non) optimisées. Avec les N orbitales occupées on forme la fonction d'onde de l'état électronique fondamental Hartree-Fock (paragraphe ci-dessus). Cependant, ce déterminant n'est seulement qu'un des nombreux déterminants pouvant être formé à partir de $M > N$ orbitales. A partir de M orbitales et de N électrons on peut former $\binom{M}{N} = \frac{M!}{N!(M-N)!}$ déterminants dont un seul parmi ceux-ci est le déterminant de l'état fondamental Hartree-Fock $|\Psi_0\rangle$.

Les autres déterminants peuvent être déterminés à partir de $|\Psi_0\rangle$ en considérant la promotion d'un ou plusieurs électrons des orbitales occupées vers les orbitales virtuelles. Selon le nombre d'électrons promus les déterminants obtenus sont appelés déterminants simplement excités, doublement excités etc... Comme exemple de déterminant simplement excité prenons le cas d'un électron occupant l'orbitale χ_a dans le déterminant Hartree-Fock $|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2,\dots,\chi_a,\dots\chi_N\rangle$ et promu vers l'orbitale virtuelle χ_r , alors on a formé un déterminant simplement excité $|\Psi_a^r\rangle = |\chi_1\chi_2,\dots,\chi_r,\dots\chi_N\rangle$. De même si deux électrons occupant les orbitales χ_a et χ_b de $|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2,\dots,\chi_a,\chi_b,\dots\chi_N\rangle$ sont promus vers les orbitales virtuelles χ_r et χ_s alors on obtient un déterminant doublement excité suivant et noté $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = |\chi_1\chi_2,\dots,\chi_r,\chi_s,\dots\chi_N\rangle$. Il n'y a pas qu'un seul déterminant simplement ou doublement excité, car il y a une grande quantité de manière de promouvoir les électrons. Si n est le degré d'excitation, c'est à dire le nombre d'électrons promus ($n = 1$ pour un déterminant simplement excité, $n = 2$ pour un déterminant doublement excité, et ainsi de suite) alors nous avons $\binom{N}{n} \binom{M-N}{n}$ déterminants n fois excités. On peut former les déterminants triplement excités, quatre fois excités, ..., N fois excités, ce qui permet alors de former finalement les

$$\binom{M}{N} = \frac{M!}{N!(M-N)!} \text{ déterminants.}$$

Tous ces déterminants différents de $|\Psi_0\rangle$ peuvent être pris comme une représentation approximative des états électroniques excités du système ou être utilisés dans une combinaison linéaire avec $|\Psi_0\rangle$ pour obtenir une description plus précise de l'état fondamental électronique ou d'un quelconque état électronique excité. Si on note par $|\Phi\rangle$ la fonction d'onde d'un état électronique quelconque alors cette fonction d'onde est une combinaison linéaire des déterminants et on a alors :

$$|\Phi\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{r,a} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (\text{III.1})$$

où les coefficients $c_{abc\dots}^{rst\dots}$ sont les coefficients de développement. L'ensemble de ces déterminants $\{|\Psi_0\rangle, |\Psi_a^r\rangle, |\Psi_{ab}^{rs}\rangle, |\Psi_{abc}^{rst}\rangle, \dots\}$ pour tout $a < b < c < \dots$ et $r < s < t < \dots$ forme une base dans laquelle on peut exprimer la matrice de l'Hamiltonien électronique. Si tous les $\binom{M}{N} = \frac{M!}{N!(M-N)!}$ déterminants sont utilisés, la diagonalisation de la matrice de l'Hamiltonien donne alors les énergies électroniques exactes des états excités et de l'état fondamental du système et ceci pour un ensemble donné de fonctions de base (voir le paragraphe suivant III – A.1.1.3 pour les fonctions de base). La plus basse valeur propre est l'énergie électronique exacte non relativiste de l'état électronique fondamental pour un ensemble donné de fonctions de base et dans l'approximation de Born et Oppenheimer.

Les procédures de calcul des énergies utilisant ces déterminants excités se nomment "interaction de configuration" ("Configuration Interaction" ou CI). De manière plus précise si tous les déterminants sont utilisés la procédure se nomme "full CI". Bien souvent les calculs "full CI" sont irréalisables en pratique, on n'utilise alors seulement que les déterminants simplement excités et doublement excités, la procédure se nomme alors "SDCI". Les énergies électroniques ainsi obtenues ne sont alors que des énergies approchées. L'utilisation des déterminants doublement excités se nomme procédure "DCI", l'utilisation des déterminants doublement excités et quatre fois excités se nomme procédure "DQCI" et ainsi de suite. Toutes ces procédures donnent des énergies électroniques plus ou moins approchées.

Il existe d'autres approches de la procédure CI. C'est une de ces approches que nous avons utilisée dans notre travail.

III – A.1.1.3 Orbitales moléculaires.

Les orbitales χ_i sont appelées orbitales de spin et se composent d'une orbitale spatiale et d'une fonction de spin. Il est nécessaire de spécifier celle-ci pour définir complètement un électron. Pour décrire le spin, il existe deux fonctions orthogonales appelées fonctions de spin et notées $\alpha(\omega)$ et $\beta(\omega)$ respectivement pour le spin "up" (\uparrow) et le spin "down" (\downarrow), ω représentant la coordonnée de spin de l'électron. Ainsi si l'on note par φ l'orbitale spatiale, on peut former deux orbitales de spin, une avec la fonction de spin $\alpha(\omega)$ et l'autre avec la fonction de spin $\beta(\omega)$. Si \vec{r} représente les coordonnées électroniques (d'espace et de spin), et \vec{x} et ω respectivement les coordonnées électroniques d'espace et de spin, alors l'orbitale de spin $\chi(\vec{r})$ s'écrira :

$$\chi(\vec{r}) = \begin{cases} \varphi(\vec{x})\alpha(\omega) \\ \text{ou} \\ \varphi(\vec{x})\beta(\omega) \end{cases}$$

Soit un ensemble de K orbitales spatiales $\{\varphi_i, i=1,2,\dots,K\}$, on peut alors former un ensemble de $2K$ orbitales de spin $\{\chi_i, i=1,2,\dots,2K\}$ de la manière suivante :

$$\chi_{2i-1}(\vec{r}) = \varphi_i(\vec{x})\alpha(\omega)$$

et

$$\chi_{2i}(\vec{r}) = \varphi_i(\vec{x})\beta(\omega)$$

pour $i = 1, 2, \dots, K$

Dans le cas d'une molécule les orbitales spatiales φ_i sont les orbitales spatiales moléculaires et χ_i sont les orbitales de spin moléculaires. L'une des procédures la plus couramment utilisée consiste à écrire les orbitales spatiales moléculaires φ_i comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques ϕ_j (méthode LCAO). Ces orbitales atomiques ϕ_j sont appelées fonctions de base :

$$\varphi_i(\vec{x}) = \sum_{j=1}^K C_{ij} \phi_j(\vec{x}) \quad i = 1, \dots, K \quad (\text{III.2})$$

On forme ainsi K orbitales spatiales donc $2K$ orbitales de spin χ_i . Les N orbitales de spin de plus basses énergies seront les orbitales occupées et formeront la fonction d'onde de l'état

électronique fondamental Hartree-Fock, alors que les $2K - N$ restant seront les orbitales virtuelles.

On voit donc que, plus K est grand, plus il y a d'orbitales virtuelles et donc plus il y aura de déterminants excités. La conséquence est alors une très large base et une matrice représentant l'Hamiltonien de très grande taille, rendant ainsi les calculs des énergies électroniques très compliqués et très demandeurs en temps de calcul.

Les orbitales atomiques ϕ_j s'écrivent comme des fonctions de Slater de la forme $A \exp(-B|\vec{x}|)$. Avec ces fonctions, les calculs des éléments de matrice qui interviennent dans l'obtention des énergies sont complexes et demandent des temps de calcul assez longs. Ainsi très souvent on préfère prendre pour les orbitales atomiques, des fonctions gaussiennes de la forme $C \exp(-D|\vec{x}|^2)$ plus faciles à intégrer et moins consommatrices de temps de calcul. Le problème que pose l'utilisation de ces fonctions est qu'elles ont des comportements fonctionnels différents de ceux connus des orbitales moléculaires. De plus, ces fonctions ne sont pas des fonctions de base optimales. Pour contourner ce problème, on utilise pour les orbitales atomiques, des combinaisons linéaires de fonctions gaussiennes. Ces combinaisons linéaires sont appelées contractions et les fonctions gaussiennes, des fonctions gaussiennes primitives. Les orbitales atomiques ainsi obtenues sont les fonctions gaussiennes contractées. Il existe plusieurs façons de faire ces contractions mais la forme générale reste la forme suivante :

$$\phi_{\mu}^{\text{contractés}}(\vec{x}) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} \phi_p(\alpha_{p\mu}, \vec{x}) \quad (\text{III.3})$$

où L représente la longueur de contraction, $d_{p\mu}$ les coefficients de contraction et ϕ_p les fonctions gaussiennes primitives dépendant de \vec{x} et des coefficients $\alpha_{p\mu}$ appelés exposants de contraction.

III – A.1.1.4 Méthode des "Coupled-Cluster".

C'est une des nombreuses méthodes de calculs *ab initio*. C'est celle que nous avons choisie pour le calcul de l'énergie de l'état électronique fondamental du sulfure d'hydrogène.

Faisons un petit rappel sur la seconde quantification. A chaque orbitale χ_i on associe un opérateur dit de création a_i^+ , dont l'action sur un déterminant de Slater quelconque $|\chi_k \dots \chi_l\rangle$ est définie de la manière suivante :

$a_i^+ |\chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle$, c'est à dire que a_i^+ "créé" un électron sur l'orbitale χ_i . Pour "créer" deux électrons, un sur l'orbitale χ_i , l'autre sur l'orbitale χ_j , on applique l'opérateur $a_i^+ a_j^+$ sur $|\chi_k \dots \chi_l\rangle$, ce qui donne $a_i^+ a_j^+ |\chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_i \chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle$.

De manière similaire, on introduit l'opérateur dit d'annihilation a_i , adjoint de a_i^+ et dont l'action sur un déterminant de Slater quelconque $|\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle$ est définie de la manière suivante :

$a_i |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_k \dots \chi_l\rangle$, c'est à dire qu'il "annihile" ou "détruit" l'électron sur l'orbitale χ_i . Si l'orbitale χ_i n'est pas placée juste à coté de l'opérateur, alors pour que l'opérateur a_i puisse agir on doit interchanger les colonnes et les lignes du déterminant afin de placer correctement l'orbitale, c'est à dire que l'on a :

$$a_i |\chi_k \chi_i \dots \chi_l\rangle = -a_i |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = -|\chi_k \dots \chi_l\rangle$$

Ainsi grâce à ces opérateurs, il est possible de former les déterminants excités à partir de la fonction d'onde de Hartree-Fock $|\Psi_0\rangle$. Soit, par exemple, la combinaison linéaire (III.1) donnant $|\Phi\rangle$. Si l'on ne retient dans (III.1) que $|\Psi_0\rangle$ et les déterminants doublement excités alors on ne forme pas $|\Phi\rangle$ mais une fonction d'onde approchée, la fonction d'onde "DCI"

$$|\Psi_{DCI}\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle \quad \text{ou} \quad |\Psi_{DCI}\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \frac{1}{4} \sum_{\substack{a, b \\ r, s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle \quad (\text{III.4})$$

Avec les opérateurs de création et d'annihilation, les différents déterminants $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$ peuvent se mettre sous la forme suivante $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = a_r^+ a_a a_s^+ a_b |\Psi_0\rangle$ et dans ce cas (III.4) devient :

$$|\Psi_{DCI}\rangle = (c_0 + \frac{1}{4} \sum_{\substack{a, b \\ r, s}} c_{ab}^{rs} a_r^+ a_a a_s^+ a_b) |\Psi_0\rangle \quad (\text{III.5})$$

Avec la méthode des "Coupled-Cluster", nous retrouvons ces opérateurs de création et d'annihilation. L'idée centrale de la méthode est de faire l'approximation de la fonction d'onde exacte de l'état électronique fondamental $|\Phi\rangle$, par une fonction d'onde approchée, appelée fonction d'onde coupled cluster $|\Phi_{cc}\rangle$ et définie de la manière suivante :

$$|\Phi_{cc}\rangle = e^T |\Psi_0\rangle \quad (\text{III.6})$$

où $|\Psi_0\rangle$ est dans notre cas la fonction d'onde de Hartree-Fock (mais ce n'est pas obligatoire) et T est un opérateur composé des opérateurs d'annihilation et de création. T prend la forme suivante :

$$T = \sum_p T_p \text{ avec pour les différents opérateurs } T_p :$$

$$T_1 = \sum_{i,r} t_i^r a_r^+ a_i$$

$$T_2 = \frac{1}{(2!)^2} \sum_{\substack{i,j \\ r,s}} t_{ij}^{rs} a_r^+ a_i a_s^+ a_j$$

⋮

$$T_p = \frac{1}{(p!)^2} \sum_{\substack{i,j,k,\dots \\ r,s,t,\dots}} t_{ijk\dots}^{rst\dots} a_r^+ a_i a_s^+ a_j a_t^+ a_k \dots$$

où $t_{ijk\dots}^{rst\dots}$ sont des amplitudes, (r, s, t, \dots) les indices identifiant les orbitales virtuelles et (i, j, k, \dots) les indices identifiant les orbitales occupées. Ainsi l'action de T_1 sur $|\Psi_0\rangle$ permet de former les déterminants simplement excités, l'action de T_2 permet de créer les déterminants doublement excités et ainsi de suite, et enfin l'action de T_p permet de former les déterminants p fois excités. Si T est restreint à T_2 seulement, la méthode se nomme "Coupled Cluster Double excitations" (CCD) et alors la fonction d'onde obtenue est $|\Phi_{CCD}\rangle$. Si T est restreint à T_1 et T_2 nous avons la méthode "Coupled Cluster Single and Double excitations" (CCSD) et la fonction d'onde obtenue est $|\Phi_{CCSD}\rangle$.

En développant e^T , avec $T = T_2$ (méthode CCD) on forme l'opérateur suivant

$$\begin{aligned} e^T = (1 + T_2 + (1/2) T_2^2 + \dots) = & \left(1 + \frac{1}{(2!)^2} \sum_{\substack{i,j \\ r,s}} t_{ij}^{rs} a_r^+ a_i a_s^+ a_j \right. \\ & \left. + (1/2) \frac{1}{(2!)^2 (2!)^2} \sum_{\substack{i,j,k,l \\ r,s,t,u}} t_{ij}^{rs} t_{kl}^{tu} a_r^+ a_i a_s^+ a_j a_t^+ a_k a_u^+ a_l + \dots \right) \quad (\text{III.7}) \end{aligned}$$

Ainsi l'opérateur e^T appliqué sur $|\Psi_0\rangle$ introduit des excitations de $|\Psi_0\rangle$ doubles, quadruples, sextuples, et d'ordres supérieurs, mais avec le même nombre de coefficients distincts $\{t_{pq}^{mn}\}$ (c'est à dire les amplitudes de l'opérateur T_2) pour déterminer chaque double excitation

$a_m^+ a_p a_n^+ a_q$. Il y a alors une réduction du nombre de déterminants p fois excités à évaluer.

Par exemple au lieu de former $\binom{N}{4} \binom{M-N}{4}$ déterminants 4 fois excités, on n'en forme que

$$2 \binom{N}{2} \binom{M-N}{2}.$$

Dans l'exemple pris pour T , l'opérateur T_2 est dit connecté, cela signifie qu'on ne peut pas le décomposer en produit d'excitations simples d'amplitudes t_n^m .

Dans notre travail, la méthode utilisée est appelée "Coupled Cluster Single, Double and Triple excitations" (CCSDT), c'est à dire qu'à l'opérateur $T = T_1 + T_2$, on inclut l'opérateur connecté T_3 de triples excitations. Soit ainsi $T = T_1 + T_2 + T_3$. En développant l'opérateur e^T nous avons :

$$\begin{aligned} |\Phi_{CCSDT}\rangle = e^T |\Psi_0\rangle = & (1 + T_1 + T_2 + T_3 + (1/2)T_2^2 + (1/2)T_1^2 + (1/2)T_3^2 + T_1T_2 \\ & + T_1T_3 + T_2T_3 + (1/6)T_1^3 + (1/6)T_2^3 + (1/6)T_3^3 + \dots) |\Psi_0\rangle \end{aligned}$$

ce qui, en regroupant les termes donnant des excitations simples et doubles d'une part et triples et d'ordres supérieurs d'autre part, donne :

$$|\Phi_{CCSDT}\rangle = |\Phi_{CCSD}\rangle + (T_3 + T_1T_3 + T_2T_3 + (1/6)T_1^3 + \dots) |\Psi_0\rangle \quad (\text{III.8})$$

Dans le dernier terme, on retrouve l'opérateur connecté T_3 et d'autres opérateurs donnant des excitations triples, quadruples, quintuples, et d'ordres supérieurs. Certains des opérateurs de (III.8) sont dits déconnectés puisqu'ils peuvent se décomposer en produit d'excitations simples. Par exemple, T_1T_3 donnant des excitations quadruples (excitations simples dues à T_1 et triples dues à T_3) vaut :

$$T_1T_3 = \frac{1}{(1!)^2 (3!)^2} \sum_{\substack{i,j,k,l \\ r,s,t,u}} t_i^r t_{jkl}^{stu} a_r^+ a_i a_s^+ a_j a_t^+ a_k a_u^+ a_l \text{ et contient des}$$

excitations simples d'amplitudes t_n^m . De même T_1^3 donnant des excitations triples (excitations simples dues à T_1 mais à la puissance 3) est déconnecté puisqu'il s'écrit comme un produit d'excitations simples d'amplitudes t_n^m :

$$T_1^3 = \frac{1}{(1!)^2 (1!)^2} \sum_{\substack{i,j,k \\ r,s,t}} t_i^r t_j^s t_k^t a_r^+ a_i a_s^+ a_j a_t^+ a_k$$

La procédure de calcul des énergies à partir de la formation de $|\Phi_{cc\dots}\rangle$ (soit CCD, CCSD, CCSDT...) est donnée dans la référence [III.13]. La procédure fait apparaître un système d'équations à résoudre, dont chacune est une projection de l'équation de Schrödinger (indépendante du temps) sur les différents états provenant des différentes excitations de $|\Psi_0\rangle$. C'est à dire que l'on a le système suivant :

$$\begin{aligned} &\langle\Psi_0|(H-E)e^T|\Psi_0\rangle \\ &\langle\Psi_0|a_i^+a_r(H-E)e^T|\Psi_0\rangle \\ &\langle\Psi_0|a_i^+a_r a_m^+a_p(H-E)e^T|\Psi_0\rangle \\ &\vdots \end{aligned} \tag{III.9}$$

Le fait d'inclure l'opérateur de triple excitation augmente de manière considérable la difficulté du calcul ainsi que le temps CPU et la place en mémoire. Alors des approximations sont effectuées afin de réduire ces difficultés. Ces approximations sont divisées en deux classes. Dans la première nous avons les méthodes itératives. Dans ce cas, les équations du système (III.9) mettant en jeu T_1 , T_2 et T_3 sont couplées mais celles mettant en jeu T_3 sont tronquées et guidées par des considérations de perturbation. La seconde classe contient des méthodes non itératives. Dans ce cas les équations mettant en jeu T_3 sont découplées des équations mettant en jeu T_1 et T_2 . Les effets de T_3 sont alors évalués de manière non itérative sous la forme de perturbations à partir des termes introduits dans la méthode itérative nommée CCSDT - 1 [III.14]. Alors T_1 et T_2 déterminent une approximation initiale de T_3 . Il y a plusieurs méthodes d'évaluations de T_3 donnant lieu à différentes méthodes non itératives. Une des méthodes est celle nommée CCSD+T(CCSD) [III.14]. A partir de cette méthode et dans le cas où $|\Psi_0\rangle$ est la fonction d'onde de Hartree-Fock (ce qui est notre cas), en ajoutant un terme de perturbation de cinquième ordre, il apparaît une autre méthode nommée CCSD(T) [III.15]. Une troisième méthode, non restreinte au cas où $|\Psi_0\rangle$ est la fonction d'onde de Hartree-Fock, et en considérant des corrections au cinquième ordre des perturbations, a été obtenue. Elle est nommée CCSD-T et développée dans la référence [III.16].

Pour notre étude du moment dipolaire *ab initio*, nous avons utilisé les trois méthodes non itératives citées ci-dessus, c'est à dire les méthodes CCSD(T), CCSD-T et

CCSD+T(CCSD). Ces méthodes nous ont permis d'obtenir l'énergie électronique de l'état fondamental. A partir de ces calculs, nous avons pu calculer le moment dipolaire dans l'état électronique considéré.

III – A.1.2. Obtention du moment dipolaire.

La méthode employée pour obtenir le moment dipolaire est la méthode des perturbations finies de l'énergie électronique. L'idée est de calculer l'énergie électronique de la molécule en présence d'un champ électrique faible. En considérant une molécule soumise à un champ électrique faible $\vec{\varepsilon}$, l'Hamiltonien total devient :

$$H(\vec{\varepsilon}) = H(0) - \vec{\varepsilon} \cdot \vec{\mu}_T + \dots \quad (\text{III.10})$$

où $H(0)$ est l'Hamiltonien électronique non perturbé donc sans la présence du champ électrique et $\vec{\mu}_T$ est le moment dipolaire total s'exprimant comme $\vec{\mu}_T = \sum_i q_i \vec{r}_i$. Dans cette

expression q_i et \vec{r}_i représentent respectivement la charge et le vecteur position de la particule i (électron ou noyau), et la somme s'effectue sur toutes les particules du système (électrons et noyaux). Si on développe l'énergie totale E en présence de $\vec{\varepsilon}$ sous la forme d'une série de Taylor par rapport à $\vec{\varepsilon}$ et autour de la valeur nulle de ce champ, on a alors :

$$E(\vec{\varepsilon}) = E(0) + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial E(\vec{\varepsilon})}{\partial \varepsilon_{\alpha}} \right)_0 \varepsilon_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{\partial^2 E(\vec{\varepsilon})}{\partial \varepsilon_{\alpha} \partial \varepsilon_{\beta}} \right)_0 \varepsilon_{\alpha} \varepsilon_{\beta} + \dots \quad (\text{III.11})$$

où $E(0)$ est l'énergie électronique obtenue sans la présence du champ électrique et ε_{α} (et ε_{β}) sont les composantes de $\vec{\varepsilon}$ sur des axes prédéfinis. Alors par définition, les composantes du moment dipolaire $\vec{\mu}$ (parfois appelé moment dipolaire "permanent" (à ne pas confondre avec le terme "moment dipolaire permanent" utilisé pour la suite et qui représente le moment dipolaire pour la configuration géométrique à l'équilibre) par opposition au moment dipolaire induit par le champ électrique) sur ces axes prédéfinis et dans cet état électronique sont les dérivées premières :

$$\mu_{\alpha} = - \left(\frac{\partial E(\vec{\varepsilon})}{\partial \varepsilon_{\alpha}} \right)_0 \quad (\text{III.12})$$

Le signe moins est choisi afin que le vecteur moment dipolaire soit dirigé des charges négatives vers les charges positives. Le second terme de (III.11) représente le moment dipolaire induit par le champ électrique et est donc lié à la polarisabilité de la molécule. Les dérivées secondes définissent ainsi les composantes de ce tenseur de polarisabilité :

$$P_{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial^2 E(\vec{\varepsilon})}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta} \right)_0 \quad (\text{III.13})$$

En pratique les dérivées premières sont évaluées de la manière suivante :

Pour obtenir la composante du moment dipolaire μ_α sur un des axes α du repère donné, nous introduisons un faible champ électrique $\vec{\varepsilon}$ selon la direction de l'axe α (composante $\varepsilon_\alpha = \varepsilon_\alpha^+$), alors nous calculons de manière *ab initio* l'énergie électronique E_+ en présence de ce champ. Puis nous inversons le sens du vecteur $\vec{\varepsilon}$, toujours selon l'axe α (composante $\varepsilon_\alpha^- = -\varepsilon_\alpha^+ = -\varepsilon_\alpha$) et nous recalculons l'énergie électronique E_- . Alors la composante μ_α sur l'axe α est :

$$\mu_\alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{E_+}{\varepsilon_\alpha^+} + \frac{E_-}{\varepsilon_\alpha^-} \right) = \frac{(E_+ - E_-)}{2\varepsilon_\alpha} \quad (\text{III.14})$$

En procédant ainsi sur tous les axes, et en gardant la même valeur pour ε_α , nous obtenons toutes les composantes du moment dipolaire $\vec{\mu}$. Dans notre cas, l'énergie électronique est celle de l'état électronique fondamental.

Toutes les étapes, c'est à dire le calcul de l'énergie électronique sans la présence du champ électrique puis avec sa présence et dans diverses directions, se font pour une géométrie nucléaire donnée, donc pour un jeu donné de positions des noyaux. En refaisant les calculs pour d'autres configurations géométriques nous obtenons un ensemble de valeurs de l'énergie électronique et des composantes du moment dipolaire. L'ajustement d'une forme analytique sur l'ensemble des valeurs des composantes permet d'avoir les paramètres du moment dipolaire, comme par exemple les paramètres des expressions (I.B.32) et (I.B.34). Le fait d'utiliser l'énergie électronique de l'état fondamental, nous permet d'obtenir le moment dipolaire dans cet état électronique, c'est à dire la moyenne dans cet état. Ainsi pour être cohérent avec la notation utilisée dans le paragraphe I – B.4.7. du chapitre I, nous noterons les composantes μ_α par $\bar{\mu}_\alpha$ en rappelant que si $|\Psi_e\rangle$ est la fonction d'onde de l'état électronique fondamental alors $\bar{\mu}_\alpha = \langle \Psi_e | \mu_\alpha | \Psi_e \rangle$. La méthode exposée a été appliquée au calcul du moment dipolaire de la molécule de sulfure d'hydrogène H_2S .

III – A.1.3. Application au moment dipolaire de H_2S .

III – A.1.3.1 Méthodes et fonctions de base utilisées.

Les précédents calculs *ab initio* effectués par Senekowitsch *et coll.* [III.9] ont montré que les composantes du moment dipolaire de H_2S possèdent des points quasi stationnaires très

proches de la géométrie d'équilibre donnant ainsi des dérivées premières faibles par rapport aux dérivées secondes. De plus le fait d'avoir des surfaces extrêmement plates pour des configurations proches de la configuration d'équilibre, rend les calculs précis du moment dipolaire, à partir des premiers principes de mécanique quantique, plus difficiles à réaliser que pour d'autres molécules comme H_2O ou H_2Se [III.9]. Les moindres erreurs numériques lors du calcul sur les valeurs du moment dipolaire ou sur la géométrie d'équilibre peuvent affecter les faibles valeurs des pentes des surfaces et peuvent donc donner des valeurs erronées des dérivées.

Les calculs *ab initio* de la référence [III.9] ont donné des résultats en accord avec les données expérimentales concernant la bande rotationnelle pure et certaines bandes harmoniques et de combinaisons. En revanche ces résultats sont en désaccord avec les données expérimentales concernant les bandes fondamentales, malgré la mise en évidence des anomalies dans les bandes ν_1 et ν_2 concernant les branches *R* et *P*.

Nous avons donc refait des calculs *ab initio* en utilisant une autre méthode que celle employée dans la référence [III.9]. Pour le calcul de l'énergie électronique de l'état fondamental, nous avons utilisé la méthode des "Coupled Cluster", plus précisément la méthode exposée dans le paragraphe précédent, c'est à dire la méthode CCSDT (ou "Coupled Cluster Single and Double excitations augmented by a perturbative contribution from connected Tripled excitations"). Pour le calcul des valeurs des composantes du moment dipolaire nous avons employé la méthode des perturbations finies de l'énergie électronique.

Les calculs *ab initio* ont été réalisés sur la grappe de la station de travail IBM RS6000 au centre de calculs IDRIS CNRS à Orsay. Nous avons utilisé un programme de calculs *ab initio* sophistiqué "MOLPRO 96" [III.17] permettant l'utilisation de nombreuses méthodes de calcul. Avec ce logiciel, il est possible d'employer les trois versions CCSDT, c'est à dire les versions CCSD(T), CCSD-T et CCSD+T(CCSD). Pour cette dernière version, le nom donné dans le programme MOLPRO, est CCSD[T], c'est le nom que nous utiliserons pour la suite. Pour le calcul de l'énergie électronique de l'état fondamental, nous avons obtenu pour chaque configuration géométrique, une valeur de l'énergie pour chacune des trois versions CCSDT.

Pour le calcul du moment dipolaire, nous avons choisi un champ électrique de norme égale à $0.005 \text{ Hartree}/e a_0$ (unité atomique). Le système d'axes utilisé est le repère bissecteur défini de la manière suivante (voir figure I.4 et la figure III.1) :

- Un axe z' bissectrice de l'angle de valence α pour toutes les configurations géométriques.
- Un axe x' perpendiculaire à l'axe z' .
- L'origine du repère prise sur l'atome de soufre.

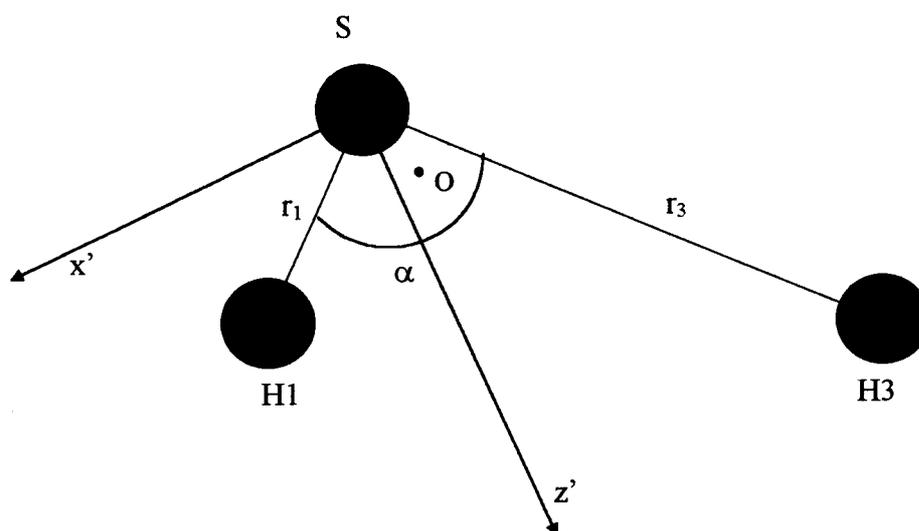


Figure III.1.

Repère bissecteur et configuration instantanée pour la molécule H_2S . Le plan de la molécule est le plan $x'Oz'$ et O est le centre de masse de la molécule. L'axe y' est perpendiculaire au plan de la molécule.

Le moment dipolaire est un vecteur situé dans le plan de la molécule $x'Oz'$, il n'a que deux composantes, $\bar{\mu}_{x'}$ et $\bar{\mu}_{z'}$ selon les axes x' et z' respectivement. Par simple translation de l'origine du repère, de l'atome de soufre vers le centre de masse O , et en inversant le sens de l'axe x' nous obtenons le système d'axes, P et Q , défini par Jensen [III.18]. Cette transformation nous sera utile pour passer des valeurs des composantes du moment dipolaire ainsi calculées aux valeurs utilisées avec la forme analytique choisie pour le calcul des intensités [III.18].

Nous devons choisir un jeu de fonctions de base, ou orbitales atomiques $\{\phi_j\}$, afin de construire par combinaisons linéaires les parties spatiales φ_k des orbitales moléculaires χ_k . La contraction pour passer des orbitales atomiques primitives aux orbitales contractées, doit aussi être choisie. Il existe quantité de jeux de fonctions de base et de méthodes de contraction et étudiées de manière intensive. Nous avons choisi la base suivante, incluant les fonctions de base ϕ_j et les contractions : La base choisie est appelée “correlation consistent polarized basis set Valence 5 zeta” ou *cc-pV5Z*, étudiée par Dunning *et coll.* [III.19]. Cette base prend en compte un grand nombre d’orbitales atomiques ce qui a pour conséquence de donner une longueur de base très importante et donc d’augmenter considérablement le temps de calcul. Afin de le réduire sensiblement, nous avons restreint cette base en ne prenant que certaines orbitales atomiques et ceci de façon à avoir une erreur minimum entre les valeurs observées et calculées du moment dipolaire permanent μ^e (en prenant comme configuration d’équilibre, la configuration obtenue par Cook *et coll.* [III.20]). La valeur observée par Huiszoon *et coll.* [III.21] est $\mu^e = 0.974$ Debye (sur l’axe z'). En augmentant le nombre d’orbitales atomiques, la valeur calculée de μ^e se rapproche de 0.974 D et l’erreur minimum est ainsi atteinte pour une certaine longueur de base. Si nous augmentons le nombre d’orbitales, l’erreur augmente à nouveau :

Avec la totalité des orbitales de la base *cc-pV5Z* nous avons $|\mu_{obs}^e - \mu_{cal}^e| = 0.086$ D. ($\mu_{cal}^e = 1.06$ D), alors que l’erreur minimum est de $|\mu_{obs}^e - \mu_{cal}^e| = 0.016$ D ($\mu_{cal}^e = 0.958$ D) avec la version CCSD[T]. Avec les autres versions l’erreur est un peu plus importante ($|\mu_{obs}^e - \mu_{cal}^e| = 0.018$ D pour CCSD(T) et $|\mu_{obs}^e - \mu_{cal}^e| = 0.018$ D pour CCSD-T). L’erreur minimum est atteinte avec la longueur de base suivante :

- Pour l’atome de soufre, la base est restreinte aux orbitales atomiques s, p, d, f .
- Pour l’atome d’hydrogène, la base est restreinte aux orbitales atomiques s, p, d .

Puis la base ainsi choisie a été augmentée en rajoutant des orbitales atomiques étendues ou fonctions diffuses (fonctions gaussiennes très étendues). Notons par α le coefficient intervenant dans l’exposant des fonctions gaussiennes (en a_0^{-2}). La base a été augmentée de la façon suivante :

Pour l’atome de soufre :

- Deux fonctions diffuses s avec $\alpha = 0.04 a_0^{-2}$ et $\alpha = 0.015 a_0^{-2}$.
- Deux fonctions diffuses p avec $\alpha = 0.031 a_0^{-2}$ et $\alpha = 0.012 a_0^{-2}$.
- Et une fonction diffuse d avec $\alpha = 0.08 a_0^{-2}$.

Pour l’atome d’hydrogène :

- Une fonction diffuse s avec $\alpha = 0.025 a_0^{-2}$.
- Une fonction diffuse p avec $\alpha = 0.1 a_0^{-2}$.

En utilisant ces fonctions de base, nous avons alors pu calculer les valeurs des composantes $\bar{\mu}_x$, et $\bar{\mu}_z$, du moment dipolaire ainsi que l'énergie électronique de l'état fondamental pour diverses configurations géométriques.

III – A.1.3.2 Configurations géométriques choisies.

Le calcul des composantes du moment dipolaire s'est effectué en deux parties. La première consistait à calculer le moment dipolaire et l'énergie électronique pour quelques configurations géométriques, alors que dans la deuxième, nous en avons augmenté le nombre.

Pour la première partie, nous avons pris 84 configurations en faisant varier r_1 et r_3 de $2.3 a_0$ à $3.1 a_0$ (1.22 \AA à 1.64 \AA) et l'angle de valence α de 60° à 120° .

Pour la deuxième partie, nous avons ajouté d'autres configurations pour en avoir au total 194. Nous avons fait varier r_1 et r_3 de $1.95 a_0$ à $3.24 a_0$ (1.03 \AA à 1.72 \AA) et α de 54.18° à 133.42° . L'échelle d'énergie couverte par ces points atteint 18148 cm^{-1} comptée à partir du minimum du potentiel V_e . Par rapport au niveau vibrationnel fondamental d'énergie $E_{000} - V_e = 3333 \text{ cm}^{-1}$ environ, nous atteignons une énergie de 14815 cm^{-1} soit largement au-dessus de l'énergie des niveaux de vibration (005).

III – A.1.3.3 Moment dipolaire et énergie électronique obtenus.

a) Première partie.

La première partie nous a permis d'une part d'obtenir une surface de potentiel approximative pour situer la géométrie d'équilibre et d'autre part de comparer les différentes surfaces de moment dipolaire obtenues.

Les 84 valeurs *ab initio* de l'énergie électronique pour les trois versions de la méthode CCSDT ont servi pour ajuster trois surfaces de potentiel sous une forme polynomiale d'ordre quatre en coordonnées internes :

$$V(\Delta r_1, \Delta r_3, \Delta \alpha) = \sum_{i,j,k} C_{ijk} \Delta r_1^i \Delta r_3^j \Delta \alpha^k \quad (\text{III.15})$$

avec $i+j+k \leq 4$, $C_{ijk} = C_{jik}$, et avec $\Delta r_j = r_j - r^e$ et $\Delta \alpha = \alpha - \alpha^e$. Nous donnons dans la table III.1 les valeurs des coefficients C_{ijk} pour les trois versions de la méthode CCSDT. Le

minimum du potentiel nous donne la géométrie d'équilibre, celle-ci figure aussi dans la table III.1.

C_{ijk}	Version CCSD[T] $V(r_1, r_3, \alpha)$ en Hartree/ a_0^n	Version CCSD-T $V(r_1, r_3, \alpha)$ en Hartree/ a_0^n	Version CCSD(T) $V(r_1, r_3, \alpha)$ en Hartree/ a_0^n
C_{000}	-398.95371409	-398.95353002	-398.95357275
C_{100}	0.00000000	0.00000000	0.00000000
C_{001}	0.00000000	0.00000000	0.00000000
C_{200}	0.13790998	0.13806777	0.13803020
C_{110}	-0.00099982	-0.00100376	-0.00100464
C_{101}	0.00999085	0.00995023	0.00995606
C_{002}	0.08813023	0.08815151	0.08814687
C_{300}	-0.12860804	-0.12868201	-0.12869783
C_{210}	-0.00045184	-0.00047738	-0.00046164
C_{201}	-0.00102960	-0.00108714	-0.00104598
C_{111}	-0.01292532	-0.01277452	-0.01277083
C_{102}	-0.02139657	-0.02140038	-0.02143758
C_{003}	-0.01037028	-0.01027935	-0.01030007
C_{400}	0.07879555	0.07890835	0.07876990
C_{310}	-0.00021236	-0.00038205	-0.00033005
C_{220}	0.00013094	0.00033553	0.00006604
C_{301}	-0.00217530	-0.00231112	-0.00220682
C_{211}	0.00137554	0.00126716	0.00131411
C_{202}	-0.00886662	-0.00888198	-0.00890396
C_{112}	0.01078419	0.01084814	0.01097965
C_{103}	0.00554307	0.00561615	0.00563003
C_{004}	-0.00857574	-0.00868927	-0.00866349
$r^e(\text{Å})$	1.336429	1.336292	1.336331
$\alpha^e(^{\circ})$	92.196125	92.201893	92.201614
$\rho^e(^{\circ}) = \pi - \alpha^e$	87.803875	87.798107	87.798386

Table III.1.

Paramètres du potentiel V pour les trois versions de l'approche CCSDT.

V est en Hartree/ a_0^n avec $n = i+j$ de l'expression (III.15).

Pour cette première partie, le calcul des 84 valeurs de chaque composante et de chaque version du moment dipolaire a servi de test afin de voir les différences possibles entre les versions CCSD(T), CCSD-T et CCSD[T].

Pour chaque composante et pour chaque version CCSDT, nous avons ajusté aux valeurs du moment dipolaire, une forme polynomiale d'ordre quatre en coordonnées internes.

Soit $\bar{\mu}_\beta$ la composante sur l'axe β ($\beta = x', z'$), la forme utilisée est :

$$\bar{\mu}_\beta(\Delta r_1, \Delta r_3, \Delta \alpha) = \sum_{i,j,k} D_{ijk}^\beta \Delta r_1^i \Delta r_3^j \Delta \alpha^k \quad (\text{III.16})$$

où $i+j+k \leq 4$. Avec les axes x' et z' choisis, nous avons la relation suivante, $D_{ijk}^{x'} = -D_{jik}^{x'}$ et $D_{ijk}^{z'} = D_{jik}^{z'}$, permettant une simplification de (III.16). Dans la table III.2 nous faisons figurer ces paramètres du moment dipolaire D_{ijk}^{β} , pour chaque version de la méthode CCSDT et pour chaque composante. Figure aussi les calculs de Senekowitsch *et coll.* [III.9].

D_{ijk}^{β}	CCSD[T] $\bar{\mu}_{\beta}(r_1, r_3, \alpha)$ en ea_0/a_0^n	CCSD-T $\bar{\mu}_{\beta}(r_1, r_3, \alpha)$ en ea_0/a_0^n	CCSD(T) $\bar{\mu}_{\beta}(r_1, r_3, \alpha)$ en ea_0/a_0^n	Réf. [III.9] $\bar{\mu}_{\beta}(r_1, r_3, \alpha)$ en ea_0/a_0^n
$D_{100}^{x'}$	0.000181	-0.006792	-0.006264	-0.009596
$D_{200}^{x'}$	-0.018140	-0.023803	-0.023235	-0.034384
$D_{300}^{x'}$	-0.003249	-0.005523	-0.005399	-0.010233
$D_{210}^{x'}$	-0.009638	-0.009811	-0.010094	-0.014247
$D_{400}^{x'}$	-0.011398	-0.011883	-0.011014	0.004816
$D_{310}^{x'}$	0.015034	0.013901	0.013329	0.000715
$D_{101}^{x'}$	0.154434	0.153592	0.153538	0.157608
$D_{201}^{x'}$	-0.045714	-0.048613	-0.046850	-0.045582
$D_{301}^{x'}$	-0.014848	-0.013716	-0.015121	-0.030944
$D_{211}^{x'}$	-0.000208	-0.007613	-0.008550	0.005711
$D_{102}^{x'}$	0.048497	0.049526	0.048435	0.043031
$D_{202}^{x'}$	-0.044367	-0.044199	-0.042975	-0.020500
$D_{103}^{x'}$	0.002568	-0.005268	-0.004397	-0.017810
$D_{000}^{z'}$	0.377981	0.376006	0.376357	0.387719
$D_{100}^{z'}$	-0.004096	-0.008963	-0.008808	-0.008820
$D_{200}^{z'}$	-0.012297	-0.017970	-0.017123	-0.025446
$D_{300}^{z'}$	-0.002523	-0.004853	-0.004253	-0.012413
$D_{400}^{z'}$	-0.006312	-0.006854	-0.007015	0.005137
$D_{310}^{z'}$	0.003925	0.005690	0.002879	-0.001260
$D_{220}^{z'}$	0.002023	-0.001168	-0.005924	0.011763
$D_{110}^{z'}$	-0.024871	-0.023143	-0.023588	-0.021252
$D_{210}^{z'}$	0.002794	0.004499	0.005172	0.006300
$D_{001}^{z'}$	0.046977	0.056968	0.052883	0.059018
$D_{101}^{z'}$	-0.095276	-0.093187	-0.093399	-0.092988
$D_{201}^{z'}$	-0.011101	-0.010441	-0.010007	-0.005094
$D_{301}^{z'}$	0.001292	0.010598	0.005757	0.007285
$D_{111}^{z'}$	-0.019193	-0.023952	-0.021376	-0.025703
$D_{211}^{z'}$	0.000843	0.016401	0.006592	-0.003404
$D_{002}^{z'}$	0.048227	0.053617	0.051017	0.050677
$D_{102}^{z'}$	-0.036181	-0.031184	-0.033245	-0.030570
$D_{202}^{z'}$	-0.043356	-0.050450	-0.050484	-0.042115
$D_{112}^{z'}$	0.024914	0.053473	0.040470	0.029811
$D_{003}^{z'}$	-0.129179	-0.140735	-0.136293	-0.143733
$D_{103}^{z'}$	0.051891	0.039605	0.043431	0.038636
$D_{004}^{z'}$	0.034927	0.050507	0.045508	0.057108

Table III.2.

Paramètres du moment dipolaire pour chaque composante et pour chaque version CCSDT et paramètres de la référence [III.9].

$\bar{\mu}_{\beta}$ est en ea_0/a_0^n avec $n = i+j$ de l'expression (III.16).

En comparant les paramètres pour les trois versions CCSDT, nous pouvons constater que les deux versions CCSD(T) et CCSD-T donnent des valeurs sensiblement identiques pour la plupart des paramètres, alors qu'avec la version CCSD[T] les différences sont plus grandes (sauf à quelques exceptions). Ainsi au vu de ces résultats, dans la deuxième partie les calculs entrepris n'ont porté que sur les versions CCSD-T et CCSD[T] seulement.

b) deuxième partie :

Pour cette deuxième partie, nous avons augmenté le nombre de configurations géométriques pour passer de 84 configurations à 194, permettant ainsi d'atteindre des points relativement éloignés de la géométrie d'équilibre et d'atteindre, en énergie, 18148 cm^{-1} comptée à partir du minimum du potentiel.

Cette deuxième partie ne concerne que les versions CCSD-T et CCSD[T] du moment dipolaire. La procédure pour obtenir les paramètres du moment dipolaire est cette fois-ci différente. Nous avons ajusté directement, aux 194 valeurs du moment dipolaire, les formes analytiques données par (I.B.32) et (I.B.34), exprimant respectivement les composantes μ^P et μ^Q du moment dipolaire sur les axes P et Q [III.18]. Lors de cette procédure nous avons utilisé les relations, $\bar{\mu}_{x'} = -\mu^P$ et $\bar{\mu}_{z'} = \mu^Q$, découlant de la définition des axes P , Q , x' et z' (voir figures I.5 et III.1). Les paramètres obtenus sont donnés dans la table III.3. C'est sous les formes (I.B.32) et (I.B.34) que nous calculerons les intensités de transitions.

Composante μ^{P^*}	CCSD-T	CCSD[T]	Unités
$P^{(0)}_1$	0.0323179	-0.0011949	Debye \AA^{-1}
$P^{(1)}_1$	0.7461679	0.7494089	Debye \AA^{-1}
$P^{(2)}_1$	-0.2639390	-0.2577043	Debye \AA^{-1}
$P^{(3)}_1$	0.0675525	0.1112195	Debye \AA^{-1}
$P^{(0)}_{11}$	0.2256829	0.1744552	Debye \AA^{-2}
$P^{(1)}_{11}$	-0.4347862	-0.4084851	Debye \AA^{-2}
$P^{(2)}_{11}$	0.3688375	0.3609285	Debye \AA^{-2}
$P^{(0)}_{111}$	0.1390254	0.0971393	Debye \AA^{-3}
$P^{(1)}_{111}$	-0.4803126	-0.4678838	Debye \AA^{-3}
$P^{(0)}_{113}$	0.1932736	0.1968289	Debye \AA^{-3}
$P^{(1)}_{113}$	0.4435617	0.4931380	Debye \AA^{-3}
$P^{(0)}_{1111}$	0.0408587	0.0268016	Debye \AA^{-4}
$P^{(0)}_{1113}$	-0.0341298	-0.0525208	Debye \AA^{-4}

Table III.3.

Composante μ^{Q^j}	CCSD-T	CCSD[T]	Unités
$Q^{(0)}_0$	0.9567698	0.9617738	Debye
$Q^{(1)}_0$	-0.1914124	-0.1654199	Debye
$Q^{(2)}_0$	0.5773602	0.5687643	Debye
$Q^{(3)}_0$	0.3222184	0.3017111	Debye
$Q^{(4)}_0$	0.9556793	0.8747373	Debye
$Q^{(0)}_1$	-0.0406647	-0.0173490	Debye Å ⁻¹
$Q^{(1)}_1$	0.4754195	0.4847617	Debye Å ⁻¹
$Q^{(2)}_1$	-0.2307519	-0.2542474	Debye Å ⁻¹
$Q^{(3)}_1$	-0.5682381	-0.5845681	Debye Å ⁻¹
$Q^{(0)}_{11}$	-0.1700793	-0.1192017	Debye Å ⁻²
$Q^{(1)}_{11}$	0.4644699	0.4585549	Debye Å ⁻²
$Q^{(2)}_{11}$	0.3174847	0.3569766	Debye Å ⁻²
$Q^{(0)}_{13}$	-0.2277114	-0.2454039	Debye Å ⁻²
$Q^{(1)}_{13}$	1.0878723	0.9806871	Debye Å ⁻²
$Q^{(2)}_{13}$	0.6871527	0.6344076	Debye Å ⁻²
$Q^{(0)}_{111}$	-0.1977931	-0.1521680	Debye Å ⁻³
$Q^{(1)}_{111}$	-1.0413040	-0.8589533	Debye Å ⁻³
$Q^{(0)}_{113}$	0.0426586	0.0351352	Debye Å ⁻³
$Q^{(1)}_{113}$	-4.5974084	-4.4001057	Debye Å ⁻³
$Q^{(0)}_{1111}$	0.1110400	0.1159736	Debye Å ⁻⁴
$Q^{(0)}_{1113}$	0.3362651	0.3161942	Debye Å ⁻⁴
$Q^{(0)}_{1133}$	0.4428334	0.4122167	Debye Å ⁻⁴

*) Les paramètres n'apparaissant pas, sont fixés à zéro.

Table III.3 suite.

Paramètres du moment dipolaire pour chaque composante μ^P et μ^Q
et pour les versions CCSD-T et CCSD[T].

Nous pouvons constater que pour les deux versions, les paramètres sont proches excepté pour deux d'entre eux où il y a une nette différence. Ce sont les paramètres d'ordre un, $P^{(0)}_1$ et $Q^{(0)}_1$. Ce sont respectivement, les dérivées premières des composantes μ^P et μ^Q par rapport aux coordonnées internes Δr_i . Les paramètres $P^{(0)}_1$ et $Q^{(0)}_1$ obtenus avec la version CCSD[T] sont très faibles si nous les comparons aux paramètres $P^{(0)}_1$ et $Q^{(0)}_1$ de la version CCSD-T. Il y a même un changement de signe pour $P^{(0)}_1$ traduisant une orientation différente de la pente de la composante μ^P selon le mouvement d'élongation.

Les faibles valeurs des dérivées premières peuvent s'expliquer si nous regardons les surfaces des deux composantes en fonction des coordonnées d'élongation et de pliage. Ces surfaces sont données sur les figures III.2 a,b et III.3 a,b. Au voisinage de la géométrie d'équilibre les surfaces sont extrêmement plates. Selon la coordonnée de pliage et selon la coordonnée d'élongation, les pentes sont très faibles, donnant ainsi des dérivées premières, par rapport à ces coordonnées, très petites. Les dérivées premières obtenues avec la version CCSD[T] sont plus faibles que celles obtenues avec la version CCSD-T. Cela s'explique en

remarquant que les surfaces sont plus plates pour la version CCSD[T] que pour l'autre version, CCSD-T. Comme nous pouvons le constater sur les figures III.2 a,b et III.3 a,b.

La figure III.2 a,b représente les surfaces des composantes μ^P et μ^Q , en fonction de r_1 et $\bar{\rho}$ avec $r_3 = r^e$, pour la version CCSD-T, alors que la figure III.3 a,b représente les surfaces des composantes μ^P et μ^Q , en fonction de r_1 et $\bar{\rho}$ avec $r_3 = r^e$, pour la version CCSD[T].

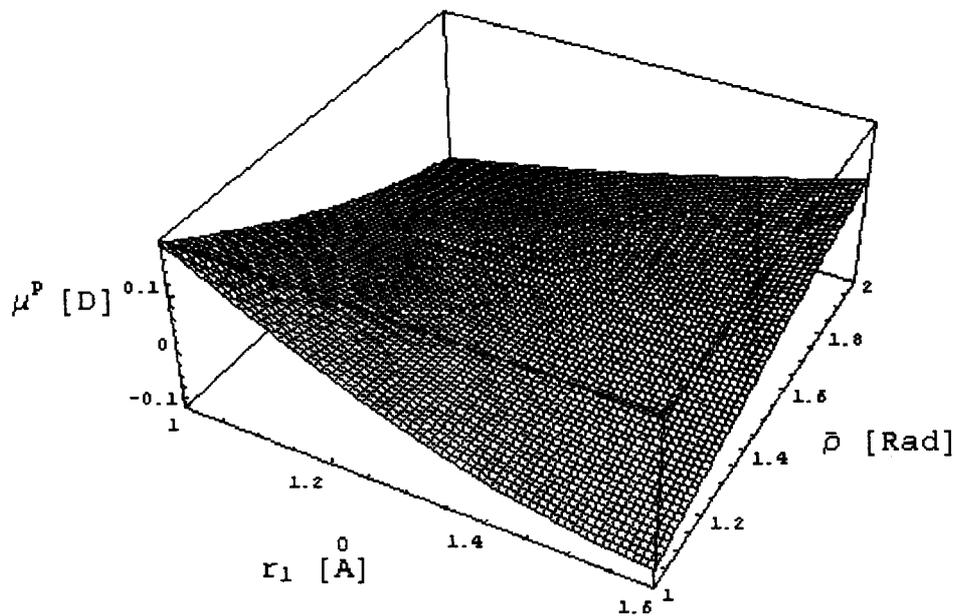


Figure III.2 a.

Composante μ^P , version CCSD-T, en fonction de r_1 et $\bar{\rho}$, $r_3 = r^e$.

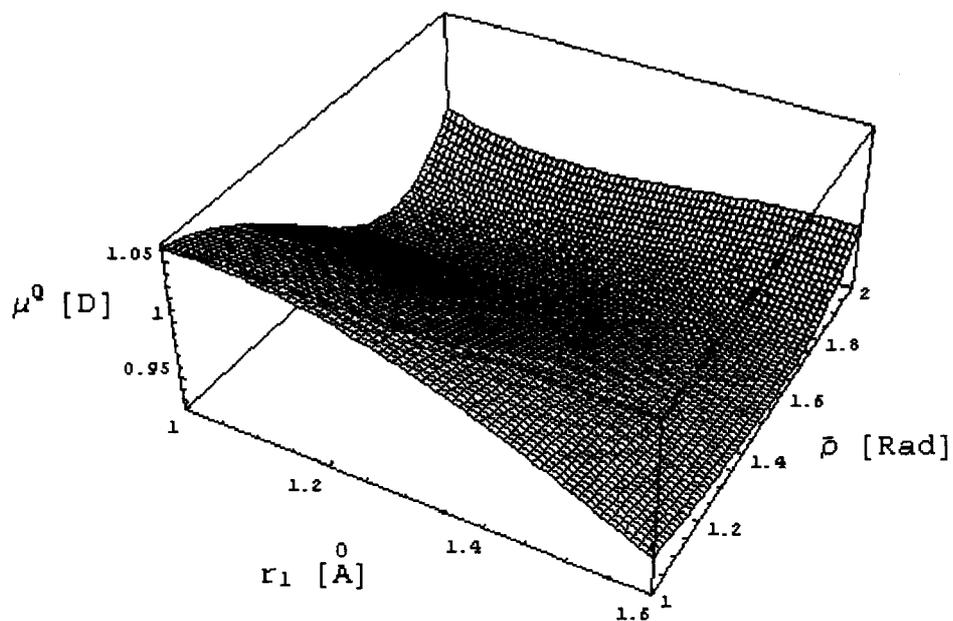


Figure III.2 b.

Composante μ^Q , version CCSD-T, en fonction de r_1 et $\bar{\rho}$, $r_3 = r^e$.

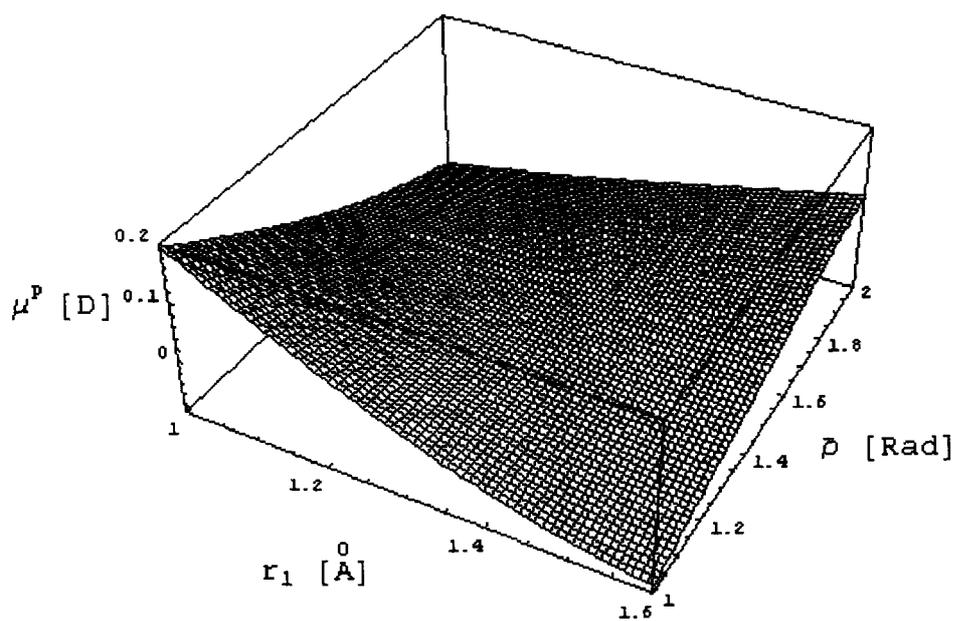


Figure III.3 a.

Composante μ^P , version CCSD[T], en fonction de r_1 et $\bar{\rho}$, $r_3 = r^e$.

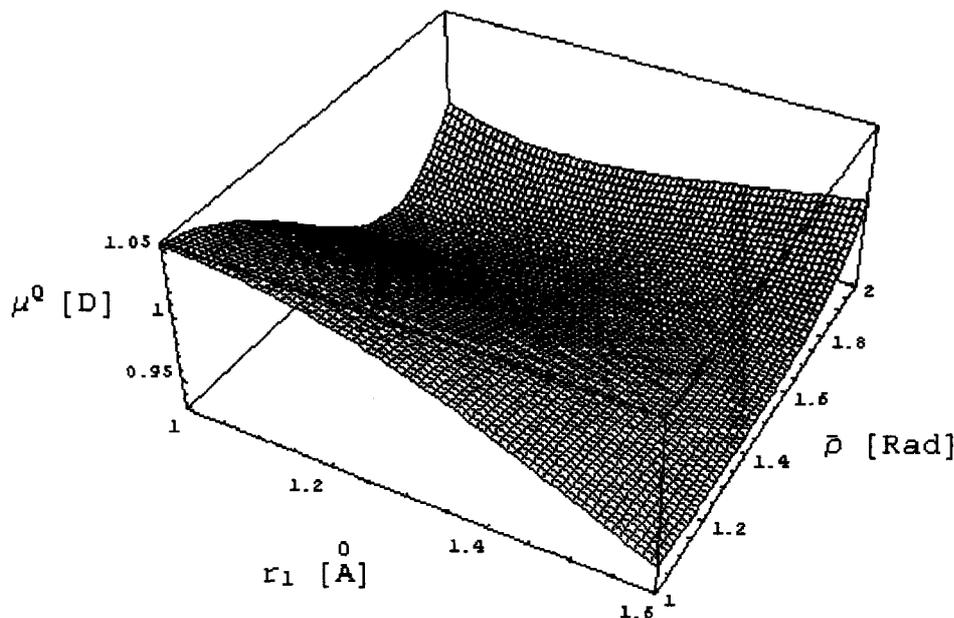


Figure III.3 b.

Composante μ^Q , version CCSD[T], en fonction de r_1 et $\bar{\rho}$, $r_3 = r^e$.

Les valeurs des paramètres des deux composantes du moment dipolaire ont été comparées aux valeurs obtenues par d'autres auteurs, de manière *ab initio* ou empiriquement.

III – A.1.3.4 Comparaison avec des moments dipolaires empiriques et *ab initio*.

Nos valeurs des paramètres des deux composantes du moment dipolaire peuvent être comparées aux valeurs des paramètres provenant d'autres calculs. Nous les avons comparés à ceux provenant des calculs *ab initio* de la référence [III.9] et à ceux provenant de moments dipolaires empiriques.

a) Moment dipolaire *ab initio* [III.9]

La forme analytique du moment dipolaire *ab initio* obtenu par Senekowitsch *et coll.* [III.9] est identique à la forme (III.16) utilisée dans notre travail et le choix des axes est celui correspondant à notre choix d'axes x' et z' (voir figure III.1) pris pour nos calculs *ab initio*. A partir des paramètres D_{ijk}^β de la dernière colonne de la table III.2, c'est à dire les paramètres du moment dipolaire de la référence [III.9], nous avons

obtenu les paramètres $P^{(i)}_{jkl\dots}$ et $Q^{(i)}_{jkl\dots}$ des formes analytiques (I.B.32) et (I.B.34) du moment dipolaire. Ces paramètres sont donnés dans la table III.5.

b) Moment dipolaire empirique

Les paramètres $P^{(i)}_{jkl\dots}$ et $Q^{(i)}_{jkl\dots}$ de notre moment dipolaire ont été comparés à ceux provenant d'un moment dipolaire empirique.

*) A partir de données expérimentales sur les intensités de transitions rovibrationnelles, il est possible de déterminer les moments dipolaires effectifs (voir chapitre I) [III.7]. Ces moments dipolaires effectifs permettent d'obtenir, grâce aux relations des Transformations de Contact [III.7], les dérivées du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales, c'est à dire les paramètres du moment dipolaire développé en série de Taylor en coordonnées normales et au voisinage de la configuration d'équilibre.

Avec cette approche, le moment dipolaire est exprimé dans le système d'axes d'Eckart (voir figure I.1), alors que dans notre méthode de calcul des intensités, le moment dipolaire, donné par les formes analytiques (I.B.32) et (I.B.34), est exprimé dans le système d'axes P, Q [III.18].

Il est donc nécessaire de faire un changement de repère. Cela consiste en une rotation du repère d'Eckart (figure I.1) d'un angle β . La procédure utilisée est inspirée de celle décrite dans la publication de Adler-Golden et Carney [III.22]. Nous passons alors d'un moment dipolaire exprimé dans le repère d'Eckart (figure I.1) au moment dipolaire exprimé dans le repère d'axes P, Q (figure I.5).

**) Puis nous transformons les coordonnées normales en coordonnées internes grâce aux relations de Kuchitsu *et coll.* [III.23]. Le moment dipolaire est alors écrit sous les formes (I.B.32) et (I.B.34) (une forme analytique par composante), ce qui nous permet d'obtenir les paramètres $P^{(i)}_{jkl\dots}$ et $Q^{(i)}_{jkl\dots}$. Toutes ces transformations ont été réalisées grâce aux valeurs de r^e et ρ^e et aux constantes de force dérivant du potentiel de Kozin et Jensen [III.24] (voir table III.6). Nous avons utilisé les dérivées premières par rapport aux coordonnées normales q_1 et q_3 obtenues par Lechugat-Fossat *et coll.* [III.3], et par rapport à la coordonnée normale q_2 obtenue par Camy-Peyret et Flaud

[III.7]. En ce qui concerne les dérivées d'ordres supérieurs, ce sont celles obtenues par Brown *et coll.* [III.6] et par Sulakshina *et coll.* [III.11] qui ont été utilisées. La table III.4 donne ces dérivées. Nous avons utilisé la notation suivante :

$$\mu_{i_1 \dots i_n}^\alpha = \left(\frac{\partial^n \mu^\alpha}{\partial q_{i_1} \dots \partial q_{i_n}} \right)_e \quad (\alpha = x, z \text{ axes du repère d'Eckart})$$

(figure I.1)), n est l'ordre de la dérivée.

$\mu_{ij\dots}^\alpha$	Valeurs (Debye)	Références
μ^p	-0.974	[III.21]
axe x		
μ^x_1	0.004171	[III.3]
μ^x_2	-0.013700	[III.7]
μ^z_3	0.000302	[III.3]
μ^x_{11}	0.003339	[III.6]
μ^x_{22}	-0.004900	[III.6]
μ^x_{33}	0.001580	[III.6]
μ^x_{12}	0.013940	[III.6]
μ^z_{13}	-0.006190	[III.6]
μ^z_{23}	0.015770	[III.6]
μ^x_{111}	0.000166	[III.11]
μ^x_{112}	0.002550	[III.11]
μ^x_{122}	0.001470	[III.11]
μ^x_{133}	0.001230	[III.11]
μ^x_{222}	0.001250	[III.11]
μ^z_{113}	-0.000384	[III.11]
μ^z_{123}	0.027800	[III.11]
μ^z_{223}	0.001730	[III.11]
μ^z_{333}	-0.000683	[III.11]

Table III.4.

Valeurs empiriques des dérivées premières, secondes et troisièmes des composantes du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales et dans le repère d'Eckart, obtenues par inversion des formules de la théorie des perturbations.

Par raison de symétrie, la composante sur l'axe x ne possède pas de dérivées d'ordre n impair par rapport à la coordonnée d'élongation asymétrique q_3 , de même la

composante sur l'axe z ne possède pas de dérivées d'ordre n pair par rapport à la coordonnée q_3 . μ^e est le moment dipolaire permanent obtenu par Huiszoon *et coll.* [III.21]. A partir de ces dérivées, nous avons recalculé les paramètres $P^{(i)}_{jkl\dots}$ et $Q^{(i)}_{jkl\dots}$. Nous n'avons pris que ceux d'ordres inférieurs à quatre. Ils sont donnés dans la table III.5.

Composante μ^P	Ab initio			Empiriques perturbatives	Unités
	CCSD-T	CCSD[T]	[III.9]	[III.3,6,7,11,21]	
$P^{(0)}_1$	0.0323179	-0.0011949	0.046092	0.009213	Debye \AA^{-1}
$P^{(1)}_1$	0.7461679	0.7494089	0.757608	0.724120	Debye \AA^{-1}
$P^{(2)}_1$	-0.2639390	-0.2577043	-0.221737	-0.766769	Debye \AA^{-1}
$P^{(3)}_1$	0.0675525	0.1112195	0.049343	0.	Debye \AA^{-1}
$P^{(0)}_{11}$	0.2256829	0.1744552	0.312106	0.244094	Debye \AA^{-2}
$P^{(1)}_{11}$	-0.4347862	-0.4084851	-0.414063	6.275420	Debye \AA^{-2}
$P^{(2)}_{11}$	0.3688375	0.3609285	0.194415	0.	Debye \AA^{-2}
$P^{(0)}_{111}$	0.1390254	0.0971393	0.175532	0.302853	Debye \AA^{-3}
$P^{(1)}_{111}$	-0.4803126	-0.4678838	-0.531189	0.	Debye \AA^{-3}
$P^{(0)}_{113}$	0.1932736	0.1968289	0.244386	-0.356100	Debye \AA^{-3}
$P^{(1)}_{113}$	0.4435617	0.4931380	0.098038	0.	Debye \AA^{-3}
$P^{(0)}_{1111}$	0.0408587	0.0268016	-0.156116	0.	Debye \AA^{-4}
$P^{(0)}_{1113}$	-0.0341298	-0.0525208	-0.023177	0.	Debye \AA^{-4}
Composante μ^Q	CCSD-T	CCSD[T]	[III.9]	[III.3,6,7,11,21]	Unités
$Q^{(0)}_0$	0.9567698	0.9617738	0.986225	0.974736	Debye
$Q^{(1)}_0$	-0.1914124	-0.1654199	-0.188598	-0.113284	Debye
$Q^{(2)}_0$	0.5773602	0.5687643	0.633962	0.630937	Debye
$Q^{(3)}_0$	0.3222184	0.3017111	0.197740	-0.048212	Debye
$Q^{(4)}_0$	0.9556793	0.8747373	0.608565	0.	Debye
$Q^{(0)}_1$	-0.0406647	-0.0173490	-0.042397	-0.026758	Debye \AA^{-1}
$Q^{(1)}_1$	0.4754195	0.4847617	0.448972	0.479577	Debye \AA^{-1}
$Q^{(2)}_1$	-0.2307519	-0.2542474	-0.194596	-0.202037	Debye \AA^{-1}
$Q^{(3)}_1$	-0.5682381	-0.5845681	0.128150	0.	Debye \AA^{-1}
$Q^{(0)}_{11}$	-0.1700793	-0.1192017	-0.231149	-0.190518	Debye \AA^{-2}
$Q^{(1)}_{11}$	0.4644699	0.4585549	0.055300	0.777993	Debye \AA^{-2}
$Q^{(2)}_{11}$	0.3174847	0.3569766	-0.493891	0.	Debye \AA^{-2}
$Q^{(0)}_{113}$	-0.2277114	-0.2454039	-0.193052	-0.133081	Debye \AA^{-2}
$Q^{(1)}_{113}$	1.0878723	0.9806871	0.241170	1.487380	Debye \AA^{-2}
$Q^{(2)}_{113}$	0.6871527	0.6344076	0.152233	0.	Debye \AA^{-2}
$Q^{(0)}_{1111}$	-0.1977931	-0.1521680	-0.213087	-0.350827	Debye \AA^{-3}
$Q^{(1)}_{1111}$	-1.0413040	-0.8589533	-0.116863	0.	Debye \AA^{-3}
$Q^{(0)}_{1113}$	0.0426586	0.0351352	0.108149	0.201519	Debye \AA^{-3}
$Q^{(1)}_{1113}$	-4.5974084	-4.4001057	0.054272	0.	Debye \AA^{-3}
$Q^{(0)}_{11111}$	0.1110400	0.1159736	0.166647	0.	Debye \AA^{-4}
$Q^{(0)}_{11113}$	0.3362651	0.3161942	-0.040875	0.	Debye \AA^{-4}
$Q^{(0)}_{11133}$	0.4428334	0.4122167	0.381598	0.	Debye \AA^{-4}

Table III.5.

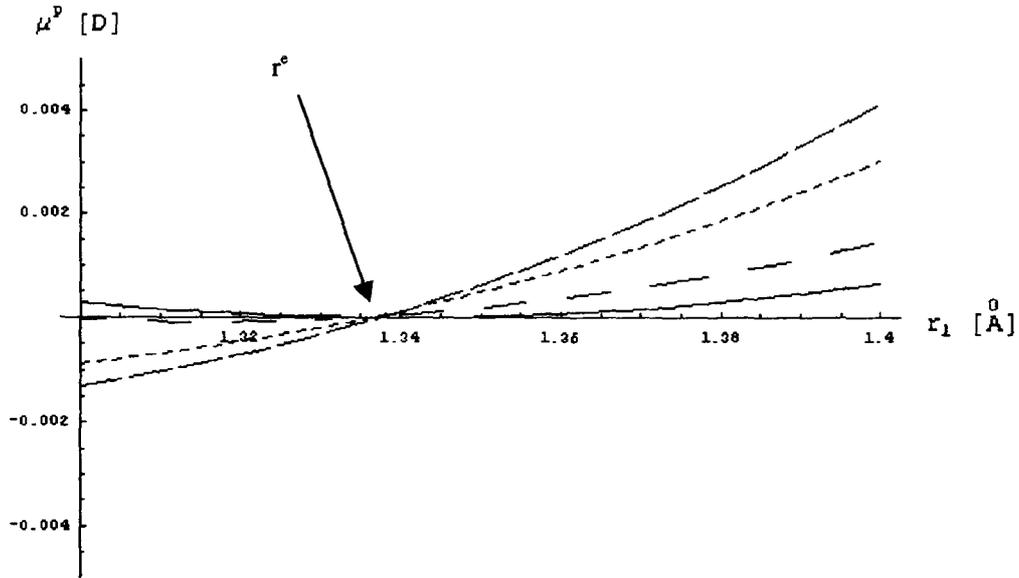
Paramètres du moment dipolaire pour chaque composante μ^P et μ^Q et pour les versions CCSD-T et CCSD[T], empirique [III.3,6,7,11,21] et *ab initio* [III.9].

Pour l'étude de la composante μ^P du moment dipolaire empirique en fonction de r_1 , avec $r_3 = r^e$ et $\bar{\rho} = \rho^e$ (voir figure III.4), nous avons pris la géométrie à l'équilibre obtenue par Cook *et coll.* [III.20] :

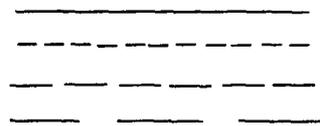
	Cook <i>et coll.</i> [III.20]	Senekowitsch <i>et coll.</i> [III.9]
$r^e(\text{\AA})$	1.3356	1.3376
$\alpha^e(^{\circ})$	92.11	92.335
$\rho^e(^{\circ}) = \pi - \alpha^e$	87.89	87.665

Sur la figure III.4 a, nous montrons une coupe de la surface de la composante μ^P selon r_1 avec $r_3 = r^e$ et $\bar{\rho} = \rho^e$ pour les versions CCSD[T], CCSD-T, le moment dipolaire de la référence [III.9] et le moment dipolaire empirique [III.3,6,7,11,21]. Au voisinage de la configuration d'équilibre, la fonction de la composante μ^P possède une pente très faible particulièrement avec la version CCSD[T], faisant apparaître alors de très petites dérivées premières par rapport aux coordonnées d'élongation. La figure III.4 b montre le même tracé mais plus détaillé au voisinage de la configuration d'équilibre avec un grossissement important de l'échelle. Nous pouvons remarquer que la pente de la fonction de la composante μ^P avec la version CCSD[T], peut facilement changer avec une très petite variation de la distance de valence r_i ($i = 1$ ou 3). La conséquence est alors que la dérivée première du moment dipolaire est extrêmement sensible aux incertitudes de calculs et en particulier à la détermination de r^e .

a)



Pour les figures III.4 a,b :



méthode *ab initio* CCSD[T]
 méthode *ab initio* CCSD-T
 méthode *ab initio* [III.9]
 méthode empirique
 [III.3,6,7,11,21]

b)

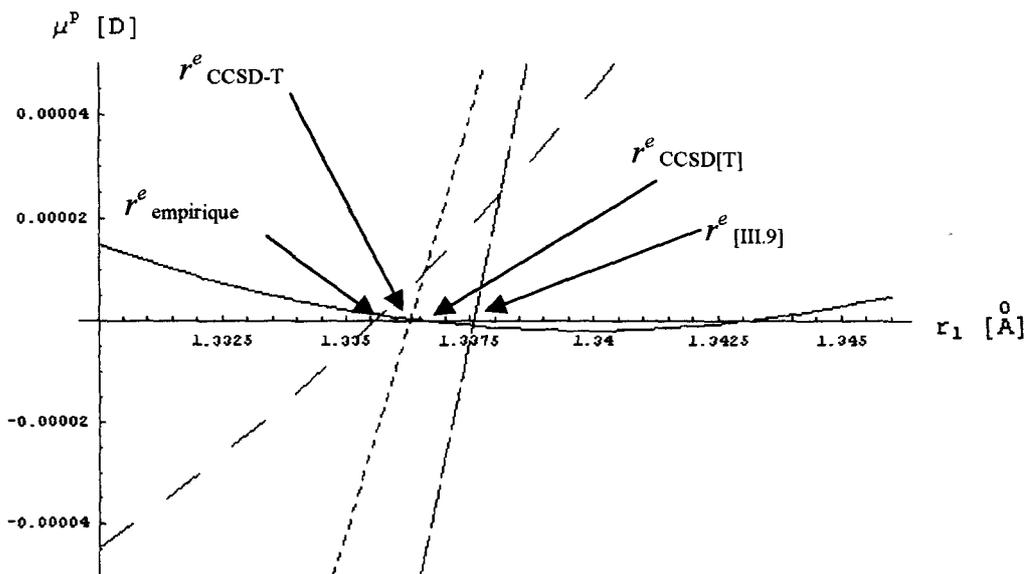


Figure III.4.

Composante μ^p en fonction de r_1 , avec $r_3 = r^e$ et $\bar{\rho} = r^e$.

III – A.1.4. Intensités de transitions rovibrationnelles de H_2S .

III – A.1.4.1 Fonction potentielle et données expérimentales utilisées.

Le calcul des intensités de transitions (à la température T) se fait par la technique décrite dans le chapitre I (paragraphe I.B.4.7) en utilisant la relation (I.B.38). Nous avons choisi de prendre l'intensité dans l'unité $\text{cm}^{-2}/\text{atm}$, sachant que l'on peut passer de cette unité à celle $\text{cm}^{-1}/\text{molécule cm}^{-2}$, grâce au nombre de Loschmidt, $L = 2.686754 \cdot 10^{19}$ molécules $\text{cm}^{-3}/\text{atm}$ à $T_0 = 273.15$ K et $P_0 = 101325$ Pa. Ainsi, si I_{if}^P est l'intensité dans l'unité choisie et I_{if}^N l'intensité dans l'unité $\text{cm}^{-1}/\text{molécule cm}^{-2}$, alors nous avons la relation : $I_{if}^P = L I_{if}^N \frac{T_0}{T}$. De même l'intensité est définie comme étant le coefficient d'absorption intégré sur la raie [III.25] et par unité de pression dans notre cas, soit :

$$I_{if}^P = \frac{1}{P} \int_{\text{raie}} k(\sigma) d\sigma \quad \text{où } P \text{ est la pression en atmosphère, } k(\sigma) \text{ le}$$

coefficient d'absorption (en cm^{-1}) dans la raie et σ le nombre d'onde (en cm^{-1}).

Pour obtenir les intensités, nous devons avoir calculé, au préalable, les énergies rovibrationnelles et les fonctions d'onde, c'est à dire dans notre cas, les valeurs propres et fonctions propres de l'Hamiltonien de rotation-vibration donné par (I.B.11). L'énergie potentielle doit être alors de la forme (I.B.8) afin de pouvoir utiliser le programme de calcul m5 (Voir les commentaires sur les abréviations).

Dans le cas de la molécule de H_2S , nous avons utilisé la fonction potentielle obtenue par Kozin et Jensen [III.24] à partir de l'ajustement réalisé avec les données spectroscopiques observées pour diverses variétés isotopiques. Elle fournit des énergies rovibrationnelles avec une précision relativement correcte, les écarts entre valeurs observées et calculées étant inférieurs à 1 cm^{-1} pour des petites valeurs de J .

En ce qui concerne la comparaison avec le moment dipolaire empirique, c'est ce potentiel qui nous a fourni les constantes de force (en dérivant le potentiel par rapport aux coordonnées internes) et la géométrie à l'équilibre, nécessaires pour le calcul des matrices G

et F permettant d'obtenir la matrice L [III.26] (voir chapitre II) intervenant dans la méthode de Kuchitsu *et coll.* [III.23]. La table III.6 donne les paramètres du potentiel.

Paramètres ^{*)}	Valeurs	Unités
ρ^e	87.77403	degré
r^e	1.3365538	Å
a	1.658530	Å ⁻¹
$f_{0}^{(2)}$	19138.0	cm ⁻¹
$f_{1}^{(1)}$	-3280.3	cm ⁻¹
$f_{11}^{(0)}$	39198.8	cm ⁻¹
$f_{13}^{(0)}$	-333.89	cm ⁻¹
$f_{0}^{(3)}$	1414.5	cm ⁻¹
$f_{1}^{(2)}$	-6555.	cm ⁻¹
$f_{113}^{(0)}$	-431.0	cm ⁻¹
$f_{0}^{(4)}$	5337.4	cm ⁻¹
$f_{11}^{(2)}$	-3151.	cm ⁻¹
$f_{13}^{(2)}$	3660.	cm ⁻¹
$f_{111}^{(2)}$	-10049.	cm ⁻¹

Table III.6.

Paramètres de la fonction potentielle.

^{*)} Les paramètres qui n'apparaissent pas sont fixés à la valeur zéro.

Le calcul des énergies et des fonctions d'onde, avec ce potentiel, a été réalisé avec la base suivante (pour les notations voir chapitre II) :

- ❖ La première étape dans la construction de cette base a consisté à faire une prédiagonalisation de l'Hamiltonien $H^{\text{élongation}}$ (I.B.14) dans une base primitive $\psi_{n_1}(r_1)\psi_{n_3}(r_3)$ composée d'un produit direct de 12 fonctions propres de l'oscillateur de Morse ($N_{\text{morse}} = 12$) pour chaque variable de l'élongation. La "compression" de la base de fonctions propres $\psi^{\text{élongation}}(r_1, r_3)$ de l'Hamiltonien $H^{\text{élongation}}$ ainsi obtenue a permis de retenir celle qui donne des contributions les plus significatives, à savoir $N_s^A = 15$ fonctions $|n_1, n_3, A_1\rangle$ et $N_s^B = 12$ fonctions $|n_1, n_3, B_2\rangle$.
- ❖ Pour achever la construction de la base vibrationnelle, nous avons utilisé le produit direct avec 11 fonctions d'onde de pliage ($N_b = 11$) provenant de la procédure d'intégration numérique de Numerov-Cooley sur 1000 points d'intégrations.
- ❖ Les niveaux rotationnels ont été limités à $J \leq J_{\text{max}} = 11$.

Les calculs des intensités ont été effectués avec nos deux versions CCSDT du moment dipolaire et afin de comparer les résultats, nous avons réalisé aussi les calculs avec le moment dipolaire *ab initio* de Senekowitsch *et coll.* [III.9] et avec celui empirique obtenu dans les références [III.3,6,7,11,21]. Notre étude s'est limitée aux transitions avec $\Delta v = \Delta v_1 + \Delta v_2 + \Delta v_3 \leq 2$.

Les intensités ont alors été confrontées aux valeurs observées par différentes équipes d'une part et aux valeurs fournies par la base de données GEISA [III.27], [III.28] d'autre part. Ces dernières ont pour origine une extrapolation assez fiable des données observées en utilisant des modèles effectifs. En ce qui concerne les valeurs observées, les bandes rovibrationnelles ν_1 (transition (000) \rightarrow (100)), ν_3 (transition (000) \rightarrow (001)), $\nu_1 + \nu_2$ (transition (000) \rightarrow (110)), $\nu_2 + \nu_3$ (transition (000) \rightarrow (011)) et $2\nu_2$ (transition (000) \rightarrow (020)), proviennent des observations très précises de Brown *et coll.* [III.6] (Pour la bande ν_3 , les quelques données manquantes ont été remplacées par les valeurs mesurées par Lechuga-Fossat *et coll.* [III.3]). La bande ν_2 (transition (000) \rightarrow (010)) provient des mesures de Strow [III.4]. Pour les bandes $2\nu_1$ (transition (000) \rightarrow (200)), $2\nu_3$ (transition (000) \rightarrow (002)) et $\nu_1 + \nu_3$ (transition (000) \rightarrow (101)), nous avons utilisé les plus récentes observations faites à l'observatoire de Kitt Peak et attribuées par Naumenko *et coll.* [III.5].

Pour la bande purement rotationnelle, étant donné que nous n'avions pas accès aux intensités directement mesurées, la comparaison entre valeurs calculées et "observées" s'est faite grâce aux intensités de la base de données spectroscopiques HITRAN [III.29] et GEISA [III.27]. Pour les bandes fondamentales et pour les bandes de combinaisons avec $\Delta v = 2$, les données disponibles dans les banques (surtout GEISA où la mise à jour est plus récente [III.28]) sont plus complètes que les données observées, ce qui nous a permis aussi de comparer nos calculs aux intensités de GEISA pour les mêmes bandes fondamentales ν_1 , ν_2 et ν_3 , mais pour un échantillon de transitions plus large.

Les nombres d'onde des transitions rovibrationnelles proviennent des mêmes sources que celles utilisées pour les intensités, c'est à dire soit les différentes études expérimentales [III.3,4,5,6], soit les banques de données spectroscopiques [III.27], [III.29].

Les intensités ont été calculées à la même température que celle fixée lors des mesures expérimentales. Ainsi pour toutes les bandes $T = 296$ K, excepté pour la bande ν_2 observée

par Strow [III.4] où $T = 300$ K. Toutes les données de GEISA sont fournies à $T = 296$ K, pour les calculs de comparaison la température a été fixée alors à 296 K.

Toutes les données, observées ou provenant de GEISA, tiennent compte de l'abondance isotopique a_i , nous avons alors effectué les calculs avec cette abondance. Pour l'isotope étudié de H_2S , qui est l'isotope principal $H_2^{32}S$, nous avons alors pris $a_i = 0.95$.

L'expression de l'intensité (I.B.38) fait intervenir aussi la fonction de partition $Z(T)$. Celle-ci s'exprime comme $\sum_i g_i e^{-E_i/kT}$ où g_i est le poids statistique du niveau i d'énergie E_i , T la température et k la constante de Boltzmann. La sommation se fait sur tous les états rovibrationnels i . Pour la molécule de sulfure d'hydrogène et pour $T = 296$ K, nous avons $Z(296 \text{ K}) = 505.6$, de même pour $T = 300$ K nous avons $Z(300 \text{ K}) = 516.1$. Ces valeurs sont fournies par la base de données HITRAN [III.29].

En ce qui concerne le moment dipolaire empirique, nous avons trois jeux de paramètres $P^{(i)}_{jkl\dots}$ et $Q^{(i)}_{jkl\dots}$: un jeu provenant seulement des dérivées premières par rapport aux coordonnées normales (jeu I), un autre où nous n'avons pris que les dérivées premières et secondes (jeu II) et un troisième provenant des dérivées premières, secondes et troisièmes (jeu III). Ces trois jeux de paramètres sont donnés dans la table III.7 suivante.

Composante μ^P	$\mu^{(1)}$ Jeu I	$\mu^{(1)} + \mu^{(2)}$ Jeu II	$\mu^{(1)} + \mu^{(2)} + \mu^{(3)}$ Jeu III	Unités
$P^{(0)}_1$	0.009213	0.009213	0.009213	Debye \AA^{-1}
$P^{(1)}_1$	0.181604	0.724120	0.724120	Debye \AA^{-1}
$P^{(2)}_1$	-0.014994	-0.098993	-0.766769	Debye \AA^{-1}
$P^{(3)}_1$	0.	0.	0.	Debye \AA^{-1}
$P^{(0)}_{11}$	-0.004462	0.244094	0.244094	Debye \AA^{-2}
$P^{(1)}_{11}$	-0.073279	0.139244	6.275420	Debye \AA^{-2}
$P^{(2)}_{11}$	0.	0.	0.	Debye \AA^{-2}
$P^{(0)}_{111}$	0.001676	-0.005174	0.302853	Debye \AA^{-3}
$P^{(1)}_{111}$	0.	0.	0.	Debye \AA^{-3}
$P^{(0)}_{113}$	0.006487	0.016337	-0.356100	Debye \AA^{-3}
$P^{(1)}_{113}$	0.	0.	0.	Debye \AA^{-3}
$P^{(0)}_{1111}$	0.	0.	0.	Debye \AA^{-4}
$P^{(0)}_{1113}$	0.	0.	0.	Debye \AA^{-4}

Table III.7.

Composante μ^p	Jeu I	Jeu II	Jeu III	Unités
$Q^{(0)}_0$	0.974736	0.974736	0.974736	Debye
$Q^{(1)}_0$	-0.113284	-0.113284	-0.113284	Debye
$Q^{(2)}_0$	0.503669	0.630937	0.630937	Debye
$Q^{(3)}_0$	-0.105262	-0.284737	-0.048212	Debye
$Q^{(4)}_0$	0.	0.	0.	Debye
$Q^{(0)}_1$	-0.026758	-0.026758	-0.026758	Debye Å ⁻¹
$Q^{(1)}_1$	-0.027154	0.479577	0.479577	Debye Å ⁻¹
$Q^{(2)}_1$	-0.008465	0.143212	-0.202037	Debye Å ⁻¹
$Q^{(3)}_1$	0.	0.	0.	Debye Å ⁻¹
$Q^{(0)}_{11}$	0.000606	-0.190518	-0.190518	Debye Å ⁻²
$Q^{(1)}_{11}$	0.008816	0.195453	0.777993	Debye Å ⁻²
$Q^{(2)}_{11}$	0.	0.	0.	Debye Å ⁻²
$Q^{(0)}_{13}$	-0.001212	-0.133081	-0.133081	Debye Å ⁻²
$Q^{(1)}_{13}$	-0.017633	0.387358	1.487380	Debye Å ⁻²
$Q^{(2)}_{13}$		0.	0.	Debye Å ⁻²
$Q^{(0)}_{111}$	-0.000201	-0.007317	-0.350827	Debye Å ⁻³
$Q^{(1)}_{111}$	0.	0.	0.	Debye Å ⁻³
$Q^{(0)}_{113}$	0.000201	0.007317	0.201519	Debye Å ⁻³
$Q^{(1)}_{113}$	0.	0.	0.	Debye Å ⁻³
$Q^{(0)}_{1111}$	0.	0.	0.	Debye Å ⁻⁴
$Q^{(0)}_{1113}$	0.	0.	0.	Debye Å ⁻⁴
$Q^{(0)}_{1133}$	0.	0.	0.	Debye Å ⁻⁴

Table III.7 suite.

Paramètres de la SMD empirique pour chaque composante μ^p et μ^q recalculés en coordonnées internes avec les axes définis dans la figure I.5.

Les intensités ont alors été calculées avec ces trois surfaces du moment dipolaire et avec le moment dipolaire *ab initio* de Senekowitsch *et coll.* [III.9] et nos deux versions CCSD[T] et CCSD-T. La comparaison avec les intensités observées nous a alors donné les EQM δ en pourcentage pour chaque bande étudiée et pour chaque version du moment dipolaire.

III – A.1.4.2 Résultats bande par bande.

Nous présentons ici les résultats obtenus sur les bandes fondamentales et les bandes avec $\Delta\nu = 2$ observées ainsi que sur la bande purement rotationnelle. Remarquons que pour cette dernière, les intensités ne sont pas réellement observées mais proviennent des bases de données HITRAN [III.29] et GEISA [III.27]. Nous présentons aussi une comparaison détaillée avec une compilation complète de transitions rovibrationnelles pour les bandes fondamentales de GEISA [III.27]. Pour cette étude statistique les données n'ont pas été pondérées. Comme il a été signalé au début de la partie A de ce chapitre, les calculs des intensités avec le moment dipolaire *ab initio* de [III.9], ainsi qu'avec le moment dipolaire

empirique, donnent de larges désaccords entre valeurs observées et calculées en ce qui concerne les bandes fondamentales. Nous voyons ici plus en détails ces résultats.

La table III.8 donne les EQM des calculs globaux pour chaque bande observée avec $\Delta\nu = 1$ et $\Delta\nu = 2$. Ces calculs non perturbatifs ont été effectués suivant la méthode décrite au chapitre I en utilisant les fonctions d'onde rovibrationnelles du potentiel de la référence [III.24] et les 6 versions des surfaces du moment dipolaire.

Les trois premières colonnes de la table III.8 donnent les résultats statistiques pour les SMD calculées de façon *ab initio* et les trois dernières colonnes correspondent aux SMD empiriques qui utilisent les dérivées μ^{α}_i , μ^{α}_{ij} , et μ^{α}_{ijk} obtenues via la théorie des perturbations. Ces dernières SMD empiriques ont été construites de la façon suivante à partir des paramètres μ^{α}_i , μ^{α}_{ij} , et μ^{α}_{ijk} et présentés dans la table III.4 :

- Les dérivées en coordonnées normales ont été recalculées en coordonnées internes suivant Kuchitsu *et coll.* [III.23] et exprimées dans les axes P , Q définis sur la figure I.5 (table III.7).
- Le jeu I correspond à la SMD qui tient compte des contributions des dérivées premières μ^{α}_i , le jeu II des contributions des dérivées premières μ^{α}_i et secondes μ^{α}_{ij} , le jeu III de toutes les dérivées μ^{α}_i , μ^{α}_{ij} , et μ^{α}_{ijk} .

Bandes	Nombre de transitions observées	SMD <i>ab initio</i>			SMD empiriques		
		CCSD[T] δ (%)	CCSD-T δ (%)	Réf. [III.9] δ (%)	$\mu^{(1)}$ Jeu I δ (%)	$\mu^{(1)} + \mu^{(2)}$ Jeu II δ (%)	$\mu^{(1)} + \mu^{(2)} + \mu^{(3)}$ Jeu III δ (%)
ν_1	171	25.9	244.0	309.0	19.5	48.3	118.7
ν_2	52	26.5	125.0	147.0	7.2	38.0	66.7
ν_3	123	19.0	826.0	1726.0	30.2	236.2	328.5
$2\nu_1$	274	61.2	43.0	62.2	97.8	35.9	42.7
$2\nu_2$	152	29.0	18.1	17.8	95.7	35.5	41.0
$2\nu_3$	113	85.5	45.4	41.6	100.1	67.9	80.3
$\nu_1 + \nu_2$	179	21.8	22.5	20.6	99.8	19.6	36.7
$\nu_2 + \nu_3$	204	22.4	23.1	22.1	99.2	21.6	152.0
$\nu_1 + \nu_3$	344	48.4	37.5	39.4	98.5	33.1	52.1
Total ^{*)}	1612	37.7	154.0	265.1	72.0	59.6	102.1

Table III.8.

EQM δ (en %) des calculs non perturbatifs pour les bandes fondamentales et les bandes $\Delta\nu = 2$ observées.

^{*)} Moyenne de δ sur les 9 bandes.

La table III.9 donne les EQM pour chaque bande fondamentale de GEISA ainsi que pour la bande pure rotationnelle, et ceci pour chaque moment dipolaire.

Bandes	Nombre de transitions observées	SMD <i>ab initio</i>			SMD empiriques		
		CCSD[T] δ (%)	CCSD-T δ (%)	Réf. [III.9] δ (%)	$\mu^{(1)}$ Jeu I δ (%)	$\mu^{(1)} + \mu^{(2)}$ Jeu II δ (%)	$\mu^{(1)} + \mu^{(2)} + \mu^{(3)}$ Jeu III δ (%)
<i>Rotationnelle pure</i>	581	4.9	6.1	4.3	4.0	4.1	4.3
ν_1	686	69.5	1580.	2103.9	69.0	150.0	546.5
ν_2	386	33.9	134.	156.5	13.0	35.7	68.2
ν_3	801	32.8	11561.	27060.0	61.7	1998.9	3260.6

Table III.9.

EQM δ (en %) des calculs non perturbatifs pour les bandes fondamentales et la bande pure rotationnelle avec la compilation complète de GEISA avec $J_{max} = 10$.

Nous pouvons voir ainsi qu'en ce qui concerne les intensités calculées avec la SMD *ab initio* [III.9] et avec notre version CCSD-T, le désaccord pour les bandes fondamentales, entre les valeurs observées et les valeurs calculées est net, particulièrement pour la bande ν_3 . L'EQM atteint des valeurs largement supérieures à 100 %. Le désaccord s'amplifie encore si l'on compare les calculs avec l'ensemble complet des données spectroscopiques sur ces bandes fournies par la base de données GEISA-97. Les résultats sur ces bandes fondamentales sont nettement améliorés avec l'utilisation de notre deuxième version *ab initio* de la SMD, la version CCSD[T]. Les EQM chutent en passant des valeurs supérieures à 100 % à des valeurs inférieures à 30 %. De même, en ce qui concerne l'utilisation de la SMD empirique, seul le jeu I permet d'obtenir des intensités calculées plus en accord avec les intensités observées. Les résultats se dégradent rapidement avec le jeu II et le jeu III. Les conclusions vont dans le même sens pour les comparaisons plus complètes avec la banque de données GEISA. Cela peut signifier que les dérivées troisièmes et secondes par rapport aux coordonnées normales contribuent fortement dans les intensités des bandes fondamentales, beaucoup plus que pour d'autres molécules triatomiques. Le schéma de répartitions des contributions sur les ordres de grandeurs de Nielsen [III.30] et de Legay *et coll.* [III.31] n'est alors plus justifié pour H_2S .

En ce qui concerne les bandes avec $\Delta v = 2$ (bandes harmoniques et bandes de combinaisons), les résultats bande par bande sont comparables selon le moment dipolaire utilisé, mis à part le jeu I et III, où l'on observe pour certaines bandes des EQM importants

avec le jeu I et, dans une moindre mesure, avec le jeu III. De même la version CCSD[T] présente des désaccords assez importants pour la bande $2\nu_3$.

Si nous comparons les intensités calculées aux intensités de GEISA, alors nous remarquons que tous les EQM sont augmentés. Ceci est particulièrement vrai pour la bande ν_3 .

La bande la mieux reproduite quel que soit le moment dipolaire utilisé, est la bande rotationnelle pure avec un EQM s'échelonnant seulement entre 4.0 % et 6.1 %. En fait le moment permanent pour chaque version du moment dipolaire étant presque identique, les résultats sont alors comparables. De plus chaque version du moment dipolaire donne un moment permanent proche de la valeur expérimentale ce qui explique les faibles erreurs sur la bande rotationnelle pure.

Nous pouvons tenter une explication à toutes ces constatations. D'abord en ce qui concerne les résultats sur les bandes fondamentales. Les intensités intégrées des bandes ν_1 et ν_3 apparaissent relativement plus faibles ou comparables au regard des intensités intégrées des bandes de combinaisons [III.6] (c'est une des anomalies du spectre de rotation-vibration de H_2S). Si nous regardons les valeurs des paramètres du moment dipolaire de la table III.5, nous pouvons remarquer que ceux d'ordre un sont assez importants excepté ceux du moment dipolaire CCSD[T] et empirique. Or il est admis que les paramètres d'ordre un du moment dipolaire sont responsables principalement des intensités des bandes fondamentales, des valeurs assez élevées de ces paramètres ne peuvent donc modéliser correctement ces bandes. Les valeurs plus faibles des paramètres d'ordre un des moments dipolaires empiriques et *ab initio* CCSD[T], permettent une modélisation plus correcte. C'est particulièrement vrai pour la bande faible ν_3 où le paramètre $P^{(0)}_1$ du moment dipolaire *ab initio* des calculs de la référence [III.9] et de notre version CCSD-T est environ 4 à 30 fois plus important que celui du moment dipolaire empirique et de notre version CCSD[T].

Les valeurs presque identiques des paramètres d'ordre deux, excepté les paramètres $P^{(0)}_{11}$, $Q^{(0)}_{11}$ et $Q^{(0)}_{13}$, des moments dipolaires *ab initio*, pourraient expliquer que les EQM pour certaines bandes $\Delta\nu = 2$ soient presque identiques. Les écarts entre les paramètres $P^{(0)}_{11}$,

$Q^{(0)}_{11}$ et $Q^{(0)}_{13}$ pour les différents moments dipolaires *ab initio* pourraient expliquer les différences constatées entre les différents EQM des bandes $2\nu_2$ et $2\nu_3$.

Le fait d'utiliser la base de données GEISA-97 (C'est la version la plus complète actuellement pour H_2S) pour effectuer les comparaisons, augmente les EQM. L'explication pourrait être la suivante. La base de données contient en fait beaucoup plus de transitions que ce qu'on peut observer. Les données expérimentales ne concernent que les transitions mesurables directement dans les spectres, ainsi les raies faibles, épaulées ou superposées avec celles des impuretés atmosphériques, ne peuvent être prises en compte puisque les mesures de celles-ci sont entachées d'erreurs non négligeables. Alors que les intensités fournies par les bases de données proviennent d'un calcul effectué à partir de paramètres d'Hamiltoniens et de moments dipolaires effectifs obtenus grâce aux données observées. Ces paramètres permettent de donner des valeurs calculées d'intensités et de nombres d'onde pour toutes les transitions possibles même celles non mesurées. Le fait d'utiliser, pour les comparaisons, les intensités très faibles augmente les erreurs entre valeurs calculées et données par GEISA (données extrapolées), puisque les calculs sont plus difficiles à réaliser (qu'il s'agisse de calculs perturbatifs ou globaux) quand il est question de modéliser les intensités de raies très faibles des bandes perturbées par des fortes résonances. C'est d'ailleurs une des raisons probables qui fait que la bande ν_3 soit mal reproduite.

Afin de pouvoir vérifier si les écarts entre les intensités calculées et observées sont plus importants quand il s'agit de faibles transitions, nous avons calculé les EQM pour différents ordres de grandeurs des intensités et ceci pour chaque bande fondamentale. Nous avons utilisé la version CCSD[T] de notre moment dipolaire, ainsi que celui obtenu par Senekowitsch *et coll.*, et nous avons comparé nos intensités calculées à celles données par GEISA-97 puisque cette base de données fournit l'ensemble complet de données y compris les transitions très faibles. Ces résultats figurent dans la table III.10.

Bandes <i>l</i>	CCSD[T] $\delta(\%)$ 2	Réf. [III.9] $\delta(\%)$ 3	CCSD[T] $\delta(\%)$ 4	Réf. [III.9] $\delta(\%)$ 5	CCSD[T] $\delta(\%)$ 6	Réf. [III.9] $\delta(\%)$ 7
ν_1	$I_{if}^P > 10^{-3} \text{ cm}^{-2}/\text{atm}$ 18.6	$I_{if}^P > 10^{-3} \text{ cm}^{-2}/\text{atm}$ 215.	$I_{if}^P > 10^{-4} \text{ cm}^{-2}/\text{atm}$ 28.3	$I_{if}^P > 10^{-4} \text{ cm}^{-2}/\text{atm}$ 383.	$I_{if}^P > 10^{-6} \text{ cm}^{-2}/\text{atm}$ 70.1	$I_{if}^P > 10^{-6} \text{ cm}^{-2}/\text{atm}$ 2130.
ν_2	$I_{if}^P > 10^{-2} \text{ cm}^{-2}/\text{atm}$ 16.1	$I_{if}^P > 10^{-2} \text{ cm}^{-2}/\text{atm}$ 68.1	$I_{if}^P > 10^{-3} \text{ cm}^{-2}/\text{atm}$ 26.7	$I_{if}^P > 10^{-3} \text{ cm}^{-2}/\text{atm}$ 108.	$I_{if}^P > 10^{-4} \text{ cm}^{-2}/\text{atm}$ 33.2	$I_{if}^P > 10^{-4} \text{ cm}^{-2}/\text{atm}$ 152.
ν_3	$I_{if}^P > 10^{-3} \text{ cm}^{-4}/\text{atm}$ 11.0	$I_{if}^P > 10^{-3} \text{ cm}^{-4}/\text{atm}$ 930.	$I_{if}^P > 10^{-5} \text{ cm}^{-2}/\text{atm}$ 18.7	$I_{if}^P > 10^{-5} \text{ cm}^{-2}/\text{atm}$ 4448.	$I_{if}^P > 10^{-6} \text{ cm}^{-2}/\text{atm}$ 32.7	$I_{if}^P > 10^{-6} \text{ cm}^{-2}/\text{atm}$ 25967.

Table III. 10.

EQM avec la compilation GEISA-97 pour chaque bande fondamentale, pour les raies dominantes (col. 2, 3), raies moyennes (col. 4, 5) et raies très faibles (col. 6, 7).

Nous constatons bien que, plus nous incluons de transitions faibles, et plus l'EQM augmente. En fait les intensités très faibles sont moins bien calculées pour les deux approches (perturbatives (données GEISA) et *ab initio*) dégradant alors les comparaisons entre ces types de calculs. Pour quelques transitions très faibles, le désaccord atteint un ordre de grandeur (par exemple la transition vers l'état supérieur $[J K_a K_c](\nu_1\nu_2\nu_3) = [8 7 2](001)$). Les intensités de telles raies aussi faibles ne sont pas expérimentalement mesurées mais extrapolées : Cela signifie que le relatif grand désaccord des colonnes 6 et 7, reflète une divergence croissante entre deux types de calculs quand l'intensité des raies diminue. Ce sont essentiellement des désaccords entre des extrapolations basées sur des ajustements de données observées en utilisant des développements perturbatifs (GEISA) d'une part, et des prédictions *ab initio* d'autre part. Parce que les extrapolations empiriques sont connues pour être moins fiables pour les faibles raies, de nouvelles mesures plus poussées sont nécessaires pour valider de telles prédictions.

Afin d'éliminer ces incertitudes concernant de telles faibles raies, nous faisons aussi une comparaison statistique pour un échantillon de transitions rovibrationnelles fortes et moyennes donnant une contribution majeure aux intensités de bandes intégrées S_i . Une grande amélioration des intensités de bandes intégrées et de l'EQM pour les raies les plus

importantes est nettement obtenue. Le nombre de raies et les intensités de bandes intégrées pour des données de GEISA-97 [III.27] et pour les prédictions *ab initio* jusqu'à $J_{supérieur} \leq 10$, sont donnés dans la table III.11.

1	2		3		4	5		6	
	Empirique (GEISA-97)					Nos calculs CCSD[T]		SMD Réf.[III.9]	
	Toutes les raies		$J_{supérieur} \leq 10$		$S_i(J \leq 10)/S_i$	$J_{supérieur} \leq 10$			
	N	S_i	N	$S_i(J \leq 10)$		$S_{iCCSD[T]}$	$R_{CCSD[T]}$	$S_{i\text{ref}[III.9]}$	$R_{\text{ref}[III.9]}$
	raies		raies						
ν_1	1225	$1.824 \cdot 10^{-20}$	686	$1.603 \cdot 10^{-20}$	0.88	$1.935 \cdot 10^{-20}$	1.21	$5.914 \cdot 10^{-20}$	3.69
ν_2	551	$7.738 \cdot 10^{-20}$	386	$7.151 \cdot 10^{-20}$	0.92	$8.714 \cdot 10^{-20}$	1.22	$1.290 \cdot 10^{-19}$	1.80
ν_3	1431	$4.843 \cdot 10^{-21}$	801	$4.280 \cdot 10^{-21}$	0.88	$3.975 \cdot 10^{-21}$	0.93	$5.371 \cdot 10^{-20}$	12.55

Table III.11.

Intensités intégrées des bandes fondamentales de H_2S :
Comparaison des valeurs *ab initio* et de GEISA-97 (empirique).

S_i intensités intégrées en cm / molécule , prenant en compte les N raies de chaque bande.

$S_i(J \leq 10)$ intensités intégrées en cm / molécule , prenant en compte les transitions jusqu'à $J_{supérieurs} \leq 10$.

$S_{iCCSD[T]}$ intensités intégrées calculées avec la version CCSD[T]

$$R_{CCSD[T]} = S_{iCCSD[T]} / S_i(J \leq 10).$$

$S_{i\text{ref}[III.9]}$ intensités intégrées calculées avec la SMD de la référence [III.9]

$$R_{\text{ref}[III.9]} = S_{i\text{ref}[III.9]} / S_i(J \leq 10).$$

La figure III.5 a,b,c donne une distribution des désaccords entre les données de GEISA-97 [III.27] et les prédictions obtenues avec la version CCSD[T]. Les "cut-off" (seuils) en intensité correspondent à ceux de la table III.12 (col. 2 (raies moyennes)). Nous pouvons voir que les plus fortes raies sont en bon accord et que la dispersion augmente graduellement pour des raies plus faibles, tout en restant raisonnable. Les écarts observés pour ces raies plus faibles, et donc surtout non observées mais extrapolées, illustrent non pas les erreurs entre valeurs calculées et observées mais plutôt les écarts entre deux approches, l'approche *ab initio* d'une part et l'approche perturbative d'autre part (données GEISA).

Les raies incluses dans la table III.12 et la figure III.5 a,b,c ($J \leq 10$, plus le "cut-off") contribuent pour 97 % de l'intensité intégrée (et limitée aux transitions $J \leq 10$) pour la bande ν_1 , 99 % pour ν_2 et 65 % pour ν_3 . Pour ces trois bandes, le calcul de l'intensité intégrée de la

table III.12 est limité aux transitions $J \leq 10$ et aux intensités supérieures au “cut-off”, ces trois contributions ont alors été évaluées en comparant les valeurs de la colonne 4 de la table III.12 et les valeurs de la colonne 3 de la table III.11.

La table III.12 montre que les raies omises (intensités < “cut-off”) n’affectent pas l’accord entre notre version CCSD[T] et les valeurs empiriques de GEISA-97 des intensités intégrées de bande. Le rapport $S_i(\text{CCSD[T]})/S_i(\text{empirique})$ reste satisfaisant : 1.20 pour ν_1 , 1.22 pour ν_2 et 0.93 pour ν_3 .

Données de GEISA-97				Nos calculs CCSD[T]			SMD Réf.[III.9]		
“Cut-off”	N	S_i		$S_i(\text{CCSD[T]})$	$S_i(\text{CCSD[T]})/S_i$	EQM.	$S_i(\text{III.9})$	$S_i(\text{III.9})/S_i$	EQM.
	Raies								
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ν_1	$7.00 \cdot 10^{-24}$	273	$1.55 \cdot 10^{-20}$	$1.86 \cdot 10^{-20}$	1.20	29.6 %	$5.24 \cdot 10^{-20}$	3.38	406.
ν_2	$1.68 \cdot 10^{-23}$	335	$7.09 \cdot 10^{-20}$	$8.64 \cdot 10^{-20}$	1.22	30.6 %	$1.38 \cdot 10^{-19}$	1.95	133.
ν_3	$9.05 \cdot 10^{-24}$	138	$2.76 \cdot 10^{-21}$	$2.56 \cdot 10^{-21}$	0.93	14.4 %	$1.67 \cdot 10^{-20}$	6.05	937.

Table III.12.

Comparaison des calculs *ab initio* avec les données de GEISA pour un ensemble des plus fortes intensités de raies rovibrationnelles (supérieures au “cut-off” de la colonne 2) des bandes fondamentales de H_2S jusqu’à $J_{supérieur} \leq 10$.

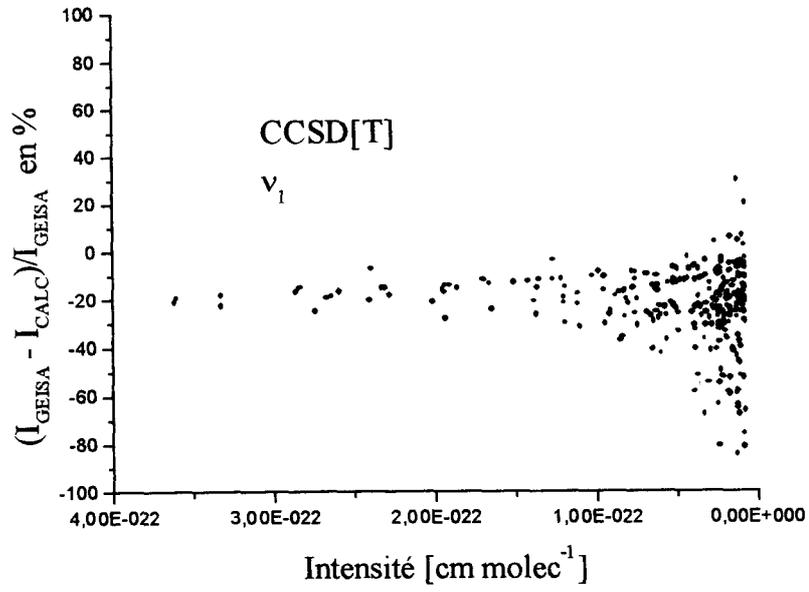
“Cut-off” en cm / molécule.

S_i en cm / molécule, intensités intégrées de bande GEISA-97 (empiriques) et supérieures au “cut-off”.

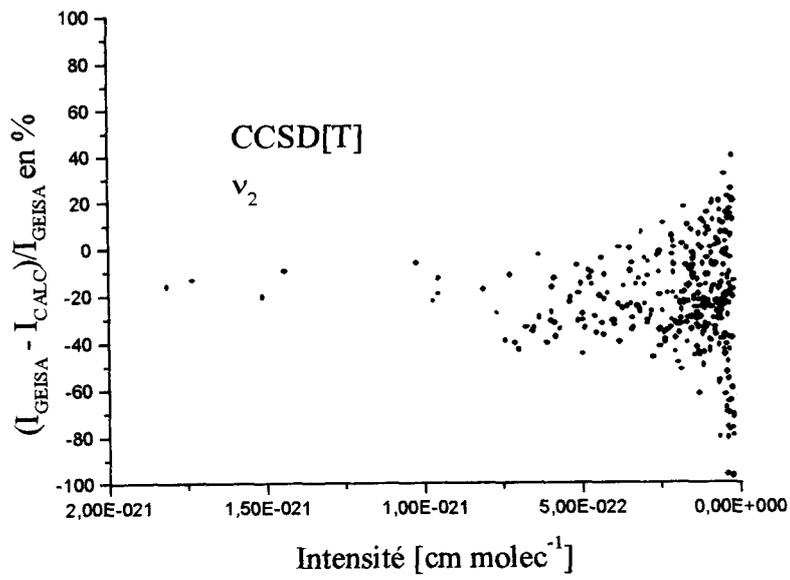
$S_i(\text{CCSD[T]})$ intensités intégrées de bande, calculées avec la version CCSD[T] et supérieures au “cut-off”.

$S_i(\text{III.9})$ intensités intégrées de bande, calculées avec la SMD de la référence [III.9] et supérieures au “cut-off”.

a)



b)



c)

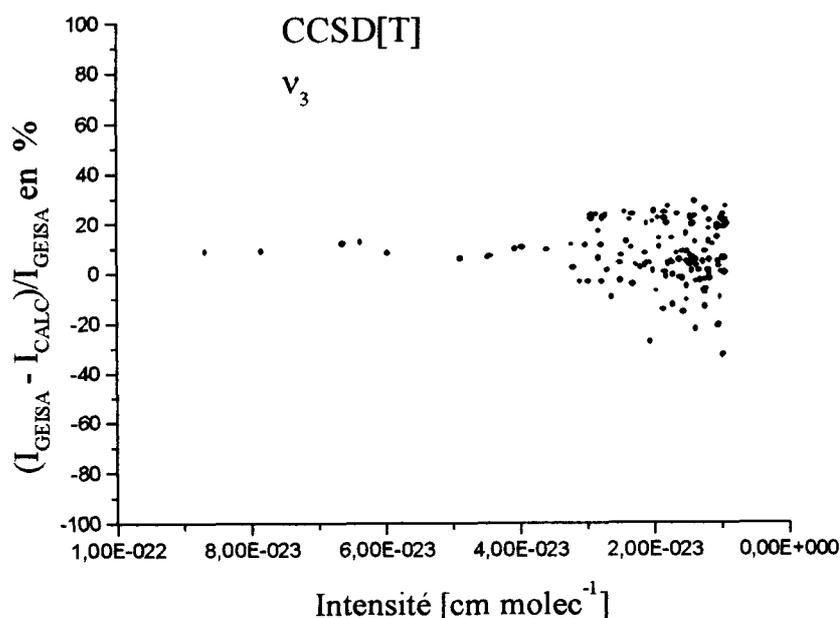
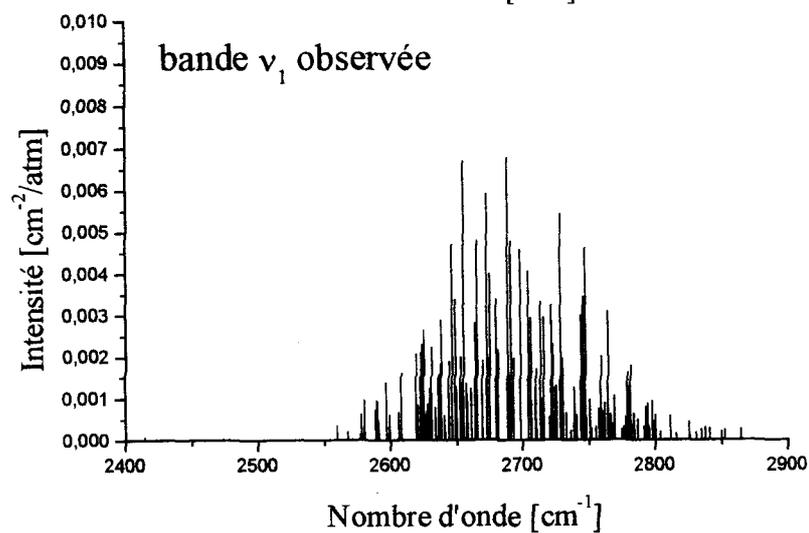
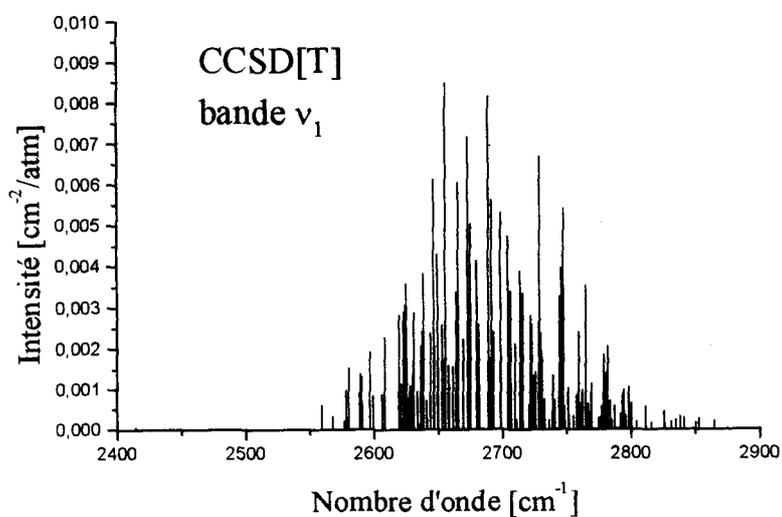
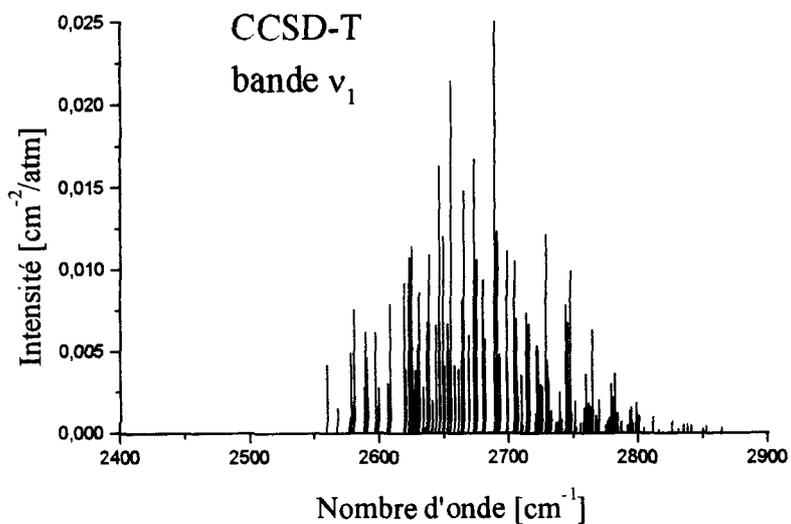


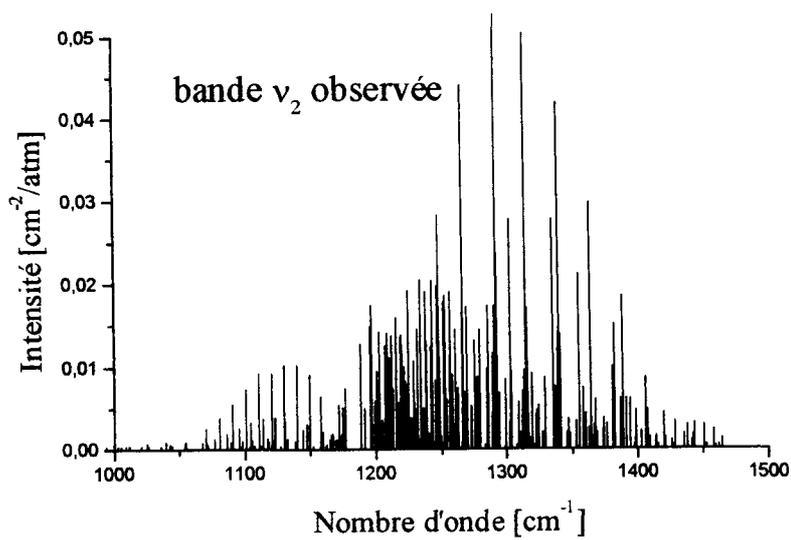
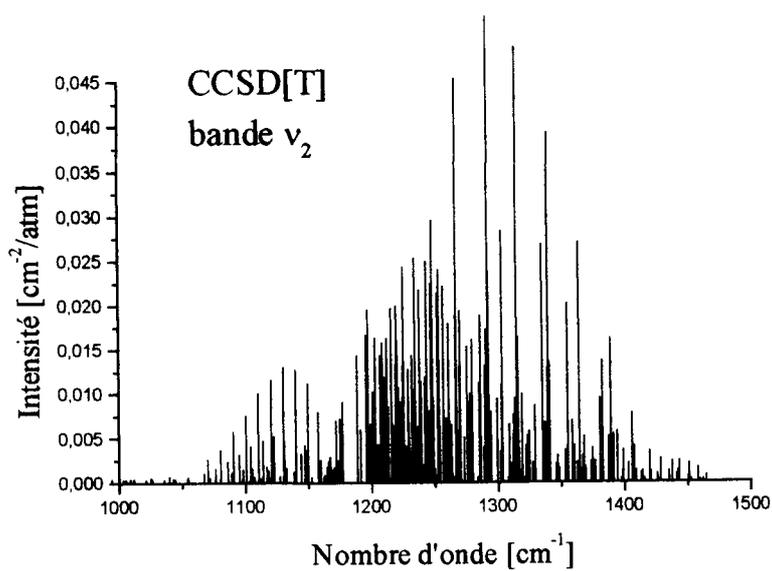
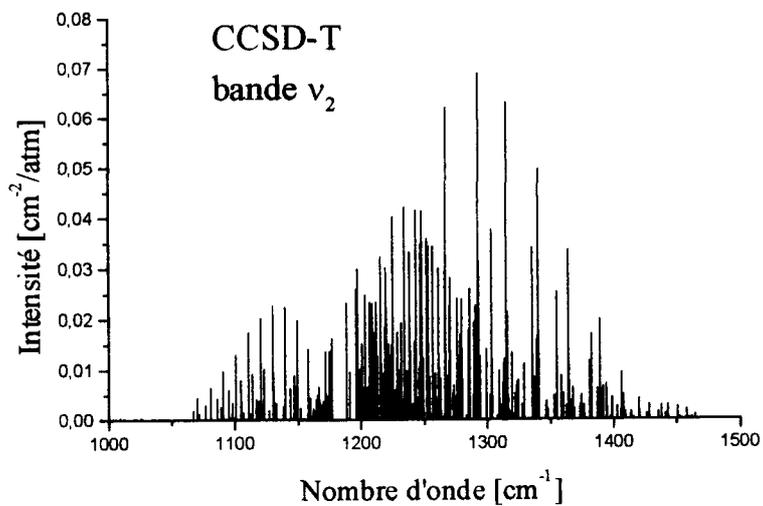
Figure III.5.

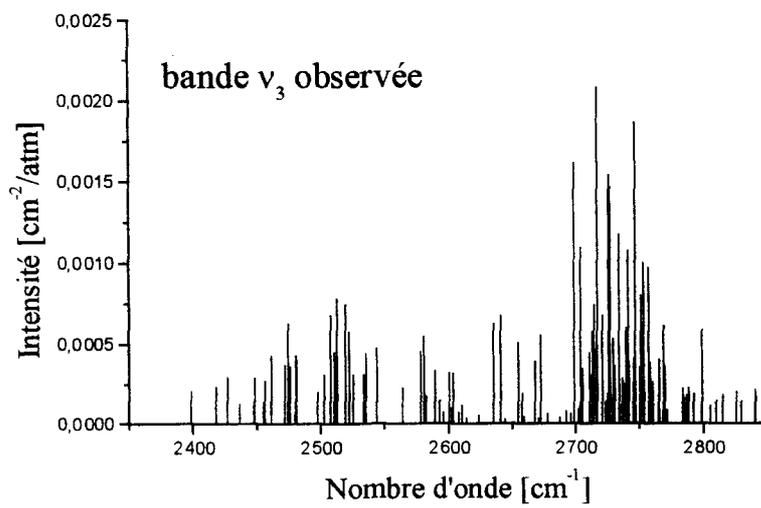
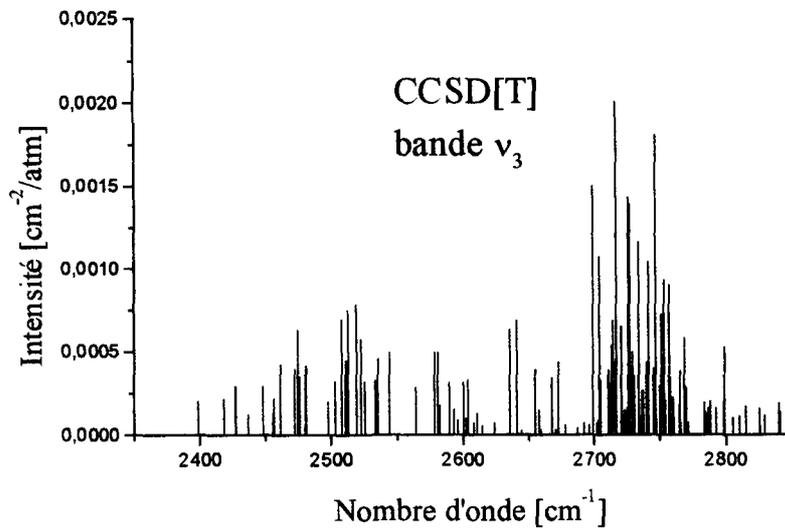
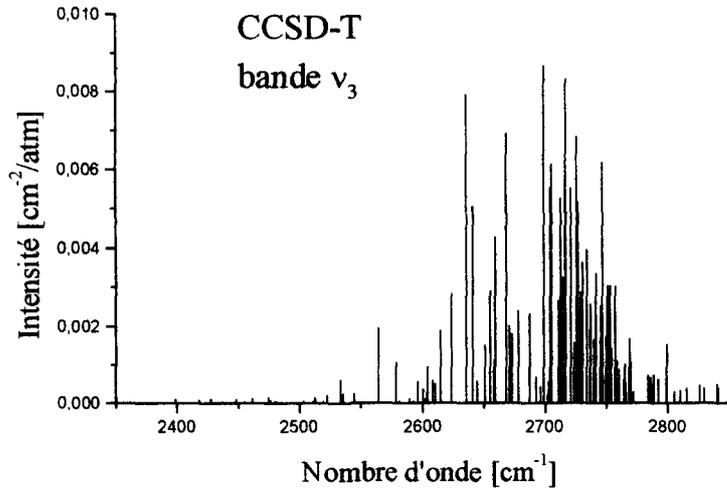
Distribution, pour chaque bande fondamentale, de l'écart relatif entre les intensités calculées avec la version CCSD[T] et les valeurs empiriques données dans GEISA.

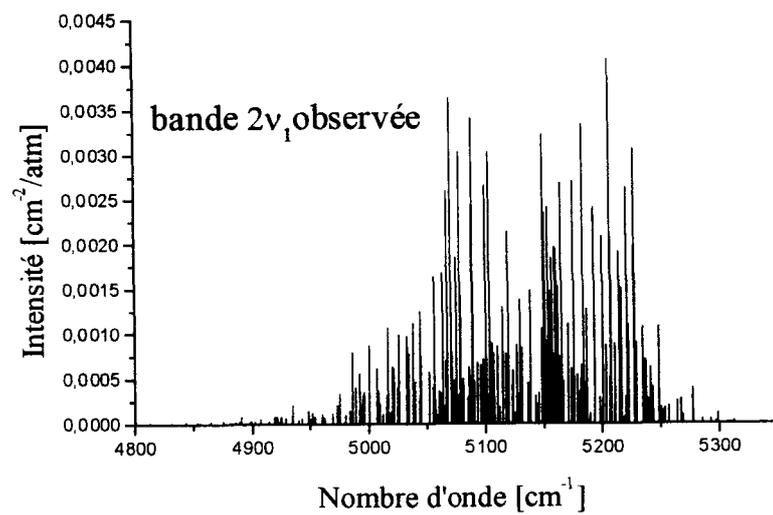
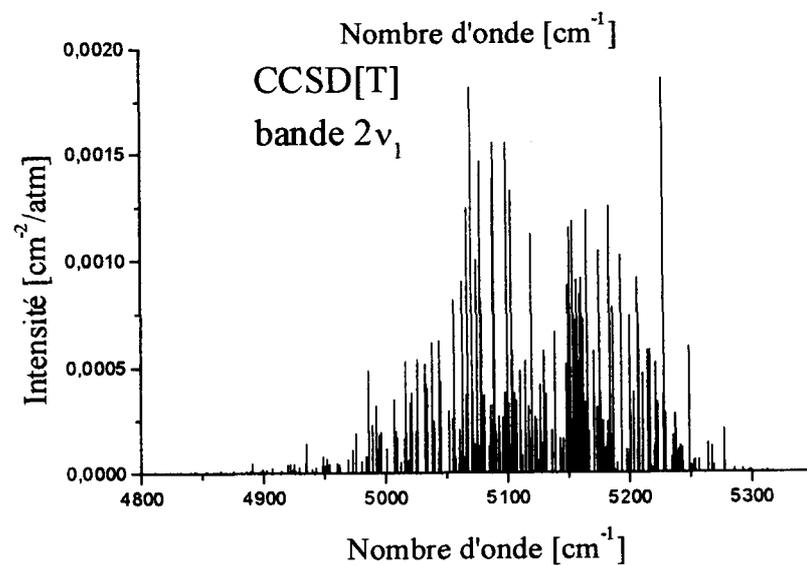
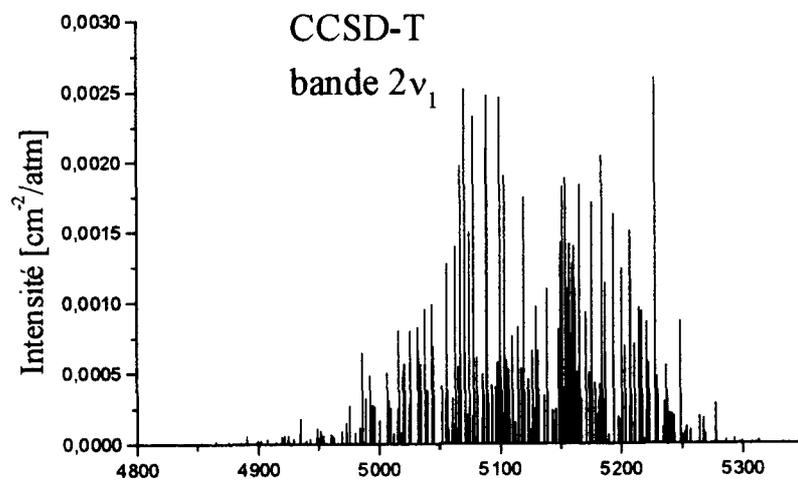
Afin de mieux illustrer les résultats obtenus sur les intensités des transitions rovibrationnelles, nous faisons figurer sur la figure III.6 une série de graphiques montrant schématiquement, sous la forme de bâtonnets, les intensités des transitions rovibrationnelles des bandes fondamentales et de quelques bandes harmoniques et de combinaisons calculées par nos versions CCSD[T] et CCSD-T, ainsi que les intensités observées. Pour la bande ν_2 , vu le faible nombre de données observées, nous l'avons complétée par les données de GEISA.

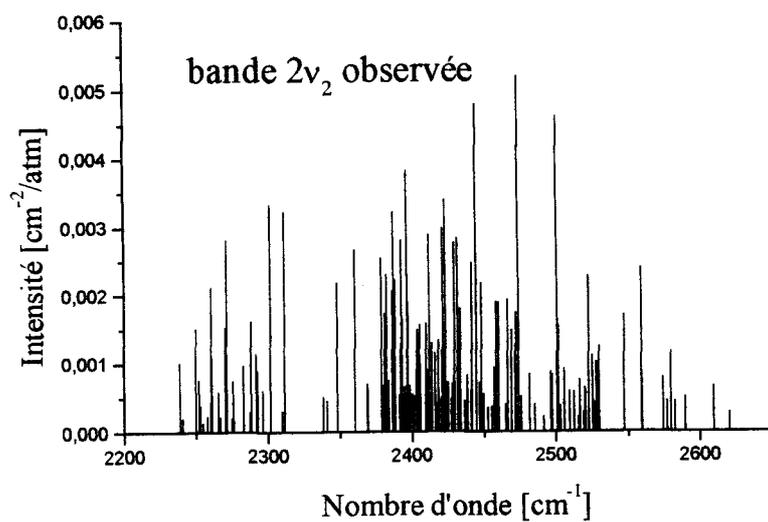
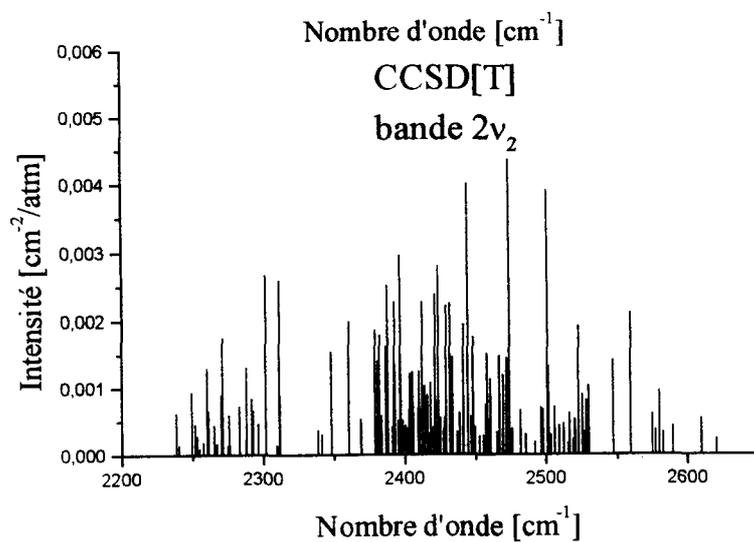
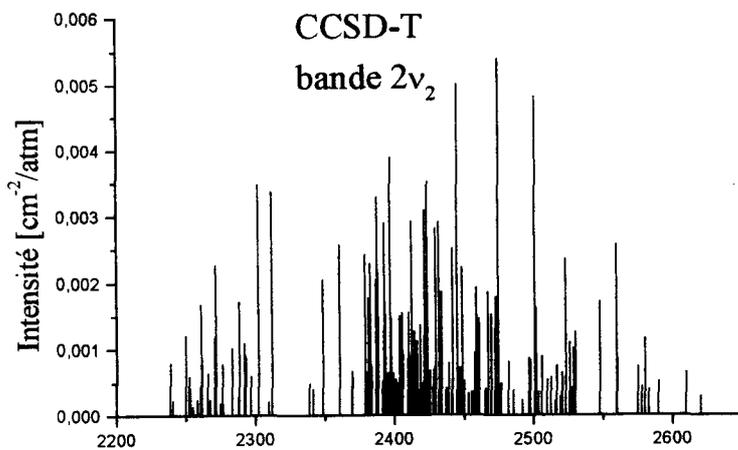
Cette série se trouve sur les pages suivantes.

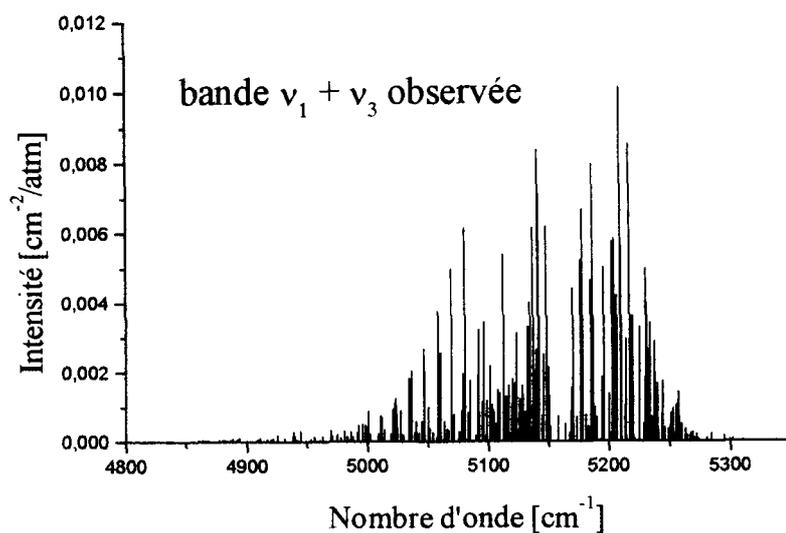
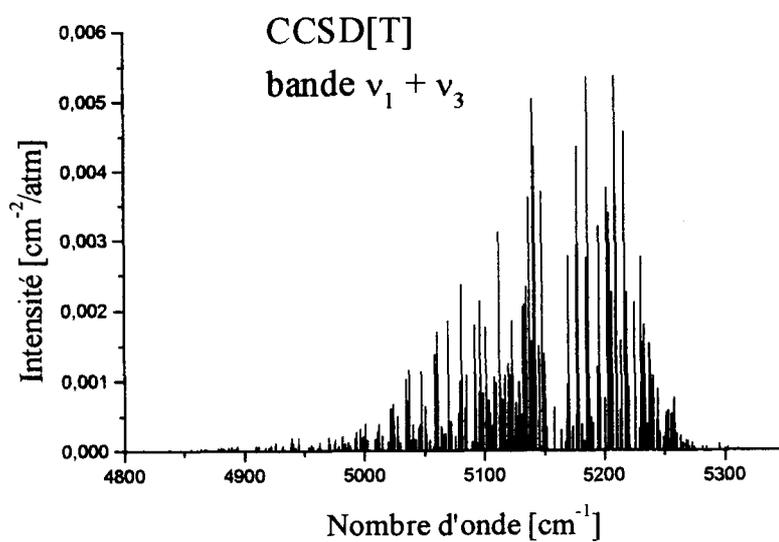
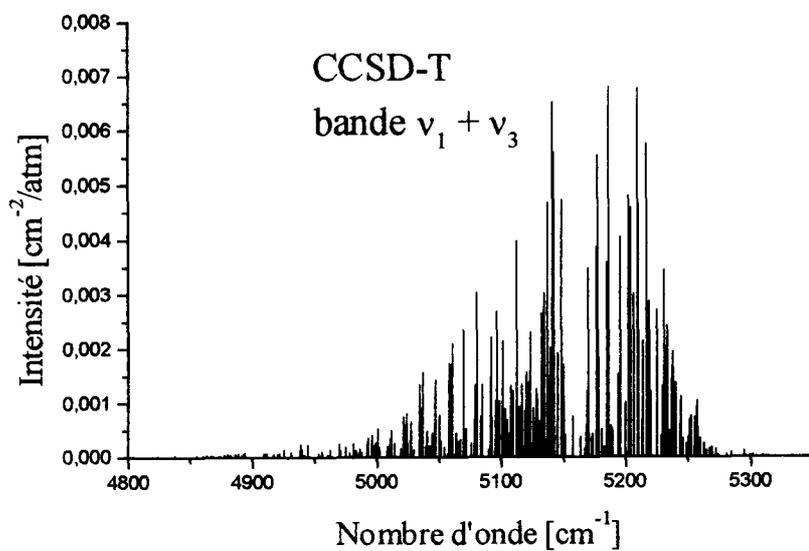


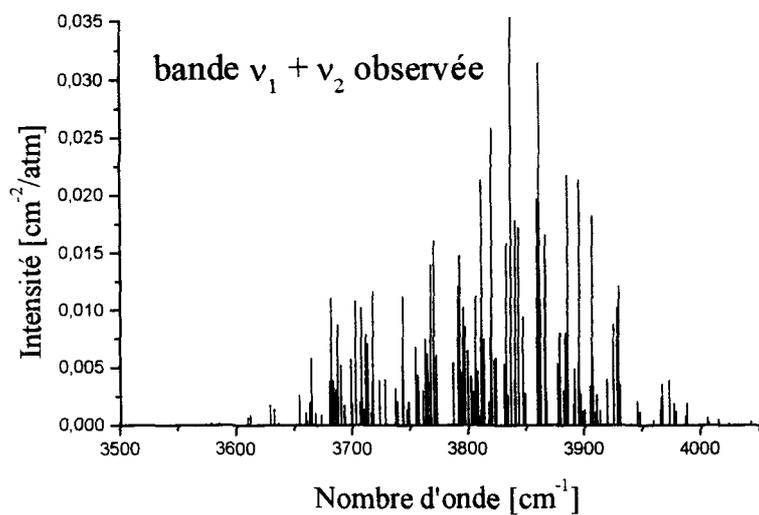
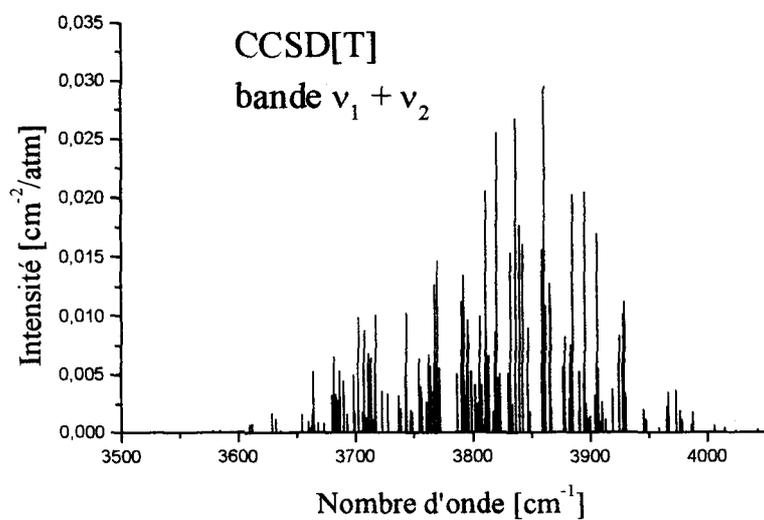
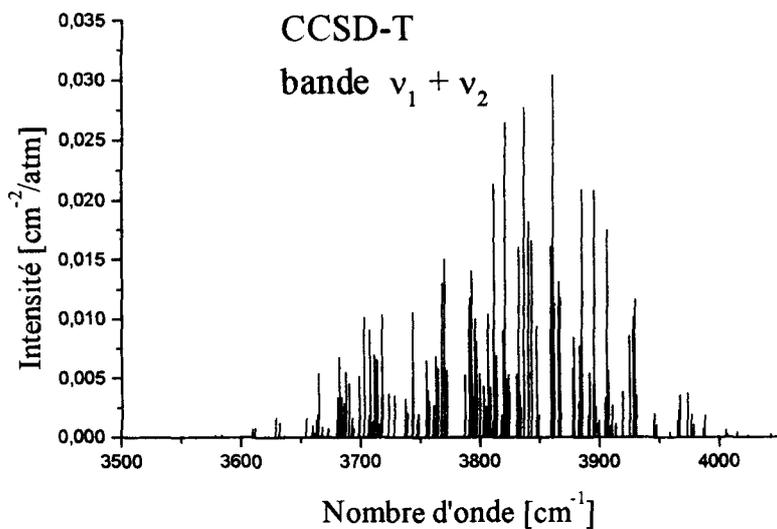












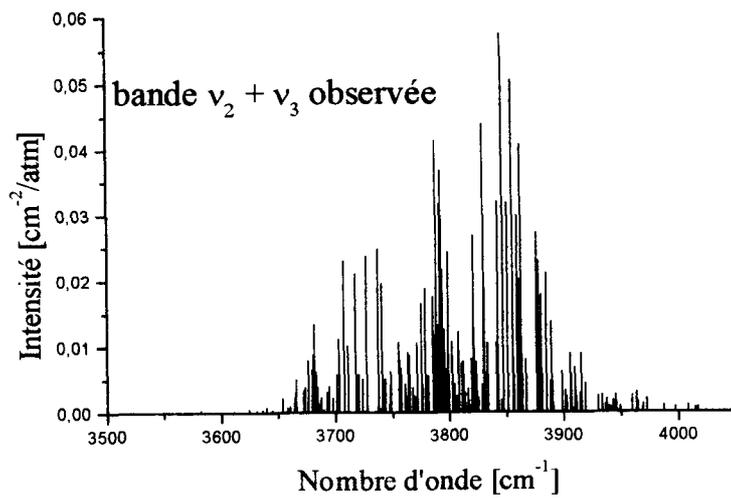
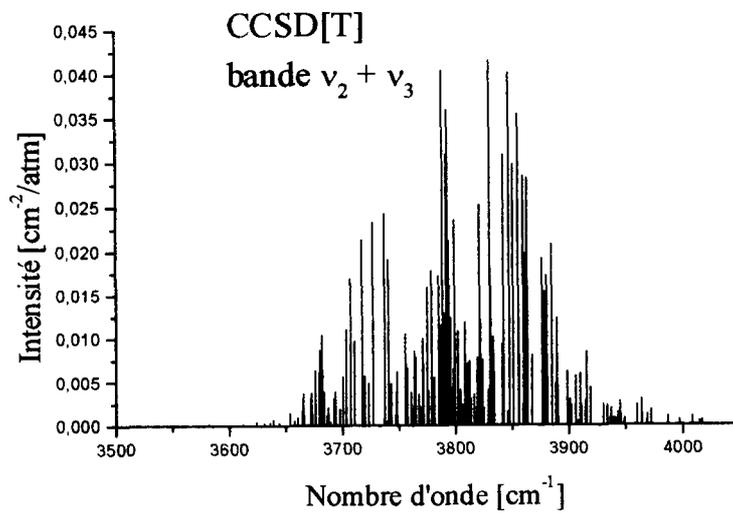
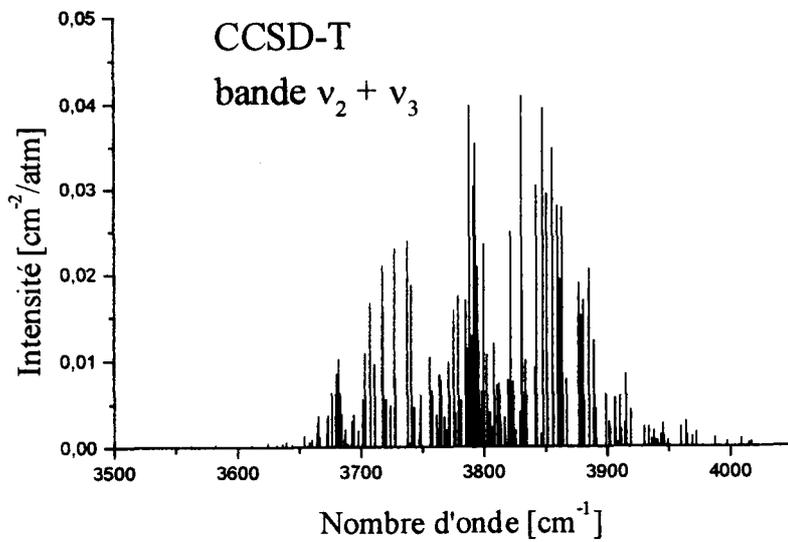


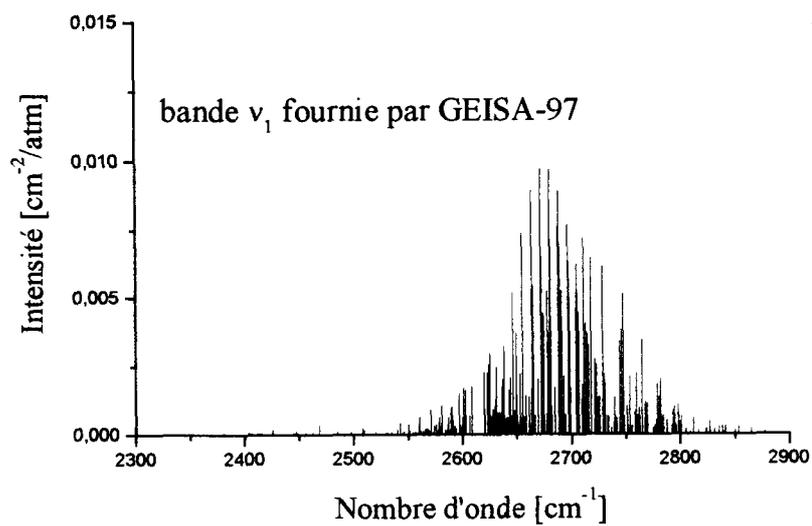
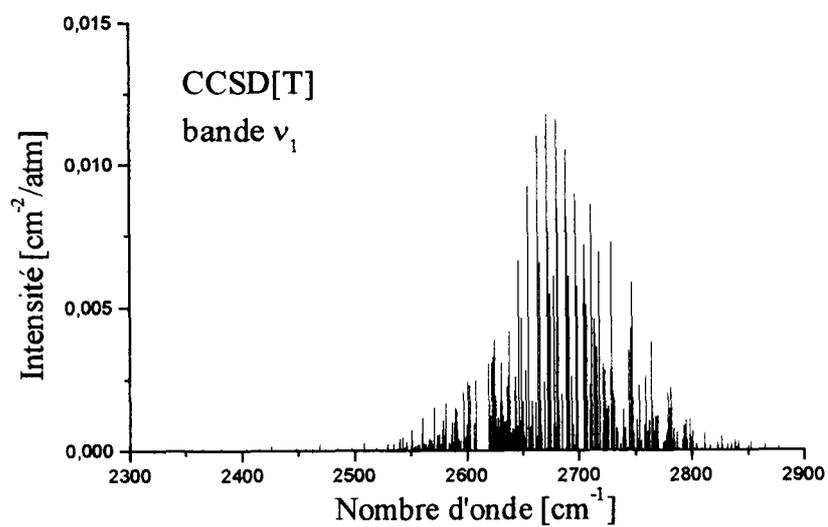
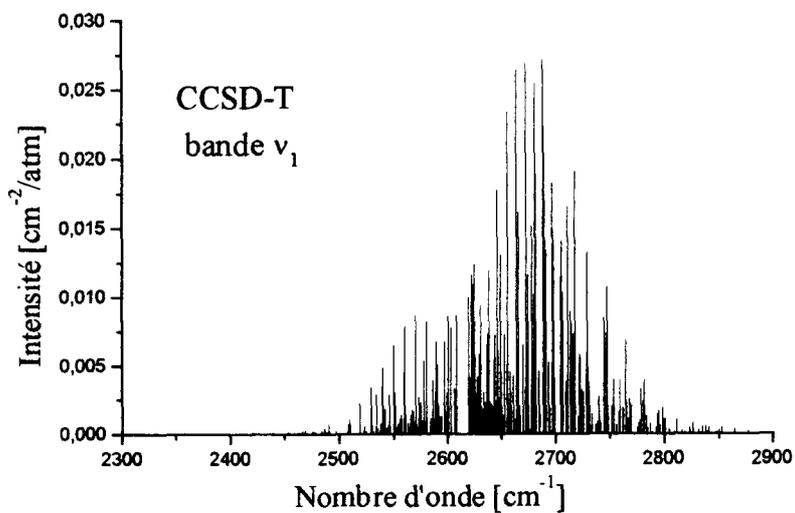
Figure III.6.

Spectres théoriques et observés de rotation-vibration des bandes fondamentales et de quelques bandes avec $\Delta\nu = 2$.

Sur toute la série de la figure III.6, on peut noter, pour la comparaison, les différentes échelles utilisées selon la bande et la provenance des intensités (calculées avec la version CCSD-T, la version CCSD[T] ou observées)

Bien que les données observées soient très précises et fiables, les intensités mesurées directement dans les spectres ne sont jamais complètes, à cause de données manquantes dues aux recouvrements de transitions, ou aux mélanges des raies avec des impuretés. C'est essentiellement le cas des recouvrements de faibles bandes. Afin d'avoir une vue complète, nous donnons sur la figure III.7, un autre type de comparaisons : la comparaison avec la compilation des données spectroscopiques disponibles dans les banques de données GEISA-97 [III.27, III.28]. Cette banque contient les intensités extrapolées empiriquement pour toutes les transitions des bandes fondamentales jusqu'au "cut-off" de $0,145 \cdot 10^{-25}$ cm/molécule. La figure III.7 présente une série de spectres, sous la forme de bâtonnets, pour respectivement la bande ν_1 et ν_3 , et pour chaque bande, le spectre calculé avec la version CCSD-T, la version CCSD[T] et le spectre provenant de la base de données GEISA-97.

Cette série se trouve sur les pages suivantes.



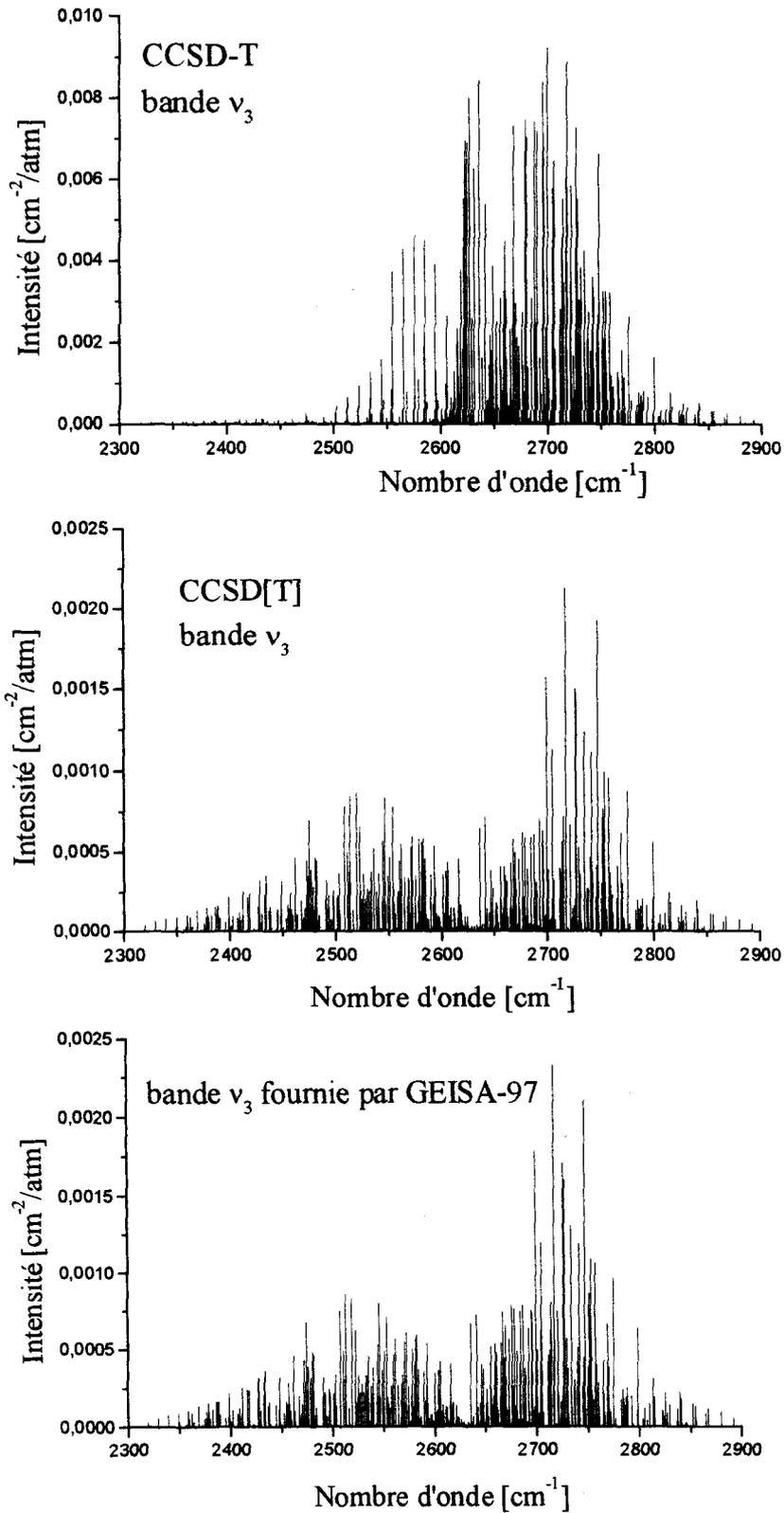


Figure III.7.

Bandes v_1 et v_3 calculées avec les versions CCSD-T et CCSD[T], et confrontées aux bandes données par GEISA-97 [III.27, III.28].

Le problème des contributions des dérivées secondes et troisièmes, par rapport aux coordonnées normales, dans les intensités des bandes fondamentales est illustré dans l'exemple suivant. Nous avons simulé le spectre de la bande ν_3 en utilisant une surface de moment dipolaire obtenue à partir des dérivées premières (par rapport aux coordonnées normales) seules, c'est l'approximation du dipôle plan (figure III.8 a). Nous avons aussi simulé le spectre de cette même bande ν_3 en utilisant cette fois-ci une surface de moment dipolaire obtenue à partir des dérivées secondes et troisièmes et en fixant les dérivées premières à zéro (figure III.8 b).

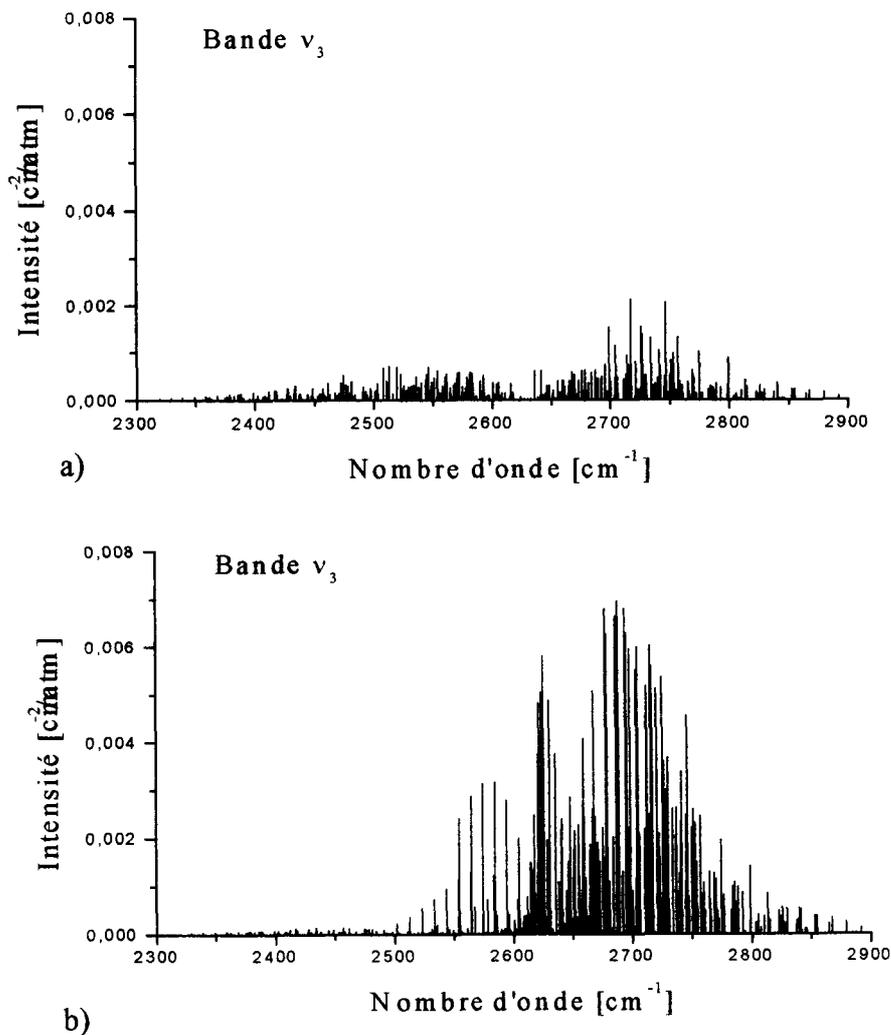


Figure III.8

Bande ν_3 simulée :

a) dans l'approximation du dipôle plan.

b) avec une SMD obtenue à partir des dérivées secondes et troisièmes seules.

Nous constatons que les contributions des dérivées secondes et troisièmes sont importantes et donnent une bande ν_3 trop forte en désaccord avec la bande observée, ce qui est cohérent avec l'EQM δ important et donné dans la table III.9 (ou la table III.8) pour le jeu III. En revanche l'approximation du dipôle plan (jeu I) donne une bande ν_3 faible comparable à la bande observée. Ceci peut expliquer que la valeur de l'EQM obtenue (table III.9 ou table III.8, jeu I) soit relativement faible et plus proche de celle obtenue avec la version CCSD[T] de notre moment dipolaire *ab initio*, en rappelant que cette version est la seule qui puisse modéliser correctement, de manière qualitative, la bande ν_3 .

Nous donnons dans la table III.13, pour quelques bandes, quelques exemples d'intensités observées et aussi calculées avec nos versions CCSD[T] et CCSD-T du moment dipolaire et avec celui obtenu par Senekowitsch *et coll.*

$J K_a K_c$ Supérieur	$J K_a K_c$ inférieur	σ_0 obs. en cm^{-1}	Intensité Exp.	Intensité CCSD[T]	Intensité CCSD-T	Intensité Réf. [III.9]	Références des données
Bande rotationnelle pure							
1 1 1	0 0 0	15.09010	2.13E-02	1.91E-02	1.88E-02	2.00E-02	[III.27]
2 2 1	1 1 0	35.78599	4.67E-01	4.19E-01	4.13E-01	4.38E-01	[III.27]
4 3 2	5 0 5	7.62380	7.50E-06	7.23E-06	7.12E-06	7.56E-06	[III.27]
7 3 5	6 4 2	40.09120	4.22E-04	3.89E-04	3.83E-04	4.07E-04	[III.27]
11 11 0	11 8 3	123.31340	4.11E-05	3.86E-05	3.77E-05	4.01E-05	[III.27]
Bande ν_2							
1 0 1	2 1 2	1158.16900	6.40E-03	7.90E-03	1.41E-02	1.55E-02	[III.4]
3 1 2	3 0 3	1208.01600	1.15E-02	1.26E-02	1.83E-02	2.00E-02	[III.4]
2 0 2	3 1 3	1149.40300	2.91E-03	3.68E-03	6.49E-03	7.13E-03	[III.4]
2 1 1	2 0 2	1196.82200	3.76E-03	4.20E-03	6.45E-03	7.05E-03	[III.4]
5 5 1	5 4 2	1216.86000	2.56E-03	3.00E-03	4.30E-03	4.68E-03	[III.4]
Bande ν_1							
1 0 1	1 1 0	2608.58213	1.60E-03	2.27E-03	7.90E-03	9.30E-03	[III.6]
2 1 1	2 0 2	2626.79282	5.97E-04	7.69E-04	2.40E-03	2.85E-03	[III.6]
3 1 2	2 2 1	2652.92764	1.98E-03	2.59E-03	6.67E-03	7.65E-03	[III.6]
4 3 1	4 2 2	2624.09617	9.96E-04	1.26E-03	4.06E-03	4.89E-03	[III.6]
5 2 4	5 3 3	2577.17078	1.27E-04	2.03E-04	8.54E-04	1.00E-03	[III.6]
7 3 5	6 0 6	2795.84412	9.50E-05	1.04E-04	1.79E-04	2.00E-04	[III.6]
8 8 1	7 5 2	2816.06164	5.80E-05	5.58E-05	1.36E-04	1.83E-04	[III.6]
10 7 3	9 6 4	2804.30244	1.86E-04	1.87E-04	2.93E-04	3.20E-04	[III.6]

Table III.13.

Bande ν_3							
2 2 0	3 2 1	2578.52668	4.51E-04	4.94E-04	1.05E-03	3.61E-03	[III.6]
3 3 1	2 1 2	2703.42487	1.00E-04	8.11E-05	5.49E-04	1.00E-03	[III.6]
4 0 4	5 2 3	2497.87011	1.97E-04	1.96E-04	2.72E-05	1.50E-06	[III.6]
4 1 3	5 3 2	2510.88298	4.45E-04	4.47E-04	3.72E-05	9.45E-07	[III.6]
4 1 3	5 1 4	2564.40460	2.23E-04	2.83E-04	1.94E-03	5.63E-03	[III.6]
7 2 6	6 2 5	2704.47240	8.40E-05	9.09E-05	5.50E-03	1.17E-02	[III.6]
10 2 8	9 2 7	2737.01856	1.10E-04	1.08E-04	1.92E-03	3.80E-03	[III.6]
Bande $2\nu_2$							
2 2 0	1 1 1	2400.86354	5.42E-04	4.25E-04	5.40E-04	5.53E-04	[III.6]
3 1 2	2 2 1	2397.63011	1.43E-03	1.12E-03	1.44E-03	1.47E-03	[III.6]
4 1 3	5 2 4	2296.87251	5.96E-04	4.52E-04	5.98E-04	6.10E-04	[III.6]
9 2 8	10 1 9	2252.13337	7.47E-04	1.47E-04	1.93E-04	1.99E-04	[III.6]
10 0 10	11 1 11	2238.93473	9.98E-04	2.07E-04	2.67E-04	2.76E-04	[III.6]
Bande $\nu_2 + \nu_3$							
1 1 0	1 1 1	3793.81424	8.25E-03	7.90E-03	7.72E-03	8.02E-03	[III.6]
3 2 2	4 2 3	3737.73589	2.47E-02	2.42E-02	2.36E-02	2.46E-02	[III.6]
5 5 0	5 5 1	3793.53027	1.06E-02	1.04E-02	1.02E-02	1.06E-02	[III.6]
9 3 6	8 3 5	3910.52452	2.29E-03	2.23E-03	2.19E-03	2.27E-03	[III.6]
10 6 4	11 6 5	3631.38788	1.99E-04	1.94E-04	1.88E-04	1.94E-04	[III.6]

Table III.13 suite.

Quelques intensités en cm^2/atm pour différentes bandes.

Dans cette table, σ_0 sont les nombres d'onde des transitions. Les intensités de la bande ν_2 sont observées et calculées à $T = 300$ K. Les valeurs "observées" de la bande rotationnelle pure ne sont pas réellement des valeurs observées mais des valeurs provenant de la base de données GEISA [III.27].

Bien que cette table de donne qu'un aperçu des intensités obtenues, nous pouvons remarquer un assez bon accord entre les valeurs observées et calculées avec la version CCSD[T] du moment dipolaire en ce qui concerne les bandes fondamentales. Nous pouvons remarquer aussi que pour ces mêmes bandes, la version CCSD-T de la SMD et la SMD donnée dans la référence [III.9] donnent des résultats en grand désaccord avec les valeurs observées. En ce qui concerne les bandes avec $\Delta\nu = 2$, les intensités sont reproduites de manière relativement correcte à l'aide de la versions CCSD-T et du moment dipolaire de la référence [III.9].

Remarquons que cette table montre les intensités des bandes fondamentales ν_1 et ν_3 en moyenne plus faibles que celles de la bande $\nu_2 + \nu_3$. Cette table ne donne qu'un échantillon des intensités mais montre une partie des anomalies observées dans le spectre infrarouge de H_2S .

III – A.1.4.3 Anomalies dans le spectre infrarouge de H_2S .

Comme il a été dit au début de ce chapitre, le spectre infrarouge observé de H_2S présente des anomalies. Ainsi Emerson et Eggers [III.2] ont remarqué que les bandes fondamentales sont assez faibles, particulièrement les bandes ν_1 et ν_3 qui toutes deux sont plus faibles ou comparables aux bandes de combinaisons $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 + \nu_3$ et $\nu_2 + \nu_3$

Si nous regardons la série de spectres observés de la figure III.6, nous remarquons cette anomalie. Celle-ci n'est reproduite qu'avec la version CCSD[T] comme nous pouvons le constater (figure III.6). L'autre version, CCSD-T, donne des bandes ν_1 et ν_3 trop fortes, plus fortes que les bandes de combinaisons. La même remarque s'impose en ce qui concerne les résultats obtenus avec le moment dipolaire de Senekowitsch *et coll.*, comme il a été montré dans la référence [III.32].

L'exemple le plus visible illustrant cette anomalie concerne la bande ν_3 très faible, non seulement plus faible que les bandes de combinaisons $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 + \nu_3$ et $\nu_2 + \nu_3$ mais aussi plus faible que les bandes harmoniques $2\nu_1$ et $2\nu_2$ et comparable à la bande $2\nu_3$. Nous donnons sur la figure III.9, cet exemple. Nous y faisons figurer la bande ν_3 et la bande harmonique $2\nu_3$, calculées avec la version CCSD[T], CCSD-T, ainsi que les bandes observées. Seule la version CCSD[T] reproduit l'anomalie. Les calculs réalisés avec le moment dipolaire de la référence [III.9] donnent une bande ν_3 trop forte [III.32]. C'est le cas aussi avec la version CCSD-T. La faiblesse de la bande ν_3 peut expliquer qu'elle soit très mal reproduite par les calculs.

Dans la table III.13, nous pouvons remarquer une autre des anomalies observées dans le spectre infrarouge de la molécule H_2S . Elle concerne la bande ν_3 . En regardant les deux transitions de la branche P ($\Delta J = -1$) situées respectivement à $2510.88298 \text{ cm}^{-1}$ et à $2564.40460 \text{ cm}^{-1}$, nous remarquons que celle avec $\Delta K_a = 2$ est plus intense que celle avec $\Delta K_a = 0$, contrairement à ce que l'on peut généralement observer pour ce type de molécule. Cette anomalie observée n'est reproduite qu'avec notre version CCSD[T] du moment dipolaire. Cette anomalie concernant la bande ν_3 , et les transitions $\Delta K_a = 0$ et $\Delta K_a = 2$, pour des J petits et pour les branches P et Q ($\Delta J = 0$), a été observée par Lechugat-Fossat *et coll.* [III.3]. L'exemple ci-dessus est donné sur la figure III.10 où l'on représente ces deux

transitions obtenues, d'une part avec la version CCSD[T] et CCSD-T, et observées d'autre part. Remarquons que les calculs de Senekowitsch *et coll.* ne reproduisent pas cette anomalie [III.32].

D'autres transitions de la bande ν_3 présentent l'anomalie, certaines sont données en exemple dans la table III.14.

Au vu de ces résultats, seule la version CCSD[T] du moment dipolaire peut reproduire les anomalies constatées dans le spectre infrarouge de H_2S et modélise relativement correctement et de manière qualitative les bandes fondamentales. C'est à ce jour le seul moment dipolaire *ab initio* pouvant donner ces résultats.

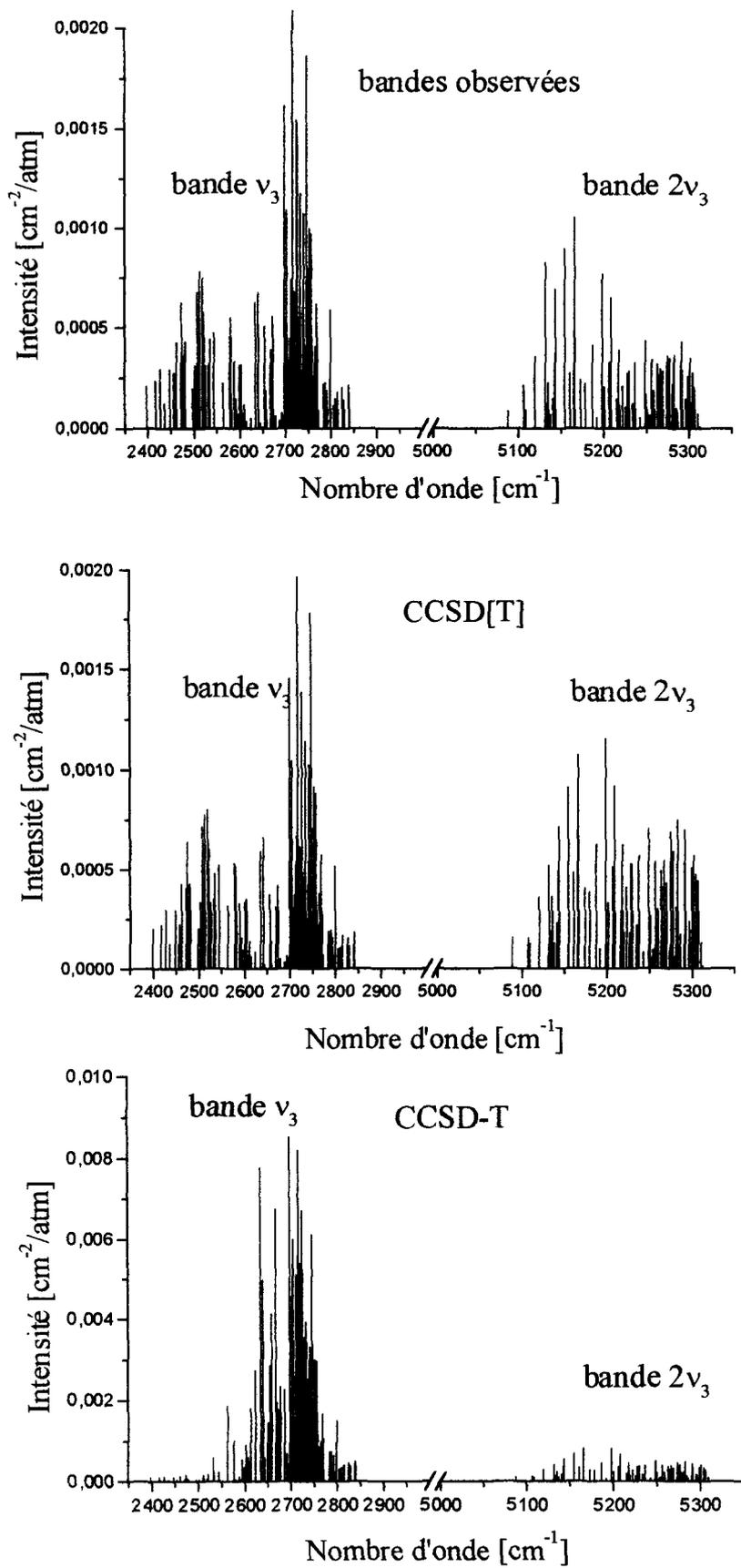


Figure III.9.

Bande ν_3 et $2\nu_3$ observées et calculées avec les versions CCSD[T] et CCSD-T.

Notons la différence d'échelle.

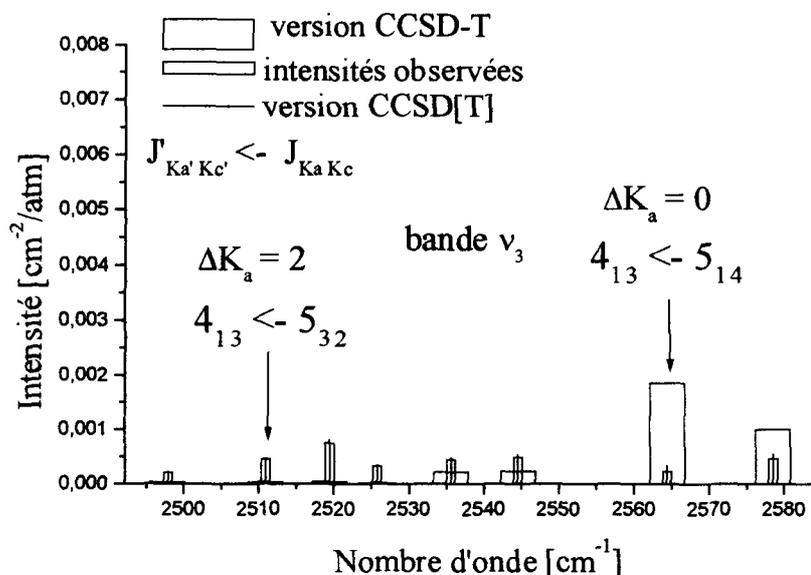


Figure III.10.

Exemple d'anomalies entre transitions $\Delta K_a = 0$ et $\Delta K_a = 2$ dans la bande ν_3 .

$J K_a K_c$ supérieur	$J K_a K_c$ inférieur	σ_0 obs. en cm^{-1}	Intensité Exp.	Intensité CCSD[T]	Intensité CCSD-T	Intensité Réf. [III.9]	Références des données
Bande ν_3							
4 2 2	5 4 1	2519.42683	7.47E-04	7.79E-04	4.03E-05	1.93E-05	[III.6]
4 4 0	5 4 1	2544.50308	4.71E-04	4.94E-04	2.37E-04	1.20E-03	[III.6]
6 1 5	6 3 4	2581.17935	5.47E-04	4.92E-04	3.11E-05	3.80E-04	[III.6]
6 3 3	6 3 4	2655.30338	5.06E-04	3.92E-04	2.89E-03	5.11E-03	[III.6]
6 3 3	7 5 2	2474.69342	6.26E-04	6.30E-04	1.37E-04	2.84E-05	[III.6]
6 3 3	7 3 4	2522.57011	5.74E-04	5.74E-04	1.83E-04	1.02E-03	[III.6]
6 2 4	7 4 3	2461.70017	4.25E-04	4.20E-04	1.06E-04	3.30E-05	[III.6]
6 2 4	7 2 5	2533.45821	3.10E-04	3.23E-04	5.99E-04	2.12E-03	[III.6]
4 1 3	5 3 2	2510.88298	4.45E-04	4.47E-04	3.72E-05	9.45E-07	[III.6]
4 1 3	5 1 4	2564.40460	2.23E-04	2.83E-04	1.94E-03	5.63E-03	[III.6]

Table III.14.

Exemples d'anomalies entre transitions $\Delta K_a = 0$ et $\Delta K_a = 2$ dans la bande ν_3 . Les intensités sont en $\text{cm}^{-2}/\text{atm}$.

Pour des valeurs de $J \geq 8$ nous n'observons plus cette anomalie. De même il semble que la branche R n'en présente pas.

En regardant l'EQM moyen sur les 9 bandes observées et étudiées et au vu de tous les résultats obtenus avec les différentes versions du moment dipolaire *ab initio*, il semble que notre version CCSD[T] soit, à ce jour, la plus précise obtenue pour la molécule de H_2S .

A partir de l'analyse de ces résultats et de ces versions du moment dipolaire, nous avons pu faire des calculs d'ajustement de celui-ci afin de l'optimiser. C'est ce qui est présenté dans le paragraphe suivant.

III – A.2. AJUSTEMENT DU MOMENT DIPOLAIRE.

III – A.2.1. *Données utilisées et paramètres ajustés.*

A partir des différentes surfaces du moment dipolaire, obtenues de manière *ab initio* ou empiriquement, nous avons effectué des calculs d'ajustement par des méthodes de moindres carrés, non linéaires, afin d'avoir au final, une fonction du moment dipolaire optimisée. Ceci dans le but éventuel de prédire des intensités de transitions non encore observées que ce soit pour certaines transitions avec $\Delta\nu > 2$, pour des bandes chaudes ou pour certaines transitions d'autres isotopes de H_2S .

Ces ajustements ont été réalisés à l'aide des données observées sur les intensités que nous avons en notre possession ainsi qu'en ajoutant quelques échantillons de GEISA pour compléter les données manquantes et élargir la gamme des transitions. Les intensités ont été pondérées différemment selon leur précision expérimentale. Les données complémentaires de GEISA, qui ne sont pas directement observées, ont été incluses avec des poids beaucoup moins grands. En résumé, nous avons la bande rotationnelle pure (GEISA [III.27]), toutes les bandes fondamentales, toutes les bandes harmoniques et de combinaisons avec $\Delta\nu = 2$, et aussi certaines bandes harmoniques et de combinaisons avec $\Delta\nu = 3$ ($3\nu_2$ (transition (000) \rightarrow (030)) Brown *et coll.* [III.6], $2\nu_2 + \nu_3$ (transition (000) \rightarrow (021)), $\nu_1 + 2\nu_2$ (transition (000) \rightarrow (120)) Naumenko *et coll.* [III.5]). Nous avons aussi une bande avec $\Delta\nu = 4$, ($4\nu_2$ (transition (000) \rightarrow (040)) Naumenko *et coll.* [III.5]). Pour les intensités réellement observées les pondérations sont déterminées à partir des incertitudes relatives expérimentales données par ces différents auteurs (de l'ordre de 0.5 à 7 % [III.6, III.5] et environ 7 à 10 % [III.4])

Nous nous sommes heurtés au problème suivant : les informations expérimentales sur les bandes avec $\Delta\nu = 3$ et $\Delta\nu = 4$ n'étant pas complètes, l'ajustement des paramètres d'ordre 3 et 4 du moment dipolaire n'a alors pas pu se faire. Effectivement, ajuster ces paramètres, qui sont responsables principalement des intensités des bandes avec $\Delta\nu = 3$ et $\Delta\nu = 4$, sans l'aide de données complètes sur ces bandes, peut amener ces paramètres à prendre des valeurs sans signification physique ou irréalistes.

Les calculs d'ajustement ont alors porté sur les paramètres d'ordre un et deux seulement et en utilisant les données sur les bandes $\Delta\nu = 1$ (bandes fondamentales) et $\Delta\nu = 2$. Comme paramètres initiaux, nous avons pris ceux provenant de nos calculs *ab initio* d'une part (version CCSD[T] et CCSD-T), et ceux provenant des calculs de Senekowitsch *et coll.* [III.9] d'autre part. Les ajustements ont aussi porté sur les paramètres provenant du moment dipolaire empirique en utilisant le jeu III et donnés dans la table III.7.

Lors des calculs d'ajustement nous avons utilisé les énergies et les fonctions d'ondes des états rovibrationnels obtenues précédemment pour notre étude sur les intensités de transitions et le moment dipolaire. Nous avons alors pris les mêmes fonctions et longueur de base. L'utilisation d'une base rovibrationnelle relativement restreinte (comparée à la taille de la base rovibrationnelle utilisée pour l'ozone (voir chapitre II)) permet de réaliser les calculs d'ajustement en un temps CPU assez petit (de l'ordre de 1 heure environ) jusqu'à $J_{max} = 10$, sur la station de travail Digital-Alpha 500 MHz/500 Mo RAM.

III – A.2.2. Résultats de l'ajustement.

Pour chaque version du moment dipolaire nous avons ajusté en même temps les paramètres d'ordre un et deux, en fixant ceux d'ordres supérieurs. Nous avons ensuite comparé bande par bande les intensités observées réellement (donc sans les données de GEISA) et les intensités calculées avec ces moments dipolaires ajustés. La comparaison porte sur les trois bandes fondamentales, les trois bandes harmoniques avec $\Delta\nu = 2$, et les trois bandes de combinaisons avec $\Delta\nu = 2$.

Composante μ^P	CCSD-T ajusté	CCSD[T] ajusté	[III.9] ajusté	[III.3,6,7,11,21] Jeu III ajusté	Unités
$P^{(0)}_1$	-0.0050552	-0.0046349	-0.0063357	-0.0052726	Debye Å ⁻¹
$P^{(1)}_1$	0.7798035	0.7768113	0.7823621	0.3666157	Debye Å ⁻¹
$P^{(0)}_{11}$	0.2362237	0.2410907	0.2400797	0.1894705	Debye Å ⁻²
Composante μ^Q	CCSD-T ajusté	CCSD[T] ajusté	[III.9] ajusté	[III.3,6,7,11,21] Jeu III ajusté	Unités
$Q^{(1)}_0$	-0.1686767	-0.1677573	-0.1588205	-0.1549175	Debye
$Q^{(2)}_0$	0.5812081	0.5919912	0.6378025	0.6835968	Debye
$Q^{(0)}_1$	-0.0110221	-0.0111442	-0.0109296	-0.0108846	Debye Å ⁻¹
$Q^{(1)}_1$	0.5173595	0.5161740	0.4779637	0.4113104	Debye Å ⁻¹
$Q^{(0)}_{11}$	-0.1691508	-0.1748794	-0.1570448	-0.1436165	Debye Å ⁻²
$Q^{(0)}_{13}$	-0.2128519	-0.2099060	-0.2016116	-0.2155931	Debye Å ⁻²

Table III.15.

Paramètres ajustés du moment dipolaire pour chaque composante μ^P et μ^Q et pour les versions CCSD-T et CCSD[T], empirique [III.3,6,7,11,21] et *ab initio* [III.9]. Seuls les paramètres ajustés figurent dans la table. Les autres paramètres sont fixés et leur valeur est celle figurant dans la table III.5.

Mis à part les paramètres $P^{(0)}_1$ et $P^{(1)}_1$ du moment dipolaire empirique ajusté, nous obtenons pour tous les autres, des valeurs sensiblement identiques selon les différentes versions du moment dipolaire. Nous pouvons remarquer aussi que certains paramètres n'ont pas beaucoup varié contrairement à d'autres. En comparant les valeurs initiales des paramètres (table III.5) et les valeurs ajustées (table III.15), nous avons calculé leur variation Δ , qui est la quantité (Valeur ajustée – Valeur initiale)/Valeur ajustée. Cette variation Δ est reportée dans la table III.16 suivante.

Paramètres	Δ (en %)	Δ (%)	Δ (%)	Δ (%)
	CCSD-T	CCSD[T]	[III.9]	Jeu III
$P^{(0)}_1$	739.0	74.2	827.0	274.7
$P^{(1)}_1$	4.3	3.5	3.2	-97.5
$P^{(0)}_{11}$	4.5	27.6	-30.0	-28.8
$Q^{(1)}_0$	-13.5	1.4	-18.7	26.9
$Q^{(2)}_0$	0.7	3.9	0.6	7.7
$Q^{(0)}_1$	-269.0	-55.7	-288.0	-145.8
$Q^{(1)}_1$	8.1	6.1	6.1	-16.6
$Q^{(0)}_{11}$	-0.5	31.8	-47.2	-36.7
$Q^{(0)}_{13}$	-7.0	-16.9	4.2	38.3

Table III.16.

Variation Δ (%) des paramètres pour chaque moment dipolaire au cours de l'ajustement.

Les grandes variations des paramètres d'ordre un, $P^{(0)}_1$ et $Q^{(0)}_1$, du moment dipolaire obtenu par calcul *ab initio* [III.9], de notre version *ab initio* CCSD-T et de celui empirique, proviennent du fait que ces paramètres étaient trop grands pour modéliser les faibles bandes fondamentales ν_1 et ν_3 . L'ajustement de ces paramètres, en utilisant les intensités observées de ces bandes, a forcé $P^{(0)}_1$ et $Q^{(0)}_1$ à prendre des valeurs plus faibles, permettant de reproduire ν_1 et ν_3 plus correctement. Les paramètres initiaux $P^{(0)}_1$ et $Q^{(0)}_1$ de la version CCSD[T] varient moins en comparaison, ce qui est compatible avec les résultats relativement corrects obtenus sur les bandes fondamentales ν_1 et ν_3 avec ce moment dipolaire initial.

De même si nous comparons les variations du paramètre $Q^{(1)}_0$, nous voyons que le paramètre $Q^{(1)}_0$ de la version CCSD[T] ne varie presque pas. En fait ce paramètre est principalement responsable des intensités de la bande ν_2 , or celle-ci est bien reproduite par la version CCSD[T], l'ajustement ne modifie alors que très peu ce paramètre.

Regardons les résultats obtenus avec les moments dipolaires ajustés. La table III.17 donne les EQM δ (en %) pour chaque bande étudiée dans le paragraphe précédent en ne considérant que les données réellement observées. Elle donne aussi l'EQM moyen pour la totalité de ces bandes. Comme dans le paragraphe précédent, ces données ne sont pas pondérées pour cette étude statistique.

Bande	Nombre de transitions	SMD de départ		
		CCSD[T]	CCSD-T	Jeu III
		EQM de l'ajustement		
		δ (%)	δ (%)	δ (%)
ν_1	171	11.9	12.1	11.6
ν_2	52	28.6	29.3	25.9
ν_3	123	17.7	18.0	17.2
$2\nu_1$	274	35.2	35.2	39.0
$2\nu_2$	152	18.1	18.2	18.3
$2\nu_3$	113	33.8	33.9	33.6
$\nu_1 + \nu_2$	179	19.5	19.5	20.2
$\nu_2 + \nu_3$	204	21.9	21.9	22.8
$\nu_1 + \nu_3$	344	29.4	29.4	45.5
Total ^{*)}	1612	24.0	24.2	26.0
$N^{**)}$		5	7	6

Table III.17.

EQM δ (en %) de l'ajustement sur les intensités des fondamentales et les bandes $\Delta\nu = 2$ observées.

^{*)} Moyenne de δ sur les 9 bandes.

^{**)} N est le nombre d'itérations nécessaires au calcul d'ajustement.

Nous pouvons remarquer que quelle que soit la version du moment dipolaire, les EQM sont quasiment identiques. Nous constatons de nettes améliorations concernant les bandes fondamentales. Pour les bandes avec $\Delta\nu = 2$, nous observons aussi des améliorations. En revanche en comparant l'EQM sur la bande ν_2 obtenue en utilisant la version CCSD[T] non ajustée ou ajustée, nous notons une légère dégradation des résultats. Les EQM totaux sont presque tous identiques à l'exception de celui obtenu avec le moment dipolaire empirique où globalement les résultats sur les intensités sont moins bons. Un ajustement à partir de la SMD de la référence [III.9] converge à un EQM comparable, mais demande plus d'itérations et les paramètres varient loin des valeurs initiales. L'unicité des solutions du problème de moindres carrés ne peut alors pas être assurée.

Les calculs convergent mieux avec l'utilisation de la version CCSD[T] du moment dipolaire comme point de départ pour des calculs d'ajustement. Toutefois les résultats restent encore relativement médiocres si nous les comparons aux résultats obtenus avec la même méthode pour les molécules d'eau [III.33] et d'ozone (voir la partie B de ce chapitre). Ces résultats très moyens peuvent s'expliquer par différentes raisons :

Les données observées sur les intensités de H_2S sont très limitées : seules les mesures pour les bandes fondamentales et celles avec $\Delta\nu = 2$ sont publiées. Pour les autres bandes, les données sont très partielles ou même inexistantes à ce jour. Or l'ajustement de surface globale nécessite d'avoir une très grande quantité de données, faute de quoi l'ajustement peut se révéler très difficile et ambigu. Et même si dans notre cas, nous avons limité à l'ordre deux, l'ordre des paramètres pouvant varier, il est possible qu'il soit nécessaire d'inclure les données sur des bandes avec $\Delta\nu > 2$ pour obtenir de meilleurs résultats.

Une autre explication pourrait être les difficultés objectives de modéliser autant d'anomalies dans les intensités observées avec un nombre très restreint de paramètres pouvant varier (9 paramètres seulement pour 1612 données) dans l'approche globale. Cela représente 1 paramètre ajusté par bande, tandis que dans l'approche perturbative environ 21 paramètres effectifs du moment de transition par bande ont été ajustés [III.6]. Comme il a été dit dans le paragraphe III – A.1.3., il est très difficile d'obtenir de manière fiable la SMD *ab initio* de H_2S . Celle-ci présente une surface très plate au voisinage de la configuration d'équilibre donnant alors des valeurs de dérivées premières du moment dipolaire très faibles. Ces valeurs

faibles rendent le calcul très difficile d'un moment dipolaire *ab initio* précis et donc de bonne qualité. De plus, le fait d'avoir des dérivées premières faibles amène une situation inhabituelle pouvant empêcher le calcul d'ajustement de se faire correctement.

III – A.2.3. Dérivées du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales.

Afin d'obtenir les dérivées des moments dipolaires par rapport aux coordonnées normales, nous avons fait les transformations suivantes :

- A partir des moments dipolaires donnés par les expressions (I.B.32) et (I.B.34), nous avons fait un développement en série de Taylor en coordonnées internes et au voisinage de la configuration d'équilibre.
- Nous sommes passés des vecteurs des moments dipolaires exprimés dans le système d'axe P, Q de Jensen [III.18], aux vecteurs exprimés dans le système d'axe d'Eckart en utilisant la procédure inspirée des travaux de Adler-Golden et Carney [III.22].
- Enfin le passage des coordonnées internes aux coordonnées normales s'effectue grâce aux relations de Kuchitsu *et coll.* [III.23]. Pour utiliser ces relations, nous avons pris la matrice L et les fréquences harmoniques ω_i ($i = 1, 2$ et 3) obtenus à partir de la diagonalisation de la matrice $A = G F$ [III.26] (L est la matrice des vecteurs propres de A). La matrice A a été obtenue à partir de la géométrie d'équilibre (r^e et ρ^e) et des constantes de force quadratiques dérivant du potentiel de Kozin *et coll.* [III.24]. La table III.18 donne ces constantes de force quadratiques, r^e et ρ^e , ainsi que les trois fréquences harmoniques ω_i (obtenues grâce aux valeurs propres de A). Le changement de coordonnées permet d'exprimer les moments dipolaires sous la forme d'un développement en coordonnées normales.
- En regroupant les termes en $q_1^a q_2^b q_3^c$ par puissances $a+b+c$ identiques et en identifiant avec un développement habituel en série de Taylor en coordonnées normales et autour de la position d'équilibre, nous obtenons les différentes dérivées des moments dipolaires par rapport aux coordonnées normales.

Nous avons appliqué cette procédure aux différents moments dipolaires ajustés, c'est à dire à nos deux versions *ab initio* du moment dipolaire, à celui de Senekowitsch *et coll.* [III.9] et à celui empirique (Jeu III) [III.3,6,7,11,21].

Les dérivées ainsi obtenues sont données dans la table III.19. Nous faisons figurer aussi les dérivées du moment dipolaire empirique non ajusté (voir table III.4) Nous reprenons

la notation $\mu_{ij\dots}^{\alpha} = \left(\frac{\partial^n \mu^{\alpha}}{\partial q_i \partial q_j \dots} \right)_e$ avec $\alpha = x, z$ axes du repère d'Eckart (Figure I.1).

Grandeurs	Valeurs	Unités
r^e	87.77403	degré
ρ^e	1.3365538	Å
f_{rr}	4.284	mdyne/Å
$f_{rr'}$	-0.018	mdyne/Å
f_{ra}	0.108	mdyne
f_{aa}	0.759	mdyneÅ
ω_1	2719.4820	cm ⁻¹
ω_2	1211.2352	cm ⁻¹
ω_3	2735.3582	cm ⁻¹

Table III.18.

Constantes de force quadratiques de H_2S et fréquences harmoniques.

$\mu_{ij\dots}^{\alpha}$	CCSD[T] non ajusté (Debye)	CCSD[T] ajusté (Debye)	CCSD-T ajusté (Debye)	[III.9] ajusté (Debye)	Empirique ajusté (Debye)	Empirique non ajusté (Debye)
μ^{x_1}	0.00262	0.00163	0.00161	0.00160	0.00160	0.004171
μ^{x_2}	-0.02300	-0.02336	-0.02356	-0.02159	-0.02098	-0.013700
μ^{z_3}	0.00193	0.00248	0.00254	0.00279	0.00260	0.000302
$\mu^{x_{11}}$	0.00315	0.00364	0.00358	0.00335	0.00326	0.003339
$\mu^{x_{22}}$	-0.00317	-0.00403	-0.00377	-0.00505	-0.00658	-0.004900
$\mu^{x_{33}}$	-0.00001	0.00091	0.00082	0.00074	0.00048	0.001580
$\mu^{x_{12}}$	0.01470	0.01560	0.01561	0.01439	0.01245	0.013940
$\mu^{z_{13}}$	-0.00442	-0.00610	-0.00597	-0.00607	-0.00487	-0.006190
$\mu^{z_{23}}$	0.01647	0.01735	0.01746	0.01738	0.00556	0.015770

Table III.19.

Dérivées des moments dipolaires par rapport aux coordonnées normales.

Les valeurs obtenues des dérivées premières des moments dipolaires ajustés (empiriques ou *ab initio*) et du moment dipolaire *ab initio* CCSD[T] non ajusté, sont relativement différentes des valeurs obtenues à partir du moment dipolaire empirique non ajusté [III.3,6,7,11,21]. Les dérivées secondes sont, en revanche, en accord avec celles provenant du moment dipolaire empirique non ajusté [III.3,6,7,11,21]. Néanmoins les différences obtenues avec les dérivées premières sont à relativiser puisque si nous comparons ces mêmes dérivées à celles récemment calculées par Sulakshina *et coll.* [III.11], en utilisant une approche perturbative améliorée prenant en compte les contributions d'ordres supérieures des Transformations de Contact, nous constatons des accords qualitatifs. Ces nouvelles valeurs sont données dans la référence [III.11].

Un travail similaire à celui réalisé sur le moment dipolaire de H_2S , a été effectué pour la molécule d'ozone O_3 et est présenté dans la partie B de ce chapitre.

PARTIE B : SURFACES DU MOMENT DIPOLAIRE DE L'OZONE.

L'étude des niveaux rovibrationnels de la molécule d'ozone est importante pour une parfaite connaissance de son spectre infrarouge et au-delà pour une connaissance approfondie de la molécule.

Dans le chapitre II nous avons étudié ses niveaux de rotation-vibration à l'aide de la fonction d'énergie potentielle. Dans cette partie nous nous intéressons aux intensités de transitions entre ces niveaux. Pour cela nous devons étudier le moment dipolaire puisqu'il intervient dans l'expression de l'intensité (I.B.38).

Plusieurs équipes ont travaillé sur le moment dipolaire de l'ozone selon une approche empirique grâce à des méthodes de théorie des perturbations (Transformations de Contact (chapitre I)). Nous pouvons citer les travaux de Perrin *et coll.* [III.34], de Flaud *et coll.* [III.35] et bien d'autres. Cependant d'autres équipes ont travaillé sur le moment dipolaire selon une approche *ab initio* comme par exemple les travaux de Adler-Golden *et coll.* [III.36] ou plus récemment les travaux de Peterson *et coll.* [III.37].

A notre connaissance, à ce jour aucune surface de moment dipolaire globale et ajustée par moindres carrés aux intensités rovibrationnelles observées, n'a encore été obtenue. Les calculs *ab initio* n'ont pas en réalité été confrontés aux intensités de raies rovibrationnelles des spectres à haute résolution.

Les calculs empiriques utilisent les méthodes effectives permettant d'obtenir des moments dipolaires effectifs pour chaque bande étudiée. Le domaine d'application de ces méthodes est limité par les contraintes de la théorie des perturbations. Nous avons travaillé sur une approche plus globale du moment dipolaire en utilisant la méthode non perturbative décrite dans la partie B du chapitre I et appliquée au sulfure d'hydrogène dans la partie A de ce chapitre. Cette méthode nous a permis d'ajuster les paramètres du moment dipolaire grâce aux données observées sur les intensités, dans le but de décrire les transitions entre niveaux rovibrationnels de manière plus précise et plus globale.

La distribution des intensités dans les spectres infrarouges de l'ozone ne présente pas autant d'anomalies que dans le spectre de H_2S (voir partie A), au moins en ce qui concerne les bandes fondamentales. Les valeurs relativement élevées des dérivées premières du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales, obtenues empiriquement par Flaud et Camy-Peyret [III.38] ou de manière *ab initio* par Adler-Golden *et coll.* [III.36] et par Peterson *et coll.* [III.37] ; montrent que la surface du moment dipolaire, au voisinage de la configuration d'équilibre, n'est pas plate comme on peut le constater dans le cas de H_2S . Il est donc a priori plus réaliste d'obtenir de manière *ab initio* un moment dipolaire précis.

Nous avons pris comme point de départ pour un calcul d'ajustement, le moment dipolaire *ab initio* obtenu par Peterson *et coll.* [III.37] ainsi que le moment dipolaire empirique obtenu à partir des dérivées premières, secondes et troisièmes par rapport aux coordonnées normales.

III – B.1. MOMENT DIPOLAIRE ET STATISTIQUE DES CALCULS SUR LES INTENSITES.

Les fonctions d'ondes et les énergies rovibrationnelles de la molécule d'ozone ont été obtenues en résolvant l'équation aux valeurs propres et vecteurs propres de l'Hamiltonien de rotation-vibration donné par (I.B.11) dont l'énergie potentielle est donnée par l'expression (I.B.8). Afin d'utiliser ces fonctions d'onde et ces énergies rovibrationnelles intervenant dans le calcul des intensités, nous avons choisi la méthode décrite par Jensen [III.18] et rappelée dans la partie B du chapitre I. La forme analytique du moment dipolaire, exprimé dans le système d'axes P, Q [III.18], est alors donnée pour chaque composante par les expressions (I.B.32) et (I.B.34). Nous devons alors transformer les moments dipolaires utilisés comme point de départ, c'est à dire le moment dipolaire *ab initio* obtenu par Peterson *et coll.* [III.37] et le moment dipolaire empirique.

III – B.1.1. Moment dipolaire *ab initio*.

Les auteurs de la publication [III.37] ont calculé les composantes du moment dipolaire *ab initio* dans le système d'axe d'Eckart donné par la figure I.1. Les composantes β du moment dipolaire *ab initio* obtenues dans ce système sont écrites analytiquement, expression (III.16), comme un développement polynomial d'ordre quatre en coordonnées internes

$\Delta r_i = r_i - r^e$ et $\Delta \alpha = \alpha - \alpha^e$, où α est l'angle de valence et r_i la longueur de la liaison i .

Nous donnons dans la table III.20, les valeurs des paramètres D_{ijk}^β pour chaque composante β (repère d'Eckart). Ces paramètres sont exprimés en unités atomiques. Nous donnons aussi les valeurs *ab initio* de r^e et α^e dans cette table.

D_{ijk}^β	Réf. [III.37] $\bar{\mu}_\beta(r_1, r_3, \alpha)$ en ea_0/a_0^n
D_{100}^z	0.60123
D_{200}^z	-0.66425
D_{300}^z	0.44804
D_{210}^z	-0.69631
D_{400}^z	-0.22335
D_{310}^z	0.82886
D_{101}^z	0.25327
D_{201}^z	0.17824
D_{301}^z	-0.46300
D_{211}^z	0.38683
D_{102}^z	-0.30327
D_{202}^z	0.11343
D_{103}^z	0.36222
D_{000}^x	0.21872
D_{100}^x	-0.15447
D_{200}^x	0.08476
D_{300}^x	-0.00558
D_{400}^x	-0.06558
D_{310}^x	0.12343
D_{220}^x	-0.26683
D_{110}^x	-0.15069
D_{210}^x	0.10949
D_{001}^x	-0.33537
D_{101}^x	0.17832
D_{201}^x	0.10153
D_{301}^x	0.00447
D_{111}^x	0.14540
D_{211}^x	-0.37351
D_{002}^x	-0.10610
D_{102}^x	0.01315
D_{202}^x	0.15161
D_{112}^x	-0.18345
D_{003}^x	0.23108
D_{103}^x	0.04569
D_{004}^x	-0.11390

Table III.20.

r^e	1.28762 Å
α^e	116.58°

Table III.20 suite.

Paramètres de la SMD *ab initio* pour les deux composantes obtenues par Peterson *et coll.* [III.37]. $\bar{\mu}_\beta$ est en ea_0/a_0^n avec $n = i+j$ de l'expression (III.16).

Avec les axes x et z choisis, nous avons la relation suivante, $D_{ijk}^x = D_{jik}^x$ et $D_{ijk}^z = -D_{jik}^z$, permettant une simplification de l'expression (III.16). Les composantes du moment dipolaire exprimé dans le système d'axes d'Eckart sont alors transformées en des composantes du moment dipolaire exprimé dans le système d'axes (P, Q) [III.18]. Pour effectuer ce changement de repère nous utilisons une procédure similaire à celle donnée par Adler-Golden et Carney [III.22]. Puis les expressions pour chaque composante sur les axes P, Q sont transformées afin d'obtenir les équations (I.B.32) et (I.B.34). Nous obtenons alors à partir des paramètres D_{ijk}^β , les paramètres $P_{jk\dots}^{(i)}$ et $Q_{jk\dots}^{(i)}$.

III – B.1.2. Moment dipolaire empirique.

Nous avons utilisé aussi comme point de départ, un moment dipolaire empirique. Nous avons procédé d'une manière similaire à celle employée pour la molécule H_2S . Pour cela nous utilisons les dérivées premières, secondes et troisièmes des composantes du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales. Ces dérivées ont été obtenues à partir des moments de transitions, donnés dans [III.38], grâce aux calculs de Flaud et Camy-Peyret [III.38] pour les dérivées premières et secondes, et de Sulakshina *et coll.* [III.39] pour les dérivées troisièmes. Le moment dipolaire permanent est donné dans [III.40]. Une procédure similaire à celle de Adler-Golden et Carney [III.22] est alors utilisée pour transformer les composantes du moment dipolaire exprimé dans le repère d'Eckart, en composantes du moment dipolaire exprimé dans le système d'axes P, Q . Puis nous transformons les coordonnées normales en coordonnées internes grâce aux relations de Kuchitsu *et coll.* [III.23]. Le moment dipolaire est alors écrit sous les formes (I.B.32) et (I.B.34) (une forme analytique par composante), ce qui nous permet d'obtenir les paramètres $P_{jkl\dots}^{(i)}$ et $Q_{jkl\dots}^{(i)}$.

Pour utiliser les relations de Kuchitsu *et coll.* [III.23], nous avons besoin de diagonaliser la matrice $A = G F$. Les valeurs à l'équilibre des longueurs de liaisons r^e ainsi

que la valeur à l'équilibre de l'angle de valence $\alpha^e = \pi - \rho^e$, et utilisées dans la matrice G proviennent de la fonction potentielle obtenue dans ce travail et donnée dans le chapitre II.

Pour construire la matrice F , nous prenons les constantes de force obtenues en dérivant la fonction potentielle obtenue dans ce travail par rapport aux coordonnées internes en $r_i = r^e$ ($i = 1,3$) et en $\alpha = \alpha^e$, soit :

$$f_{rr} = \frac{\partial^2 V(r_1, r_3, \bar{\rho})}{\partial r_i^2}$$

$$f_{rr'} = \frac{\partial^2 V(r_1, r_3, \bar{\rho})}{\partial r_1 \partial r_3}$$

$$f_{r\alpha} = \frac{\partial^2 V(r_1, r_3, \bar{\rho})}{\partial r_i \partial \alpha}$$

$$f_{\alpha\alpha} = \frac{\partial^2 V(r_1, r_3, \bar{\rho})}{\partial \alpha^2}$$

Dans les deux dernières expressions nous avons $\alpha = \pi - \bar{\rho}$. La diagonalisation de $A = G F$, nous donne la matrice L (matrice des vecteurs propres de A) intervenant dans les relations données dans la référence [III.23]. Les valeurs propres de A permettent d'avoir les fréquences harmoniques ω_i ($i = 1$ à 3) utilisées aussi dans les relations données dans la référence [III.23]. Ces fréquences harmoniques sont données dans le chapitre II. Pour le moment dipolaire empirique nous nous sommes limités aux paramètres $P^{(i)}_{jkl\dots}$ et $Q^{(i)}_{jkl\dots}$ d'ordre 3.

Nous donnons dans la table III.21, les valeurs des dérivées du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales. Dans la table III.22, nous faisons figurer les paramètres $P^{(i)}_{jkl\dots}$ et $Q^{(i)}_{jkl\dots}$ obtenus de manière *ab initio* ou empiriquement par inversion des formules de la théorie de perturbations

$\mu_{ij\dots}^\alpha$	Valeurs (Debye)	Références
μ^e axe x	0.53240	[III.40]
μ^x_1	-0.02185	[III.38]
μ^x_2	-0.06529	[III.38]
μ^z_3	-0.26620	[III.38]

Table III.21.

μ^x_{11}	-0.00364	[III.38]
μ^x_{22}	-0.00136	[III.38]
μ^x_{33}	0.00747	[III.38]
μ^x_{12}	0.00874	[III.38]
μ^z_{13}	0.04440	[III.38]
μ^z_{23}	0.00120	[III.38]
μ^x_{111}	-0.00095	[III.39]
μ^x_{112}	-0.00017	[III.39]
μ^x_{122}	-0.00036	[III.39]
μ^x_{133}	0.00067	[III.39]
μ^x_{233}	0.00062	[III.39]
μ^z_{113}	0.01394	[III.39]
μ^z_{123}	-0.00258	[III.39]
μ^z_{223}	0.00244	[III.39]
μ^z_{333}	-0.00517	[III.39]

Table III.21 suite.

Dérivées premières, secondes et troisièmes des composantes du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales et dans le repère d'Eckart.

Composante μ^P	Empirique	<i>Ab initio</i> Peterson et coll. [III.37]	Unités
$P^{(0)}_1$	2.65545	2.88783	Debye Å ⁻¹
$P^{(1)}_1$	-1.45946	-1.36027	Debye Å ⁻¹
$P^{(2)}_1$	-4.46632	-1.44080	Debye Å ⁻¹
$P^{(3)}_1$	0.	-1.90982	Debye Å ⁻¹
$P^{(0)}_{11}$	-5.19539	-6.02923	Debye Å ⁻²
$P^{(1)}_{11}$	-10.36040	-1.80904	Debye Å ⁻²
$P^{(2)}_{11}$	0.	1.79334	Debye Å ⁻²
$P^{(0)}_{111}$	-12.59150	-7.68503	Debye Å ⁻³
$P^{(1)}_{111}$	0.	8.88018	Debye Å ⁻³
$P^{(0)}_{113}$	-34.67460	-11.94350	Debye Å ⁻³
$P^{(1)}_{113}$	0.	-7.41926	Debye Å ⁻³
$P^{(0)}_{1111}$	0.	-7.23959	Debye Å ⁻⁴
$P^{(0)}_{1113}$	0.	26.86640	Debye Å ⁻⁴
Composante μ^Q	Empirique	<i>Ab initio</i> Peterson et coll. [III.37]	Unités
$Q^{(0)}_0$	-0.59626	-0.62163	Debye
$Q^{(1)}_0$	-0.53363	-0.71804	Debye
$Q^{(2)}_0$	0.49915	0.59098	Debye
$Q^{(3)}_0$	-1.19244	-0.30166	Debye
$Q^{(4)}_0$	0.	1.03912	Debye
$Q^{(0)}_1$	0.82481	0.82963	Debye Å ⁻¹
$Q^{(1)}_1$	0.43912	0.60677	Debye Å ⁻¹
$Q^{(2)}_1$	1.56234	-0.07884	Debye Å ⁻¹
$Q^{(3)}_1$	0.	0.93884	Debye Å ⁻¹

Table III.22.

$Q_{11}^{(0)}$	-1.49539	-0.86027	Debye \AA^{-2}
$Q_{11}^{(1)}$	1.84718	1.63353	Debye \AA^{-2}
$Q_{11}^{(2)}$	0.	-3.83258	Debye \AA^{-2}
$Q_{13}^{(0)}$	2.14172	1.52942	Debye \AA^{-2}
$Q_{13}^{(1)}$	0.42815	0.79449	Debye \AA^{-2}
$Q_{13}^{(2)}$	0.	2.61741	Debye \AA^{-2}
$Q_{111}^{(0)}$	1.57450	0.10702	Debye \AA^{-3}
$Q_{111}^{(1)}$	0.	0.03599	Debye \AA^{-3}
$Q_{113}^{(0)}$	6.67356	-2.09998	Debye \AA^{-3}
$Q_{113}^{(1)}$	0.	-6.83556	Debye \AA^{-3}
$Q_{1111}^{(0)}$	0.	2.37690	Debye \AA^{-4}
$Q_{1113}^{(0)}$	0.	-4.47363	Debye \AA^{-4}
$Q_{1133}^{(0)}$	0.	9.67106	Debye \AA^{-4}

Table III.22 suite.

Paramètres du moment dipolaire empirique et *ab initio* [III.37] pour chaque composante μ^p et μ^q .

Les calculs non perturbatifs des intensités de transitions rovibrationnelles ont été réalisés avec ces deux paires de surface de moment dipolaire (SMD). Nous avons alors comparé nos résultats aux données spectroscopiques sur des intensités disponibles dans la base de données HITRAN-96 [III.29]

III – B.1.3. Données expérimentales.

La molécule d'ozone contrairement à H_2S contient des noyaux "périphériques" lourds, ce qui a pour conséquence de donner de faibles valeurs de constantes de rotation et un peuplement maximum des niveaux de rotation pour des valeurs de J plus élevées (environ $J = 25$ à température ambiante). Les plus fortes transitions ont lieu alors pour des J valant entre 15 et 30. Ces transitions peuvent alors être mesurées de manière sûre. Dans notre travail, l'étude des intensités porte sur des transitions mettant en jeu des valeurs de J comprises entre 0 et 10 (voir chapitre II, les calculs en extrapolations sur les états rovibrationnels pour des états vibrationnels excités ont été réalisés jusqu'à $J_{max} = 10$). Pour des J aussi faibles, les niveaux sont peu peuplés et les transitions sont alors relativement faibles et souvent épaulées par des raies plus intenses. Dans ces conditions les mesures précises d'intensités sont très difficiles à faire et entachées d'erreurs expérimentales, et par conséquent les valeurs réellement observées pour des faibles valeurs de J ne sont pas assez représentatives. Un autre problème pratique est lié à l'accessibilité aux données mesurées sur les intensités de raies rovibrationnelles : dans le cas de l'ozone ces données primaires sont très rarement publiées en tant que telles. Puisque les spectres de l'ozone sont denses avec $J_{max} \approx 60 - 80$, la quantité de transitions est très importante. Il est donc nécessaire de procéder à une réduction de données. A partir des

intensités réellement observées on obtient les paramètres du moment de transition effectif qui sont habituellement publiés. De là il est possible de faire des extrapolations sur les intensités non observées ou difficilement observées pour un ensemble complet de transitions. Ces données bien que n'étant pas considérées comme expérimentales, sont dans le cas de l'ozone fiables et peuvent être utilisées comme données spectroscopiques de référence pour les calculs statistiques ou d'ajustement du moment dipolaire. Elles sont consultables dans l'atlas de données spectroscopiques de l'ozone (Flaud *et coll.* [III.38]) et dans les bases de données HITRAN [III.29] ou GEISA [III.27].

Dans notre cas, nos intensités calculées ont été confrontées aux intensités extrapolées fournies par la base de données HITRAN [III.29]. Ce travail n'est qu'un début et nous n'avons alors pris en compte que les bandes rovibrationnelles avec $\Delta\nu \leq 2$. Ainsi nous avons inclus les bandes rotationnelles pures (000) – (000) et (010) – (010), les bandes fondamentales ν_1 , ν_2 , ν_3 ainsi que les bandes harmoniques et de combinaisons $2\nu_1$, $2\nu_2$, $2\nu_3$, $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 + \nu_3$ et $\nu_2 + \nu_3$. Nous avons aussi introduit des bandes chaudes et de différences avec $\Delta\nu \leq 1$. Ce sont les bandes $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$, $\nu_1 + \nu_2 - \nu_2$, $\nu_1 + \nu_3 - \nu_3$, $2\nu_3 - \nu_3$, $\nu_1 + \nu_3 - \nu_1$, et $2\nu_1 - \nu_1$. Pour toutes ces bandes, nous n'avons pris en compte que les transitions jusqu'à J du niveau supérieur égal à 7 ($J_{sup} \leq 7$).

Pour notre travail, toutes les intensités de HITRAN sont données pour une température de $T = 296$ K et elles sont obtenues en tenant compte de l'abondance isotopique soit, pour l'isotope étudié dans notre étude, l'ozone $^{16}O_3$, $a_i = 0.992901$. Nos calculs ont donc été réalisés pour cette température et cette abondance. La base de données HITRAN donne aussi la valeur de la fonction de partition $Z(T)$ pour cette température T , c'est à dire $Z(296 \text{ K}) = 3481.9$. Enfin les intensités sont exprimées dans l'unité $\text{cm}^{-2}/\text{atm}$.

III – B.1.4. Base rovibrationnelle et fonction potentielle utilisées.

Afin de calculer les intensités, nous devons au préalable obtenir les énergies rovibrationnelles ainsi que les fonctions d'onde associées. Ce calcul est effectué en utilisant la fonction potentielle décrite dans le chapitre II qui à notre connaissance permet les calculs plus précis des niveaux rovibrationnels par rapport aux autres SEP disponibles dans la littérature. Les tests qui montrent des extrapolations rotationnelles, vibrationnelles et isotopiques laissent

penser que cette SEP décrit les fonctions d'onde, qui interviennent dans les calculs des intensités, de façon fiable.

Pour cette étude du moment dipolaire nous nous sommes limités aux bandes $\Delta\nu \leq 2$, les niveaux supérieurs des transitions mis en jeu sont alors limités aux niveaux relativement bas en énergie. Il ne nous était donc pas nécessaire de faire les calculs des énergies et des fonctions d'onde avec une très grande base comme nous avons dû le faire pour étudier le potentiel (chapitre II). La base choisie est ainsi plus petite.

- ❖ La première étape dans la construction de cette base a consisté à faire une prédiagonalisation de l'Hamiltonien $H^{\text{élongation}}$ (I.B.14) dans une base primitive $\psi_{n_1}(r_1)\psi_{n_3}(r_3)$ composée d'un produit direct de 15 fonctions propres de l'oscillateur de Morse ($N_{\text{morse}} = 15$) pour chaque variable de l'élongation. La "compression" de la base de fonctions propres $\psi^{\text{élongation}}(r_1, r_3)$ de l'Hamiltonien $H^{\text{élongation}}$ ainsi obtenue a permis de retenir celle qui donne des contributions les plus significatives, à savoir $N_s^A = 20$ fonctions $|n_1, n_3, A_1\rangle$ et $N_s^B = 15$ fonctions $|n_1, n_3, B_2\rangle$.
- ❖ Pour achever la construction de la base vibrationnelle, nous avons utilisé le produit direct avec 9 fonctions d'onde de pliage ($N_b = 9$) provenant de la procédure d'intégration numérique de Numerov-Cooley sur 1500 points d'intégrations.

Concernant la base rotationnelle, nous avons limité le nombre quantique J à 7.

III – B.1.5. *Statistique sur les intensités.*

Notre travail sur le moment dipolaire n'est qu'un début, et contrairement au travail sur le moment dipolaire de H_2S , nous n'avons pas fait d'étude approfondie pour chaque bande. Nous donnons ici les résultats sur l'ensemble des données utilisées. Nous avons calculé l'EQM total δ en comparant les intensités calculées par la méthode non perturbative à celles données par HITRAN. L'EQM est donné dans la table III.23 pour 2 versions de surfaces de moment dipolaire. La procédure des constructions des surfaces du moment dipolaire à partir des dérivées empiriques disponibles dans la littérature est exactement la même que celle décrite pour H_2S .

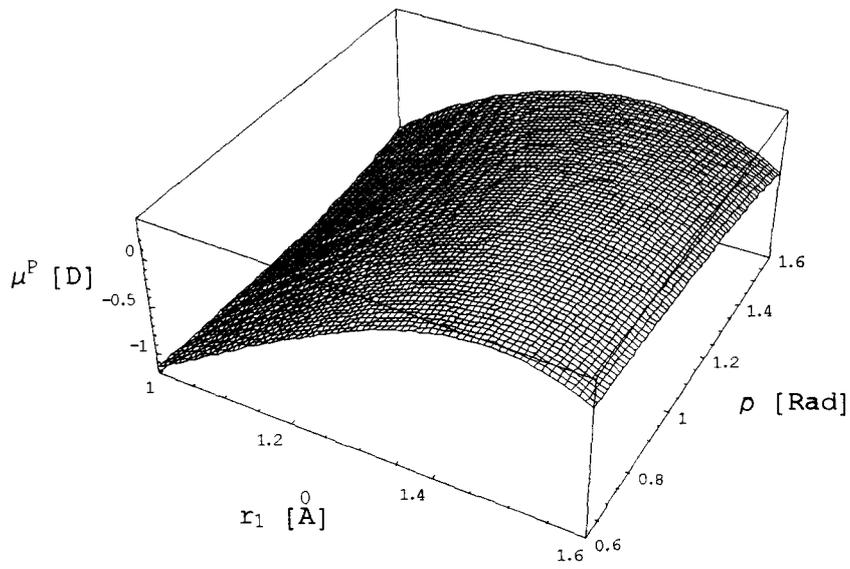
Nombre de transitions	SMD <i>ab initio</i> [III.37]	SMD Empirique
1846	$\delta = 176 \%$	$\delta = 95 \%$
$J \leq 7$		

Table III.23.

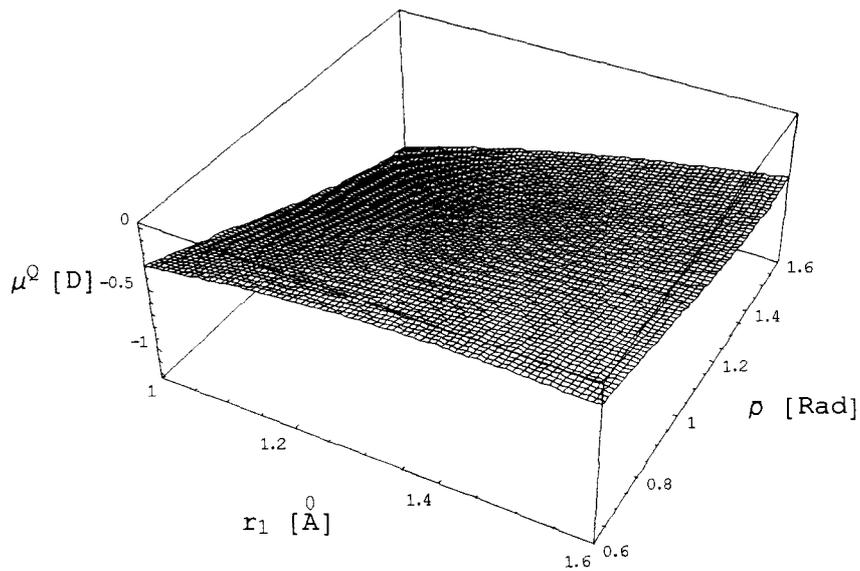
EQM (δ en %) des calculs non perturbatifs sur les intensités à partir des surfaces du moment dipolaire.

D'après ces résultats, nous pouvons constater que la SMD empirique dans l'approche non perturbative directe reproduit plus correctement les intensités de HITRAN que la SMD *ab initio* de la référence [III.37]. La différence de 95 % caractérise en partie la divergence entre la méthode perturbative utilisée pour obtenir les intensités de HITRAN et non perturbative utilisée dans nos calculs des intensités. En outre les calculs stockés dans HITRAN utilisent d'autres paramètres empiriques d'ordres supérieurs qui ne résument pas aux dérivées μ^α_i , μ^α_{ij} , μ^α_{ijk} répertoriées dans la table III.21. A ce jour ces éléments d'information ne peuvent pas être utilisés pour une construction de la SMD empirique faute de relations dans la théorie des perturbations d'ordre élevé. Il faut donc interpréter les résultats de la colonne 3 de la table III.23 avec prudence : la valeur de 95 % ne signifie probablement pas que l'erreur dans la détermination des dérivées empiriques soit aussi grande.

Nous donnons sur les figures III.11 a,b et III.12 a,b les surfaces de moment dipolaire des composantes μ^P et μ^Q respectivement pour la version *ab initio* et empirique. Ces surfaces sont données en fonction de l'angle $\bar{\rho}$ et de r_1 , en fixant $r_3 = r^e$.

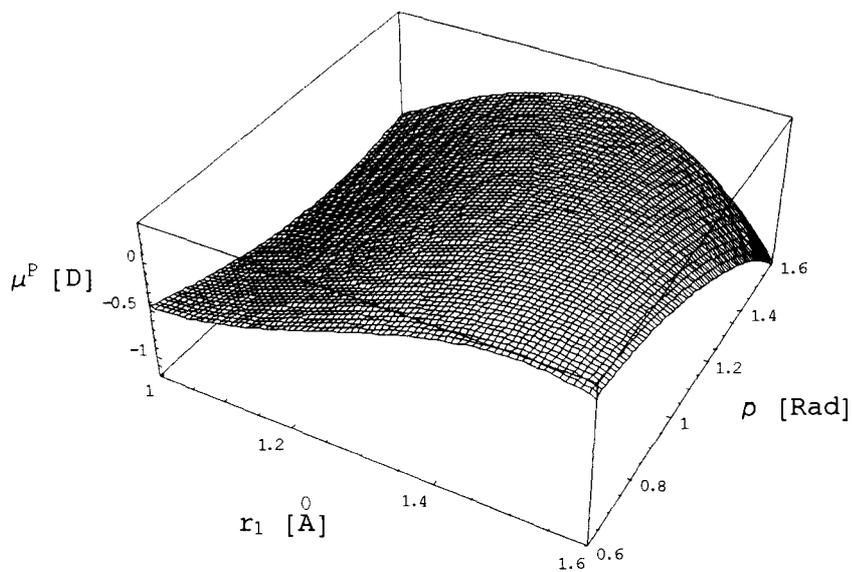


a)

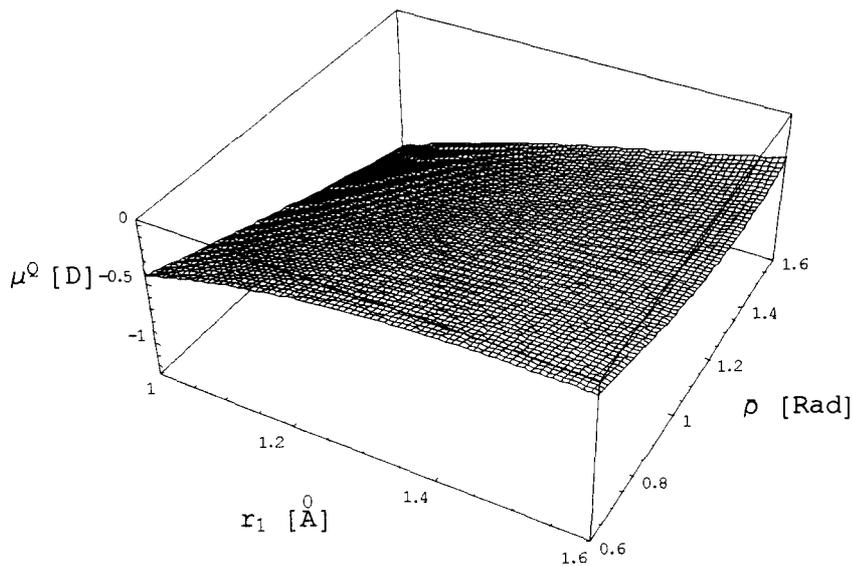


b)

Figure III.11 a,b.
SMD *ab initio* [III.37].



a)



b)

Figure III.12 a,b.
SMD empirique

III – B.2. OPTIMISATION DES SURFACES DU MOMENT DIPOLAIRE.

Afin de modéliser les intensités plus correctement, nous avons ajusté les paramètres des deux surfaces du moment dipolaire en utilisant les mêmes données que celles prises pour le calcul statistique. Comme avec la molécule H_2S , étant donné que nous n'avons que des bandes avec $\Delta\nu \leq 2$, nous avons choisi de n'ajuster que les paramètres d'ordres inférieurs ou égaux à 2.

III – B.2.1. Précisions sur les données.

Nos calculs d'ajustement ont été effectués à l'aide des intensités de la base de données HITRAN en les pondérant selon des estimations approximatives de leur précision. Plus une intensité est précise et plus son poids est important. Dans notre cas, nous avons pour chaque bande les incertitudes relatives suivantes :

- Les bandes rotationnelles pures (000) – (000) et (010) – (010) : 10 %
- Les bandes fondamentales ν_1, ν_2, ν_3 : 15 %
- Les bandes harmoniques $2\nu_1, 2\nu_3$: 10 %
- La bande de combinaison $\nu_1 + \nu_3$: 10 %
- Les autres bandes de combinaisons $\nu_1 + \nu_2, \nu_2 + \nu_3$: 20 %
- La bande harmonique $2\nu_2$: 20 %
- Les bandes chaudes et de différences $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2, \nu_1 + \nu_2 - \nu_2, \nu_1 + \nu_3 - \nu_3, 2\nu_3 - \nu_3, \nu_1 + \nu_3 - \nu_1, 2\nu_1 - \nu_1$: 30 %

En prenant l'inverse de ces incertitudes relatives nous avons les différents poids. Les incertitudes peuvent paraître grandes, mais les intensités de HITRAN ne sont pas réellement observées, elles sont extrapolées à partir de moment dipolaire effectif. Notons que les estimations absolues n'ont pas d'importance pour la procédure d'ajustement, qui est sensible aux estimations des précisions relatives entre des bandes différentes.

III – B.2.2. Résultats de l'ajustement.

En fixant les paramètres d'ordres supérieurs à 2 et en ajustant ceux d'ordres inférieurs ou égaux à 2, nous avons obtenu deux SMD dont les nouvelles valeurs des paramètres sont données dans la table III.24.

Composante μ^p	SMD <i>Empirique</i> non ajusté	Ajustée à partir de SMD <i>Empirique</i>	SMD <i>ab initio</i> <i>Peterson et coll.</i> [III.37] non ajusté	Ajusté à partir de SMD <i>ab initio</i>	Unités
$P^{(0)}_1$	2.65545	2.69004	2.88783	2.72777	Debye Å ⁻¹
$P^{(1)}_1$	-1.45946	-1.58825	-1.36027	-1.96190	Debye Å ⁻¹
$P^{(0)}_{11}$	-5.19539	-4.07903	-6.02923	-4.33707	Debye Å ⁻²
Composante μ^Q					
$Q^{(1)}_0$	-0.53363	-0.49210	-0.71804	-0.49470	Debye
$Q^{(2)}_0$	0.49915	0.66535	0.59098	0.68395	Debye
$Q^{(0)}_1$	0.82481	0.86041	0.82963	0.88685	Debye Å ⁻¹
$Q^{(1)}_1$	0.43912	0.06232	0.60677	0.08348	Debye Å ⁻¹
$Q^{(0)}_{11}$	-1.49539	-1.64170	-0.86027	-1.57289	Debye Å ⁻²
$Q^{(0)}_{13}$	2.14172	1.71511	1.52942	2.11164	Debye Å ⁻²

Table III.24.

Paramètres ajustés (en gras) et non ajustés des surfaces du moment dipolaire empirique et *ab initio*.

Avec ces deux moments dipolaires ajustés, nous avons refait des calculs statistiques en comparant les nouvelles intensités, calculées de façon non perturbative, à celles d'HITRAN. Le résultat des calculs de l'EQM pour chaque version du moment dipolaire et pour la totalité des données figure dans la table III.25.

Nombre de transitions	<i>Ab initio</i> [III.37] ajusté	Empirique ajusté
1846	$\delta = 8.1 \%$	$\delta = 11.1 \%$
$J \leq 7$		

Table III.25.

EQM (δ en %) des ajustements des SMD aux données de HITRAN.

Contrairement à ce qui se passe avec le moment dipolaire de H_2S , l'ajustement améliore considérablement les intensités calculées, puisque d'un EQM de l'ordre de 100 % et même de l'ordre de 200 %, nous passons à un EQM d'environ 10 %. La précision obtenue est comparable à une précision typique des ajustements dans l'approche effective alors qu'on utilise beaucoup moins de paramètres : seulement 9 paramètres pour 1846 raies de 17 bandes. Nous pouvons alors considérer que nos deux fonctions du moment dipolaire modélisent relativement correctement les intensités de transitions au moins pour les petites valeurs de $J \leq 7$.

C'est avec ces deux moments dipolaires que nous avons calculé leurs dérivées premières et secondes par rapport aux coordonnées normales.

III – B.2.3. Dérivées du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales.

En partant des moments dipolaires empiriques et *ab initio*, tous les deux optimisés, nous avons calculé leurs dérivées par rapport aux coordonnées normales. Nous avons procédé de la même manière qu'avec H_2S , nous ne rappelons donc pas ici la procédure. Les diverses dérivées obtenues sont données dans la table III.26. Nous avons repris la notation

$$\mu_{ij\dots}^{\alpha} = \left(\frac{\partial^n \mu^{\alpha}}{\partial q_i \partial q_j \partial \dots} \right)_e \text{ avec } \alpha = x, z \text{ axes du repère d'Eckart (Figure I.1).}$$

$\mu_{ij\dots}^{\alpha}$	Approche non perturbative		Approche perturbative
	<i>Ab initio</i> [III.37] ajusté (Debye)	Empirique ajusté (Debye)	Empirique non ajusté (Debye)
μ^x_1	-0.02255	-0.02117	-0.02185
μ^x_2	-0.06756	-0.06648	-0.06529
μ^z_3	-0.27366	-0.26986	-0.26620
μ^x_{11}	-0.00349	-0.00267	-0.00364
μ^x_{22}	-0.00179	-0.00165	-0.00136
μ^x_{33}	0.00791	0.00741	0.00747
μ^x_{12}	0.00859	0.00878	0.00874
μ^z_{13}	0.04216	0.03859	0.04440
μ^z_{23}	-0.00160	-0.00006	0.00120

Table III.26.

Dérivées des moments dipolaires par rapport aux coordonnées normales.

En comparant les résultats donnés dans la table III.26, nous pouvons donc conclure que pour la molécule d'ozone il y a de bons accords dans la détermination des dérivées du moment dipolaire entre l'approche globale non perturbative d'une part et l'approche traditionnelle basée sur les moments de transitions effectifs et sur la théorie des perturbations (Transformations de Contact) d'autre part. Il faut souligner que les résultats de ce travail ne permettent de justifier cette conclusion que pour les faibles valeurs des nombres quantiques vibrationnels ($\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 \leq 2$) et rotationnels ($J \leq 7$), et pour les dérivées jusqu'à l'ordre deux. L'étude des intensités de transitions portant sur les grandes valeurs de ces nombres quantiques fait partie des futurs projets de notre équipe.

CONCLUSION DU CHAPITRE.

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats des calculs *ab initio* de la surface du moment dipolaire du sulfure d'hydrogène et les résultats sur les intensités des transitions rovibrationnelles des molécules d'ozone et de H_2S . Après avoir décrit la manière dont nous avons obtenu la SMD *ab initio* de H_2S , nous avons étudié la forme des différentes surfaces de moment dipolaire au voisinage de l'équilibre. Nous avons pu constater que les SMD présentaient alors des surfaces très plates pouvant expliquer les très faibles valeurs des dérivées premières. Les confrontations des intensités calculées à partir des différentes SMD, aux intensités observées et aux intensités des banques de données GEISA-97 et HITRAN-96, ont montré que seule une des surfaces de moment dipolaire *ab initio* que nous avons obtenue est capable de reproduire relativement correctement les faibles bandes fondamentales ainsi que les anomalies constatées dans le spectre infrarouge observé de H_2S . A ce jour c'est la surface non ajustée la plus précise. Elle permet d'obtenir des résultats, sur les bandes fondamentales et celles avec $\Delta\nu = 2$, en bon accord qualitatif avec les données observées. Les calculs d'ajustement ont amélioré les résultats sur les intensités mais ceux-ci restent encore de qualité moyenne. Ces calculs ont montré qu'il est très difficile d'obtenir une bonne fonction du moment dipolaire pour la molécule H_2S . Les dérivées par rapport aux coordonnées normales ont aussi été obtenues et comparées aux valeurs provenant des calculs perturbatifs. Ces comparaisons ont montré des différences assez importantes concernant les dérivées premières, alors que les dérivées secondes sont en moyenne en bon accord.

Concernant la molécule d'ozone, une étude statistique sur les résultats des intensités des transitions rovibrationnelles obtenues avec deux SMD, une empirique et une *ab initio*, a été réalisée. Elle montre que la SMD empirique reproduit mieux les intensités que la SMD *ab initio*. Ces deux surfaces de moment dipolaires ont été alors ajustées. Bien que les précisions obtenues soient encore inférieures aux précisions obtenues sur les intensités calculées au moyen de calculs perturbatifs, l'accord entre les valeurs observées et calculées peut être considéré comme relativement bon dans le cadre d'une approche globale sur les intensités. Les dérivées par rapport aux coordonnées normales des deux fonctions ajustées du moment dipolaire ont été calculées. En les comparant aux dérivées obtenues par les méthodes perturbatives, nous avons pu constater de très bons accords.

Les travaux sur le moment dipolaire de H_2S ont fait l'objet de présentations dans des colloques [III.41, III.32, III.10] et une publication est à soumettre [III.42].

Références du chapitre III.

- III.1 B. Bezard, A. Marten, J.-P. Baluteau, D. Gautier, J.-M. Flaud et C. Camy-Peyret, *Icarus*, **55**, P259 (1983).
- III.2 M.T. Emerson and D.F. Eggers, *J. Chem. Phys.*, **37**, 251 (1962).
- III.3 L. Lechuga-Fossat, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret et J.W.C. Johns, *Can. J. Phys.*, **62**, 1889 (1984).
- III.4 L.L. Strow, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **29**, 395 (1983).
- III.5 O.V. Naumenko, L.R. Brown, L.N. Sinitisa et M.A. Smirnov, **XV Colloquium HRMS**, Glasgow, 1997, Poster **K5**.
- III.6 L.R. Brown, J.A. Crisp, D. Crisp, O.V. Naumenko, M.A. Smirnov, L.N. Sinitisa et A. Perrin, *J. Mol. Spectrosc.* **188**, 148 (1998).
- III.7 Camy-Peyret et J.-M. Flaud, dans *Molecular Spectroscopy: Modern Research, Vol. III*, édité par K.N. Rao (Academic Press, New York, 1985).
- III.8 G. Amat, H.H. Nielsen et G. Tarrago, dans *Rotation-Vibration of Polyatomic Molecules*, (Dekker, New York, 1971).
- III.9 J. Senekowitsch, S. Carter, A. Zilch, H.-J. Werner, N.C. Handy et P. Rosmus, *J. Chem. Phys.*, **90**, 783 (1989).
- III.10 T. Cours, Vl.G. Tyuterev, S.A. Tashkun, P. Jensen, **Colloquium JSM/DIAM**, Reims, Université de Reims, 1998, Poster **P70 Vol 2**.
- III.11 O. N. Sulakshina, Yu.G. Borkov et Vl.G. Tyuterev, **XIII Symposium and School on High Resolution Spectroscopy**, Tomsk, 1999, Poster **L48**.
- III.12 A Szabo et N. Ostlund, dans *Modern Quantum Chemistry*, édité par Dover Publication Inc. (Mineola, New York, 1996).
- III.13 P.J. Knowles, C. Hampel et H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **99**, 5219 (1993).
- III.14 M. Urban, J. Noga, S.J. Cole et R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **83**, 4041 (1985).
- III.15 K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople et M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Letters*, **157**, 479 (1989).
- III.16 M.J.O. Deegan et P.J. Knowles, *Chem. Phys. Letters*, **227**, 321 (1994).
- III.17 MOLPRO : ensemble de programmes *ab initio* écrits par H.-J. Werner and P. J. Knowles, avec les contributions de R. D.Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, P. Celani, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, T. Korona, R. Lindh, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, F. R. Manby, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass,

- P. Palmieri, R. Pitzer, G. Rauhut, M. Schütz, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, et T. Thorsteinsson. (information sur le site idris.fr).
- III.18 P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.*, **132**, 429 (1988).
- III.19 T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007 (1989).
- III.20 R.L. Cook, F.C.D. Lucia et P.J. Helminger, *J. Mol. Struct.*, **28**, 237 (1975).
- III.21 C. Huiszoon et A. Dymanus, *Physica*, **31**, 1049 (1965).
- III.22 S.M. Adler-Golden et G. D. Carney, *Chemical Physics Letters*, **113**, 582 (1985).
- III.23 K. Kuchitsu et L.S. Bartell, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2460 (1961).
- III.24 I.N. Kozin and P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.*, **163**, 483 (1994).
- III.25 J.-M. Flaud et C. Camy-Peyret, Thèse à Paris, 1975.
- III.26 E.B. Wilson, J.C. Decius et P.C. Cross, dans *MOLECULAR VIBRATION, The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, (Mc. Graw-Hill Publishing Compagny, New York London Toronto, 1960).
- III.27 Data base **GEISA-97** (voir référence ci-dessous).
- III.28 N. Jacquinet-Husson, E. Arié, J. Ballard, A. Barbe, *et coll.*, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **62**, 205 (1999).
- III.29 Data base **HITRAN-96**. L.S. Rothman, R.R. Gamache, R.H. Tipping, C.P. Rinsland, M.A.H. Smith, D.C. Benner, V. Malathy-Devi, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, A. Perrin, A. Goldman, S.T. Massie, L.R. Brown et R.A. Toth, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **48**, 469 (1992).
- III.30 H.H. Nielsen, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 90 (1951).
- III.31 F. Legay, *Can. Phys.*, **12**, 416 (1958).
- III.32 T. Cours, P. Rosmus et Vl.G. Tyuterev, **Congrès ASA**, Reims, 1999, Poster **DP14**.
- III.33 S.A. Tashkun, Vl.G. Tyuterev et P. Jensen, **XIV Conference HRMS**, Prague, 1996, Poster **M5**.
- III.34 A. Perrin, A.M. Vasserot, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, V. Malathy-Devi, M.A.H. Smith, C.P. Rinsland, A. Barbe, S. Bouazza et J.J. Plateaux, *J. Mol. Spectrosc.*, **149**, 519 (1991).
- III.35 J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, V. Malathy-Devi, C.P. Rinsland et M.A.H. Smith, *J. Mol. Spectrosc.*, **124**, 209 (1987).

- III.36 S. Adler-Golden, S.R. Langhoff, C.W. Bauschlicher Jr. et G.D. Carney, *J. Chem. Phys.*, **83**, 255 (1985).
- III.37 K.A. Peterson, R.C Mayhofer, E.L. Silbert III et R.C. Woods, *J. Chem. Phys.*, **94**, 414 (1991).
- III.38 J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, C.P. Rinsland, M.A.H Smith et V. Malathy-Devi, dans *Atlas of Ozone Line Parameters from Microwave to Medium Infrared*, (Academic Press, New York, 1990).
- III.39 O.N. Sulakshina, Yu.G. Borkov, VI.G. Tyuterev et A. Barbe, **XIV Conference HRMS**, Prague, 1996, Poster **N15**.
- III.40 M. Lichtenstein, J.J. Gallagher et S.A. Clough, *J. Mol. Spectrosc.*, **44**, 10 (1971).
- III.41 T. Cours, P. Rosmus et VI.G. Tyuterev, **XVI colloquium HRMS**, Dijon, 1999, Poster **J1**.
- III.42 T. Cours, P. Rosmus et VI.G. Tyuterev, doit être soumise.

CONCLUSION

L'objet de cette thèse est l'étude des états rovibrationnels excités et des intensités des raies spectrales à partir de la fonction potentielle et du moment dipolaire pour les molécules d'ozone et de sulfure d'hydrogène.

Dans un premier chapitre, nous avons vu les limitations et les avantages des deux approches, globale et perturbative. Nous avons fait le choix d'utiliser l'approche globale. Afin de réduire les temps de calculs et l'espace mémoire, réduction nécessaire pour les calculs d'ajustement des fonctions potentielles et de moments dipolaires ainsi que les calculs sur les prédictions des niveaux très excités ; nous avons opté pour la technique MORBID et sa version améliorée m5. Nous avons alors décrit le principe général de cette technique utilisée dans le calcul des énergies de rotation – vibration et des intensités de raies rovibrationnelles à partir respectivement d'une fonction potentielle et des fonctions du moment dipolaire.

Dans le deuxième chapitre, nous avons obtenu une surface de potentiel pour la molécule d'ozone capable de modéliser avec une grande précision les niveaux d'énergie très excités et ayant un comportement asymptotique physiquement acceptable. Cette fonction potentielle nous a alors permis d'obtenir les constantes de force et les paramètres spectroscopiques qui ont été confrontés aux valeurs obtenues avec l'approche perturbative. Une étude comparative avec d'autres surfaces de potentiel a été réalisée.

Dans le dernier chapitre, traitant des moments dipolaires et des intensités de transitions rovibrationnelles des molécules d'ozone et de sulfure d'hydrogène, les fonctions du moment dipolaire de H_2S obtenues par calculs *ab initio*, ont permis de reproduire les bandes fondamentales de manière correcte ainsi que les anomalies du spectre de rotation – vibration de cette molécule. A notre connaissance, c'est la première fois qu'un calcul utilisant les premiers principes de la mécanique quantique permet de modéliser correctement les bandes fondamentales de H_2S et leurs anomalies. Ce fut un réel défi d'obtenir des surfaces de moment dipolaire de H_2S aussi précises, les pentes de ces surfaces à la géométrie d'équilibre étant vraiment très faibles, rendant alors les valeurs des paramètres du moment dipolaire très sensibles aux moindres erreurs numériques des calculs *ab initio*. Nous avons aussi ajusté ces surfaces en utilisant les données sur les intensités en notre possession. Une autre partie du chapitre fut consacrée au moment dipolaire de l'ozone et aux calculs des intensités. Celles-ci comparées aux valeurs disponibles dans les banques de données montrent des accords qualitativement corrects. Nous avons alors ajuster grâce aux données disponibles, les surfaces de moment dipolaire, ce qui a permis d'obtenir un moment dipolaire modélisant les intensités



avec une précision légèrement inférieure à la précision expérimentale. Tous ces travaux exposés dans les deux chapitres ont été ou vont être publiés.

Une suite à ce travail peut être envisagée :

Concernant la molécule d'ozone, il est prévu de continuer l'étude des fonctions d'onde pour d'autres niveaux excités, surtout ceux avec un quantum de pliage $n_b \neq 0$. Effectivement l'étude n'a porté que sur quelques niveaux avec $n_b \neq 0$. Il est prévu aussi de continuer le travail sur les surfaces de moment dipolaire. Dans ce travail, nous avons utilisé des données non réellement observées mais provenant de banques de données telles HITRAN et GEISA, de plus nous n'avions que des bandes avec $\Delta\nu \leq 2$. Nous ne pouvions donc pas ajuster correctement les paramètres du moment dipolaire d'ordre trois et alors seuls les paramètres d'ordres inférieurs ou égaux à deux ont été ajustés. Des mesures d'intensités pour des transitions de bandes fondamentales et mettant en jeu des valeurs de J relativement faibles ($J \approx 15$) sont actuellement en cours dans notre laboratoire. Ces données observées pourront alors être prises en compte pour de futurs ajustements du moment dipolaire.

En ce qui concerne la molécule de sulfure d'hydrogène, il est envisagé de poursuivre l'étude du moment dipolaire. L'augmentation du nombre de configurations géométriques éloignées de l'équilibre pour le calcul des valeurs *ab initio* des composantes du moment dipolaire est prévue. Nous attendons, de plus des données supplémentaires sur des bandes avec $\Delta\nu \geq 3$ et mettant en jeu des valeurs de J plus élevées ($J \geq 15$) pour compléter nos données, et ainsi pouvoir ajuster correctement les paramètres d'ordre trois afin d'améliorer nos résultats sur les intensités. Il est prévu aussi de mesurer les positions et les intensités des raies de la bande fondamentale ν_2 , puisque les résultats concernant cette bande sont peu nombreux et datent de 1983. Enfin des calculs visant à obtenir une surface de potentiel globale de bonne qualité et permettant de faire des extrapolations sur des niveaux très excités, sont actuellement en cours au laboratoire. Une surface de potentiel de bonne qualité associé à un moment dipolaire "correct" permettrait, normalement, d'obtenir des résultats précis sur les positions et les intensités de raies pour des bandes avec de grands $\Delta\nu$ et mettant en jeu des valeurs de J élevées.

RESUME

Sujet : Etude des états ro-vibrationnels excités et des intensités des raies spectrales à partir de la fonction potentielle et du moment dipolaire pour les molécules H_2S et O_3 .

L'étude des états ro-vibrationnels et des intensités des raies spectrales peut se faire en utilisant soit l'approche perturbative, soit l'approche globale. La première est la plus répandue et la plus couramment utilisée pour le calcul des énergies de rotation-vibration et des intensités de transitions. La deuxième approche est l'approche globale pouvant modéliser l'ensemble des états rovibrationnels et des intensités des raies spectrales. L'approche utilisée dans cette étude est l'approche globale mais en utilisant une technique accélérant les calculs.

Cette technique, associée aux calculs d'ajustement des paramètres du potentiel en utilisant les données infrarouges très précises obtenues à Reims, a permis d'obtenir une fonction potentielle très précise pour la molécule d'ozone (O_3). Les calculs en extrapolation s'appuyant sur une telle fonction modélisent les états rovibrationnels très excités avec une précision jamais atteinte à ce jour pour une approche globale. L'étude des fonctions d'onde pour ces états est alors rendue possible. Le comportement asymptotique de notre fonction potentielle est correct et permet de donner une limite de dissociation en accord avec les données observées.

L'approche globale est appliquée aussi au moment dipolaire afin de calculer les intensités de transitions. De nouveaux calculs *ab initio*, c'est à dire basés sur les premiers principes de la mécanique quantique, ont été effectués pour le moment dipolaire de H_2S afin d'obtenir d'une part un point de départ correct en vue de calculs d'ajustement et d'autre part afin de modéliser les anomalies observées dans la distribution des intensités dans le spectre infrarouge de cette molécule. Les résultats obtenus sur les intensités sont très prometteurs et pour la première fois un moment dipolaire global met en évidence les anomalies. L'approche globale du moment dipolaire appliquée à la molécule d'ozone donne aussi des résultats encourageant sur les intensités, avec des précisions proches des précisions obtenues avec l'approche perturbative du moment dipolaire.

Mots clés :

- Approche globale, approche perturbative, calculs *ab initio*
- Surface de potentiel, surface de moment dipolaire
- Energies rovibrationnelles, intensités de transitions
- Molécule d'ozone, molécule de sulfure d'hydrogène