

Thèse de doctorat de l'établissement
UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE-FRANCHE-COMTÉ
préparée au
LABORATOIRE INTERDISCIPLINAIRE CARNOT DE BOURGOGNE

École doctorale n° 553
CARNOT-PASTEUR

Doctorat de Physique

par

Erwan PRIVAT

**Dynamique quantique de la réaction d'échange
isotopique de l'oxygène : temps de vie des états
métastables du complexe ozone intermédiaire**

Thèse présentée et soutenue à DIJON le 21 juin 2021 devant le jury composé de :

Dominique SUGNY	Professeur, Université de Bourgogne-Franche-Comté	président
Andrea SIMONI	Maitre de conférence HDR, Université de Rennes 1	rapporteur
Bruno LEPETIT	Chargé de recherche HDR, Université Paul SABATIER Toulouse 3	rapporteur
Thierry STOECKLIN	Directeur de recherche, Université de Bordeaux	examinateur
Pascal HONVAULT	Professeur, Université de Bourgogne-Franche-Comté	directeur de thèse
Grégoire GUILLON	Maitre de conférence, Université de Bourgogne-Franche-Comté	codirecteur de thèse

Table des matières

1	Introduction	i
1.1	L'ozone	i
1.1.1	Formation et renouvellement	2
1.1.2	Rôle écologique	4
1.2	Fractionnement indépendant de la masse	5
1.2.1	Fractionnement indépendant de la masse de l'ozone	6
2	Théorie de la diffusion quantique réactive	9
2.1	Méthodes de dynamique quantique collisionnelle	9
2.1.1	Méthode de la trajectoire quasi-classique (QCT)	10
2.1.2	Méthode statistique quantique (SQM)	12
2.1.3	Méthode par paquet d'ondes (TDWP)	13
2.2	Formalisme quantique indépendant du temps	16
2.2.1	Coordonnées de JACOBI	16
2.2.2	Coordonnées de DELVES–FOCK	18
2.2.3	Coordonnées de SMITH–WHITTEN	20
2.3	Fonctions de base et équations couplées	21
2.4	Observables	22
2.4.1	La méthode de la dérivée logarithmique	23
2.4.2	La matrice de réactance K	26
2.4.3	La matrice de diffusion S	27
2.4.4	La matrice de SMITH Q	29
2.5	HYP ₃ D et extension	30
2.5.1	Implémentation	30
2.5.2	Automatisation	34
2.5.3	Premiers résultats	37
3	Dynamique de la collision réactive O + O₂	39
3.1	Surface d'énergie potentielle de l'ozone	40

3.2	Études existantes	44
3.2.1	Recombinaison de l'ozone	45
3.2.2	Relaxation du complexe métastable	46
3.3	Définitions et notations des observables collisionnelles	46
3.3.1	Temps caractéristique et valeurs propres	47
3.3.2	Calcul de Q et symétrie de S	48
3.4	Analyse des temps de vie	50
4	Stéréodynamique	59
4.1	Repère de diffusion et vecteurs stéréodynamiques	60
4.2	Orientation préférentielle	60
4.2.1	Moments de polarisation	60
4.2.2	Fonction densité de probabilité	62
4.3	Développement de code	64
4.4	Analyse de la réaction $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O} \longrightarrow ^{16}\text{O}^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}$	64
4.4.1	Paramètres de polarisation totaux et portraits	64
4.4.2	Analyse stéréodynamique d'état à état	65
4.5	Surface d'énergie potentielle et paramètre d'impact	70
5	Conclusion	73
Bibliographie		77
Publications		87

Chapitre 1

Introduction

1.1 L'ozone

Le trioxygène, plus communément appelé ozone — du grec ὄζω (ozô) signifiant odorant, terme inventé par SCHÖNBEIN¹ en 1839 — est une molécule composée d'oxygène dont la formule O₃ a été déterminée en 1865 par SORET.² C'est une molécule connue pour ses propriétés protectrices des rayons ultraviolets (UV) dans la stratosphère terrestre, qui contient les 90 % de l'ozone de la planète, mais aussi comme un polluant notoire à la surface de la Terre.

Les couches de l'atmosphère de la Terre sont définies à partir des variations de sa température moyenne comme montré sur la [figure 1.1](#). L'épaisseur de ces couches dépend de la latitude et longitude auxquelles les mesures sont effectuées, mais on peut définir des seuils moyens. La couche la plus basse, la troposphère, s'étend de la surface à un peu plus de 10 km d'altitude. La couche supérieure, la stratosphère, est généralement considérée comme allant jusqu'à 50 km, altitude de la stratopause. La température de l'atmosphère atteint de nouveau un minimum à la mésopause autour de 80 km, séparant ainsi la mésosphère (50 à 80 km) de la thermosphère que l'on considère s'arrêtant autour de 600 km d'altitude.

Les premières mesures à grande échelle de l'ozone dans l'atmosphère ont été faites par DOBSON,³ qui a d'ailleurs donné son nom à l'unité DOBSON, 1 DU, qui correspond à une épaisseur de 0,01 mm d'ozone pur à pression atmosphérique (1 atm) et à une température de 0 °C. La couche d'ozone a été découverte⁴ par FABRY et BUISSON au début du xx^e siècle lorsque le rayonnement du corps noir du Soleil mesuré présentait des anomalies dans la région des UV. En effet, l'ozone absorbe très fortement ces rayonnements, à hauteur de 98 %.⁵ L'épaisseur typique de la couche d'ozone est d'environ 350 DU, ce qui correspond à l'équivalent d'une couche de 3,5 mm d'épaisseur dans les conditions citées précédemment, ce qui suffit à protéger les espèces terrestres du rayonnement UV du Soleil.

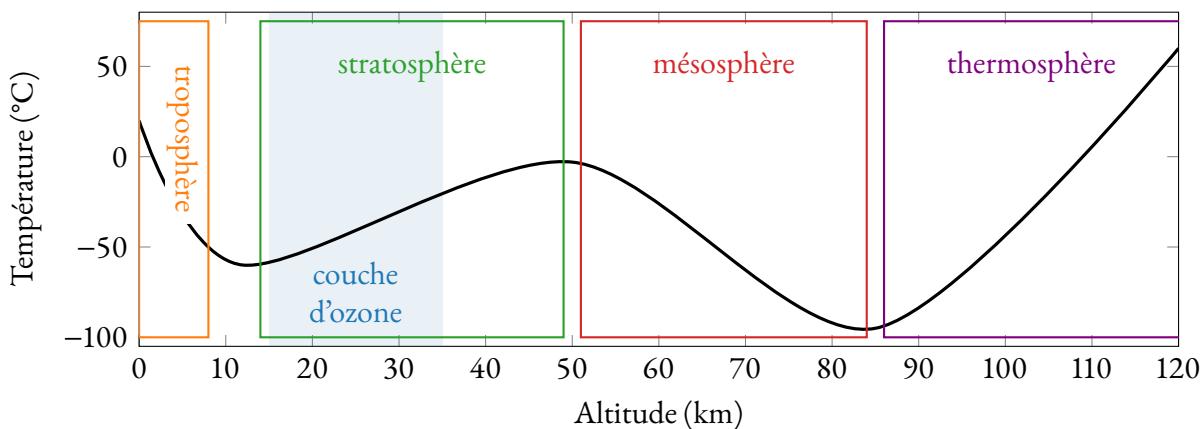


FIGURE 1.1 – Représentation schématique des couches composant l'atmosphère de la Terre et de la couche d'ozone. L'écart entre la troposphère et la stratosphère indique la variation en fonction des coordonnées où l'on fait la mesure. La température est donnée à titre d'ordre de grandeur et n'est pas une donnée fixe.

1.1.1 Formation et renouvellement

La présence d'ozone dans la stratosphère n'est pas la résultante d'un processus géologique ou cosmologique passé, elle fait partie d'un cycle de renouvellement permanent, lié aux conditions atmosphériques globales, à la présence de dioxygène et aux rayons électromagnétiques ultraviolets émanant du soleil. Les UV dénomment la gamme de longueurs d'onde de 100 à 400 nm, correspondant à la gamme d'énergies 3,10 à 12,4 eV. L'ozone est principalement formé lors de ce qu'on appelle le cycle de CHAPMAN, décrit pour la première fois par l'auteur éponyme en 1930⁶ et que nous détaillons maintenant.

La formation de l'ozone nécessite la présence d'atomes d'oxygène isolés dans l'environnement. Ces atomes sont produits par photolyse dans le domaine des UV-C (longueur d'onde $\lambda < 242$ nm ou énergie $E > 5,12$ eV) :



L'énergie du photon $E = h\nu$ est déterminée par la constante de PLANCK^a et la fréquence ν du photon, liée à sa longueur d'onde λ par la vitesse de la lumière dans le vide c^b :

$$\nu = \frac{c}{\lambda}. \quad (1.2)$$

Les atomes d'oxygène isolés réagissent très rapidement avec les autres atomes par collision, pouvant

a. La constante de PLANCK, que l'on peut qualifier parfois de « quantum d'action », est définie par le CODATA 2018. Sa valeur est $h = 6,626\,070\,15 \times 10^{-34}$ J · s.

b. La vitesse de la causalité, ou vitesse de la lumière dans le vide, est une constante physique définie par le CODATA 2018. Sa valeur est $c = 299\,792\,458$ m · s⁻¹.

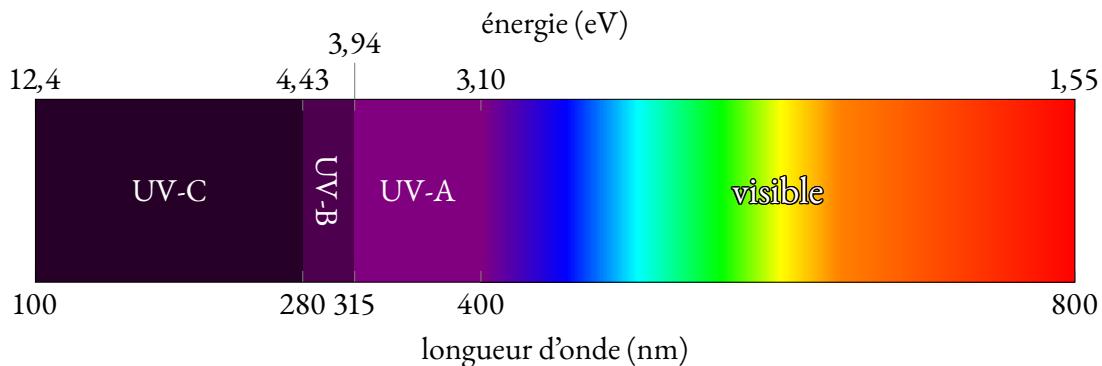


FIGURE 1.2 – Spectre électromagnétique et gammes UV associées.

former à nouveau du dioxygène :



où de l'ozone :



Le composé M représente un gaz environnant permettant la réaction (1.4). Cette dernière sera d'une grande importance dans la suite de ce travail, et nous y reviendrons dans le [chapitre 3](#). On considère M comme étant du diazote N_2 ou du dioxygène dans la stratosphère, alors qu'en laboratoire M désigne plus souvent un gaz rare (typiquement de l'argon⁷ Ar) ou plus simplement les parois de l'enceinte d'expérimentation.⁸

Une fois formé, l'ozone ne reste pas stable très longtemps dans l'environnement de la stratosphère. De nombreuses collisions ou autres phénomènes électromagnétiques le décomposent à nouveau en dioxygène par une réaction inverse, puis l'ozone se reforme à nouveau. C'est le cycle ozone–oxygène. On voit donc que la durée de vie du complexe ozone formé lors de ce cycle est une donnée primordiale pour la compréhension détaillée de la dynamique menant à la formation de l'ozone. Le calcul de cette observable est au cœur du sujet de cette thèse.

L'ozone se décompose par photolyse, cette fois-ci par des photons plutôt issus de la gamme UV-B, d'une longueur d'onde entre 240 et 310 nm (soit d'une énergie entre 4,00 et 5,17 eV)



et produit des atomes d'oxygène ayant une forte énergie cinétique. Ces atomes entrant en collision avec le dioxygène environnant reforment de l'ozone par collision suivant la réaction (1.4).

Sur une échelle de temps plus longue, l'ozone se décompose également en dioxygène par un processus de stabilisation, le dioxygène étant plus stable que l'ozone :



On voit donc que l'ozone présent dans la stratosphère est d'une importance capitale dans la régulation des rayons UV-B et UV-C traversant l'atmosphère. Le cycle ozone–oxygène permet de capturer environ 98 % de ces UV, mais est malheureusement facilement perturbé par certains composants comme le chlore (Cl) ou le brome (Br), dont la présence dans beaucoup de produits manufacturés et industriels dans les années 1970 a provoqué l'apparition du célèbre trou de la couche d'ozone.

1.1.2 Rôle écologique

On considère la couche d'ozone située entre environ 20 et 40 km d'altitude, dans la stratosphère. L'absorption des UV par l'ozone stratosphérique est cruciale pour la quasi-totalité du vivant sur la planète et la stabilité de ses écosystèmes. En effet, les UV-C sont des rayonnements suffisamment énergétiques pour causer des dommages dans les molécules d'ADN. Dans les années 1930, l'industrialisation de la fabrication des produits de type chlorofluorocarbures (CFC) et halons composés de chlore et de brome, que l'on croyait inertes et sans danger pour l'environnement, a donné lieu à une utilisation massive de ces composés dans les aérosols et les réfrigérants (comme le Fréon par exemple, nom commercial). Dès 1974 cependant, MOLINA et ROWLAND,⁹ prix Nobel de chimie de 1995 avec CRUTZEN, ont prédit la destruction de la couche d'ozone avec l'augmentation des concentrations de CFC dans la stratosphère, ces gaz ayant des durées de vie moyennes de l'ordre du siècle et pouvant être détruits par photolyse, libérant ainsi des atomes de chlore et de brome dans la couche d'ozone. Le processus peut se résumer par une réaction en chaîne impliquant le chlore, notamment par l'exemple du CFC-11 :



Ainsi, chaque atome de chlore (ou de brome) est effectivement un catalyseur pour la réaction de décomposition de l'ozone en oxygène.

Il n'y a normalement pas de nuages dans la stratosphère, peu dense. Des nuages de glace ne peuvent se former qu'en présence d'un froid très intense. Celui-ci peut être amené lors de l'hiver austral par le vortex polaire, qui isole la partie de la stratosphère située au-dessus de l'Antarctique des masses d'air de moins hautes latitudes. Les premiers UV du soleil du printemps induisent alors les réactions photochimiques de décomposition des CFC (1.8), catalysées par la glace à la surface des nuages stratosphériques. Les CFC dont la durée de vie a permis leur migration et leur accumulation dans le vortex polaire sont alors décomposés, et le chlore ainsi libéré s'attaque à l'ozone. C'est pour cette raison que l'apparition du trou de la couche d'ozone a été particulièrement intense en Antarctique.

Les mesures effectuées en 1979, puis la découverte du trou dans la zone antarctique en 1985 ont poussé la communauté internationale à légiférer sur l'utilisation des CFC, en s'engageant à réduire de

moitié leur production sur quelques années lors du protocole de Montréal 1987. Des amendements ont eu lieu jusqu'en 1997 pour renforcer les restrictions puis totalement interdire l'utilisation de la quasi-totalité des CFC en raison de l'insuffisance des mesures. C'est un des rares exemples de réussite internationale en matière d'écologie contre les lobbys pourtant puissants de l'époque, dont Dow Chemical et DuPont. Aujourd'hui, on sait que les mesures ont effectivement permis de préserver la couche d'ozone, même si l'on estime que sa régénération ne sera pas complète avant 2070. On considère qu'en cas d'inaction vis-à-vis de la production des CFC, la couche d'ozone aurait été quasiment détruite en 2065, avec un rayonnement UV cinq fois plus puissant impliquant très probablement des centaines de milliers de victimes supplémentaires de cancers de la peau,¹⁰ rappelant l'importance vitale de rapidité d'action coordonnée internationale sur les enjeux climatiques, notamment sur les processus à forte inertie comme l'atmosphère terrestre.

En 2016, indépendamment des accords de Paris et dans une volonté de réduire l'émission de gaz à effets de serre, les hydrochlorofluorocarbures (HCFC) jusque-là considérés comme sans danger, car n'interagissant pas avec l'ozone ont été ajoutés lors de l'amendement de Kigali au protocole de Montréal. En effet, ces gaz présentent une rétention thermique 4000 fois supérieure au dioxyde de carbone (CO_2), et pourraient fortement contribuer au réchauffement climatique en l'absence de législation préventive.

Les 10 % restants de l'ozone se trouvent dans la troposphère. À cet endroit cependant, sa présence n'est plus une protection mais une menace. Il se forme grâce à la présence d'oxydes d'azote (NO_x , où généralement $x = 1$ ou 2) et de monoxyde de carbone (CO) issus en grande partie de la combustion des hydrocarbures¹¹ et de composés organiques volatiles. On sait désormais depuis longtemps que l'ozone est très toxique pour la plupart des animaux et des plantes.¹² Chez l'humain, il est surtout toxique pour le système respiratoire, que ce soit par une exposition ponctuelle forte ou chronique.¹³

1.2 Fractionnement indépendant de la masse

Un fractionnement isotopique a lieu lorsque à l'issue d'un processus chimique, le rapport de quantité (${}^mX / {}^nX$) entre différents isotopes de masses atomiques m et n d'un même élément X varie. En général, cette différence de comportement est directement liée à la masse de l'isotope. Le fractionnement indépendant de la masse, couramment dénommé MIF dans la littérature pour *mass-independent fractionation*, décrit un phénomène dans lequel les concentrations de certaines variétés isotopiques ou isotopologiques résultantes ne suivent pas les règles de fractionnement habituelles. On définit généralement l'enrichissement isotopique d'un processus par l'expression

$$\delta^{m/n}(X) = \frac{({}^mX / {}^nX)_{\text{échantillon}}}{({}^mX / {}^nX)_{\text{référence}}} - 1. \quad (1.11)$$

Dans le cas d'un fractionnement suivant les règles de masse, cette valeur est nulle car les rapports isotopiques (numérateur et dénominateur du ratio) sont égaux.

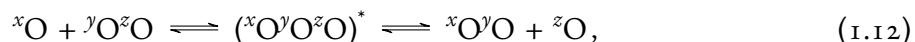
Les fractionnements indépendants de la masse sont observés pour de nombreux processus,¹⁴ mais les plus courants impliquent souvent l'oxygène. Cependant, on trouve des applications dans la recherche paléo-archéologique du vivant. En particulier, les différences de compositions isotopiques de calcium $\delta^{44/40}$ (Ca) sont utiles à la datation de dinosaures et de mammifères.¹⁵ Le rapport $\delta^{44/42}$ (Ca) est observé pour déterminer l'appartenance de squelettes d'hominidés à une certaine espèce en analysant les dents des individus. Cela permet entre autres de calculer la durée de sevrage des individus et d'en déduire la période de gestation, différente entre les australopithèques et les membres du genre *homo*.¹⁶

Le souffre et ses isotopes sont aussi utilisés en géochimie primordiale, voire en cosmologie de la formation du système solaire dans l'analyse d'échantillons de météorites.^{17,18}

1.2.1 Fractionnement indépendant de la masse de l'ozone

L'ozone stratosphérique O₃ avec trois atomes ¹⁶O est de loin le plus abondant. Cependant, par rapport au dioxygène qui constitue la référence, on trouve un enrichissement anormal en ozone lourd (contenant un isotope ¹⁷O ou ¹⁸O). Cet enrichissement est similaire — autour de 10 % — pour les deux isotopes et représente donc un exemple de fractionnement indépendant de la masse. Après de nombreuses tentatives théoriques et expérimentales¹⁴ pour correctement modéliser l'anomalie isotopique de l'ozone, le problème reste ouvert de nos jours depuis sa découverte en 1981 par MAUERBERG¹⁹ lors de mesures stratosphériques à l'aide d'un spectromètre de masse embarqué dans un ballon-sonde. Ce phénomène a été depuis reproduit par de nombreuses expériences.^{8,20,21}

On sait que son origine est liée à la réaction de recombinaison (1.4). Cette réaction est malheureusement très difficile à caractériser de manière quantique en dimensionnalité complète à cause du nombre de degrés de liberté important. Cette réaction entre en concurrence avec la réaction d'échange isotopique de l'oxygène O + O₂ → O₂ + O. En considérant uniquement les isotopes stables de l'oxygène, on peut l'écrire sous la forme



où x, y et $z \in \{16, 17, 18\}$. En effet, ces deux processus produisent et consomment le complexe ozone métastable O₃^{*}. De plus, la réaction d'échange (1.12) est environ 2000 fois plus rapide que la recombinaison. Cela écarte certaines des premières hypothèses basées sur la plus grande susceptibilité à la

TABLEAU 1.1 – Abondance isotopique de l'oxygène atomique stable.

¹⁶ O	99,757(16)	%
¹⁷ O	0,038(1)	%
¹⁸ O	0,205(14)	%

photolyse des isotopologues lourds du dioxygène, les isotopes de l'oxygène pouvant être considérés comme mélangés à l'échelle des temps de la réaction de recombinaison.^{8,14} C'est dans ce cadre que se pose cette thèse, en particulier dans l'analyse de la dynamique de la réaction d'échange et de la durée de vie du complexe O₃^{*}.

L'hypothèse la plus solide pour expliquer la phénomène du MIF de l'ozone est aujourd'hui centrée sur la différence entre les énergies des points zéros (ZPE) des isotopologues du dioxygène de la réaction. Dans le cas de la réaction d'échange



par exemple, les énergies des états vibrationnels fondamentaux des deux molécules (¹⁸O¹⁶O et ¹⁶O¹⁶O) sont décalés de $\Delta\text{ZPE} \approx 3 \text{ meV}$, instituant alors une asymétrie dans le nombre de canaux de réaction en fonction de l'énergie du complexe O₃^{*} après collision.

De nombreuses tentatives d'explications du MIF par l'asymétrie des molécules d'ozone — c'est-à-dire par les différences de réactivité entre les composés ^xO¹⁶O¹⁶O et ¹⁶O^xO¹⁶O avec — ou par la présence de la zone ΔZPE ont été formulées depuis les années 1980,¹⁴ mais aucune n'a été en mesure de rendre compte de la totalité des expériences, surtout avec la multiplication de celles-ci confirmant les premières observations de MAUERSBERGER. Nous pensons que la caractérisation rigoureuse des temps de vie du complexe ozone lors de la réaction d'échange de l'oxygène pourra offrir une base solide à explorer pour en apprendre plus sur ce phénomène. Nous verrons dans la section 3.2 plus en détail les travaux jusqu'alors réalisés en dynamique, quantique ou classique, de la formation de l'ozone lourd dans la stratosphère, mais on peut déjà dire que ce système massif est très difficile à caractériser, notamment dans un formalisme purement quantique. Nous développons dans cette thèse l'analyse des temps de vie du complexe métastable dans un formalisme quantique non approximé dans le but d'effectuer une analyse rigoureuse de la dynamique de la réaction d'échange de l'oxygène. Pour cela, nous détaillons dans le chapitre 2 le champ théorique dans lequel s'est développée cette thèse, à savoir la théorie de la diffusion quantique réactive. Un état de l'art des différents modèles de collision est présenté, suivi par l'introduction du formalisme que nous avons utilisé. Une section est consacrée à l'implémentation du calcul de la matrice de SMITH dans le code HYP3D, initialement écrit par Jean-Michel LAUNAY.^{22,23} Dans le chapitre 3, nous abordons spécifiquement la réaction d'échange isotopique de l'ozone, et nous discutons en particulier des temps de vie du complexe O₃^{*} intermédiaire calculés grâce au formalisme de la matrice de SMITH expliqué dans le chapitre 2. Enfin, le chapitre 4 présente une analyse stéréodynamique de la même réaction d'échange pour analyser les propriétés vectorielles de la collision. Nous y détaillons les préférences d'orientations des réactifs en fonction de l'énergie de collision, du paramètre d'impact ou des états internes des diatomiques.

Chapitre 2

Théorie de la diffusion quantique réactive

De nombreuses méthodes ont été développées depuis les années 1950 pour étudier les collisions réactives en théorie de la diffusion quantique. Nous donnons un aperçu de quelques-unes de ces méthodes ainsi que d'une méthode quasi-classique, avant de nous concentrer sur le formalisme indépendant du temps utilisé dans ce travail.

2.1 Méthodes de dynamique quantique collisionnelle

Nous présentons dans un premier temps le formalisme général utilisé pour l'analyse des collisions atome-diatome de type $A + BC \longrightarrow AB + C$. Plus précisément, on qualifie la collision de type :

$$A + BC(v, j) \longrightarrow \begin{cases} A + BC(v, j) & \text{élastique,} \\ A + BC(v', j') & \text{inélastique } (v' \neq v \text{ et/ou } j' \neq j) \\ AB(v', j') + C & \text{réactive.} \end{cases} \quad (2.1)$$

On note $\lambda = \tau + \nu\kappa$ l'arrangement des réactifs ($\lambda = \alpha$ pour $A + BC$, $\lambda = \beta$ pour $B + CA$, $\lambda = \gamma$ pour $C + AB$). Le triplet (τ, ν, κ) est une permutation cyclique de (A, B, C) . Par exemple pour l'arrangement $\lambda = \tau + \nu\kappa = \beta$, on a $\tau = B$, $\nu = C$ et $\kappa = A$. L'état vibrationnel initial de la diatomique est noté v et l'état rotationnel initial j . On note λ' , v' , j' l'arrangement des produits et l'état rovibrationnel de la diatomique produite. Avec ces notations conformément au vocabulaire défini en (2.1), on a $(\lambda, v, j) = (\lambda', v', j')$ dans le cas élastique, $\lambda = \lambda'$ et $(v, j) \neq (v', j')$ dans le cas inélastique, et enfin $\lambda \neq \lambda'$ dans le cas réactif. Les masses atomiques sont notées m_τ pour $\tau \in \{A, B, C\}$ et $\mu_{X,Y}$ la masse réduite des éléments X et Y :

$$\mu_{X,Y} = \frac{1}{m_X^{-1} + m_Y^{-1}} ; \quad (2.2)$$

par exemple, la masse réduite des deux groupes réactifs est

$$\mu_{A,BC} = \frac{1}{m_A^{-1} + (m_B + m_C)^{-1}}. \quad (2.3)$$

Enfin, la masse totale est définie comme

$$M = m_A + m_B + m_C \quad (2.4)$$

et la masse réduite à trois corps

$$\mu = \sqrt{\frac{m_A m_B m_C}{M}}. \quad (2.5)$$

À la base du formalisme quantique on a l'équation de SCHRÖDINGER

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \mathbf{H}(\mathbf{x})\Psi(\mathbf{x}, t) \quad (2.6)$$

qui régit la dynamique de la fonction d'onde Ψ du système ABC , où l'hamiltonien \mathbf{H} est l'opérateur « énergie totale » qui se décompose généralement en un terme cinétique \mathbf{T} et un terme potentiel \mathbf{V} :

$$\mathbf{H}(\mathbf{x}) = \mathbf{T}(\mathbf{x}) + \mathbf{V}(\mathbf{x}). \quad (2.7)$$

On suppose ici que l'hamiltonien ne dépend pas du temps. On ne traite pas par exemple des cas mettant en jeu des champs électromagnétiques variant dans le temps, ce qui permet de simplifier le traitement analytique des opérateurs. Dans sa version indépendante du temps, l'équation stationnaire de SCHRÖDINGER se résume à l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi, \quad (2.8)$$

où E est l'énergie totale.

2.1.1 Méthode de la trajectoire quasi-classique (QCT)

La méthode de la trajectoire quasi-classique²⁴ (QCT pour *quasiclassical trajectory*) est basée sur un traitement classique des équations du mouvement et un traitement quantique des états internes (vibrationnel et rotationnel) initiaux et finaux des molécules. Le système pendant la dynamique est traité de manière totalement classique.

Le système est décrit par le formalisme hamiltonien. On pose le vecteur colonne des coordonnées cartésiennes $\mathbf{x} = (x_1; \dots; x_9)$ tel que

$$\mathbf{x}_A = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{x}_B = \begin{pmatrix} x_4 \\ x_5 \\ x_6 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{x}_C = \begin{pmatrix} x_7 \\ x_8 \\ x_9 \end{pmatrix}. \quad (2.9)$$

Les composantes conjuguées $\mathbf{p}_x = (p_{x_1}; \dots; p_{x_9})$ sont les moments cinétiques des particules

$$\left. \begin{array}{l} p_{x_i} = m_A \frac{dx_i}{dt} \\ p_{x_{i+3}} = m_B \frac{dx_{i+3}}{dt} \\ p_{x_{i+6}} = m_C \frac{dx_{i+6}}{dt} \end{array} \right\} \text{pour } i \in \{1, 2, 3\}. \quad (2.10)$$

Dans ce système de coordonnées l'hamiltonien s'écrit

$$\mathbf{H}(\mathbf{x}, \mathbf{p}_x) = \mathbf{T}(\mathbf{p}_x) + \mathbf{V}(\mathbf{x}) \quad (2.11)$$

où l'opérateur énergie cinétique s'écrit

$$\mathbf{T}(\mathbf{p}_x) = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{p_{x_i}^2}{2m_A} + \frac{p_{x_{i+3}}^2}{2m_B} + \frac{p_{x_{i+6}}^2}{2m_C} \right). \quad (2.12)$$

Les équations du mouvement sont alors

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \mathbf{p}_x}, \quad (2.13)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_x}{dt} = -\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \mathbf{x}}, \quad (2.14)$$

ce qui donne avec (2.10) 18 équations couplées. Pour réduire le nombre d'équations, on utilise la conservation du moment cinétique et certaines symétries du potentiel dans ce système de coordonnées. On pose les coordonnées généralisées autour du centre de masse avec comme condition initiale $A + BC$:

$$\left. \begin{array}{l} q_i = x_{i+6} - x_{i+3} \\ Q_i = x_i - \frac{m_B x_{i+3} + m_C x_{i+6}}{m_B + m_C} \\ S_i = \frac{m_A q_i + m_B q_{i+3} + m_C q_{i+6}}{M} \end{array} \right\} \text{pour } i \in \{1, 2, 3\}. \quad (2.15)$$

Ces coordonnées sont à rapprocher des coordonnées de JACOBI que nous verrons en sous-section 2.2.1 (voir figure 2.1). Les coordonnées conjuguées de \mathbf{q} , \mathbf{Q} et \mathbf{S} sont notées respectivement \mathbf{p} , \mathbf{P} et \mathbf{P}_S . L'hamiltonien dans ce système de coordonnées s'affranchit de la dépendance à la coordonnée du centre de masse \mathbf{S} et s'écrit

$$\mathbf{H}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, \mathbf{p}, \mathbf{P}, \mathbf{P}_S) = \mathbf{T}(\mathbf{p}, \mathbf{P}, \mathbf{P}_S) + \mathbf{V}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \quad (2.16)$$

où l'opérateur cinétique se décompose en trois termes correspondants à l'énergie interne de BC , l'énergie de collision et l'énergie translationnelle globale

$$\mathbf{T}(\mathbf{p}, \mathbf{P}, \mathbf{P}_S) = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{p_i^2}{2\mu_{BC}} + \frac{P_i^2}{2\mu_{A,BC}} + \frac{P_{S_i}^2}{2M} \right). \quad (2.17)$$

Les équations du mouvement sont données par

$$\begin{aligned}\frac{dq_i}{dt} &= \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial p_i}, & \frac{dp_i}{dt} &= -\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial q_i}, \\ \frac{dQ_i}{dt} &= \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial P_i}, & \frac{dP_i}{dt} &= -\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial Q_i},\end{aligned}\tag{2.18}$$

ce qui donne 12 équations couplées. Pour résoudre le système, on pose les conditions initiales et les équations sont intégrées numériquement.

La méthode QCT ne rend pas compte des effets de dynamique purement quantiques comme l'effet tunnel ou les phénomènes d'interférence, qui jouent un rôle parfois crucial dans la dynamique du système. C'est une méthode plus efficace aux hautes énergies de collision, lorsqu'elles sont bien supérieures aux barrières locales de la surface d'énergie potentielle. Elle est souvent associée à des méthodes statistiques lorsque les observables sont fortement moyennées (par exemple les taux de réaction).²⁵ Elle est globalement moins coûteuse en temps de calculs que les méthodes purement quantiques. Bien que développée dans les années 1950 et utilisée initialement pour les collisions inélastiques, elle est rapidement étendue aux collisions réactives et elle continue d'être utilisée pour sa rapidité et sa précision à haute énergie.

2.1.2 Méthode statistique quantique (SQM)

Les méthodes statistiques quantiques^{26,27} (SQM pour *statistical quantum method*) développées pour les collisions nucléaires dans les années 50²⁸ et adaptées aux collisions moléculaires en 1970²⁹ sont proches de la méthode indépendante du temps que nous détaillons dans la prochaine section. On part du postulat de la formation d'un complexe intermédiaire dont la durée de vie est suffisamment longue pour que sa formation et sa destruction soient considérées comme des événements indépendants.

La probabilité dépendant de l'énergie E de transition d'un état initial i vers un état final f est donnée pour un moment angulaire total J par

$$P_{f \leftarrow i}^J(E) = \frac{p_f^J(E) p_i^J(E)}{\sum_c p_c^J(E)},\tag{2.19}$$

où p_i correspond à la probabilité de capture — soit la probabilité de former un complexe — à partir du canal des réactifs i , p_f la probabilité de capture à partir du canal des produits f . Ce produit est normalisé par la somme des probabilités de capture de tous les canaux c ouverts. Ces probabilités de captures s'écrivent dans le formalisme de la matrice de diffusion (matrice \mathbf{S})

$$p_c^J(E) = 1 - \sum_{c'} |S_{c' \leftarrow c}^J(E)|^2.\tag{2.20}$$

Pour calculer ces probabilités de capture, on utilise les équations couplées et la méthode de la dérivée logarithmique décrite en [sous-section 2.4.1](#). La différence réside dans le fait qu'on utilise comme valeur initiale de la dérivée logarithmique

$$\mathbf{Z}(r_c) = -i\mathbf{C}(r_c)\mathbf{k}(r_c)\mathbf{C}^\dagger(r_c) \quad (2.21)$$

où \mathbf{C} sont les vecteurs propres de la matrice de couplage

$$\mathbf{W}(r) = \frac{2\mu}{\hbar^2}\mathbf{V}(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} - \mathbf{k}^2 \quad (2.22)$$

évaluée au rayon de capture r_c . La matrice k est diagonale, construite à partir des énergies des canaux ε_i

$$k_{ii}^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2}(E - \varepsilon_i), \quad (2.23)$$

et l est le moment orbital de la diatomique réactive. Le rayon de capture correspond quant à lui à la distance intermoléculaire en dessous de laquelle on considère le complexe formé. La matrice \mathbf{S} alors calculée n'est pas unitaire et permet le calcul des probabilités de capture de [\(2.20\)](#).

2.1.3 Méthode par paquet d'ondes (TDWP)

Évolution temporelle

En reprenant l'équation de SCHRÖDINGER [\(2.6\)](#), on peut écrire la fonction d'onde au temps $t + \Delta t$ grâce à l'équation d'évolution

$$\Psi(\mathbf{x}, t + \Delta t) = \mathbf{U}(\Delta t)\Psi(\mathbf{x}, t), \quad (2.24)$$

où l'opérateur d'évolution est

$$\mathbf{U}(\Delta t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathbf{H}\Delta t\right). \quad (2.25)$$

La méthode du paquet d'onde^{[30-32](#)} consiste à développer l'opérateur d'évolution sur une base polynomiale :

$$\mathbf{U}(\Delta t) = \sum_{n=0}^N a_n P_n\left(-\frac{i}{\hbar}\mathbf{H}\Delta t\right). \quad (2.26)$$

Un choix de prédilection en termes de stabilité sont les polynômes de TCHÉBYCHEV complexes. Pour des raisons de domaines de définition de ces polynômes, on normalise l'hamiltonien sur l'intervalle $[-1, 1]$:

$$\mathbf{H}_{\text{norm}} = \frac{2}{\Delta E}\mathbf{H} - \left(1 + \frac{2}{\Delta E}V_{\min}\right)\mathbf{1} \quad (2.27)$$

où $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$ est l'intervalle d'énergie entre la valeur propre la plus haute et la plus basse de l'hamiltonien. On obtient alors l'opérateur d'évolution

$$\mathbf{U}(\Delta t) = e^{-i\varphi(\Delta t)} \sum_{n=0}^N (2 - \delta_{n0}) J_n \left(\frac{\Delta E \Delta t}{2\hbar} \right) T_n(-i\mathbf{H}_{\text{norm}}), \quad (2.28)$$

où δ_{n0} est le delta de KRONECKER définit de manière générale ainsi :

$$\delta_{nm} = \begin{cases} 1 & \text{si } n = m, \\ 0 & \text{sinon,} \end{cases} \quad (2.29)$$

et où la phase induite par la normalisation de l'hamiltonien vaut

$$\varphi(\Delta t) = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\Delta E}{2} + V_{\min} \right) \Delta t. \quad (2.30)$$

Les polynômes de TCHEBYSHEV complexes sont notés T_n , et les J_n sont les fonctions de BESEL. L'avantage de cette décomposition est que pour $n > \Delta E \Delta t / \hbar$ les fonctions de BESEL J_n décroissent de façon exponentielle, ce qui donne une limite à N pour obtenir une convergence correcte de la solution. De plus, l'erreur est uniformément répartie sur toute la gamme d'énergie.

Profil spatial

La composante spatiale initiale de la fonction d'onde s'écrit sous la forme d'un paquet d'onde gaussien

$$\phi(\mathbf{x}) = \left(\frac{8\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \exp[-\alpha(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)^2] \exp[-i\mathbf{k}_0 \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)], \quad (2.31)$$

où α est la finesse du paquet d'onde, \mathbf{x}_0 sa position initiale et \mathbf{k}_0 son nombre d'onde initial. Le but est d'analyser le paquet d'onde final et d'en extraire pour chaque énergie les effets de la diffusion par le potentiel d'interaction. En partant du principe que chaque énergie, conservée durant la réaction, est diffusée de façon indépendante, on utilise la transformée de FOURIER du paquet d'onde

$$g(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \iiint_{\mathbf{x}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \phi(\mathbf{x}) d^3 \mathbf{x} \quad (2.32)$$

pour obtenir l'amplitude du paquet d'onde pour cette énergie spécifique. La formulation présente considère les coordonnées cartésiennes, mais on utilise généralement les coordonnées de JACOBI qui seront détaillées plus tard.

MCTDH

La méthode MCTDH³³ (*Multi-Configuration Time-Dependent HARTREE*) est une méthode de résolution de l'équation de SCHRÖDINGER passant par l'approximation de la fonction d'onde totale

du système par un produit (dit de HARTREE) des fonctions d'ondes des éléments du système pris individuellement. Plus précisément, la fonction d'onde globale est construite comme le produit des f fonctions d'onde chacune associée à un degré de liberté. Elle s'exprime dans le système de coordonnées $\{q_1, \dots, q_f\}$ par :

$$\begin{aligned}\Psi(q_1, \dots, q_f, t) &= \Psi(Q_1, \dots, q_p, t) \\ &= \sum_{i_1=1}^{n_1} \dots \sum_{i_p=1}^{n_p} A_{i_1 \dots i_p}(t) \varphi_{i_1}^{(1)}(Q_1, t) \dots \varphi_{i_p}^{(p)}(Q_p, t) \\ &= \sum_I A_I \Phi_I.\end{aligned}\quad (2.33)$$

La fonction d'onde est donc le produit de p fonctions d'onde à une particule décrite par l'ensemble de coordonnées $Q_k = (q_a, q_b, \dots)$ pondéré par les coefficients A_I . Les équations couplées à résoudre sont l'équation de SCHRÖDINGER sur les coefficients d'expansion

$$i \frac{d\mathbf{A}}{dt} = \mathbf{K} \mathbf{A} \quad (2.34)$$

et les équations à une particule

$$i \frac{d\boldsymbol{\varphi}^{(k)}}{dt} = (1 - P^{(k)}) (\boldsymbol{\varphi}^{(k)})^{-1} \mathcal{H}^{(k)} \boldsymbol{\varphi}^{(k)} \quad (2.35)$$

où $\boldsymbol{\varphi}^{(k)}$ est le vecteur colonne constitué des $\varphi_1^{(k)}, \dots, \varphi_{n_k}^{(k)}$, \mathbf{K} est l'hamiltonien dont les éléments sur la base des produits de HARTREE sont

$$K_{IJ} = \langle \Phi_I | H | \Phi_J \rangle. \quad (2.36)$$

Les $P^{(k)}$ sont les projecteurs

$$P^{(k)} = \sum_i |\varphi_i^{(k)}\rangle \langle \varphi_i^{(k)}|. \quad (2.37)$$

Les équations (2.34) et (2.35) sont résolues par intégration numérique. Elles sont non linéaires, mais en général beaucoup moins nombreuses que dans la méthode TDH initiale, où toutes les équations couplées sont linéaires.

Le principal avantage des méthodes TDWP est d'obtenir les probabilités de réaction d'un état initial vers plusieurs états finals pour toute une gamme d'énergie. Comme pour QCT, cette méthode permet l'analyse du système à n'importe quel instant t de la réaction. Elle est moins adaptée aux basses énergies à cause de la relation énergie-espace : plus le spectre énergétique est petit, plus le domaine spatial doit être grand. De plus, elle peut être coûteuse en temps de calcul si le complexe intermédiaire est à longue durée de vie. La méthode MCTDH apporte quant à elle un avantage lorsque le nombre de degrés de liberté est grand, comme dans les systèmes à cinq atomes ou plus.

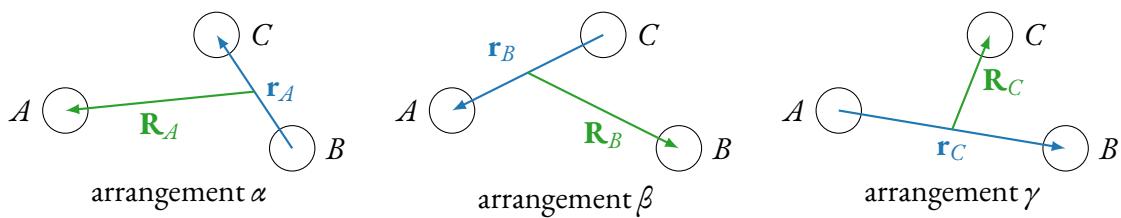


FIGURE 2.1 – Coordonnées de JACOBI.

2.2 Formalisme quantique indépendant du temps

Nous allons maintenant développer le formalisme indépendant du temps (TIQM pour *time-independent quantum mechanical/method*) que j'ai utilisé tout au long de ma thèse. Dans un premier temps, nous introduisons les coordonnées hypersphériques (dont l'usage n'est pas limité à notre méthode). Les équations couplées qui en découlent sont résolues par la méthode de la dérivée logarithmique pour enfin obtenir les différentes observables contenant toutes les informations sur la collision réactive.

En utilisant un système de coordonnées cartésien standard, on arrive à un nombre de degrés de libertés trop important pour résoudre les équations du mouvement des atomes de manière efficace. En effet, pour trois atomes on a 3×3 degrés de liberté soit 9 équations couplées. Parmi les systèmes de coordonnées hypersphériques^{34,35} permettant de réduire le nombre de degrés de liberté qui entrent en jeu dans le calcul de la dynamique du système, nous utilisons le formalisme de LEPETIT, LAUNAY et LE DOURNEUF.³⁶⁻³⁸ Nous passons en revue ci-après les éléments essentiels à la compréhension du système de coordonnées.

2.2.1 Coordonnées de JACOBI

Les coordonnées cartésiennes des trois atomes dont l'origine est fixe dans le laboratoire sont notées \mathbf{x}_λ . Le vecteur \mathbf{r}_τ relie l'atome ν à l'atome κ , et le vecteur \mathbf{R}_λ le centre de gravité de la diatomique $\nu\kappa$ à l'atome τ :

$$\mathbf{r}_\lambda = \mathbf{x}_\kappa - \mathbf{x}_\nu, \quad (2.38)$$

$$\mathbf{R}_\lambda = \mathbf{x}_\tau - \frac{m_\nu \mathbf{x}_\nu + m_\kappa \mathbf{x}_\kappa}{m_\nu + m_\kappa}. \quad (2.39)$$

Ces coordonnées sont dites de JACOBI (figure 2.1). En prenant en compte l'orientation globale dans le laboratoire de la disposition décrite par ces coordonnées, on a 6 degrés de liberté plus 3 angles d'orientation (souvent appelés angles d'EULER). L'hamiltonien dépendant de l'arrangement s'écrit :

$$\mathbf{H}_\lambda^J = -\hbar^2 \left(\frac{1}{2\mu_{\nu,\kappa}} \Delta_{\mathbf{r}_\lambda} + \frac{1}{2\mu_{\tau,\nu\kappa}} \Delta_{\mathbf{R}_\lambda} \right) + V(\mathbf{r}_\lambda, \mathbf{R}_\lambda) \quad (2.40)$$

où $\hbar = h/(2\pi)$ est la constante de PLANCK réduite, V le potentiel d'interaction et $\Delta_{\mathbf{a}}$ le laplacien sur les composantes d'un vecteur \mathbf{a} tel que :

$$\Delta_{\mathbf{a}} = \sum_i \frac{\partial^2}{\partial a_i^2}. \quad (2.41)$$

On notera par la suite $a = \|\mathbf{a}\|$ la norme de tout vecteur \mathbf{a} .

Pour s'affranchir des asymétries liées aux masses, on procède au changement de coordonnées permettant de représenter le système de deux particules à trois dimensions de deux masses différentes par un système à une particule à six dimensions de masse réduite unique. On introduit pour ce faire les coordonnées de JACOBI pondérées

$$\mathcal{S}_{\lambda} = \begin{pmatrix} \mathbf{s}_{\lambda} \\ \mathbf{S}_{\lambda} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{\lambda}^{-1} \mathbf{r}_{\lambda} \\ d_{\lambda} \mathbf{R}_{\lambda} \end{pmatrix} \quad (2.42)$$

où le facteur d'échelle d_{λ} vaut

$$d_{\lambda} = \sqrt{\frac{m_{\tau}}{\mu} \left(1 - \frac{m_{\tau}}{M}\right)}. \quad (2.43)$$

Ce système permet d'obtenir l'hamiltonien en coordonnées de JACOBI pondérées

$$\mathbf{H}_{\lambda}^{JP} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\mathcal{S}_{\lambda}} + V(\mathcal{S}_{\lambda}) \quad (2.44)$$

dans une forme canonique unique pour les trois arrangements.

Ce système de coordonnées est très adapté à une situation de type $A + BC$ où un atome est éloigné de la diatomique, c'est-à-dire pour les dispositions initiales et finales d'une collision réactive. Cependant, lorsque les trois atomes sont en interaction et proches les uns des autres, le terme même d'arrangement n'est pas bien défini, car aucun des trois atomes ne peut être séparés de deux autres de manière non arbitraire. Pour s'abstraire de cette difficulté, nous exprimons nos coordonnées en représentation sphérique pour tenter de découpler les composantes radiales et polaires.

Avec les coordonnées sphériques

$$\mathbf{s}_{\lambda} = (s_{\lambda}, \theta_{s_{\lambda}}, \phi_{s_{\lambda}}), \quad (2.45)$$

$$\mathbf{S}_{\lambda} = (S_{\lambda}, \theta_{S_{\lambda}}, \phi_{S_{\lambda}}), \quad (2.46)$$

l'hamiltonien s'écrit

$$\mathbf{H}_{\lambda}^{JP} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(-\frac{1}{s_{\lambda}} \frac{\partial^2}{\partial s_{\lambda}^2} - \frac{1}{S_{\lambda}} \frac{\partial^2}{\partial S_{\lambda}^2} + \mathbf{j}_{\tau}^2 + \boldsymbol{\ell}_{\tau}^2 \right) + V(\mathcal{S}_{\lambda}). \quad (2.47)$$

De manière générale, on note l'opérateur de moment angulaire total $\mathbf{J} = \mathbf{j} + \boldsymbol{\ell}$, le moment cinétique rotationnel de la diatomique \mathbf{j} et le moment cinétique orbital $\boldsymbol{\ell}$. Ici, le carré du moment cinétique dépendant de l'arrangement \mathbf{j}_λ^2 est défini par

$$\mathbf{j}_\lambda^2 = -\frac{1}{\sin \theta_{s_\lambda}} \frac{\partial}{\partial \theta_{s_\lambda}} \sin \theta_{s_\lambda} \frac{\partial}{\partial \theta_{s_\lambda}} + \frac{\mathbf{j}_{z_\lambda}^2}{\sin^2 \theta_{s_\lambda}}, \quad (2.48)$$

$$\mathbf{j}_{z_\lambda}^2 = -\frac{\partial^2}{\partial \phi_{s_\lambda}^2}, \quad (2.49)$$

et le carré du moment orbital $\boldsymbol{\ell}_\lambda^2$ de manière identique avec le vecteur \mathbf{S}_λ :

$$\boldsymbol{\ell}_\lambda^2 = -\frac{1}{\sin \theta_{S_\lambda}} \frac{\partial}{\partial \theta_{S_\lambda}} \sin \theta_{S_\lambda} \frac{\partial}{\partial \theta_{S_\lambda}} + \frac{\boldsymbol{\ell}_{z_\lambda}^2}{\sin^2 \theta_{S_\lambda}}, \quad (2.50)$$

$$\boldsymbol{\ell}_{z_\lambda}^2 = -\frac{\partial^2}{\partial \phi_{S_\lambda}^2}. \quad (2.51)$$

On peut alors écrire les ondes partielles de base pour un arrangement à partir des fonctions propres de l'hamiltonien interne $\mathbf{H}_\lambda^{\text{int}}$ et des opérateurs rotationnels \mathbf{j}_λ^2 , $\boldsymbol{\ell}_\lambda^2$, \mathbf{J}_λ^2 et \mathbf{J}_{z_λ}

$$\Phi_{\lambda v j l}^{JME}(\mathcal{S}_\lambda) = \frac{1}{s_\lambda} \chi_{\lambda v j}(s_\lambda) Y_{j l}^{JM}(\theta_{s_\lambda}, \phi_{s_\lambda}, \theta_{S_\lambda}, \phi_{S_\lambda}), \quad (2.52)$$

avec valeurs propres respectives $\varepsilon_{\lambda v j}, j(j+1), l(l+1), J(J+1)$ et M , où $Y_{j l}^{JM}$ sont les harmoniques sphériques couplées (ou bipolaires) et $s_\lambda^{-1} \chi_{\lambda v j l}$ la partie radiale de l'onde partielle. La fonction d'onde totale s'écrit

$$\Psi_{\lambda v j l}^{JME}(\mathcal{S}_\lambda) = \sum_{\lambda' v' j' l'} \frac{1}{S_\lambda} \Phi_{\lambda v j l}^{JME}(\mathcal{S}_\lambda) F_{\lambda' v' j' l', \lambda v j l}^{JME}(S_{\lambda'}), \quad (2.53)$$

où $F_{\lambda' v' j' l', \lambda v j l}^{JME}$ est solution de l'équation permettant le lien entre les différents arrangements. On notera que même si cette fonction d'onde prend en compte tous les arrangements, son expression dépend tout de même d'un arrangement choisi, à cause des coordonnées qui sont dépendantes d'un arrangement choisi. D'ailleurs, la fonction $F_{\lambda' v' j' l', \lambda v j l}^{JME}$ est très difficile à calculer en l'état dû aux coordonnées non adaptées à traiter les trois arrangements simultanément. Pour correctement découpler les arrangements, il nous faut passer en coordonnées hypersphériques.

2.2.2 Coordonnées de DELVES–FOCK

Les coordonnées hypersphériques polaires de DELVES–FOCK³⁵ sont définies à partir des coordonnées de JACOBI pondérées :

$$\rho = \sqrt{s_\lambda^2 + S_\lambda^2}, \quad (2.54)$$

$$\omega_\lambda = \arctan \frac{s_\lambda}{S_\lambda}. \quad (2.55)$$

L'hyper-rayon ρ indépendant de l'arrangement décrit la « taille » du système : il est lié à la surface du triangle ABC ou encore au moment d'inertie du système.³⁹ L'hyperangle ω_λ quant à lui dépend toujours de l'arrangement. On notera l'ensemble des hyperangles par $\delta_\lambda = (\omega_\lambda, \theta_{s_\lambda}, \phi_{s_\lambda}, \theta_{S_\lambda}, \phi_{S_\lambda})$. L'hamiltonien de DELVES–FOCK s'écrit

$$\mathbf{H}^{\text{DF}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{\rho^5} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^5 \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{\Lambda^2(\delta_\lambda)}{\rho^2} \right) + V(\rho, \delta_\lambda), \quad (2.56)$$

où Λ^2 est le grand moment angulaire dont les fonctions propres sont une généralisation des harmoniques sphériques à plus haute dimension dont l'expression est

$$\Lambda^2(\delta_\lambda) = -\frac{1}{\sin^2(2\omega_\lambda)} \frac{\partial}{\partial \omega_\lambda} \sin^2(2\omega_\lambda) \frac{\partial}{\partial \omega_\lambda} + \frac{\mathbf{j}_\lambda^2}{\sin^2(2\omega_\lambda)} + \frac{\boldsymbol{\ell}_\lambda^2}{\cos^2(2\omega_\lambda)}. \quad (2.57)$$

Les fonctions de base, pour un rayon hypersphérique ρ fixe, sont données par

$$\Phi_{\lambda v j l}^{JME}(\rho, \delta_\lambda) = \frac{2}{\sin(2\omega_\lambda)} \chi_{\lambda v j}(\rho, \omega_\lambda) Y_{j l}^{JM}(\theta_{s_\lambda}, \phi_{s_\lambda}, \theta_{S_\lambda}, \phi_{S_\lambda}). \quad (2.58)$$

L'hamiltonien interne de DELVES–FOCK

$$\mathbf{H}_{\text{int}}^{\text{DP}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \omega_\lambda^2} - \frac{j(j+1)}{\sin^2(2\omega_\lambda)} \right) V_{\text{int}}(\rho, \omega_\lambda), \quad (2.59)$$

où V_{int} est le potentiel de la diatomique, a pour valeurs propres $\varepsilon_{\lambda v j l}(\rho, \omega_\lambda)$, qui sont associées aux fonctions propres $\chi_{\lambda v j}(\rho, \delta_\lambda)$. Ces valeurs propres tendent vers l'énergie rovibrationnelle de la diatomique quand elle est éloignée de l'atome isolé.

Une dernière modification de nos coordonnées consiste à se placer dans un référentiel rigidement lié aux atomes dans le laboratoire qu'on appelle référentiel mobile. On choisit le centre de gravité G du système comme origine du repère, le vecteur \mathbf{S}_λ comme notre axe z , et le vecteur \mathbf{s}_λ situé dans le plan xz . On utilise alors les angles hypersphériques

$$\sigma_\lambda = (\omega_\lambda, \eta_\lambda, \phi_{S_\lambda}, \theta_{S_\lambda}, \varphi_\lambda) \quad (2.60)$$

avec l'angle η_λ défini comme

$$\eta_\lambda = \arccos \frac{\mathbf{s}_\lambda \cdot \mathbf{S}_\lambda}{s_\lambda S_\lambda}, \quad (2.61)$$

et où l'angle φ_λ est choisi tel que \mathbf{s}_λ soit dans le plan xz .

L'hamiltonien conserve la même expression, et les fonctions de base s'expriment en représentation hélicité en notant Ω_λ la projection de \mathbf{J} sur l'axe z nouvellement défini

$$\Phi_{\lambda v j \Omega_\lambda}^{JME}(\rho, \sigma_\lambda) = \frac{2}{\sin(2\omega_\lambda)} \chi_{\lambda v j}(\rho, \omega_\lambda) Y_{j \Omega_\lambda}^{JM}(\theta_{s_\lambda}, \phi_{s_\lambda}, \theta_{S_\lambda}, \phi_{S_\lambda}). \quad (2.62)$$

Le passage entre les harmoniques Y_{jl}^{JM} et $Y_{j\Omega_\lambda}^{JM}$ se fait par une matrice de rotation de WIGNER. L'onde partielle prend l'expression

$$\Psi_{\lambda v j l}^{JME}(\rho, \sigma_\lambda) = \rho^{-5/2} \sum_{\lambda' v' j' \Omega'_{\lambda'}} \Phi_{\lambda' v' j' \Omega'_{\lambda'}}^{JME}(\rho, \omega_{\lambda'}) F_{\lambda' v' j' \Omega'_{\lambda'}, \lambda v j \Omega_\lambda}^{JME}(\rho). \quad (2.63)$$

Nous procédons enfin à une dernière étape pour s'affranchir de la dépendance en λ du système de coordonnées.

2.2.3 Coordonnées de SMITH–WHITTEN

Une dernière transformation nous permet de passer à une variante²² des coordonnées de SMITH–WHITTEN,⁴⁰ qui sont orientées selon les axes principaux d'inertie du système. On construit pour cela une transformation $\mathbf{T}(\phi_\lambda)$ telle que

$$\begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ \mathbf{Q} \end{pmatrix} = \mathbf{T}(\phi_\lambda) \begin{pmatrix} \mathbf{s}_\lambda \\ \mathbf{S}_\lambda \end{pmatrix}, \quad (2.64)$$

où \mathbf{q} et \mathbf{Q} sont deux vecteurs orthogonaux correspondants aux axes principaux d'inertie indépendants de l'arrangement. En choisissant l'arrangement α comme référence, on a un système à trois coordonnées :

$$\rho = \sqrt{q^2 + Q^2}, \quad (2.65)$$

$$\theta = \arctan \frac{q}{Q}, \quad (2.66)$$

$$\phi = \frac{1}{2} \arctan \frac{2 \mathbf{S}_\alpha \cdot \mathbf{s}_\alpha}{S_\alpha^2 - s_\alpha^2}. \quad (2.67)$$

On exprime l'hamiltonien dans ce système de coordonnées par

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{\rho^5} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^5 \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{\Lambda^2(\theta, \phi)}{\rho^2} \right) + V(\rho, \theta, \phi) \quad (2.68)$$

où le grand moment angulaire s'écrit

$$\Lambda^2 = \Lambda_0^2(\theta, \phi) + \frac{4\mathbf{J}_z^2}{\sin^2 \theta} + \mathbf{R}, \quad (2.69)$$

soit, avec $i^2 = -1$:

$$\Lambda_0^2 = -\frac{4}{\sin(2\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin(2\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{\cos^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}, \quad (2.70)$$

$$\mathbf{R} = -\frac{2i \sin \theta \mathbf{J}_y}{\cos^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\mathbf{J}_x^2 - \mathbf{J}_y^2}{\cos^2(\theta/2)} + \frac{\mathbf{J}_y^2}{\cos^2 \theta}. \quad (2.71)$$

On peut réécrire tous ces termes de la manière suivante :

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu\rho^5} \frac{\partial}{\partial\rho} \rho^5 \frac{\partial}{\partial\rho} + \mathbf{H}^{\text{int}} + \mathbf{C}. \quad (2.72)$$

L'hamiltonien interne s'écrit

$$\mathbf{H}_{\text{int}} = \frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2} \left(\Lambda_0^2(\theta, \phi) + \frac{4\mathbf{J}_z^2}{\sin^2\theta} \right) + V(\rho, \theta, \phi) \quad (2.73)$$

et l'opérateur de couplage rotationnel

$$\mathbf{C} = \frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2} \mathbf{R}. \quad (2.74)$$

2.3 Fonctions de base et équations couplées

On considère maintenant les états propres des opérateurs \mathbf{J}_z^2 et \mathbf{H}^{int} à hyper-rayon ρ fixe :

$$\Phi_{k\Omega}^{JME}(\theta, \phi, \omega_E) = \varphi_{k\Omega}(\theta, \phi) \mathbf{N}_{\Omega}^{JM}(\omega_E) \quad (2.75)$$

et

$$\mathbf{J}_z^2 \Phi_{k\Omega}^{JME}(\theta, \phi, \omega_E) = \Omega^2 \Phi_{k\Omega}^{JME}(\theta, \phi, \omega_E), \quad (2.76)$$

$$\mathbf{H}^{\Omega} \varphi_{k\Omega}(\theta, \phi, \omega_E) = \varepsilon_{k\Omega} \varphi_{k\Omega}(\theta, \phi, \omega_E), \quad (2.77)$$

où J est le moment angulaire total, M sa projection sur l'axe z des coordonnées du référentiel fixe (coordonnées de laboratoire) et Ω sa projection sur l'axe z du système (référentiel mobile), c'est-à-dire l'axe de moindre inertie. \mathbf{N}_{Ω}^{JM} est une combinaison linéaire de matrices de rotation de WIGNER.²² L'hamiltonien \mathbf{H}^{Ω} est défini par (2.73) en remplaçant l'opérateur \mathbf{J}_z^2 par sa valeur propre Ω^2 . Les k états propres $\varphi_{k\Omega}$ sont obtenus par diagonalisation de l'hamiltonien \mathbf{H}^{Ω} sur une base de pseudo-harmoniques hypersphériques $\mathcal{T}_{K\nu}^{\Omega}$:

$$\left(-\frac{4}{\sin(2\theta)} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin(2\theta) \frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{1}{\cos^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{4\mathbf{J}_z^2}{\sin^2\theta} \right) \mathcal{T}_{K\nu}^{\Omega}(\theta, \phi) = K(K+4) \mathcal{T}_{K\nu}^{\Omega}(\theta, \phi), \quad (2.78)$$

où $K = \nu + 2\Omega + 4n$ avec ν et n des entiers naturels.

Pour résoudre les équations couplées, on utilise la méthode diabatique par secteurs, par laquelle nous découpons le domaine de l'hyper-rayon $[\rho_0, \rho_r]$ en secteurs dans lesquels on considère la base à $\rho = \rho_m$ fixe (figure 2.2). On choisit ρ_r la distance de raccord assez grande pour que le potentiel soit considéré comme négligeable. La fonction d'onde se décompose sur la base centrée en ρ_m :

$$\Psi_{\lambda vjl}^{JME}(\rho, \theta, \phi) = \rho^{-5/2} \sum_{k\Omega}^{n_{\text{ch}}} \Phi_{k\Omega}^{JME}(\rho_m, \theta, \phi) F_{k\Omega, \lambda vjl}^{JME}(\rho_m, \rho), \quad (2.79)$$

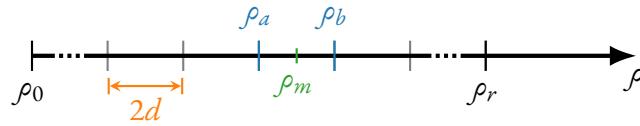


FIGURE 2.2 – Découpe en secteurs du domaine $[0, \rho_r]$ de l’hyper-rayon. Chaque secteur est délimité par les points a et b et son centre est m . La taille de chaque demi-secteur est notée d .^a

où n_{ch} est le nombre de canaux hypersphériques que l’on prend en compte et $F_{k\Omega}^{\text{JME}}$ sont les composantes radiales des solutions du système d’équations couplées

$$\begin{aligned} 0 = & \left(-\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{15}{8\mu\rho^2} - \tilde{E} \right) F_{k\Omega}^{\text{JME}}(\rho_m, \rho) \\ & + \sum_{k'} \mathbf{H}_{kk'}^{\Omega}(\rho_m, \rho) F_{k'\Omega}^{\text{JME}}(\rho_m, \rho) \\ & + \sum_{k', \Omega' \neq \Omega} \mathbf{C}_{k\Omega, k'\Omega'}^{\text{JME}}(\rho_m, \rho) F_{k'\Omega'}^{\text{JME}}(\rho_m, \rho). \end{aligned} \quad (2.80)$$

L’énergie \tilde{E} est l’énergie totale du système à \hbar^2 près, définie par

$$\tilde{E} = \frac{E}{\hbar^2} = \frac{k_{\lambda vj}^2}{\mu_\lambda} + \frac{\varepsilon_{\lambda vj}}{\hbar^2}, \quad (2.81)$$

où le premier terme cinétique dépend du nombre d’onde $k_{\lambda vj}$ et où le second terme est l’énergie $\varepsilon_{\lambda vj}$ du canal. Nous verrons plus tard qu’en utilisant le système d’unités atomiques dans lequel $\hbar = 1$ cette distinction disparaît. On note enfin \mathbf{U} la matrice de changement de secteur dont les éléments pour deux secteurs $[\rho_a, \rho_b]$ de centre ρ_m et $[\rho'_a, \rho'_b]$ de centre ρ'_m s’expriment en notation de DIRAC par

$$U_{k\Omega, k'\Omega'}(\rho_m, \rho'_m) = \langle \Phi_{k\Omega}^{\text{JME}}(\rho'_m, \theta, \phi) | \Phi_{k'\Omega'}^{\text{JME}}(\rho_m, \theta, \phi) \rangle. \quad (2.82)$$

2.4 Observables

Dans cette section, nous cherchons à obtenir les observables de la collision réactive. En général, la totalité des informations se trouvent, dans différentes représentations, dans la matrice de réactance \mathbf{K} , de diffusion \mathbf{S} ou encore des temps de vie \mathbf{Q} . En particulier, cette dernière est nécessaire pour analyser les temps de vie du complexe intermédiaire et les délais engendrés par les différents paramètres de la réaction. Les matrices \mathbf{K} et \mathbf{S} sont calculées à partir de la fonction d’onde $\Psi_{\lambda vjl}^{\text{JME}}$ (notée Ψ à partir de maintenant par simplification), ou plutôt la dérivée logarithmique de la fonction d’onde donnée par

$$\mathbf{Z}(\rho) = \frac{d\Psi(\rho)}{d\rho} \Psi(\rho)^{-1}. \quad (2.83)$$

a. À ne pas confondre avec le facteur d’échelle des coordonnées de JACOBI pondérées.

La matrice \mathbf{Q} définie canoniquement par

$$\mathbf{Q} = -i\hbar \mathbf{S}^\dagger \frac{d\mathbf{S}}{dE} \quad (2.84)$$

nécessite en revanche la dérivée par rapport à l'énergie de \mathbf{K} ou de \mathbf{S} . Ces dernières peuvent être bien sûr calculées par différentiation numérique, mais nous verrons que cette méthode n'est pas valable dans toutes les situations, en particulier pour étudier la réaction d'échange isotopique de l'oxygène. En réalité, il nous faut aussi calculer la dérivée énergétique de la dérivée logarithmique $d\mathbf{Z}/dE$ sans passer par une différentiation numérique. On parlera de méthode directe. Des extensions basées sur *R-matrix*,^{41,42} APH de PACK et PARKER^{35,43,44} ou encore l'*hyperquantization* d'AQUILANTI et al.^{45,46} existent, mais ne correspondent pas tout à fait à notre formalisme. Nous allons donc détailler les méthodes existantes sur lesquelles nous nous basons et notre extension associée pour calculer directement les différentes propriétés temporelles associées à l'ozone lors de la réaction.

2.4.1 La méthode de la dérivée logarithmique

Pour propager la matrice des fonctions d'onde de la partie précédente, notée ci-après Ψ , du premier secteur au secteur de raccord, on utilise la méthode de la dérivée logarithmique (*log-derivative*) développée par JOHNSON⁴⁷ et MANOLOPOULOS⁴⁸ notée par la suite JM. Nous nous situons dans les coordonnées hypersphériques vues dans la partie précédente et partons de l'équation de Schrödinger sur l'hyper-rayon ρ :

$$\left[-\frac{d^2}{d\rho^2} + \mathbf{W}(\rho) \right] \Psi(\rho) = \mathbf{0}. \quad (2.85)$$

La fonction d'onde Ψ est la matrice dont les colonnes sont les solutions linéairement indépendantes. \mathbf{W} est le potentiel effectif défini tel que :

$$\mathbf{W}(\rho) = \frac{2\mu}{\hbar^2} \mathbf{V}(\rho) - \mathbf{k}^2. \quad (2.86)$$

$\mathbf{V}(\rho)$ représente le potentiel symétrique, dans lequel le terme centrifuge

$$\delta_{ij} \frac{l_i(l_i + 1)}{\rho^2} \quad (2.87)$$

est inclus. Le symbole \mathbf{k} est la matrice diagonale des nombres d'onde tels que

$$k_{ii}^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - \varepsilon_i), \quad (2.88)$$

où E est l'énergie totale et ε_i l'énergie de seuil du canal i — c'est-à-dire que le canal i n'est ouvert que quand $E > \varepsilon_i$. L'indice i numérote l'ensemble des canaux indicés précédemment par $\lambda v j$. La masse réduite à trois corps est donnée par (2.5).

Il est important de noter que JOHNSON et MANOLOPOULOS ont dans leurs articles des conventions différentes au niveau des signes de leur potentiel effectif. En effet, JOHNSON propose (en gardant nos notations) $\mathbf{W}_{JOHNSON} = \mathbf{k}^2 - 2\mu\hbar^{-2}\mathbf{V}(\rho)$. Nous choisissons ici la convention de MANOLOPOULOS, correspondante à l'expression (2.86).

La propagation de JM de la dérivée logarithmique $\mathbf{Z}(\rho)$ offre une meilleure stabilité numérique que la propagation de JOHNSON originelle ou que la méthode *R-matrix*, notamment au niveau des singularités, ainsi qu'une meilleure indépendance linéaire des solutions.⁴⁸ Elle est solution de l'équation de RICCATI :

$$\frac{d\mathbf{Z}(\rho)}{d\rho} - \mathbf{W}(\rho) + \mathbf{Z}(\rho)^2 = \mathbf{0}. \quad (2.89)$$

Le schéma de propagation de JM est donc utilisé pour obtenir $\mathbf{Z}(\rho)$. On part d'une faible valeur de l'hyper-rayon ρ_0 que l'on propage jusqu'au rayon de raccordement ρ_r , valeur pour laquelle le potentiel devient négligeable devant l'énergie totale. En reprenant la découpe en secteurs illustrée par la figure 2.2 du domaine $[\rho_0, \rho_r]$, on subdivise en secteurs $[\rho_a, \rho_b]$ notés ci-après $[a, b]$. La dérivée logarithmique est propagée dans chaque demi-secteur $[\rho_1, \rho_2]$, correspondant soit à $[a, m = (a+b)/2]$, soit à $[m, b]$. Le pas d'intégration est noté $d = (b-a)/2$. Les propagateurs de chaque demi-secteur sont exprimés ainsi :

$$\frac{d}{d\rho} \begin{bmatrix} \Psi(\rho_1) \\ \Psi(\rho_2) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{Y}_1 & \mathbf{Y}_2 \\ \mathbf{Y}_3 & \mathbf{Y}_4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\Psi(\rho_1) \\ \Psi(\rho_2) \end{bmatrix}. \quad (2.90)$$

La relation de récurrence de JM est donc définie par

$$\mathbf{Z}(\rho_2) = \mathbf{Y}_4 - \mathbf{Y}_3 [\mathbf{Z}(\rho_1) + \mathbf{Y}_1]^{-1} \mathbf{Y}_2, \quad (2.91)$$

où les demi-propagateurs effectifs \mathbf{Y}_n dépendent de ρ_1 et de ρ_2 . On peut réduire le nombre de symboles en les exprimant par deux propagateurs \mathbf{Y}_A , \mathbf{Y}_D , avec les contributions de la quadrature de l'intégration \mathbf{C}_q :

$$\begin{aligned} \mathbf{Y}_1(\rho_1, \rho_2) &= \mathbf{Y}_D(\rho_1, \rho_2) + \mathbf{C}_q(\rho_1), \\ \mathbf{Y}_2(\rho_1, \rho_2) &= \mathbf{Y}_A(\rho_1, \rho_2), \\ \mathbf{Y}_3(\rho_1, \rho_2) &= \mathbf{Y}_A(\rho_1, \rho_2), \\ \mathbf{Y}_4(\rho_1, \rho_2) &= \mathbf{Y}_D(\rho_1, \rho_2) + \mathbf{C}_q(\rho_2). \end{aligned} \quad (2.92)$$

Les contributions de la quadrature sont données par

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_q(a) &= \frac{d}{3} \tilde{\mathbf{W}}(a), \\ \mathbf{C}_q(b) &= \frac{d}{3} \tilde{\mathbf{W}}(b), \\ \mathbf{C}_q(m) &= \frac{4}{d} \left[\mathbf{1} - \frac{d^2}{6} \tilde{\mathbf{W}}(m) \right]^{-1} - \frac{4}{d} \mathbf{1}, \end{aligned} \quad (2.93)$$

où $\mathbf{1}$ est la matrice identité. La matrice de couplage $\tilde{\mathbf{W}}$ est généralement choisie telle que

$$\tilde{W}_{ij}(\rho) = W_{ij}(\rho) - \delta_{ij} W_{ii}(m) \quad (2.94)$$

afin d'obtenir un faible temps de convergence.⁴⁸ Les propagateurs \mathbf{Y}_A et \mathbf{Y}_D sont définis par :

$$[\mathbf{Y}_D(\rho_1, \rho_2)]_{ij} = \delta_{ij} p_i \frac{c}{s}, \quad (2.95)$$

$$[\mathbf{Y}_A(\rho_1, \rho_2)]_{ij} = \delta_{ij} p_i \frac{1}{s}, \quad (2.96)$$

où $p_i^2 = W_{ii}(m)$, $s = \sinh(p_i d)$ et $c = \cosh(p_i d)$. Le delta de KRONECKER δ_{ij} est nul lorsque les indices i et j sont différents et vaut 1 sinon comme précédemment définit (2.29), indiquant la nature diagonale des matrices. Ces expressions sont valides dans le corps des nombres complexes. Si nous voulons restreindre nos calculs aux nombres réels, on peut écrire pour $p_i^2 < 0$ (c'est-à-dire pour $p_i = i|p_i|$) avec $i^2 = -1$:

$$p_i c = i|p_i| \cosh(i|p_i|d) = |p_i| \cos(|p_i|d), \quad (2.97)$$

$$p_i s = i|p_i| \sinh(i|p_i|d) = |p_i| \sin(|p_i|d). \quad (2.98)$$

Il suffit alors de remplacer respectivement s et c par les sinus et cosinus standards dans la définition (2.95) pour obtenir l'expression restreinte aux réels. Quelle que soit la représentation choisie, il faut prêter attention au cas particulier de $p_i = 0$. Ainsi nous avons

$$\cosh(p_i d = 0) = \cos(p_i d = 0) = 1, \quad (2.99)$$

$$\lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{p_i}{\sinh(p_i d)} = \lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{p_i}{\sin(p_i d)} = \frac{1}{d}. \quad (2.100)$$

Nous pouvons désormais calculer la dérivée énergétique⁴⁶ de la relation de récurrence (2.91) :

$$\frac{d\mathbf{Z}(\rho_2)}{dE} = \frac{d\mathbf{Y}_D}{dE} - \frac{d\mathbf{Y}_A}{dE} \mathbf{A} \mathbf{Y}_A + \mathbf{Y}_A \left(\frac{d\mathbf{Z}(\rho_1)}{dE} + \frac{d\mathbf{Y}_D}{dE} \right) \mathbf{A} \frac{d\mathbf{Y}_A}{dE} - \mathbf{Y}_A \mathbf{A} \frac{d\mathbf{Y}_A}{dE}, \quad (2.101)$$

où $\mathbf{A} = [\mathbf{Z}(\rho_1) + \mathbf{Y}_1]^{-1}$ et les dérivées énergétique des propagateurs sont (pour $p_i \neq 0$)

$$\left[\frac{d\mathbf{Y}_D}{dE} \right]_{ij} = \delta_{ij} \operatorname{sgn}(p_i^2) \mu \left(\frac{d}{s^2} - \frac{c}{p_i s} \right), \quad (2.102)$$

$$\left[\frac{d\mathbf{Y}_A}{dE} \right]_{ij} = \delta_{ij} \operatorname{sgn}(p_i^2) \mu \left(\frac{dc}{s^2} - \frac{1}{p_i s} \right). \quad (2.103)$$

Le symbole sgn se réfère à la fonction signe :

$$\operatorname{sgn}(x) = \begin{cases} +1 & \text{pour } x > 0 \\ 0 & \text{pour } x = 0 \\ -1 & \text{pour } x < 0 \end{cases}. \quad (2.104)$$

En repartant des limites (2.99) nous pouvons exprimer le cas extrême $p_i = 0$, qui est à ma connaissance jamais explicité dans la littérature :

$$\begin{aligned}\lim_{p_i \rightarrow 0} \mathbf{Y}_D &= \lim_{p_i \rightarrow 0} \mathbf{Y}_A = \frac{1}{d} \mathbf{1}, \\ \lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{d\mathbf{Y}_D}{dE} &= -\frac{2\mu d}{3} \mathbf{1}, \\ \lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{d\mathbf{Y}_A}{dE} &= \frac{\mu d}{3} \mathbf{1}.\end{aligned}\tag{2.105}$$

2.4.2 La matrice de réactance \mathbf{K}

Une fois la dérivée logarithmique bien propagée, nous la raccordons à sa forme asymptotique pour obtenir la matrice de réactance \mathbf{K} . Une certaine quantité de nouvelles notations apparaît dans la prochaine partie, et elles seront définies au moment de leur utilisation. En notant $\mathbf{Z}(\rho_r) - (2\rho_r)^{-1}\mathbf{1}$ par $\tilde{\mathbf{Z}}$, on a

$$\mathbf{K} = \left(\tilde{\mathbf{Z}} \mathbf{U} \mathbf{G} - \mathbf{U} \frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \rho} \right)^{-1} \left(\tilde{\mathbf{Z}} \mathbf{U} \mathbf{F} - \mathbf{U} \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \rho} \right),\tag{2.106}$$

et sa dérivée par rapport à l'énergie

$$\frac{d\mathbf{K}}{dE} = \left(\tilde{\mathbf{Z}} \mathbf{U} \mathbf{G} - \mathbf{U} \frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \rho} \right)^{-1} \left[D(\mathbf{U} \mathbf{G}) \mathbf{K} - D(\mathbf{U} \mathbf{F}) \right],\tag{2.107}$$

où D est une notation abrégée pour la différentiation du produit :

$$\begin{aligned}D(\mathbf{X}) &\equiv \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \rho} - \tilde{\mathbf{Z}} \mathbf{X} \right) \\ &= \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial E \rho} - \frac{d\tilde{\mathbf{Z}}}{dE} \mathbf{X} - \tilde{\mathbf{Z}} \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial E}.\end{aligned}\tag{2.108}$$

L'absence de tilde sur $d\mathbf{Z}/dE$ n'est pas une erreur, sachant que \mathbf{Z} et $\tilde{\mathbf{Z}}$ ne diffèrent que par une constante vis-à-vis de l'énergie. La transformation de changement de secteur \mathbf{U} est indépendante de l'énergie. Les éléments de la matrice \mathbf{F} ^{43,46} sont donnés par

$$F_{\lambda' v' j' l', \lambda v j l} = I \left[a_l(R_\lambda) \xi_{v j l}(r_\lambda) \right],\tag{2.109}$$

$$\frac{\partial F_{\lambda' v' j' l', \lambda v j l}}{\partial E} = I \left[\frac{\partial a_l(R_\lambda)}{\partial E} \xi_{v j l}(r_\lambda) \right],\tag{2.110}$$

et leurs dérivées par

$$\frac{\partial F_{\lambda' v' j' l', \lambda v j l}}{\partial R_\lambda} = I \left[\cos(\theta_\lambda) \frac{\partial a_l(R_\lambda)}{\partial R_\lambda} \xi_{v j l}(r_\lambda) + \sin(\theta_\lambda) a_l(R_\lambda) \frac{\partial \xi_{v j l}(r_\lambda)}{\partial r_\lambda} \right],\tag{2.111}$$

$$\frac{\partial^2 F_{\lambda' v' j' l', \lambda v j l}}{\partial E \partial R_\lambda} = I \left[\cos(\theta_\lambda) \frac{\partial^2 a_l(R_\lambda)}{\partial E \partial R_\lambda} \xi_{v j l}(r_\lambda) + \sin(\theta_\lambda) \frac{\partial a_l(R_\lambda)}{\partial E} \frac{\partial \xi_{v j l}(r_\lambda)}{\partial r_\lambda} \right].\tag{2.112}$$

I est une abréviation pour l'intégration et le changement de base :

$$I[X] \equiv \delta_{\lambda' v' j' l', \lambda v j l} \int_0^{\pi/2} d\theta_\lambda \chi_{vjl}(\rho, \theta_\lambda) X, \quad (2.113)$$

λ, v, j, l sont les nombres quantiques des réactifs $A + BC(v, j)$, faisant référence respectivement à l'arrangement, les états vibrationnels et rotationnels de la diatomique BC , et le moment angulaire orbital. Les symboles avec prime se réfèrent aux produits — par exemple λ' est l'arrangement $AB(v', j') + C$. L'hyperangle de FOCK θ_λ est défini par rapport à la magnitude du vecteur de JACOBI pondéré de (2.54). Les éléments $\chi_{vjl}(\rho, \theta_\lambda)$ et $\xi_{vjl}(r_\lambda)$ sont respectivement les fonctions de base rovibrationnelles en coordonnées de FOCK et de JACOBI.²² Les équations (2.109) à (2.112) sont très similaires pour \mathbf{G} , il suffit de remplacer les fonctions de RICCATI–BESSEL modifiées a_l par b_l . Elles sont définies par

$$\begin{aligned} a_l(R_\lambda) &= k_{\lambda v j}^{-1/2} S_l(R_\lambda), \\ b_l(R_\lambda) &= k_{\lambda v j}^{-1/2} C_l(R_\lambda), \end{aligned} \quad (2.114)$$

où S_l and C_l sont respectivement les fonctions de RICCATI–BESSEL usuelles et celles de RICCATI–NEUMANN. Leurs dérivées sont données par

$$\frac{\partial x_l(R_\lambda)}{\partial E} = \frac{\mu}{k_{\lambda v j}^2} \left[R_\lambda \frac{\partial x_l(R_\lambda)}{\partial R_\lambda} - \frac{1}{2} x_l(R_\lambda) \right], \quad (2.115)$$

$$\frac{\partial x_l(R_\lambda)}{\partial E R_\lambda} = \frac{\mu}{k_{\lambda v j}^2} \left[\frac{1}{2} \frac{\partial x_l(R_\lambda)}{\partial R_\lambda} + \left(\frac{l(l+1)}{R_\lambda} - k_{\lambda v j}^2 R_\lambda \right) x_l(R_\lambda) \right]. \quad (2.116)$$

où x_l désigne a_l ou b_l en fonction de la matrice \mathbf{F} ou \mathbf{G} que l'on traite.

La matrice \mathbf{K} peut-être décomposée en sous blocs indexés par o pour *open* et c pour *close* :

$$\mathbf{K} = \left(\begin{array}{c|c} \mathbf{K}_{oo} & \mathbf{K}_{oc} \\ \hline \mathbf{K}_{co} & \mathbf{K}_{cc} \end{array} \right) \quad (2.117)$$

correspondants chacun aux couples de canaux ouvert–ouvert, ouvert–fermé, fermé–ouvert et fermé–fermé.

2.4.3 La matrice de diffusion \mathbf{S}

La matrice \mathbf{S} est obtenue à partir du bloc des canaux ouverts de \mathbf{K} (\mathbf{K}_{oo} , que nous identifions à partir de maintenant à \mathbf{K} par économie de syntaxe) tel que

$$\mathbf{S} = (\mathbf{1} - i\mathbf{K})^{-1} (\mathbf{1} + i\mathbf{K}). \quad (2.118)$$

Cette matrice contient l'ensemble des informations sur la dynamique de la réaction, que celle-ci soit élastique, inélastique ou réactive. Ses éléments $S_{\lambda'v'j'\Omega',\lambda v j \Omega}^{JE}$ sont indexés par les conditions initiales que sont l'arrangement λ , l'état rovibrationnel (v, j) et l'hélicité Ω (la projection de \mathbf{J}_z sur l'axe de moindre inertie de la molécule), par les conditions finales aux notations primées, et dépendent de J et de E . Sa dérivée par rapport à l'énergie est

$$\frac{d\mathbf{S}}{dE} = i(\mathbf{1} - i\mathbf{K})^{-1} \frac{d\mathbf{K}}{dE} (\mathbf{S} + \mathbf{1}). \quad (2.119)$$

La matrice \mathbf{S} est symétrique et unitaire, respectant la propriété $\mathbf{SS}^\dagger = \mathbf{1}$. L'adjoint de \mathbf{S} est noté \mathbf{S}^\dagger . La construction de $d\mathbf{S}/dE$ est nécessaire pour l'obtention de la matrice des temps de vie de SMITH. Nous détaillons ce point dans la section suivante.

Lors de l'implémentation numérique de ce genre de calculs, il peut être préférable pour plusieurs de raisons de travailler uniquement avec des nombres réels ou des nombres complexes. Comme la plupart des matrices sont réelles, ce serait gâcher de la place en mémoire et potentiellement obtenir des temps de calculs légèrement plus long d'utiliser l'arithmétique complexe sur des matrices réelles. Une solution préférable est de travailler avec les parties réelles et imaginaires des matrices complexes et de faire les calculs avec un seul type de données : les matrices réelles. Dans notre cas, tous nos calculs jusqu'à \mathbf{K} y compris n'impliquent que des matrices réelles. Un dernier avantage à ne pas utiliser de type complexe est également l'absence de conversion (*cast*) entre différents types de données, et l'adaptabilité éventuelle à des langages ou bibliothèques ne disposant pas de type complexe. Les parties réelle et imaginaire de la matrice \mathbf{S} peuvent s'écrire

$$\text{Re } \mathbf{S} = (\mathbf{1} - \mathbf{K}^2)(\mathbf{1} + \mathbf{K}^2)^{-1}, \quad (2.120)$$

$$\text{Im } \mathbf{S} = 2\mathbf{K}(\mathbf{1} + \mathbf{K}^2)^{-1}, \quad (2.121)$$

et leurs dérivées

$$\text{Re } \frac{d\mathbf{S}}{dE} = -\mathbf{KB}(\text{Re } \mathbf{S} + \mathbf{1}) - \mathbf{B}\text{Im } \mathbf{S}, \quad (2.122)$$

$$\text{Im } \frac{d\mathbf{S}}{dE} = \mathbf{B}(\text{Re } \mathbf{S} + \mathbf{1}) - \mathbf{KB}\text{Im } \mathbf{S}, \quad (2.123)$$

où $\mathbf{B} = (\mathbf{1} + \mathbf{K}^2)^{-1} d\mathbf{K}/dE$. En injectant les équations (2.120) et (2.121) dans (2.122) et (2.123), on obtient une expression ne dépendant que de \mathbf{K} et de sa dérivée. Sous forme complexe :

$$\frac{d\mathbf{S}}{dE} = 2i(\mathbf{1} - i\mathbf{K})^{-1} \frac{d\mathbf{K}}{dE} (\mathbf{1} - i\mathbf{K})^{-1}, \quad (2.124)$$

donnant pour les parties réelle et imaginaire

$$\text{Re } \frac{d\mathbf{S}}{dE} = -2(\mathbf{KB} + \mathbf{BK})(\mathbf{1} + \mathbf{K}^2)^{-1}, \quad (2.125)$$

$$\text{Im } \frac{d\mathbf{S}}{dE} = 2(\mathbf{B} - \mathbf{KBK})(\mathbf{1} + \mathbf{K}^2)^{-1}. \quad (2.126)$$

2.4.4 La matrice de SMITH \mathbf{Q}

La matrice de SMITH⁴⁹ (parfois dénommée de WIGNER–SMITH) \mathbf{Q} est une matrice dépendant de l'énergie précédemment définie dans l'équation (2.84). On peut la voir comme la généralisation aux collisions réactives du délai associé au décalage de phase introduit par WIGNER⁵⁰ qui en serait la trace. Cette généralisation ne se limite cependant pas aux collisions réactives, la matrice \mathbf{S} contenant toutes les informations de la dynamique comme vu précédemment. La matrice \mathbf{Q} est hermitienne ($\mathbf{Q}^\dagger = \mathbf{Q}$), et contient dans sa diagonale (réelle) les temps de délai moyens associés à l'interaction : l'élément Q_{nn} contient le délai induit par le potentiel pour le canal d'entrée n par rapport à une dynamique sans interaction. On peut également diagonaliser la matrice telle que $\mathbf{Q} = \mathbf{MDM}^{-1}$. Les éléments de \mathbf{D} sont notés $D_{ij} = \delta_{ij}q_i$, où les q_i sont les valeurs propres correspondantes aux durées de vie du complexe métastable lorsque la condition $q_i \gg \hbar/(2E_{\text{coll}})$ est respectée, où E_{coll} est l'énergie cinétique translationnelle. On a à faire dans ce cas à des résonances quantiques à longue durée de vie. Cette condition est généralement respectée lorsqu'une valeur propre q_0 domine, ce qui donne aussi la propriété $\text{Tr } \mathbf{Q} \approx q_0$. Il ne faut cependant pas conclure qu'un seul état métastable soit toujours peuplé. En effet, pour chaque énergie les valeurs propres sont triées, et la valeur maximale est toujours notée q_0 . Or on peut montrer par continuité que ce sont bien des états métastables différents qui entrent en jeu à différentes énergies. Dans cette même condition, le vecteur propre représenté par la colonne i de \mathbf{M} est la fonction d'onde associée à l'état métastable correspondant.

Il est aussi possible d'observer $q_i \ll -\hbar/(2E_{\text{coll}})$. Cette situation correspond également à une résonance quantique mais donnant lieu à un « délai négatif », c'est-à-dire que les produits sont éjectés bien plus rapidement qu'en l'absence d'interaction. Ce phénomène est généralement causé par un potentiel attractif abrupt ou de longue portée.

Les parties réelle et imaginaire de \mathbf{Q} sont

$$\text{Re } \mathbf{Q}/\hbar = \text{Re}(\mathbf{S}^\top) \text{Im}\left(\frac{d\mathbf{S}}{dE}\right) - \text{Im}(\mathbf{S}^\top) \text{Re}\left(\frac{d\mathbf{S}}{dE}\right), \quad (2.127)$$

$$\text{Im } \mathbf{Q}/\hbar = -\text{Im}(\mathbf{S}^\top) \text{Im}\left(\frac{d\mathbf{S}}{dE}\right) - \text{Re}(\mathbf{S}^\top) \text{Re}\left(\frac{d\mathbf{S}}{dE}\right). \quad (2.128)$$

Il est également possible d'exprimer \mathbf{Q} sans invoquer la matrice \mathbf{S} en utilisant l'expression (2.124) pour obtenir

$$\mathbf{Q}/\hbar = 2(\mathbf{1} + i\mathbf{K})^{-1} \frac{d\mathbf{K}}{dE} (\mathbf{1} - i\mathbf{K})^{-1}, \quad (2.129)$$

à condition de ne pas avoir besoin de $d\mathbf{S}/dE$. De nouveau nous calculons les parties réelle et imaginaire :

$$\text{Re } \mathbf{Q}/\hbar = -2(\mathbf{B} + \mathbf{K}\mathbf{B}\mathbf{K})(\mathbf{1} + \mathbf{K}^2)^{-1}, \quad (2.130)$$

$$\text{Im } \mathbf{Q}/\hbar = 2(\mathbf{B}\mathbf{K} - \mathbf{K}\mathbf{B})(\mathbf{1} + \mathbf{K}^2)^{-1}. \quad (2.131)$$

Comme évoqué plus haut, dans le cas où $d\mathbf{S}/dE$ n'est pas nécessaire, ces deux dernières égalités impliquent presque moitié moins de multiplications matricielles que les équations (2.127) et (2.128).

Dans le cas où le calcul est effectué directement avec les valeurs complexes, il peut être souhaitable d'utiliser $\tilde{\mathbf{Q}} = (\mathbf{Q} + \mathbf{Q}^\dagger)/2$ en lieu et place de \mathbf{Q} afin d'éliminer numériquement les très faibles composantes imaginaires des éléments diagonaux et garantir l'hermiticité de la matrice.

On peut légitimement considérer effectuer une différentiation numérique de \mathbf{S} pour obtenir $d\mathbf{S}/dE$. C'est une méthode très rapide permettant facilement d'obtenir une vision globale des éventuelles résonances présentes. Cependant, il devient extrêmement coûteux de réduire le pas de la grille pour résoudre les résonances les plus étroites ($E_{\text{pas}} \simeq 10^{-8}$ eV par exemple) sans que l'on puisse garantir une bonne convergence du résultat.⁴³ La précision n'est pas non plus garantie aux alentours des discontinuités de la dérivée logarithmique. La méthode de propagation directe est certes bien plus complexe à implémenter, mais sa précision numérique améliorant aussi l'hermiticité de \mathbf{Q} ⁴⁴ compense largement ses inconvénients.

L'essentiel de ce développement théorique a fait l'objet d'une publication indiquée par la référence 51. Nous allons maintenant passer en revue le travail que j'ai réalisé pour concrétiser cette théorie en un programme utilisable.

2.5 HYP₃D et extension

2.5.1 Implémentation

Cette section consiste à rendre compte de la base de codes existante lorsque j'ai débuté ma thèse, et à expliquer les modifications et ajouts que j'ai apportés. Le code initialement développé par Jean-Michel LAUNAY^{22,23} nommé HYP₃D peut se découper en trois sous-programmes principaux indépendants. La figure 2.3 est un diagramme de flux représentant la responsabilité de chaque sous programme dans la construction des matrices \mathbf{K} , \mathbf{S} , \mathbf{Q} , etc.

Programme TB. Ce programme calcule les quantités décrites en section 2.2, c'est-à-dire tout ce qui est lié aux matrices de couplage et aux bases rovibrationnelles de la diatomique de l'équation (2.75). C'est une partie indépendante de l'énergie et du moment angulaire total. Techniquement, c'est le programme prenant le plus de temps, mais les bases sont calculées une seule fois par système (typiquement quelques jours pour un système de type $A + BC$ sur le centre de calcul de l'Université de Bourgogne). Ce n'est donc pas un calcul critique en terme temporel. Les principaux paramètres physiques de ce programme sont les caractéristiques du système triatomique (arrangement, masses), mais on doit également préciser les paramètres numériques tels que le nombre et la taille des secteurs, le rayon de raccordement, ainsi que des réglages fins appliqués aux intégrations numériques. Ces paramètres sont déterminés définitivement après avoir fait un grand nombre de tests de convergence des résultats vis à vis de chacun d'entre eux.

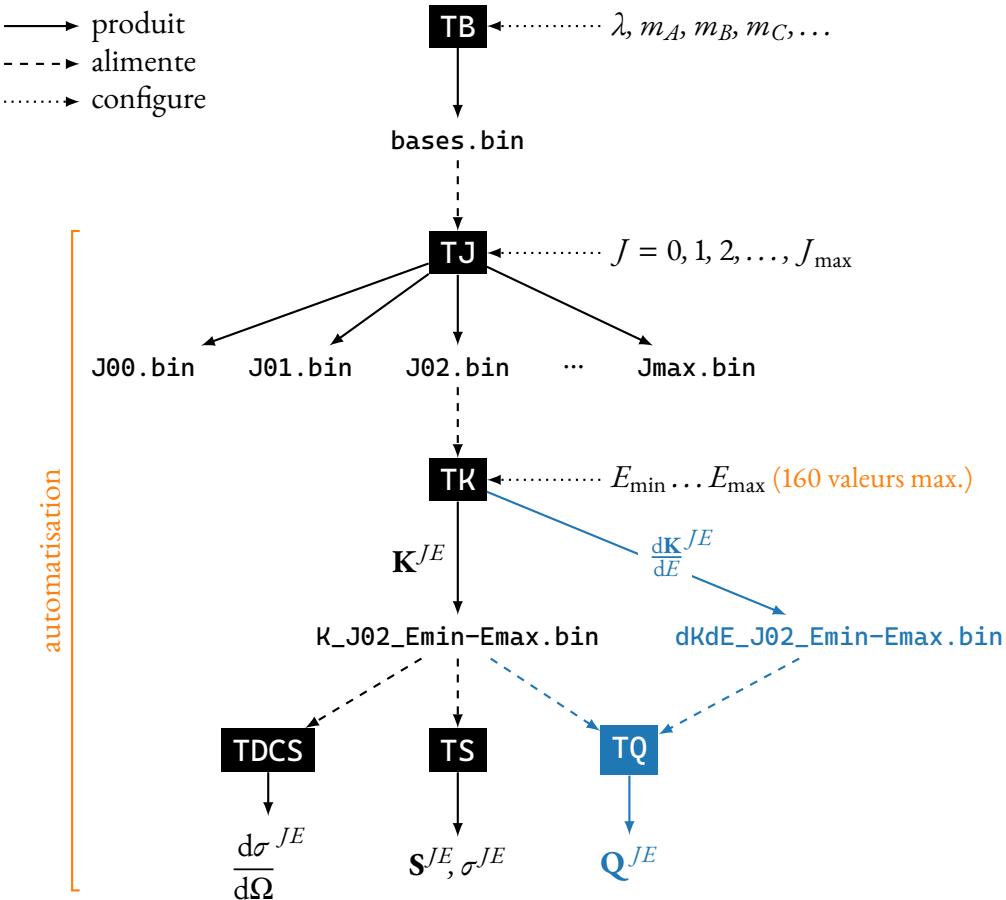


FIGURE 2.3 – Diagramme de flux des quantités physiques, paramètres et fichiers constitutifs des sous-parties de HYP₃D. Les parties en bleu correspondent à mes ajouts directs de fonctionnalités dans HYP₃D. L'orange indique une modification indirecte par la création de scripts d'automatisation pour s'affranchir de certaines contraintes du programme.

Programme TJ. Cette partie concerne ce qui a été vu en section 2.3, en particulier ce qui dépend du moment angulaire total J . Les matrices liées aux changements de coordonnées y sont calculées comme la matrice de changement de secteur **U** (2.82) ou la matrice de couplage **C** (2.74). C'est une partie indépendante de l'énergie, et de façon similaire à **TB**, il suffit d'un calcul par J et par système. Ce temps de calcul est très faible pour les petits J , mais augmente rapidement.

Programme TK. Ce programme résout les équations couplées par propagation de la dérivée logarithmique par la méthode de JM. Il permet d'obtenir la matrice de réactance **K**. Les calculs sont effectués à partir des données issues de **TB** et **TJ**, et constituent le gros du travail. Dans les faits, c'est ce programme qui est le plus coûteux en temps, car c'est lui qui fait les calculs qui dépendent notamment de l'énergie. C'est également dans ce programme que j'ai effectué la majeure partie des modifications pour prendre en compte la propagation de la dérivée énergétique de **Z** et que nous allons détailler ici.

Le programme TK possède cinq entrées principales : l'emplacement du fichier contenant les bases et matrices calculées par TJ, l'emplacement du fichier de sortie recevant **K**, et l'énergie totale

$$E = E_{\text{coll}} + \varepsilon_{\lambda\nu j} \quad (2.132)$$

sous forme d'une gamme définie par trois paramètres :

- E_{min} l'énergie totale minimum,
- E_{max} l'énergie totale maximum,
- E_{pas} le pas en énergie,

avec la contrainte que le nombre d'énergies

$$N_E = \frac{E_{\text{max}} - E_{\text{min}}}{E_{\text{pas}}} \quad (2.133)$$

soit inférieur ou égal à 160. Pour obtenir davantage d'énergies, il faut lancer plusieurs programmes, chacun avec son fichier de configuration définissant une gamme différente. Nous détaillerons ce point plus tard dans une partie dédiée à l'automatisation. À ces cinq paramètres, j'ai ajouté quatre autres en fin de fichier de configuration. Typiquement, il correspond plus au moins à un format INI adapté à la syntaxe de Fortran et est typiquement de la forme :

EXTRAIT DE CODE 2.1 – Exemple de configuration de TK

```

1  &input
2      jbasis = 'work/basis_20a0/J02.bin',
3      ...
4  &end

5
6  &einfor
7      emin = 94, ! E_min
8      emax = 105, ! E_max
9      estep = 1e-3, ! E_pas
10     unit = 27.211386245988e3, ! 1 E_h = 27,211 386 245 988(53) × 10³ meV
11  &end

12
13  &output
14      ckmat = 'work/tk/J02/K_J02_123-124.bin',
15      ...
16  &end

17
18  &deriv
19      computeDeriv = T, ! T = vrai, F = faux
20      fileout_dKdE = 'work/tk/dKdE_J02_094-105.bin',

```

```

21      fileout_Z    = 'work/tk/Z_J02_094-105.bin',      ! facultatif
22      fileout_dZdE = 'work/tk/dZdE_J02_094-105.bin', ! facultatif
23      &end
24      ...

```

On peut voir dans ce fichier de configuration de `TK` quatre sections appelées `input`, `einfor`, `output` et `deriv`. Les trois premières contiennent les paramètres décrit précédemment. La dernière contient mes ajouts, y compris un paramètre booléen `computeDeriv` permettant d'utiliser le code modifié sans pour autant calculer les quantités $d\mathbf{Z}/dE$ et $d\mathbf{K}/dE$ dans un souci de rétrocompatibilité. Si ce booléen est vrai cependant, on spécifie le chemin de sortie de $d\mathbf{K}/dE$. On peut aussi préciser les paramètres facultatifs pour obtenir la dérivée logarithmique \mathbf{Z} et sa dérivée $d\mathbf{Z}/dE$, initialement ajoutés à des fins de débogage.

La première étape a été d'implémenter dans le schéma de propagation de `JM` le calcul de la dérivée en énergie de la dérivée logarithmique de la fonction d'onde, dont les expressions sont détaillées en [sous-section 2.4.1](#). J'ai ensuite programmé les calculs des équations ([2.107](#)) à ([2.126](#)). La fonctionnalité est optionnelle et activée par le paramètre vu précédemment afin de ne pas ralentir les calculs ne nécessitant pas l'obtention de $d\mathbf{K}/dE$. Une optimisation a cependant dû être déplacée : celle consistant à ne garder que le bloc \mathbf{K}_{oo} de façon prématurée. En effet, l'entièreté de la matrice \mathbf{K} est nécessaire pour obtenir \mathbf{Q} par l'expression ([2.129](#)).

Une fois le programme terminé, nous sommes en possession de la matrice \mathbf{K} complète (pour N_E énergies). On utilise en dernier lieu un quatrième programme dépendant des données que l'on souhaite exploiter.

Programmes TS/TDCS/TQ. Ces programmes permettent d'extraire la matrice \mathbf{S} , les sections efficaces différentielles et intégrales partielles (respectivement $\frac{d\sigma}{d\Omega}^{JE}$ et σ^{JE}) ou la matrice de SMITH à partir de la matrice de réactance. J'ai ajouté le programme `TQ` calculant la matrice de SMITH à partir de \mathbf{K} et $d\mathbf{K}/dE$ comme l'indique l'égalité ([2.129](#)).

On pourra noter qu'à part dans le fichier d'entrée de `TK` où les énergies sont données en électron-volts, le programme utilise les unités atomiques. Dans ce système d'unités les ordres de grandeur de toutes les quantités — dans le contexte de notre simulation — sont proches de un, ce qui permet une meilleure précision des calculs numériques, les opérations sur les nombres flottants étant d'autant plus précises que leur ordre de grandeur est proche de un. Les unités utilisées sont les suivantes :

- quantum d'action $\hbar = 6,626\,069\,57 \times 10^{34} / 2\pi \text{ J} \cdot \text{s} = 1,$
- charge élémentaire $e = 1,602\,176\,634 \times 10^{-21} \text{ C} = 1,$
- rayon de BOHR $a_0 = 5,291\,772\,109\,03(80) \times 10^{-11} \text{ m} = 1,$
- masse de l'électron $m_e = 9,109\,383\,701\,5(28) \times 10^{-31} \text{ kg} = 1,$
- le hartree $E_h = 4,359\,744\,722\,207\,1(85) \times 10^{-18} \text{ J} = 1,$

— le temps atomique $\tau = 2,418\,884\,326\,585\,7(47) \times 10^{-17} \text{ s} = 1$.

Le code HYP₃D a bénéficié de transformations et d'évolutions au fil des années. Les plus anciennes parties sont implémentées en Fortran 77, les plus récentes en Fortran 90, le tout comprenant plus de 6000 lignes de code. Il repose sur la bibliothèque d'algèbre linéaire bien connue LAPACK. Il a déjà été utilisé pour fournir de nombreux résultats basé sur le formalisme de la matrice **S**, notamment pour calculer les sections efficaces^{52,53} ou le taux de réaction thermique⁵⁴ de réactions d'échange isotopique de l'oxygène.

La majeure partie de ma thèse s'est orientée sur le développement de l'extension de HYP₃D pour y inclure le calcul de la matrice de SMITH. J'ai dans un premier temps analysé le code existant pour comprendre son fonctionnement. Pour réduire les erreurs potentielles cependant, j'ai réécrit une très grosse partie du programme en remplaçant toutes les clauses `implicit` par `implicit none` afin de forcer la déclaration explicite de toutes les variables. Après avoir adapté le code, j'ai pu garantir son bon fonctionnement en m'assurant de l'exacte identité entre les fichiers (matrices **K** et **S**) produits par l'ancien code et le nouveau. La plupart de mes difficultés lors de la programmation ont d'ailleurs été liées à l'analyse et au déchiffrement des optimisations très poussées faites à de nombreuses étapes du calcul des matrices intermédiaires.

Le nouveau programme **TQ** a été ajouté, permettant d'obtenir à partir du programme précédent la matrice **Q** et de vérifier ses propriétés, notamment son hermitié. Un programme subsidiaire permet d'extraire les données de la matrice complète. Il produit un fichier non plus binaire mais ASCII^b comprenant les valeurs propres, la trace ou un élément de matrice précis pour une gamme d'énergie, le tout permettant l'exploitation de ces données et notamment leur interprétation par les logiciels de tracé.

2.5.2 Automatisation

Pour l'exploitation des données, j'ai construit une collection de programmes et de scripts me permettant d'extraire les informations pertinentes et de les convertir en un format adapté à leurs tracés. J'ai d'abord utilisé MATLAB, puis `matplotlib` en Python, pour enfin utiliser directement un format ASCII interprétable par LaTeX pour une intégration facile aux articles qui ont été rédigés.

Une contrainte forte pour la production de données sur une grande plage d'énergies avec un petit pas de grille comme vu précédemment rendait vite fastidieux le lancement de centaines de programmes pour chaque sous gamme permise par **TK**. En effet dans mon cas, chaque groupe de 160 énergies devait constituer un appel à **TK**, et chaque instance devait être lancée à la main sur le centre de calcul par une commande de type

b. *American Standard Code for Information Interchange*, format restreint aux caractères alphanumériques standards et par là même universellement compatible.

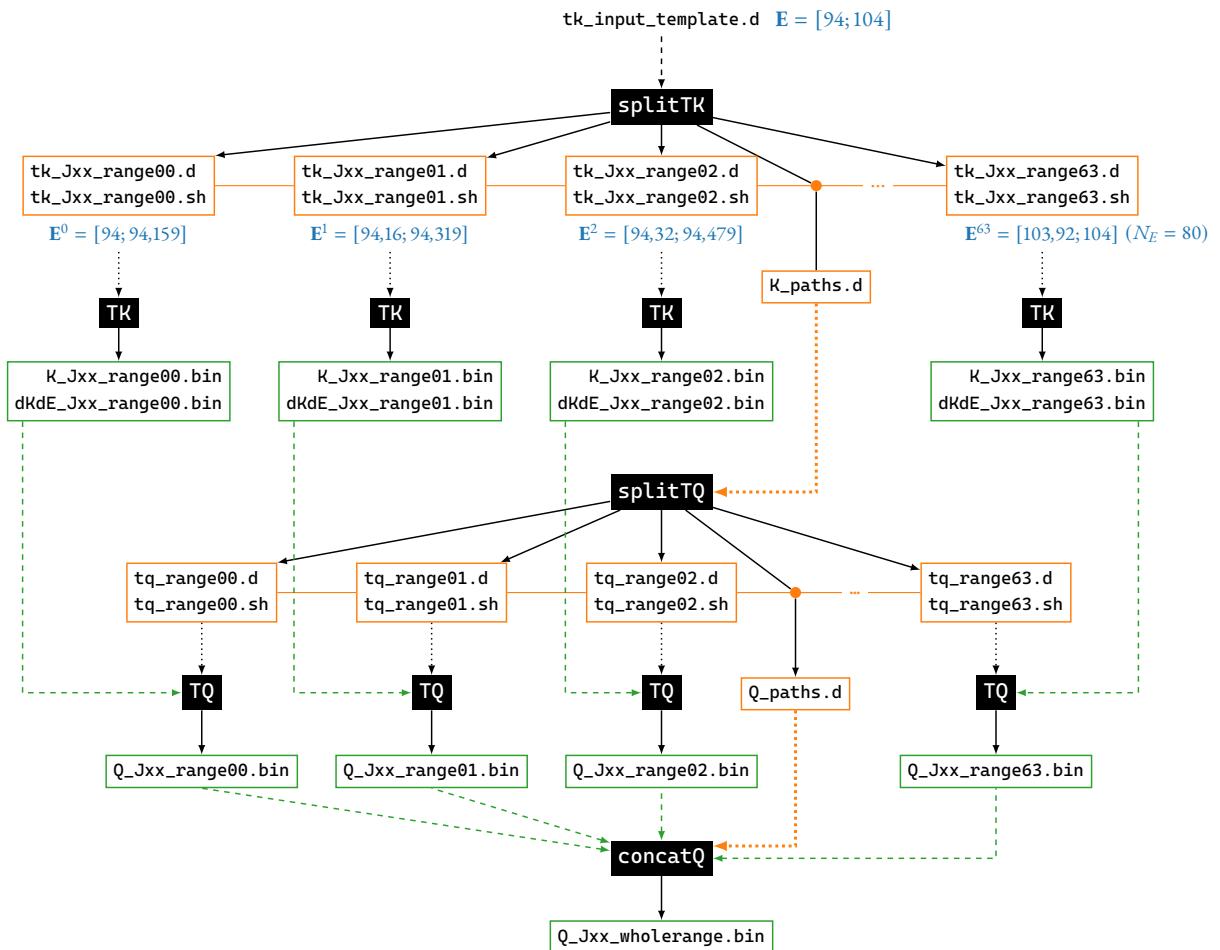


FIGURE 2.4 – Diagramme de flux représentant la routine permettant d’automatiser le lancement de plusieurs jobs sur le centre de calcul pour une gamme d’énergie quelconque et calculer la matrice \mathbf{Q} . Les fichiers de configurations générés par code sont représentés en orange et les fichiers binaires contenant les éléments des matrices en vert.

EXTRAIT DE CODE 2.2 – Lancement d’un job sur le centre de calcul

```
I eprivat@ccub$ qsub script.sh configuration.d
```

J’ai donc créé des « méta-scripts », qui à partir d’un fichier de configuration template produisent un fichier de configuration et un script de lancement par gamme de 160 énergies, et lancent en parallèle tous ces programmes sur le CCUB.^c Par exemple, le fichier de configuration présenté dans l’[extrait de code 2.1](#) ne fonctionne pas en l’état car le nombre d’énergies vaut

$$N_E = \frac{E_{\max} - E_{\min}}{E_{\text{pas}}} = \frac{104 - 94}{1 \times 10^{-3}} = 10\,000, \quad (2.134)$$

c. Ressources HPC de la DNUM du Centre de calcul de l’Université de Bourgogne

bien supérieur à la limite des 160. De plus, le calcul est uniquement effectué (dans cet exemple) pour $J = 2$. Il nous faut en fait lancer

$$N_{\text{jobs}} = \left\lceil \frac{N_E}{N_E^{\max}} \right\rceil = \left\lceil \frac{10\,000}{160} \right\rceil = \lceil 62,5 \rceil = 63 \quad (2.135)$$

jobs pour chaque valeur de J . Le fichier de configuration est en réalité un template de configuration que mon programme `splitTK` va lire. La partie haute du diagramme de flux en [figure 2.4](#) montre la génération des fichiers de configuration et scripts à partir du template. La première étape est de découper la gamme d'énergie en intervalle de maximum 160 énergies. Un nouveau fichier de configuration est créé avec les valeurs `emin` et `emax` de chaque intervalle. On pourrait se passer de la création d'un script unique associé, celui-ci étant en réalité extrêmement simple comme le montre l'extrait ci-après.

EXTRAIT DE CODE 2.3 – Script de lancement de job.

```

1 #!/bin/bash -f
2  #$ -N TK_J02_rangeX
3  #$ -o work/tk/J02/TK_J02_rangeX.out
4  ...
5  tk.exe < $1

```

La ligne 5 qui lance le programme prend le fichier de configuration, et est donc commune à tous les jobs. Par contre, les lignes 2 et 3 définissent le nom et le journal de sortie du job. En remplaçant la chaîne `TK_J00_rangeX` pour chaque intervalle d'énergie, on permet de différencier le nom des jobs sur le centre de calcul et de séparer dans différents fichiers leur sortie. Enfin, un fichier de configuration `K_paths.d` contient la liste de tous les noms des fichiers qui seront générés par les différentes instances de `TK`. On notera que la création de plusieurs jobs permet de facto de paralléliser le code sans utiliser de bibliothèques de parallélisation (comme OpenMP ou MPI) directement dans le code.

Il faut noter que les jobs étant lancés de façon asynchrone et parallèle, il est nécessaire de mettre en place un processus de synchronisation avant de lancer le programme `splitTQ`. J'ai créé pour ça un outil de calcul de progression des jobs. Grâce au fichier `K_paths.d`, et aux journaux de sortie, on peut connaître à tout moment l'avancement de chaque calcul, et lancer `splitTQ` une fois les jobs terminés. On pourrait techniquement lancer chaque `TQ` une fois le `TK` correspondant terminé, mais cela complique beaucoup l'automatisation pour un gain de temps plutôt faible, sachant que dans tous les cas il nous faudrait attendre l'ensemble des `TQ`, et que le temps d'exécution classique de `TQ` est très inférieur à celui de `TK`.

Le fonctionnement de `splitTQ` est plus simple que `splitTK`. Il crée simplement les scripts et fichiers de configuration à partir de `K_paths.d` et lance les jobs. Il crée également le fichier `Q_paths.d` contenant la liste des fichiers qui seront générés par les différents `TQ`.

Le dernier programme **concatQ** compile toutes les matrices **Q** générées en une seule matrice pour toute la gamme d'énergie initiale. Optionnellement, il peut générer au format ASCII, MATLAB ou dictionnaire Python la trace, les valeurs propres ou autres propriétés de la matrice qui sont analysées dans le reste de ce manuscrit.

Une dernière couche d'automatisation consiste en un script qui prend en paramètre un template de configuration et une liste de valeurs pour *J*. Ce petit programme applique toute l'automatisation présentée dans les précédents paragraphes, en remplaçant la valeur de *J* dans le fichier de configuration initial. Pour simplifier la gestion des chemins d'entrée et de sortie des différents programmes, j'ai également ajouté un paramètre dans le template initial dans une section à part.

EXTRAIT DE CODE 2.4 – Section ajoutée pour l'automatisation.

```
25 &automation
26   Jtot = 00
27 &end
```

Ce paramètre est transmis dans toute la chaîne de **TJ** à **TQ** pour faciliter l'automatisation des noms des fichiers, est géré uniquement par les programmes et n'intervient pas dans les calculs. On pourrait par exemple imaginer une chaîne de caractère indiquant un format plutôt qu'un simple nombre.

L'article⁵¹ présentant la théorie et ces développements numériques contient également un exemple minimal comme preuve de fonctionnement que nous allons maintenant développer.

2.5.3 Premiers résultats

Le premier calcul de **Q** effectué à partir de données *ab initio* réelles porte sur la réaction d'échange de l'oxygène $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O} \longrightarrow \text{O}_3^* \longrightarrow ^{18}\text{O}^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}$. Cette réaction joue un rôle important dans la formation et la dynamique de l'ozone stratosphérique, et sera étudiée plus en détail dans le chapitre suivant. En premier lieu cependant, elle a servi d'étalon pour vérifier l'exactitude des données calculées à l'issue des nouveaux programmes **TK** et **TQ**. Nous utilisons des paramètres utilisés dans une publication existante⁵⁵ à moment angulaire total $J = 0$ afin de comparer le spectre des temps de vie du complexe intermédiaire O_3^* sur une plage d'énergies commune. Nous utilisons cependant une surface d'énergie potentielle (SEP) de l'ozone plus récente et plus précise.⁵⁶ Le rayon de raccord est de $\rho_r = 14\alpha_0$ découpé en 150 secteurs, et 200 canaux sont utilisés.

La figure 2.5 montre la trace de la matrice de SMITH, c'est-à-dire le délai moyen induit par le potentiel d'interaction sur une plage d'énergies totale allant de 94,5 à 104,3 meV. On trouve plusieurs résonances de longue vie dans la région délimitée par les énergies de point zéro des systèmes $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ et $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, respectivement notées (en vert) sur la figure ZPE_{1816} et ZPE_{1616} . Les résonances peuvent atteindre plusieurs centaines de picosecondes, ce qui est caractéristique de systèmes lourds. Le pic maxi-

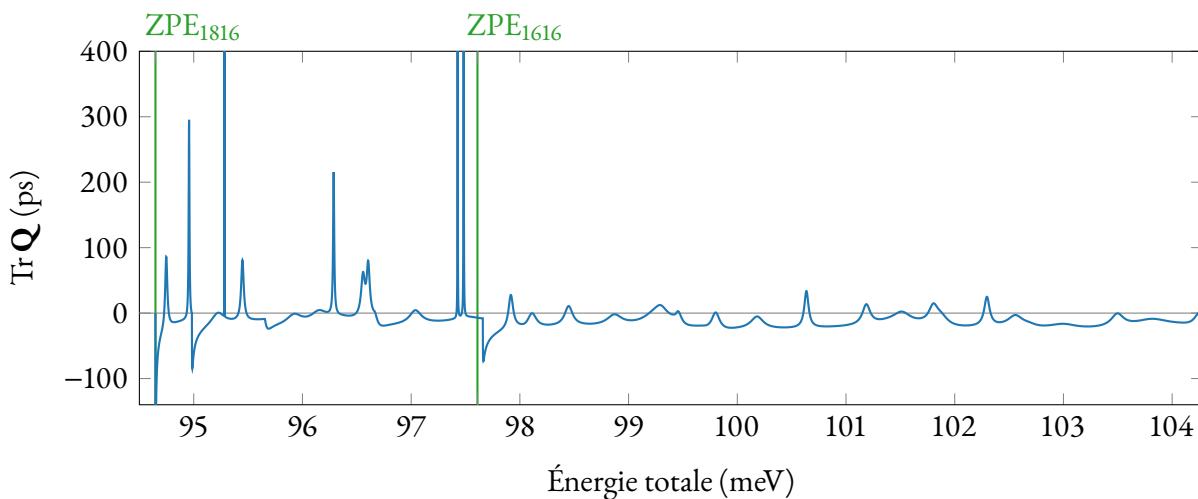


FIGURE 2.5 – Trace de la matrice de SMITH pour la réaction d'échange $^{18}\text{O} + ^{32}\text{O}_2 \longrightarrow ^{34}\text{O}_2 + ^{16}\text{O}$ à moment angulaire total nul ($J = 0$).

mal atteint quasiment 2 ns. Nous verrons dans le chapitre suivant que ces temps de vie peuvent être encore plus grands, mais pas pour cette valeur de moment angulaire. En comparaison, les résonances des systèmes $\text{H} + \text{H}_2$ dépassent rarement la picoseconde. On constate également un fond négatif pour $\text{Tr } \mathbf{Q}$, notamment pour les énergies supérieures à ZPE_{1616} . On ne trouve dans cette région aucune résonance de longue durée cependant, contrairement aux auteurs BABIKOV et al.⁵⁵ qui en reportent quelques-unes. De manière générale, les caractéristiques globales des temps de vie de l'ozone sont similaires pour ces conditions, même si certaines structures sont différentes à cause de l'utilisation d'une SEP différente que nous détaillerons dans le prochain chapitre. De plus, nous ne connaissons pas les propriétés précises de convergence de l'étude à laquelle nous comparons nos résultats. Nous concluons donc de la validité de la méthode, et pouvons désormais nous intéresser à des systèmes plus proches des conditions stratosphériques réelles, notamment en prenant en compte des valeurs de J non nulles et en considérant d'autres observables.

Chapitre 3

Dynamique de la collision réactive O + O₂

La formation de l'ozone se fait par la réaction générale



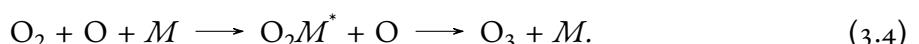
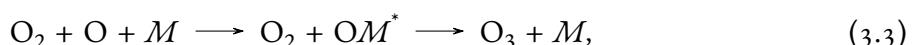
mettant en jeu trois corps. La simulation directe de la collision à trois corps O + O₂ + M n'est jamais faite sans de nombreuses approximations pour analyser la réaction (3.1) du fait de son grand nombre de degrés de liberté.

L'énergie de dissociation de l'ozone à partir de laquelle la molécule n'est pas stable est d'un peu plus de 1 eV.^{56,57} Celle du dioxygène O₂ est autour de 5 eV.⁵⁸ Par conservation de l'énergie, on a forcément formation du complexe intermédiaire O₃^{*} lors des collisions (3.2) à énergie totale suffisante pour obtenir un changement d'arrangement. De même manière, le processus menant à la formation de l'ozone stable doit passer par la formation du complexe métastable et par une étape de désexcitation à l'aide d'un gaz du milieu environnant M.



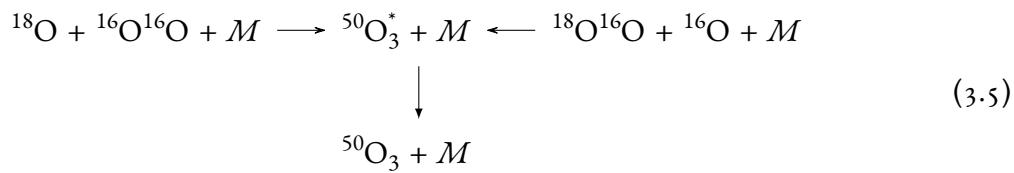
Dans la stratosphère, ce gaz est le plus souvent le diazote ou le dioxygène. Les expériences en laboratoire^{8,20} qui reproduisent le phénomène de fractionnement indépendant de la masse (MIF) utilisent souvent de l'argon. Le formation de l'ozone par ce processus de LINDEMANN⁵⁹ est fortement conditionnée par les taux de réactions de la recombinaison et de la réaction d'échange de l'oxygène, ainsi que par la durée de vie du complexe métastable.

Il est également possible que l'ozone se forme par un mécanisme légèrement différent, suivant l'une des réactions



Ce processus du « chaperon » ne sera pas étudié, car son analyse est bien plus difficile et implique l'étude d'espèces rovibrationnellement excitées OM* ou O₂M*, potentiellement plusieurs en fonction de l'espèce M choisie. De plus, le mécanisme de LINDEMANN est dominant à basse pression et donc est le principal mécanisme de formation de l'ozone lourd dans la stratosphère. Il est historiquement le plus étudié par rapport au phénomène du MIF,⁶⁰ même si des études plus récentes^{61,62} montrent que la contribution du processus du chaperon n'est cependant pas négligeable.

Dans le cadre du MIF comme décrit en [introduction](#), nous étudions⁶³ la réaction d'échange isotopique de l'oxygène impliquant en particulier un atome ¹⁸O. Le mécanisme de LINDEMANN complet est



Le point clé de ce chapitre réside dans le calcul des temps de vie du complexe O₃* intermédiaire pour des moments angulaires totaux *J* non nuls formé à partir de la réaction d'échange isotopique



Le calcul est d'autant plus long que *J* est grand. Les résonances de nombreux états métastables sont résolues en position (sur l'axe des énergies) et en intensité à partir de la surface d'énergie potentielle de l'ozone.

3.1 Surface d'énergie potentielle de l'ozone

La molécule d'ozone possède une configuration électronique intrinsèquement multi-configurationnelle. Dans son état fondamental, la configuration électronique se trouve dans une superposition de deux formes mésomères illustrées en représentations de LEWIS par la [figure 3.2](#). Les calculs *ab initio* promettent d'être, rien que pour l'état fondamental, déjà très complexes.

La surface d'énergie potentielle (SEP) de l'ozone possède plusieurs minimums locaux bien séparés.⁶⁴ Les premières représentations analytiques de la surface d'énergie potentielle de l'ozone datent des années 1970.⁶⁵ Les calculs de structure électronique de l'ozone de l'époque ont prédit une barrière d'activation à l'état de transition vers la dissociation en O + O₂ suivant le chemin d'énergie minimale. La zone de transition s'étend d'environ 3 α_0 à 6 α_0 pour la plus grande distance atome-atome : c'est dans cette zone que la structure

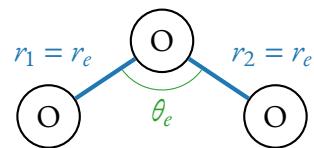


FIGURE 3.1 – Configuration d'équilibre de l'ozone avec $r_e \approx 2,42 \alpha_0$ et $\theta_e \approx 117^\circ$.

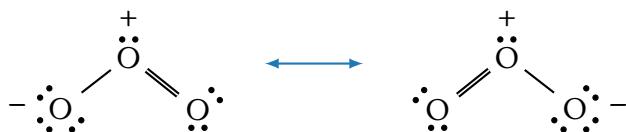


FIGURE 3.2 – Configuration électronique de l'ozone en représentation de LEWIS.

électronique se modifie radicalement, changeant la configuration de la seconde liaison O–O détachée. Sa distance se réduit de $2,40 \text{ \AA}_0$ dans l'ozone à $2,28 \text{ \AA}_0$ dans le dioxygène durant la transition. Une des premières surface d'énergie potentielle précise de l'ozone, par SIEBERT, SCHINKE et BITTEREROVÁ,⁶⁴ dite SSB, possède une barrière au-dessus du seuil de dissociation.

Les expériences de spectroscopie^{66,67} et des calculs plus précis^{55,64,68} ont montré que le maximum de la barrière devrait se situer à minima sous le seuil de dissociation. La SEP de AYOUZ et BABIKOV⁶⁹ a alors été créée (SEP AB) à partir de la SEP SSB pour tenter de corriger la barrière dans l'état de transition. Ils ont utilisé une méthode à base de polynômes permettant de réduire le nombre de points d'ajustement, et par là même rendre le calcul moins onéreux en ressources informatiques. Cette SEP présente bien une barrière mais elle est cette fois « submergée » — c'est-à-dire en dessous du seuil de dissociation —, d'où le nom de *reef* (littéralement « récif »). La surface se montre cependant incorrecte pour le calcul des constantes de vitesse des différentes réactions d'échange isotopique de l'oxygène,^{66,70} et néglige l'interaction spin–orbite, ce qui surestime la hauteur de la barrière comme déjà suggéré par les auteurs eux-mêmes. Ils ont d'ailleurs proposé une SEP artificiellement modifiée pour supprimer le *reef*, donnant des résultats plus en accord avec l'expérience.

De nouvelles améliorations sur la précision des calculs des orbitales électroniques — en particulier dans la région de l'état de transition — par DAWES et al.⁷¹ ont donné lieu à une nouvelle SEP dite DLLJG (DAWES, LOLUR, LI, JIANG et GUO) ne présentant plus de *reef* sur le chemin d'énergie minimale, seulement un plateau submergé en « épaule ». Son profil topographique a permis pour la première fois de prédire qualitativement la décroissance en température du taux de réaction de la réaction d'échange $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O} \longrightarrow ^{18}\text{O}^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}$, malgré une magnitude trop faible par rapport à l'expérience (voir figure 3.5).

Plus récemment, TYUTEREV et al.⁵⁶ ont réussi à calculer les orbitales électroniques à un niveau de précision inégalé, prenant en compte les contributions des orbitales i , c'est-à-dire pour un moment angulaire orbital électronique allant jusqu'à $l_e = 6$. Ils ont également pris en compte les corrections effectuées précédemment par DAWES et al.⁷¹ (hormis l'interaction spin–orbite) pour obtenir la SEP dite TKTHS⁵⁶ (TYUTEREV, KOCHANOV, TASHKUN, HOLKA et SZALAY). On notera qu'en plus de toutes les avancées théoriques sur la construction de la SEP, la puissance des ordinateurs a augmenté de façon exponentielle depuis les années 1970, permettant des calculs de plus en plus rapides et le traitement de quantité de données bien supérieures. La figure 3.3 compare dans la région de transition les différentes SEP au niveau de la fameuse barrière. Dans la SEP TKTHS, on constate un relief plus

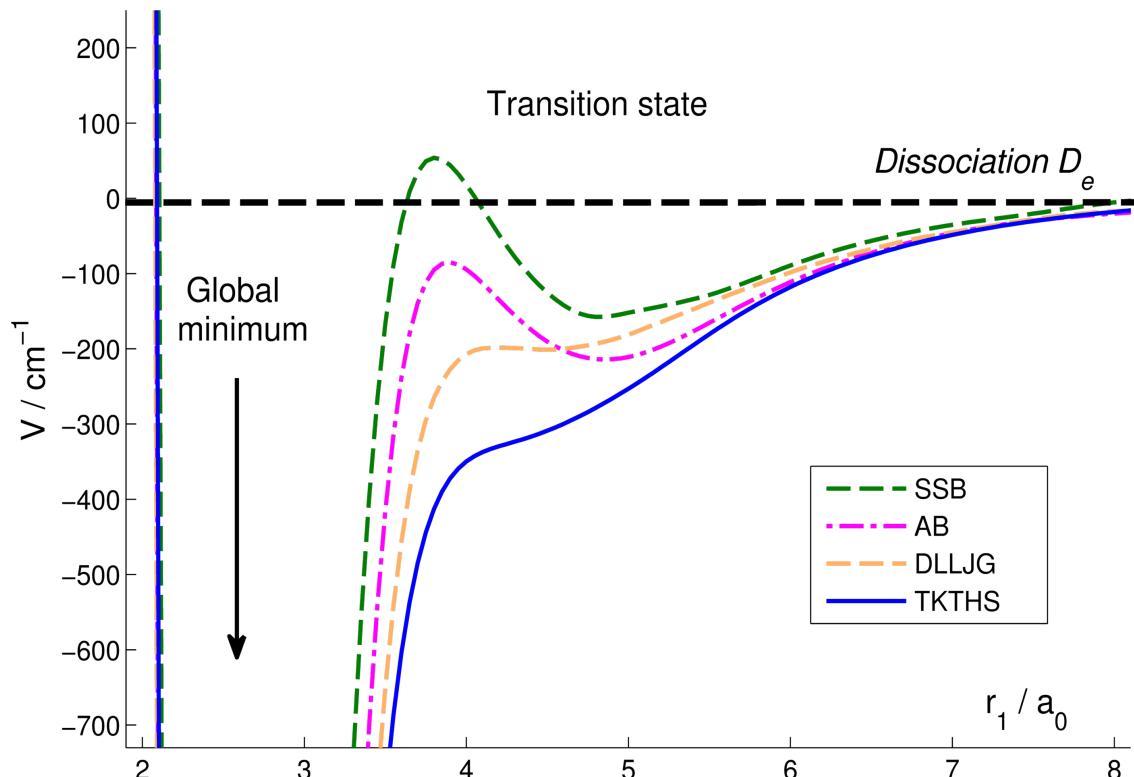


FIGURE 3.3 – Comparaison de plusieurs surfaces d'énergie potentielle (SEP) de l'ozone suivant le chemin d'énergie minimale menant de l'ozone à la dissociation O + O₂. Elles sont tracées par ordre chronologique selon la légende, montrant pour la SEP SSB la barrière, la barrière submergée (« reef ») pour la SEP AB, le plateau de la SEP DLLJG et la monotonie stricte (dans la zone de transition) de la SEP TKHS. L'abscisse est la longueur de liaison entre deux atomes d'oxygène, la seconde liaison étant fixe. [Figure précédemment publiée dans la référence 54.]

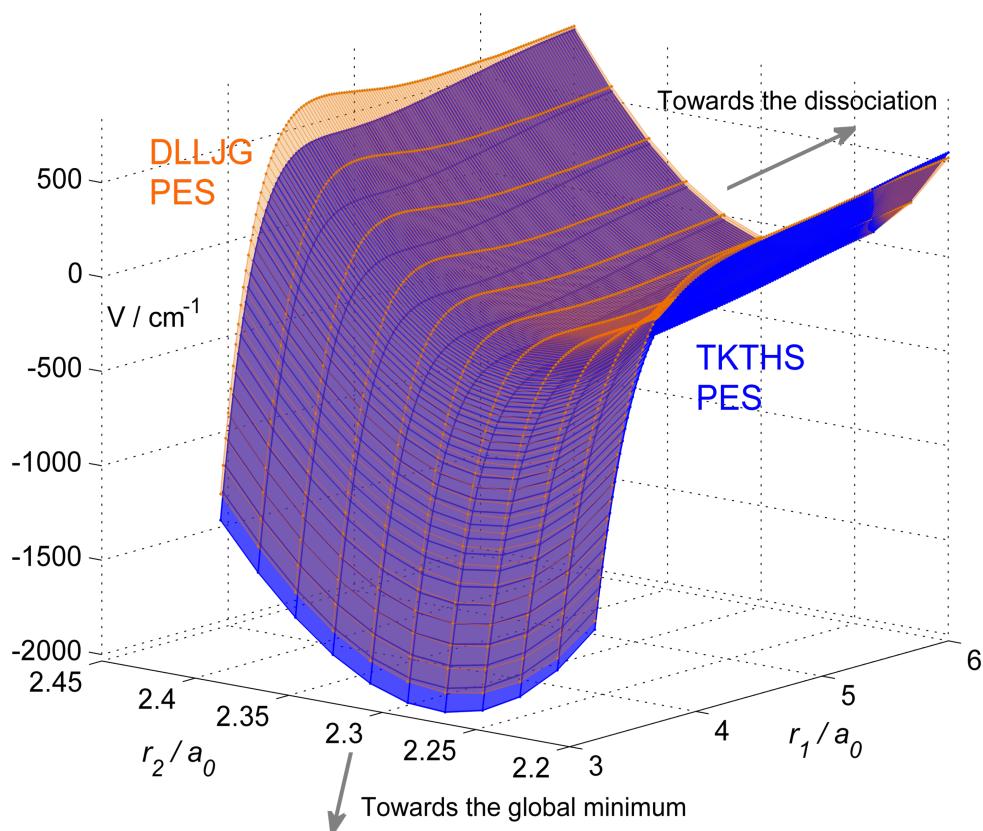


FIGURE 3.4 – Superposition des surfaces d'énergies potentielles DLLJG (en orange) et TKTHS (en bleu) au niveau de la zone de transition. Sur le chemin d'énergie minimale, aucune des deux SEP ne présente effectivement de *reef*, mais autour de ce chemin la SEP DLLJG peut présenter des minima locaux, contrairement à la SEP TKTHS qui garde une monotonie stricte dans toute la région de transition. [Figure précédemment publiée dans la référence 54.]

lissoir de la SEP (c'est-à-dire une monotonie dans le profil du potentiel dans la zone de transition). La figure 3.4 montre une vision similaire en trois dimensions comparant les SEP DLLJG et TKTHS mettant en valeur la disparition du « goulot d'étranglement » provoquée par le plateau submergé, ainsi que l'absence de *reef* même en s'écartant du chemin d'énergie minimale sur la SEP TKTHS, contrairement à la SEP DLLJG. Les taux de réaction thermiques calculés grâce à la SEP TKTHS concordent cette fois très bien avec les résultats expérimentaux, comme le montre la figure 3.5. Les lignes bleues et rouges ainsi que le point vert correspondent aux expériences effectuées sur les taux de réactions de la réaction d'échange $^{16}\text{O} + ^{18}\text{O}^{18}\text{O} \longrightarrow ^{16}\text{O}^{18}\text{O} + ^{18}\text{O}$, et les lignes noires aux résultats théoriques par les SEP DLLJG (tiretée) et TKTHS (pleine).

La SEP de l'ozone montre une relation non linéaire entre les énergies de dissociation de O_3 et des différentes configurations $\text{O}-\text{O}_2$. Typiquement, l'énergie de dissociation pour obtenir $\text{O}_3 \longrightarrow \text{O} + \text{O}_2$ est autour de 1,1 eV contre environ 5,7 eV pour la dissociation $\text{O}_3 \longrightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}$. Comme démontré précédemment, ses prédictions sont très en accord avec l'expérience.^{72,73} Cette SEP a été

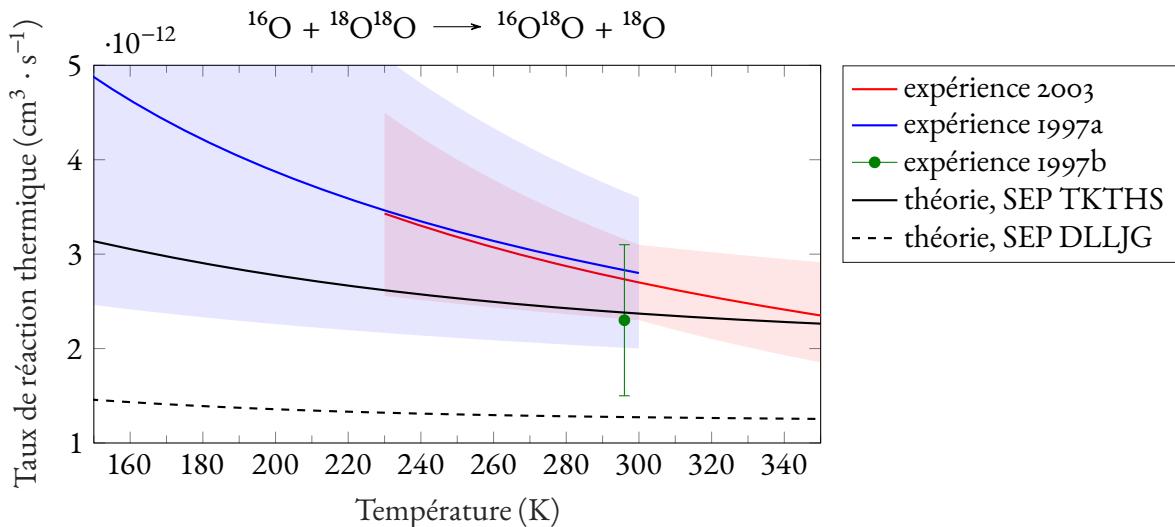


FIGURE 3.5 – Taux de réaction en fonction de la température pour la réaction d'échange $^{16}\text{O} + ^{18}\text{O}^{18}\text{O} \longrightarrow ^{16}\text{O}^{18}\text{O} + ^{18}\text{O}$. Les traits rouges et bleus sont les expériences notées 2003 de FLEURAT-LESSARD et al.⁷⁵ et 1997a de WIEGELL et al.⁶⁷ respectivement, avec les zones claires les marges d'erreur associées. Le point vert est issu de l'expérience 1997b, de ANDERSON et al.⁷⁶ En trait tireté est tracé le calcul *ab initio* à partir de la surface d'énergie potentielle DLLJG⁷¹ et en trait plein celui à partir de la surface TKTHS.⁵⁶

utilisée pour le calcul à partir des premiers principes précis de sections efficaces et de taux de réaction pour différents pourcentages de configurations isotopiques de la réaction d'échange.^{54,74}

La surface d'énergie potentielle de l'ozone utilisée dans notre travail est la SEP TKTHS. Elle possède un minimum global de -1,13 eV par rapport à l'état dissocié O-O₂ pour les longueurs de liaisons $r_1 = r_2 = r_e = 2,4031 \alpha_0$ et un angle d'apex $\theta_e = 116,75^\circ$, comme schématisé par la figure 3.1. Cette géométrie appartient au groupe de symétrie C_{2v} . Elle possède de fortes barrières lorsque les paramètres de la géométrie diffèrent de seulement quelques pourcents de celle d'équilibre. Nous verrons dans le section 4.5 les conséquences de ces caractéristiques sur l'orientation des réactifs lors de collisions de type O + O₂ formant un complexe.

3.2 Études existantes

La réaction (3.6) et ses variantes isotopiques sont étudiées, car elles jouent un rôle important dans le processus du fractionnement indépendant de la masse développé en introduction. De nombreuses approches théoriques ont été réalisées pour tenter d'appréhender le problème de l'enrichissement en ozone lourd dans la stratosphère.

On trouve une approche^{77,78} dite « intramoléculaire » basée sur l'étude des différences de symétrie

entre les molécules d'ozone $^{16}\text{O}^x\text{O}^{16}\text{O}$ et les molécules $^x\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, où x est 17 ou 18. Elle analyse de façon statistique l'impact de ces différences de symétrie sur la densité d'états réactifs lors de la première étape du mécanisme de LINDEMANN (3.2).

3.2.1 Recombinaison de l'ozone

Le processus de recombinaison trimoléculaire $\text{O} + \text{O}_2 + \text{Ar} \longrightarrow \text{O}_3^* + \text{Ar} \longrightarrow \text{O}_3 + \text{Ar}$ a été étudié dans un formalisme quantique par CHARLO et CLARY⁷⁹ en dimensionnalité réduite et avec de nombreuses approximations. D'une part, le potentiel semiquantitatif permet d'utiliser une fonction analytique pouvant augmenter la rapidité de calcul, mais n'est évidemment pas aussi rigoureux qu'une SEP complète. D'autre part, les couplages rovibrationnels sont négligés, et l'on considère l'angle de la molécule d'ozone fixe pour retirer un degré de liberté. Les calculs se situent dans l'approximation des états quasi-stationnaires, consistant à considérer que comme la réaction $\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_3^*$ est largement (environ 2000 fois) plus rapide que la relaxation $\text{O}_3^* + M \longrightarrow \text{O}_3 + M$, on considère la concentration d'ozone métastable constante durant l'analyse de la dynamique,⁸⁰ celle-ci étant très complexe à calculer de manière exacte.

Des analyses supplémentaires⁸¹ ont intégré les taux de recombinaison estimés de l'ozone dans l'approximation de la collision forte, c'est-à-dire en assignant à chaque état métastable une probabilité de recombinaison à partir d'un modèle basé sur la relation énergie–pression. Les auteurs ont calculé les positions en énergie et les largeurs de plusieurs résonances à partir d'un potentiel lui aussi partiel à courte portée construit à partir de la SEP SSB. Ils prennent en compte cette fois-ci quelques J non-nuls et les états rotationnels élevés du complexe O_3^* , et mettent en valeur leur importance dans le processus de recombinaison.

Les études les plus récentes faites par BABIKOV et collaborateurs se sont concentrées sur le processus de recombinaison de l'ozone.⁸²⁻⁸⁴ Ils ont utilisé une méthode similaire à celle utilisée pour le calcul des états liés de O_3^* les plus énergétiques pour obtenir les états métastables de ce complexe à moment angulaire total $J < 5$. Les couplages rotationnel–vibrationnel ont cependant été négligés, en tout cas jusqu'à la récente étude de GAYDAY, GRUSHNIKOVA et BABIKOV,⁸² tout comme les couplages de CORIOLIS qui ont été traités de manière uniquement classique.^{78,85,86}

Dans un formalisme indépendant du temps, les temps de vie du complexe métastable ont été calculés grâce au formalisme de SMITH pour différents isotopologues de l'ozone lourd comprenant un ou deux atomes d'oxygène ^{18}O pour un moment angulaire total nul uniquement.⁸⁷⁻⁸⁹ BABIKOV et al. ont obtenu une forte concentration de résonances associées à des états métastables dans la région entre les énergies de point zéro des différentes diatomiques (zone ΔZPE que nous décrirons plus loin dans ce chapitre). Un autre point important est l'utilisation de la surface d'énergie potentielle SSB présentant les particularités topographiques détaillée dans la section 3.1.

3.2.2 Relaxation du complexe métastable

Dans une approche inélastique, XIE et BOWMAN⁹⁰ ont traité la désexcitation par transfert d'énergie rotationnel avec l'argon pour trois différentes orientations initiales de la molécule d'ozone à paramètre d'impact nul, en utilisant la SEP SSB présentée plus tôt pour calculer la matrice de diffusion **S** et ainsi les probabilités de réaction du processus de relaxation du complexe intermédiaire. Dans la même lignée, le groupe de SCHINKE a étudié les effets de symétries des différents isotopologues et isotopomères de l'ozone excité vibrationnellement en collision avec de l'argon lors du processus de relaxation. Ils considèrent encore une fois uniquement $J = 0$ dans un potentiel O₃–Ar simplifié de courte portée, construit à partir de la SEP SSB.⁹¹ L'approximation BSA (*breathing sphere approximation*) est utilisée. Elle consiste à moyenner toutes les orientations des molécules dans les potentiels intermoléculaires réduisant leur complexité, mais ne prenant pas en compte de fait certains effets rotationnels non négligeables.⁹²

On notera également l'existence de travaux dans une approche classique donnant des premières estimations^{68,93} des durées de vie du complexe métastable O₃^{*}.

La synthèse de ces travaux constitue un corpus de qualité dans l'analyse du phénomène du MIF et de la dynamique de l'ozone en général, mais pâtit de nombreuses approximations dues aux difficultés techniques à réaliser une analyse rigoureuse de ces processus collisionnels, en particulier dans le formalisme purement quantique. De plus, nous verrons que la prise en compte de moments angulaires totaux bien plus grands que $J = 5$ est indispensable pour rendre compte de la situation physique ayant lieu dans la stratosphère.

3.3 Définitions et notations des observables collisionnelles

Rappelons d'abord les définitions utilisées dans ce chapitre des observables de la collision. La probabilité de réaction p lors d'une collision peut être définie par le rapport entre le nombre de réactions N_r par unité de temps qui s'opèrent lors de N_c collisions des réactifs dans cette même durée, c'est-à-dire en notation simplifiée

$$p = \frac{N_r}{N_c}. \quad (3.7)$$

Dans les caractéristiques temporelles d'une collision on utilise comme référence t_{ref} le temps de voyage des réactifs en l'absence d'interaction sur une distance de laboratoire fixe. Le délai induit par l'interaction est la différence entre le temps t_{reaction} mis pour que les produits parcourent cette distance de laboratoire une fois formés et le temps de référence :

$$\Delta t = t_{\text{reaction}} - t_{\text{ref}}. \quad (3.8)$$

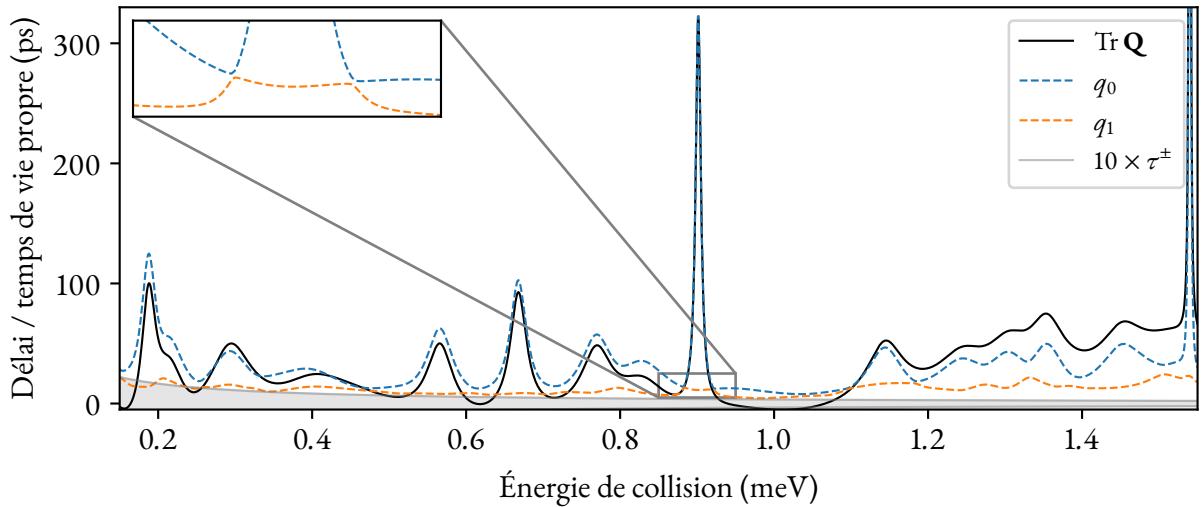


FIGURE 3.6 – Délais et temps de vie pour une gamme d'énergies choisie à $J = 5$. Une résonance associée à un état métastable est dominée par la valeur propre la plus grande. L'encart montre le phénomène de tri dans les valeurs propres se manifestant par une perte de continuité de leurs dérivées lorsque deux d'entre elles se croisent.

Ce délai pourra être négatif si l'interaction provoque l'accélération des particules par exemple. Les éléments diagonaux Q_{nn} sont les délais mettant en jeu le canal n .

La collision $\text{O} + \text{O}_2$ mène forcément au complexe intermédiaire O_3^* . On considère que le complexe a une durée de vie durant laquelle sa structure possède les propriétés de l'ozone métastable et n'est pas encore stabilisé en O_3 ou n'est pas encore dissocié en $\text{O} + \text{O}_2$ ou en $\text{O} + \text{O} + \text{O}$. Lorsque ces temps de vie sont suffisamment longs, dépassant un critère de seuil τ^+ défini ci-après, on dit que le complexe n'est plus transitoire mais est dans un état métastable. Les temps de vie de ces états métastables sont les valeurs propres de \mathbf{Q} .

3.3.1 Temps caractéristique et valeurs propres

Nous avons évoqué dans le chapitre précédent et juste avant le temps caractéristique pour considérer une résonance associée à un état métastable. Il dépend de l'arrangement initial λ et est défini pour les deux arrangements initiaux possibles par :

$$\begin{aligned} \lambda = {}^{18}\text{O} + {}^{16}\text{O} {}^{16}\text{O} &\Rightarrow E_{\text{coll},66} = E - \text{ZPE}_{1616}, \quad \tau_{66}^\pm = \pm \frac{\hbar}{2E_{\text{coll},66}}, \\ \lambda = {}^{18}\text{O} {}^{16}\text{O} + {}^{16}\text{O} &\Rightarrow E_{\text{coll},86} = E - \text{ZPE}_{1816}, \quad \tau_{86}^\pm = \pm \frac{\hbar}{2E_{\text{coll},86}}, \end{aligned} \quad (3.9)$$

où E est l'énergie totale du système. Les indices 66 et 86 correspondent respectivement aux arrangements des réactifs ¹⁸O + ¹⁶O¹⁶O et ¹⁸O¹⁶O + ¹⁶O. Quand de manière générale on a

$$\text{Tr } \mathbf{Q} \simeq q_0 \gg \tau^+, \quad (3.10)$$

on considère la résonance associée à un état métastable de l'ozone excité.

La matrice **S** (et donc **Q**) est calculée pour tous les canaux inclus dans la base pour chaque valeur de E de façon indépendante. L'opération de diagonalisation de la matrice de SMITH est de fait effectuée pour chaque énergie, et il n'est pas possible de conserver avec cette méthode la continuité C^1 des valeurs propres exprimées en fonction de l'énergie. Autrement dit, lorsque deux valeurs propres se croisent, on a une discontinuité dans la dérivée du temps de vie propre, la valeur propre q_0 étant toujours la valeur propre la plus élevée. De fait, on a

$$q_0 > q_i > q_j \text{ pour tout } j > i > 0. \quad (3.11)$$

L'encart agrandi de la [figure 3.6](#) montre un exemple clair de cet effet. Dans le cas de résonances de durée très supérieure à τ^+ , on a toujours une valeur propre qui domine et pouvons ainsi parfois confondre $\text{Tr } \mathbf{Q}$ et q_0 . C'est illustré par la [figure 3.6](#), où plus la trace (en trait noir continu) est grande, plus elle se confond avec la valeur propre dominante (en bleu pointillé). Cela n'implique pas que toutes les autres valeurs propres s'annulent, mais tout du moins qu'elles se compensent.

3.3.2 Calcul de **Q** et symétrie de **S**

De manière générale, les éléments de matrice **Q** ne sont pas indexés de la même manière que ceux de la matrice **S**. En effet, d'après la relation [\(2.84\)](#), on a

$$Q_{kl} = -i\hbar \sum_m S_{km} \frac{dS_{lm}^*}{dE}. \quad (3.12)$$

L'inversion des indices l et m dans le terme dérivé par rapport à une multiplication matricielle standard est due à l'opération de transposition et l'astérisque dénote le conjugué complexe. L'expression [\(3.12\)](#) n'implique pas directement de perte d'information, mais offre une perspective centrée sur le complexe O₃^{*} formé lors des collisions. Par conséquent, il est difficile dans certaines conditions de discriminer les données temporelles issues de la matrice de SMITH en fonction des arrangements, ou autrement dit, d'obtenir les temps de vie état-à-état. Par exemple, si l'indice k renvoie à un arrangement différent de l'indice l , alors le délai partiel Q_{kl} ne pourra être associé à une configuration spécifique des réactifs ou des produits. On utilise généralement les éléments diagonaux Q_{kk} pour analyser le délai moyen induit pour le canal d'entrée k . Dans le cas fréquent, comme ici, où la matrice **S** est symétrique, ce délai moyen ne permet pas de sélectionner uniquement le canal d'entrée, mais un canal pouvant être soit d'entrée, soit de sortie.

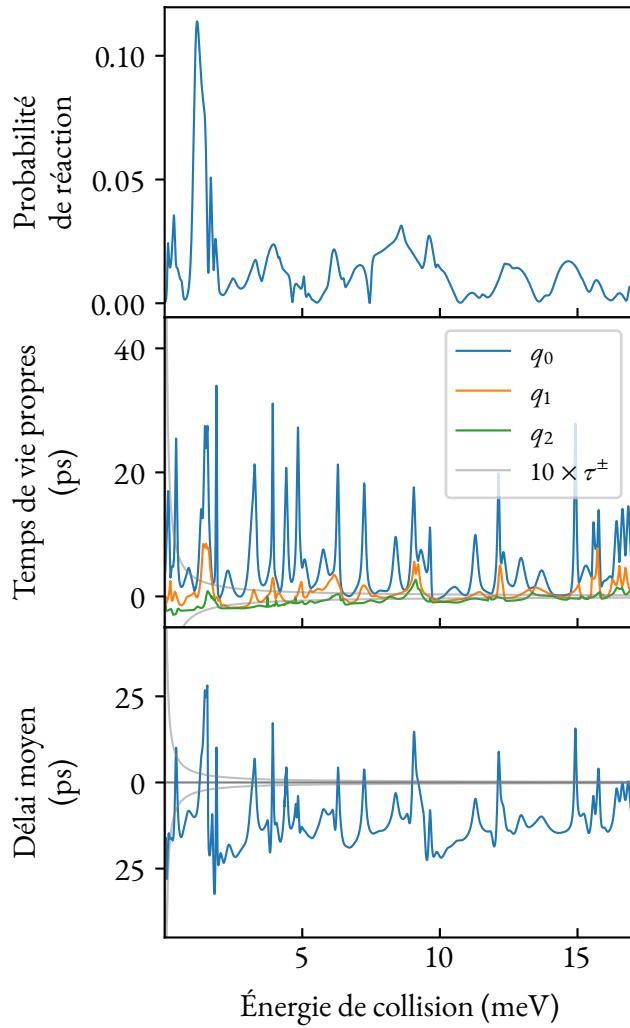
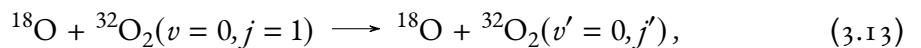


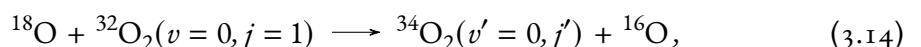
FIGURE 3.7 – En haut : probabilité de réaction à $J = 0$ pour la collision réactive (3.14). Centre : trois plus grands temps de vie propres q_0 , q_1 et q_2 pour la collision générale (3.13), (3.14) ou (3.15). Bas : délai moyen pour ce même processus collisionnel. Les temps de vie positifs ne sortant pas de la zone grise ne sont pas considérés comme associés à des états métastables. L’alignement des trois tracés sur l’énergie de collision E_{coll} de la réaction (3.14) montre les correspondances claires entre ces trois observables.

Nous choisissons la configuration $^{18}\text{O} + ^{32}\text{O}_2(v = 0, j = 1)$ comme canal de référence. On a alors trois types de canaux possibles :

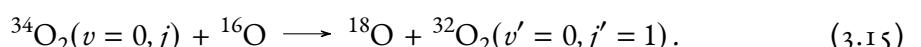
- canaux inélastiques (élastique quand $j' = 1$) :



- canaux réactifs :



- canaux réactifs inverses :



3.4 Analyse des temps de vie

La figure 3.7 montre trois observables associées aux collisions (3.6). La première (en haut) est la probabilité de réaction (3.14) à $J = 0$ comme fonction de l'énergie de collision E_{coll} , notée de manière générale $p_{\lambda, v, j \rightarrow \lambda', v', j'}^J$. On trace ici en particulier $p_{\alpha, 0, 1 \rightarrow \beta, 0, j'}^{J=0}$. On y décèle une structure constituée de pics et d'un fond constant résultant de l'accumulation de plusieurs larges résonances. En dessous, les trois plus grands temps de vie propres q_0, q_1 et q_2 de toute la dynamique permise par les trois types de collision sont tracés. On voit que dans la majorité des cas où une résonance atteint une amplitude bien supérieure au seuil τ^+ , seule q_0 contribue à cette résonance comme illustré par la figure 3.6. Les deux plus grandes valeurs propres sont plutôt positives en moyenne, alors que q_2 — ainsi que toutes les autres valeurs propres par la relation (3.11) — est majoritairement négative. Le tracé du délai moyen confirme la tendance négative du délai pour cette même collision, et c'est uniquement lorsqu'une valeur propre domine par sa valeur fortement positive que nous pouvons affirmer être en présence d'une résonance associée à un état métastable. Ce critère de seuil $\tau^\pm = \tau_{86}^\pm$ est illustré par la zone grise, en dessous de laquelle on considère les collisions accélérées par le potentiel attractif, et au-dessus de laquelle se trouvent les résonances associées aux états métastables. Les tracés s'accordent bien, en particulier si l'on regarde les zones de forte variabilité de la probabilité de réaction. Le délai moyen reste tout de même faible (en particulier par rapport aux plus grandes valeurs de J que nous verrons plus tard) car la réaction d'échange est un processus très rapide comparé à la formation de l'ozone stable.

Nous pouvons désormais étudier les spectres de temps de vie à proprement parler. Ils sont présentés dans les figures 3.8 à 3.11 pour une énergie totale allant de 95 meV à 115 meV divisée en 10 000 points de grille séparés de 10^{-3} meV, à moments angulaires totaux $0 \leq J \leq 30$. Comme justifié dans la section précédente, on trace $\text{Tr } \mathbf{Q}$ pour analyser le délai moyen des collisions menant à la formation du complexe O₃^{*}. On peut remarquer en premier lieu que le dernier panneau (bas) de la figure 3.7 se retrouve sur le panneau haut de la figure 3.8, à partir de la ligne solide rouge. De manière générale, l'ordonnée présente un domaine beaucoup plus grand, jusqu'à 1000 ps.

Pour les valeurs de J les plus faibles (≤ 5), la plupart des résonances se trouvent dans la zone énergétique ΔZPE entre les deux énergies de point zéro vibrationnelles représentées par l'origine de l'axe des énergies (diatomique ¹⁸O¹⁶O) et la ligne rouge (diatomique ¹⁶O¹⁶O) sur les figures. Ces résultats, déjà anticipés dans la partie précédente avec des paramètres de convergence différents, sont à mettre en contraste avec les précédentes études utilisant une autre SEP.⁸⁷⁻⁸⁹ On trouve à $J = 0$ très peu de résonances marquées : on en compte entre quatre et six en prenant notre critère τ_{86}^+ dans la zone ΔZPE , et une dizaine assez faibles au-delà que l'on voit mieux sur la figure 3.7. Cette densité d'états métastables augmente rapidement avec J , en particulier pour les faibles valeurs dans la zone ΔZPE comme le montre la figure 3.8 pour $J = 3$, et déborde même de cette zone pour $J = 5$. Dans ce dernier cas la durée des résonances atteint presque la nanoseconde, avec par exemple le pic à 96,6 meV.

Nous avons tenté, comme suggéré par BABIKOV et al.⁸⁷, de considérer un calcul formel des bar-

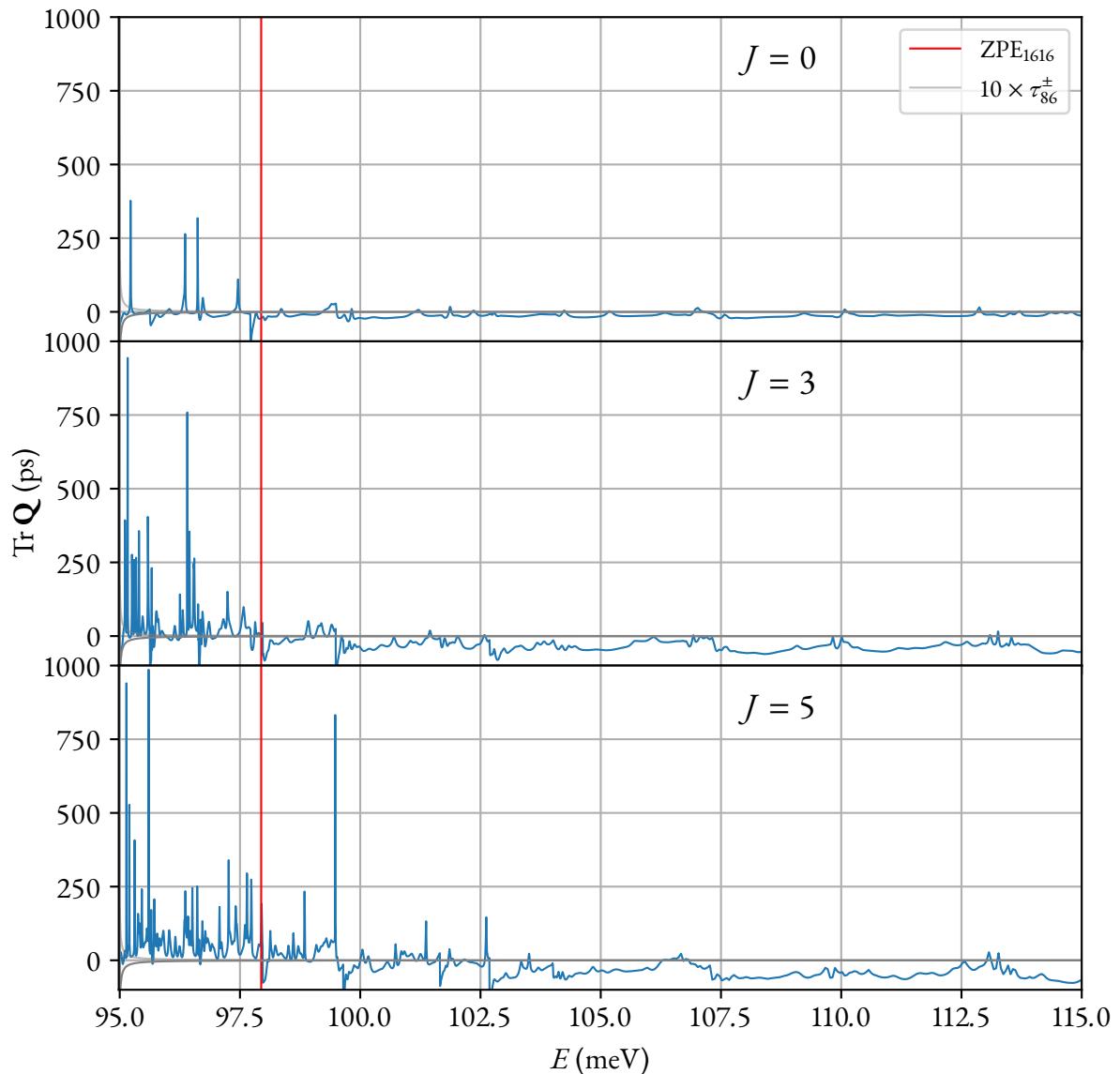


FIGURE 3.8 – Délais moyens pour la réaction $^{18}\text{O} + ^{32}\text{O}_2 \longrightarrow ^{34}\text{O}_2 + ^{16}\text{O}$ en fonction de l'énergie totale E à $J = 0, 3$ et 5 , de haut en bas. L'énergie de point zéro (ZPE_{1816}) de la diatomique $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ est à l'origine de l'axe énergie, et celle de la diatomique $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ (ZPE_{1616}) est représentée par ligne solide rouge. Entre les deux se trouve la zone ΔZPE s'étalant sur environ 3,1 meV. La très fine zone grise correspond au même critère que dans la figure 3.7, en utilisant cette fois τ_{86}^{\pm} comme estimation pour le domaine d'énergie cinétique négative.

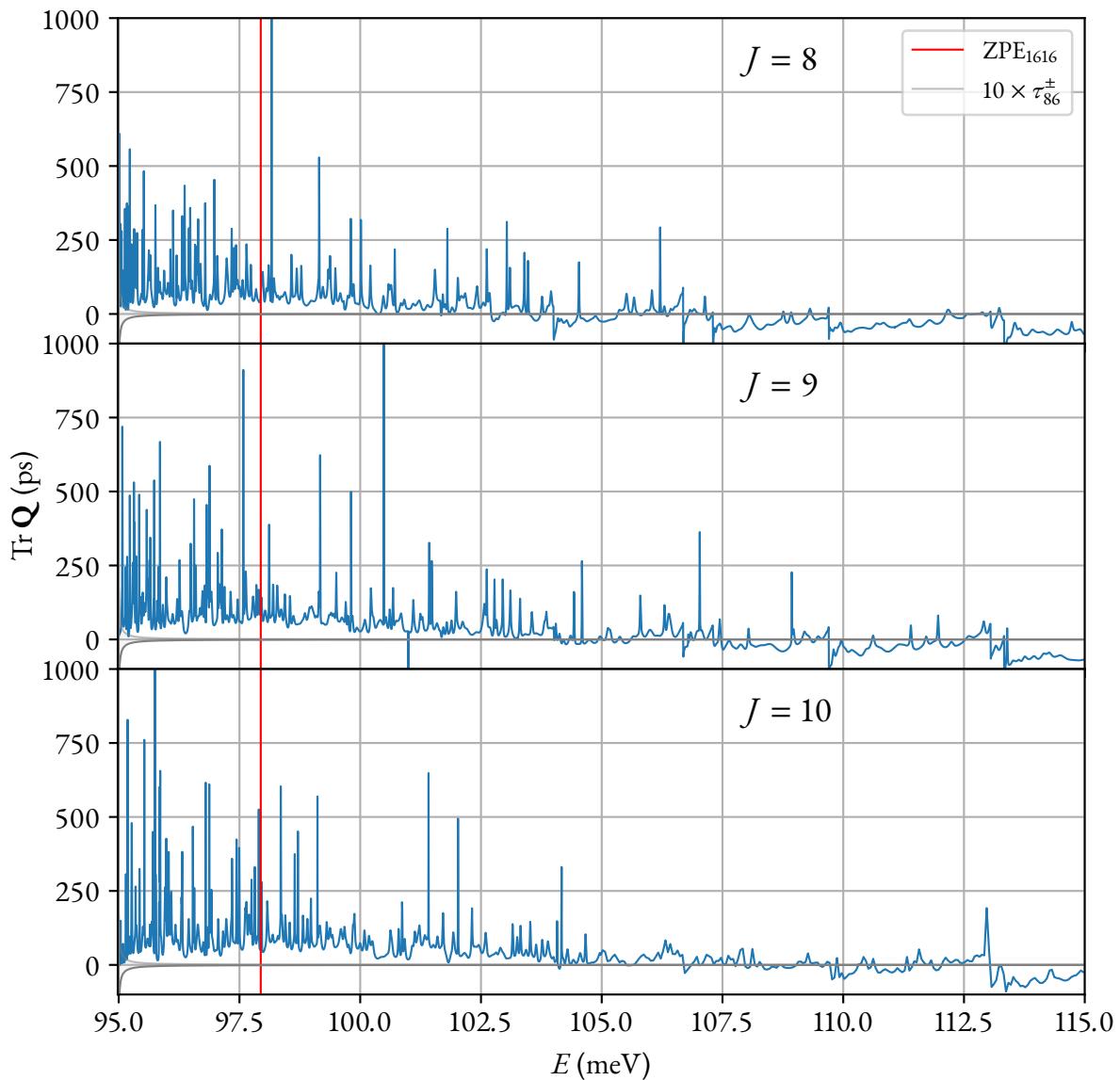


FIGURE 3.9 – Même tracé que pour la figure 3.8 pour $J = 8, 9$ et 10 .

rières centrifuges à $J > 0$ et d'étudier leur impact sur la présence et les positions d'états métastables à basse énergie (c'est-à-dire proche de la ΔZPE). Le calcul des énergies centrifuges dans l'approche relative des réactifs O–O₂, dans les canaux d'entrée et de sortie, et l'ajout de ces énergies au potentiel statique O–O₂, revient à calculer les maximums locaux des potentiels effectifs liés à ces canaux. Les écarts d'énergie de barrières CE_{1816}^J et CE_{1616}^J notées ΔCE^J joueraient le rôle de la ΔZPE pour des $J > 0$. Or, il se trouve que les nombreux canaux dans un système lourd comme celui de l'ozone sont très fortement couplés par l'interaction des réactifs, ainsi les résultats obtenus, bien que qualitativement cohérents, se sont relevés insuffisamment rigoureux pour quantifier précisément la zone de prédilection d'apparition d'états métastables avec l'augmentation de J .

Pour la gamme de moments angulaires totaux juste décrite, la forêt d'états métastables grossit

avec J mais reste centrée dans la région ΔZPE . Par contre, comme on le voit [figure 3.9](#), l'augmentation de l'énergie rotationnelle donne lieu à un peuplement beaucoup plus étendu d'états métastables en dehors de la zone ΔZPE , tout en augmentant la densité de résonances dans cette même zone.

Cette tendance est fortement confirmée par la [figure 3.10](#) montrant les délais à $J = 17, 18$, et 19 . On notera le changement d'échelle, montrant des résonances atteignant facilement 2 ou 3 ns. À $J = 18$ les résonances situées à $E = 96,3$ meV et $E = 97,5$ meV dépassent respectivement 20 et 30 ns. Sur cette plage d'énergies, on ne distingue plus la raréfaction des résonances avec l'augmentation de l'énergie. On distingue encore cependant la forte concentration d'états métastables dans la zone ΔZPE , décalés vers les hautes énergies : on commence à percevoir l'énergie minimale nécessaire à un moment angulaire total plus important. L'intégralité de la trace est désormais positive jusqu'à $E = 115$ meV, ce qui est d'autant plus clair sur la [figure 3.11](#) en échelle logarithmique. Toujours sur la [figure 3.10](#), autant la concentration de résonances est plus importante à basse énergie, autant les résonances les plus longues sont réparties sur l'ensemble du domaine d'énergie.

Pour les J plus grands encore ([figure 3.11](#)), on observe un effet plus impressionnant. D'une part, la valeur moyenne de la trace de la matrice de SMITH est de l'ordre de 100 ps pour $J = 20$ et $J = 30$, bien au-delà du seuil métastable τ_{86}^+ , caractéristique une densité d'états à proprement parler considérant les remarques précédentes sur la prédominance de la valeur propre q_0 dans cette configuration. Plus formellement, la relation entre la trace et la densité d'état $\rho^J(E)$ est simplement donnée par

$$\text{Tr } \mathbf{Q}^J = h\rho^J(E), \quad (3.16)$$

où h est la constante (non réduite) de PLANCK.⁹⁴ L'ordre de grandeur des résonances est plus important, et plusieurs dépassent la nanoseconde pour $J = 20$ et $J = 30$. On trouve autour de 99,5 meV à $J = 30$ un état métastable de O_3^* d'une durée de vie de quasiment 100 ns. D'autre part, les délais de la zone ΔZPE diminuent fortement à $J = 20$ et deviennent négligeables à $J = 30$.

En comparant les valeurs de $\text{Tr } \mathbf{Q}$ pour certains domaines d'énergie à J variable, on peut observer que les délais sont parfois négatifs à J faibles et positif à J élevés. Cet effet peut être expliqué par la probabilité de réaction pondérée $(2J+1)p^J(E_{\text{coll}})$ de la [figure 3.12](#). La pondération est issue du degré de dégénérescence $g^J = 2J+1$ étant le nombre d'états ayant un même moment angulaire total J . À gauche de la figure une représentation tridimensionnelle est tracée pour faciliter la visualisation des contrastes entre les valeurs de p^J . À droite, on peut déterminer les domaines d'énergies dans lesquels la réaction (3.6) n'a que très peu de chance de se produire en associant à chaque couple énergie-moment angulaire totale la probabilité de réaction pondérée, ici en couleur du noir au blanc suivant un profil colorimétrique uniforme.⁹⁵

On remarque que les régions les plus sombres sont situées d'une part sur tout le bas de la région, pour les J faibles, et d'autre part au-delà d'un certain seuil suivant la forme d'une falaise assez abrupte au sommet de laquelle l'on trouve les plus fortes probabilités. Pour les paramètres d'impact très petits (J faibles) on n'obtient quasiment pas de réactivité, on ne se situe donc généralement pas dans le

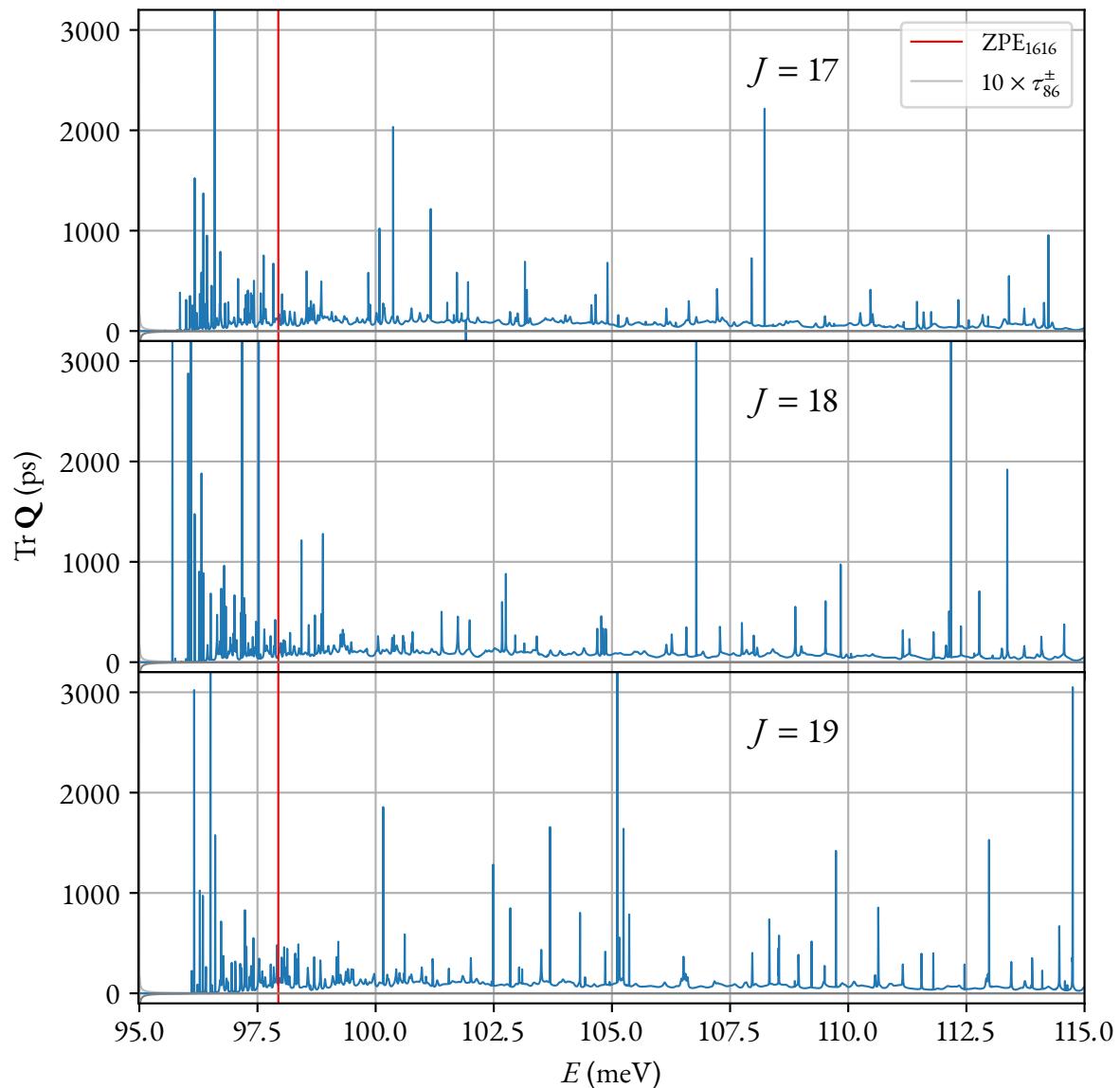


FIGURE 3.10 – Même tracé que pour la figure 3.8 pour $J = 17, 18$ et 19 . On notera le changement d'échelle.

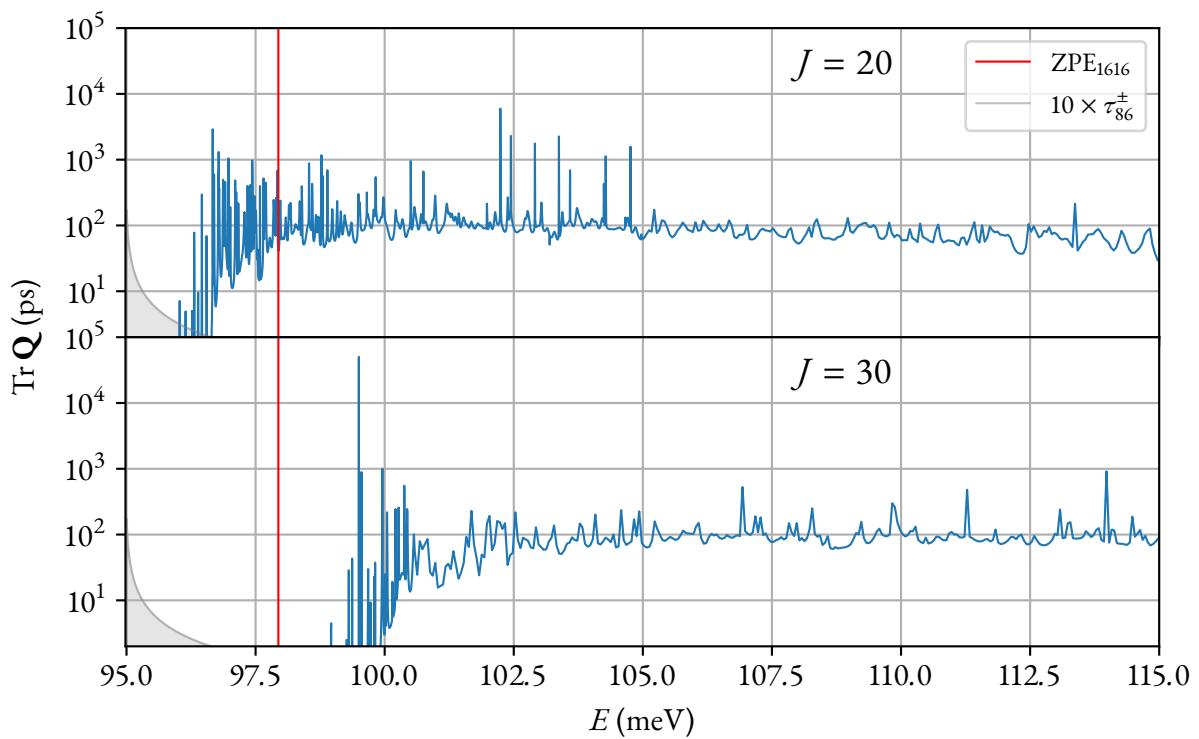


FIGURE 3.11 – Même tracé que pour la figure 3.8 pour $J = 20$ et $J = 30$, en échelle des temps logarithmique.

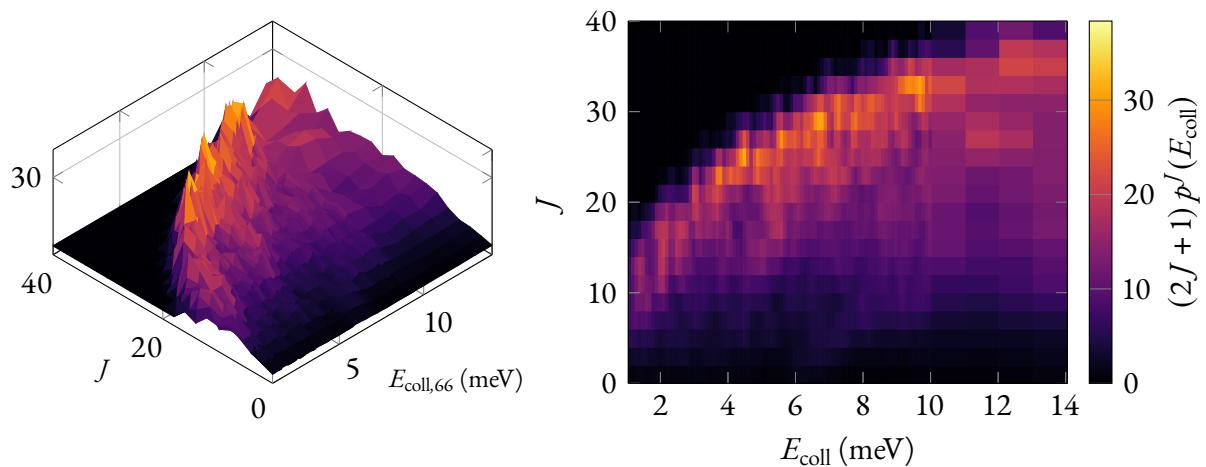


FIGURE 3.12 – Probabilité de réaction pondérée par $2J + 1$ en fonction de l'énergie de collision et du moment angulaire total J pour la réaction $^{18}\text{O} + ^{32}\text{O}_2(v = 0, j = 1) \rightarrow ^{34}\text{O}_2(v' = 0, j') + ^{16}\text{O}$. À gauche la visualisation à trois dimensions met en évidence la pente abrupte entre la zone de probabilité nulle et la zone de plus haute probabilité.

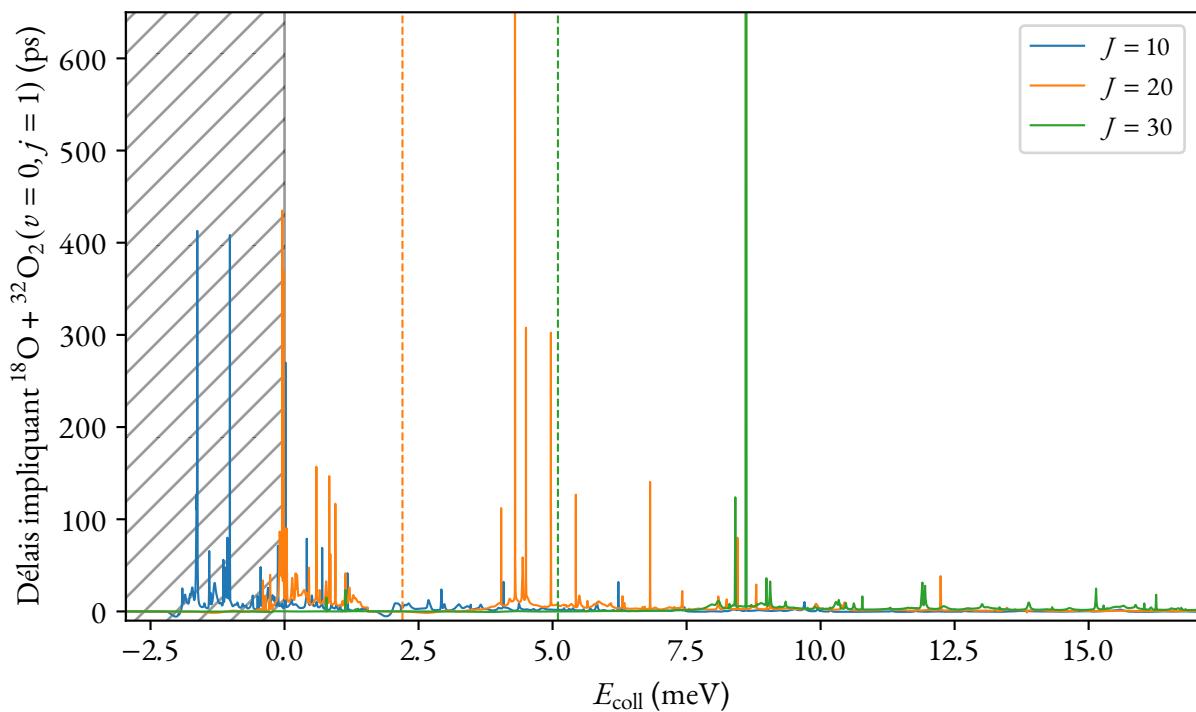


FIGURE 3.13 – Délais pour la réaction $^{18}\text{O} + ^{32}\text{O}_2(v = 0, j = 1) \longrightarrow ^{34}\text{O}_2(v' = 0, j') + ^{16}\text{O}$ à $J = 10, 20$ et 30 . La région hachurée contient un tracé correspondant à la réaction inverse (3.15) issue de la collision $^{34}\text{O}_2 + ^{16}\text{O}$. À $J = 20$, la région à gauche du trait pointillé orange contient des résonances n'étant très probablement pas associée à la réaction (3.14), comme le montre la figure 3.12, mais plutôt issue de la réaction inverse (3.15) où d'un processus inélastique (3.13) non discriminés dans les éléments de matrice \mathbf{Q} . Le trait pointillé vert délimite lui aussi la zone réactive directe pour $J = 30$, indiquant la valeur seuil visible sur la figure 3.12.

cas (3.6). C'est d'ailleurs ce qui est confirmé par la présence de délais fortement négatifs pour les J les plus faibles montrés précédemment, par exemple dans la figure 3.7 où l'on a de nombreuses valeurs propres très inférieures à τ^- , ou la figure 3.8 présentant un fond globalement en dessous de ce même seuil. Lorsque J augmente cependant, l'énergie minimale pour que la réaction puisse se faire augmente également, d'où le décalage vers les hautes énergies des densités d'états métastables observé dans la figure 3.11. Ces résultats sont à rapprocher de ceux de GREBENSHCHIKOV et SCHINKE⁸¹ qui arrivent à des conclusions proches avec une méthode tout à fait différente. En regardant de façon plus ciblée certaines configurations de la réaction, on peut encore affiner l'analyse.

Nous pouvons regarder les délais mettant en jeu un état spécifique des réactifs. La figure 3.13 montre les délais moyens pour $J = 10, 20$ et 30 . Le délai moyen est ici l'élément diagonal Q_{nn} où n est le canal correspondant à l'état initial (ou final) $^{18}\text{O} + ^{32}\text{O}_2(v = 0, j = 1)$. Contrairement aux délais moyens présentés ci-dessus, les résonances correspondant à des états métastables sont beaucoup plus isolées et identifiables. Elles sont aussi bien moins nombreuses, surtout en prenant en compte la zone

spécifique correspondant à la réaction directe (3.14). En effet, comme discuté précédemment, la relation (3.12) ne permet pas de discriminer entre l'état n étant imposé comme canal d'entrée ou de sortie. Cependant, l'énergie de collision nous permet de disqualifier certaines résonances comme ne jouant aucun rôle dans le processus réactif. D'une part, une énergie de collision négative n'a pas de réalité physique et ne peut correspondre qu'à la réaction inverse. De manière plus subtile, d'après la figure 3.12 on voit par exemple pour $J = 20$ que la probabilité de réaction est quasi-nulle pour l'énergie de collision inférieure à 2 meV, et qu'à $J = 30$ la probabilité est négligeable avant 5 meV. Les résonances situées à des énergies plus faibles sur la figure 3.13 (seuils représentés par les traits pointillés) ne sont donc pas considérées comme jouant un rôle dans le processus réactif (3.14). D'ailleurs, pour $J = 10$ et $J = 20$, on distingue deux groupes de résonances avant et après le seuil (à $E_{\text{coll}} = 0$ meV pour $J = 10$). La forêt d'états métastable se déplace de façon manifeste vers les hautes énergies avec l'augmentation de J , de telle sorte que pour $J = 30$ presque toutes les résonances à longue durée de vie jouent très probablement un rôle dans le processus réactif direct. Ces résonances très étroites sont pour certaines à la limite de notre résolution en énergie, et il se peut que leur hauteur soit parfois sous-estimée pour les plus fines. Il est possible d'imaginer certaines résonances plus fines encore qui seraient passées à travers la grille de 10^{-3} meV, mais les tests que j'ai effectués sur des plages d'énergies très étroites autour des résonances pour un pas de 10^{-4} meV ont montré des profils assez lisses des délais. Le choix d'un pas de 10^{-3} meV s'est avéré être le meilleur compromis précision–temps de calcul pour ce système. On notera aussi que pour notre gamme d'énergies choisie, les courbes tendent à devenir nulles pour $J = 40$ et plus, mais il ne fait pas de doutes que des résonances à longue durée de vie sont présentes à plus haute énergie pour ces valeurs de J , comme le laisse présupposer la figure 3.12.

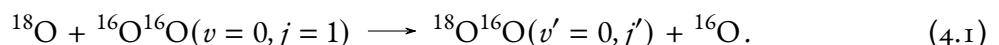
Ces résonances bien localisées et calculées pour un état défini des réactifs peuvent vraisemblablement être identifiées à des états quasi-liés piégés dans le minimum local induit par la barrière centrifuge. Des techniques abordées par d'autres équipes^{94,96,97} ont été créées dans cet objectif. Une méthode adaptée serait la résolution de l'équation à une dimension sur l'hyper-rayon ρ en prenant comme potentiel les valeurs propres des fonctions de surface. Les fonctions de surface sont calculées à partir des hyperangles, et donc pour les différents états internes. On développe la fonction d'onde sur ces fonctions et sur les inconnues dépendant de l'hyper-rayon. La résolution de l'équation à une dimension permet l'association d'énergies à des hyper-rayons, donnant alors la localisation des états quasi-liés sur le spectre énergétique, que l'on peut rapprocher des résonances calculées par la matrice de SMITH. Cette méthode est cependant utilisée pour des systèmes plus simples possédant au moins un atome d'hydrogène et est plus difficile pour les systèmes plus lourds comme l'ozone. On notera en conclusion que les résultats

Chapitre 4

Stéréodynamique

La stéréodynamique est un champ de la dynamique collisionnelle moléculaire. On y étudie l'impact de l'orientation des molécules pendant l'interaction, ou plus précisément les propriétés vectorielles d'une collision, en particulier la relation entre les orientations relatives des réactifs et des produits avec d'autres propriétés caractérisant la collision. Les informations apportées par une telle analyse permettent de visualiser la réaction dans tout l'espace et de trouver les mécanismes réactionnels impliqués. Elles peuvent être utilisées aussi pour préparer les produits de telle façon à maximiser le rendement de la réaction.⁹⁸

Dans le cas de la réaction d'échange de l'oxygène, on verra que l'on observe des processus fortement anisotropiques. Nous analysons ici la réaction d'échange



Comme dans les chapitres précédents nous avons utilisé un formalisme purement quantique, bien qu'il soit possible pour certains systèmes d'effectuer des analyses classiques ou semi-classiques, en particulier pour les collisions inélastiques non réactives.

Bien qu'il existe de nombreuses études stéréodynamiques quantiques sur d'autres systèmes atome-diatomique,⁹⁹⁻¹⁰³ ce chapitre présente la première analyse de stéréodynamique quantique de la réaction d'échange (4.1).^{104,105} Elle complète les résultats sur les temps de vie de l'ozone présentés précédemment, ainsi que des travaux antérieurs de l'équipe^{52-54,106} portant sur les propriétés scalaires de la collision pour différentes configurations isotopiques.

Nous définirons en section 4.1 les moments de polarisation et les densités de probabilité utilisés pour construire des portraits stéréodynamiques à partir des éléments de la matrice de diffusion. Nous exploiterons ensuite en section 4.4 les résultats associés à la réaction (4.1), pour terminer par une réflexion sur les approches permises par la surface d'énergie potentielle de l'ozone.

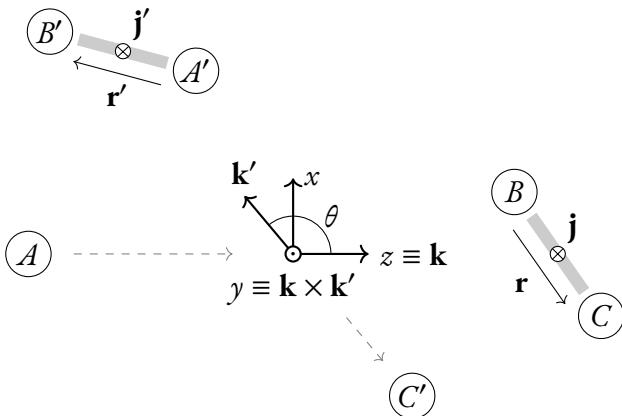


FIGURE 4.1 – Repère de diffusion d'une collision atome–diatomique et vecteurs associés (en gras). L'origine est le centre de masse du système. Les notations primées sont associées aux produits.

4.1 Repère de diffusion et vecteurs stéréodynamiques

Les paramètres vectoriels qui nous intéressent pour l'étude stéréodynamique d'une collision atome–diatomique réactive $A + BC \longrightarrow AB + C$ sont les vecteurs de vitesse relatifs des réactifs A et BC , leur orientation et leur rotation.

La figure 4.1 décrit le système étudié, et définit les vecteurs intéressants, à savoir le vecteur d'onde incident \mathbf{k} des réactifs, le vecteur d'onde sortant \mathbf{k}' des produits, $\mathbf{r}, \mathbf{j}, \boldsymbol{\ell}$ respectivement le vecteur relié à l'axe moléculaire de la diatomique, son moment angulaire rotationnel et le moment angulaire orbital initial. Les définitions sont similaires pour les vecteurs \mathbf{r}', \mathbf{j}' des produits et le moment angulaire orbital final $\boldsymbol{\ell}'$. Nous utilisons également θ pour noter l'angle de diffusion, à savoir l'angle formé par \mathbf{k} et \mathbf{k}' .

Les réactions étudiées se passent dans l'espace à trois dimensions, et il est important de définir un repère simplifiant la visualisation de la réaction. Nous utilisons dans cette partie le repère de diffusion, défini également en figure 4.1. Son origine est le centre de masse des réactifs entrant en jeu dans la collision. L'axe z coïncide avec le vecteur d'onde incident \mathbf{k} , et l'axe x est choisi tel que le plan $y = 0$ forme le plan de diffusion, contenant les réactifs avant collision et les produits après collision. Les orientations des vecteurs \mathbf{r} et \mathbf{j} seront notées par les couples d'angles respectifs (θ_r, ϕ_r) et (θ_j, ϕ_j) , correspondant à leurs coordonnées sphériques dans le repère de diffusion.

4.2 Orientation préférentielle

4.2.1 Moments de polarisation

Les moments de polarisation complexes sont définis, pour une transition donnée $i \rightarrow f$, soit pour un arrangement λ initial $(\lambda, v, j) \rightarrow (\lambda', v', j')$, à partir de l'amplitude de diffusion f en représentation hélicité¹⁰⁰ par :

$$S_q^{(k)}(\theta) = \frac{1}{N} \sum_{\Omega' \Omega_1 \Omega_2} f_{\Omega' \Omega_1}^*(\theta) f_{\Omega' \Omega_2}(\theta) \langle j \Omega_1, kq | j \Omega_2 \rangle, \quad (4.2)$$

où $\langle j\Omega_1, kq|j\Omega_2 \rangle$ est un coefficient de CLEBSCH–GORDAN et N un facteur de normalisation valant

$$N = 2 \sum_{J \Omega' \Omega} (2J+1) |S_{v'j'\Omega',vj\Omega}^J|. \quad (4.3)$$

L'amplitude de diffusion est calculée à partir des éléments de la matrice \mathbf{S} par

$$f_{\Omega'\Omega}(\theta) = \sum_J (2J+1) d_{\Omega'\Omega}^J S_{v'j'\Omega',vj\Omega}^J, \quad (4.4)$$

où $d_{\Omega'\Omega}^J$ est un élément de la matrice de rotation réduite.¹⁰⁷ La matrice \mathbf{S} dépend ici du moment angulaire total J , et des états rovibrationnels initiaux (v, j) et finaux (v', j'). L'hélicité Ω (Ω') est définie comme la projection de \mathbf{j} (\mathbf{j}') sur z .¹⁰⁸

Si l'on veut s'abstraire de l'information sur l'angle de diffusion, on peut également calculer les paramètres de polarisation intégrés sur θ :

$$s_q^{(k)} = \int_0^\pi s_q^{(k)}(\theta) \sin \theta \, d\theta, \quad (4.5)$$

et en déduire la fonction densité de probabilité (voir plus loin) correspondante sans dépendance en θ . Une dernière étape de généralisation consiste à sommer les moments de polarisation sur les états internes de molécules.

Les moments de polarisation définis ci-dessus sont des coefficients complexes dont l'interprétation directe est difficile. Il est plus aisés de travailler avec leurs équivalents réels (notés avec des accolades en

TABLEAU 4.1 – Informations d'orientation apportées sur \mathbf{j} ou \mathbf{r} par les moments de polarisation $a_q^{\{k\}}$.

k	q	\mathbf{j} si $a_q^{\{k\}}$ positif	\mathbf{j} si $a_q^{\{k\}}$ négatif	\mathbf{r} si $a_q^{\{k\}}$ positif	\mathbf{r} si $a_q^{\{k\}}$ négatif	intervalle ($j=1$)
1	1-	orienté suivant $+y$	orienté suivant $-y$		perpendiculaire à y	[−0,707, 0,707]
1	0	orienté suivant $+z$	orienté suivant $-z$		perpendiculaire à z	[−0,707, 0,707]
1	1+	orienté suivant $+x$	orienté suivant $-x$		perpendiculaire à x	[−0,707, 0,707]
2	2-	aligné sur $x+y$	aligné sur $x-y$	aligné sur $x-y$	aligné sur $x+y$	[−0,548, 0,548]
2	1-	aligné sur $y+z$	aligné sur $y-z$	aligné sur $y-z$	aligné sur $y+z$	[−0,548, 0,548]
2	0	parallèle à z	perpendiculaire à z	perpendiculaire à z	parallèle à z	[−0,632, 0,316]
2	1+	aligné sur $x+z$	aligné sur $x-z$	aligné sur $x-z$	aligné sur $x+z$	[−0,548, 0,548]
2	2+	parallèle à x	parallèle à y	parallèle à y	parallèle à x	[−0,548, 0,548]

exposant), que l'on définit¹⁰⁰ pour un moment de polarisation donné $a_q^{(k)}$:

$$a_{q+}^{\{k\}} = \frac{1}{\sqrt{2}a_0^{(0)}} [(-1)^q a_q^{(k)} + a_{-q}^{(k)}], \quad (4.6)$$

$$a_{q-}^{\{k\}} = \frac{1}{i\sqrt{2}a_0^{(0)}} [(-1)^q a_q^{(k)} - a_{-q}^{(k)}], \quad (4.7)$$

$$a_0^{\{k\}} = \frac{a_0^{(k)}}{a_0^{(0)}}, \quad (4.8)$$

avec $1 \leq q \leq k$, et où la dépendance éventuelle en θ a été omise. Les coefficients $a_q^{(k)}$ sont les moments de polarisation complexes de rang k et de composante q , qui seront identifiés en fonction de ce que l'on veut étudier aux notations du tableau 4.2. On notera que les moments réels sont par définition déjà renormalisés comme l'indique la division par $a_0^{(0)}$ dans les définitions (4.6) à (4.8). Ces moments de polarisation réels apportent des informations sur les orientations des vecteurs **r** et **j**. Les rangs k impairs déterminent l'orientation, les rangs pairs l'alignement (sans indication de sens). La composante q de chacun des moments détermine les axes concernés. Le tableau 4.1 rassemble les informations apportées¹⁰⁸ par les valeurs et signes pour $k \leq 2$. Pour une explication très détaillée de la signification physique des moments de polarisation, on peut se référer aux travaux de MIRANDA et al.⁹⁹ Par la suite, on utilisera toujours les moments de polarisation réels pour interpréter les mécanismes de réaction.

4.2.2 Fonction densité de probabilité

La fonction de densité de probabilité Q^a (souvent abrégée PDF pour *probability density function*) est une fonction qui pour un angle de diffusion θ fixé associe une probabilité de trouver le vecteur dans une direction et un sens donné. Nous en utilisons deux associées aux réactifs : l'une, Q_r , correspond à l'axe interatomique **r**, et l'autre Q_j , correspond au moment angulaire rotationnel **j** de la diatomique des réactifs. Elles sont définies ainsi :

$$Q_r(\theta_r, \phi_r, \theta) = \sum_{k,q} \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} a_q^{(k)}(\theta) \langle j0, k0 | j0 \rangle Y_{kq}^*(\theta_r, \phi_r), \quad (4.9)$$

$$Q_j(\theta_j, \phi_j, \theta) = \sum_{k,q} \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} a_q^{(k)}(\theta) \langle jj, k0 | jj \rangle Y_{kq}^*(\theta_j, \phi_j), \quad (4.10)$$

où les Y_{kq} désignent les harmoniques sphériques et $\langle j0, k0 | j0 \rangle$ et $\langle jj, k0 | jj \rangle$ sont des coefficients de CLEBSCH–GORDAN.¹⁰⁷ Les coefficients de la décomposition $a_q^{(k)}$ sont les moments de polarisation définis plus haut. Pour un angle de diffusion θ donné, les densités de probabilité permettent de visualiser des surfaces que l'on appelle portraits, présentant la probabilité associée à chaque orientation

a. Notation sans rapport avec la matrice de SMITH.

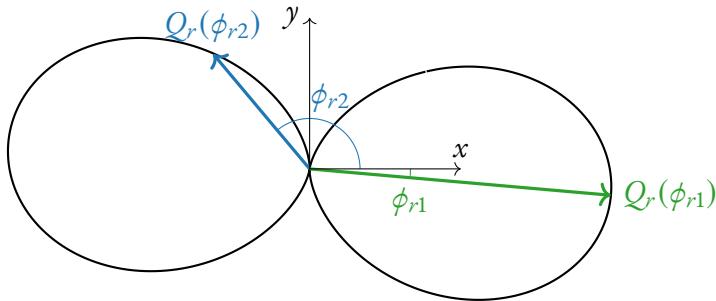


FIGURE 4.2 – Portrait d’illustration à θ_{r1} et θ_{r2} fixés. On voit que \mathbf{r} a une probabilité plus élevée d’être aligné sur x que sur y car $Q_r(\phi_{r1}) > Q_r(\phi_{r2})$.

du vecteur étudié. Autrement dit, à chaque point de la surface correspond une orientation, et la distance à l’origine de ce point détermine la probabilité de trouver le vecteur considéré dans cette même orientation. Ils permettent une visualisation globale et claire de la réaction. Dans la limite où tous les moments de polarisation tendent vers zéro, on obtient alors une sphère (de rayon unité dans le cas des paramètres renormalisés).

De façon plus rigoureuse, en posant l’angle solide $\Phi = (\theta_{\{r,j\}}, \phi_{\{r,j\}})$ en omettant l’indice du vecteur, on peut écrire que la probabilité de trouver un vecteur dans la région définie par $\Phi + \Delta\Phi$ est

$$P_\theta(\Phi, \Phi + \Delta\Phi) \propto \iint_{\Phi}^{\Phi + \Delta\Phi} Q(\Phi; \theta) d\Phi \quad (4.11)$$

pour un angle de diffusion θ donné, avec $d\Phi = \sin \phi_{\{r,j\}} d\theta_{\{r,j\}} d\phi_{\{r,j\}}$. La figure 4.2 présente un exemple de coupe de portrait, sur laquelle figure deux valeurs de Q_r pour des angles ϕ_{r1} et ϕ_{r2} choisis, à θ_{r1} et θ_{r2} fixés. Sur cet exemple, la longueur du vecteur $Q_r(\phi_r)$ est d’autant plus grande que \mathbf{r} est parallèle à x ($\phi_r \simeq 0^\circ$ ou 180°) et d’autant plus courte lorsque \mathbf{r} est aligné selon y ($\phi_r \simeq \pm 90^\circ$).

TABLEAU 4.2 – Noms, notations et dépendances des différents moments de polarisation les plus utilisés dans la littérature, par ordre croissant de généralité. Nous limitons la dépendance aux états internes à j' par cohérence avec la réaction étudiée.

Nom complet	Notation	
	complexe	réelle
1. PDDCS (<i>polarization-dependent differential cross section</i>)	$S_q^{(k)}(j'; \theta)$	$S_q^{\{k\}}(j'; \theta)$
2. PP (<i>polarization parameter</i>)	$s_q^{(k)}(j')$	$s_q^{\{k\}}(j')$
3. PDDCS totales renormalisées	$S_q^{(k)}(\theta)/S_0^{(0)}(\theta)$	$S_q^{\{k\}}(\theta)$
4. PP totaux	$s_q^{(k)}$	$s_q^{\{k\}}$

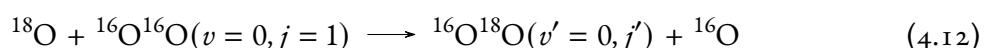
4.3 Développement de code

À la fin de mon stage de deuxième année de master et au début de ma thèse, j'ai rédigé un code MATLAB permettant d'effectuer les calculs correspondant aux égalités vues précédemment. En premier lieu, les moments de polarisations les plus spécifiques (ligne 1. du tableau 4.2) sont calculés à partir des amplitudes de diffusion et des éléments de matrice \mathbf{S} , obtenus par HYP₃D (cf. section 2.5), et des coefficients de CLEBSCH–GORDAN également programmés. J'ai ensuite implémenté les différentes sommes sur les états internes et/ou sur l'angle de diffusion pour avoir les quatre types de moments de polarisation complexes, ainsi que la fonction générale permettant de calculer les moments réels à partir de l'un de ceux-ci. Enfin, Les densités de probabilité sont calculées à partir des moments complexes. Une fois toutes les données précalculées pour tous les j' et tous les degrés d'angle de diffusion θ , elles sont enregistrées en format binaire MATLAB pour leur utilisation ultérieure. Les tracés et portraits ont été d'abord réalisés sur MATLAB, puis directement en LaTeX grâce à la bibliothèque `pgfplots` pour obtenir un rendu plus homogène avec le reste du document.

Les calculs des moments de polarisation sont relativement rapides, mais pour obtenir les données complètes plus rapidement, j'ai utilisé comme pour HYP₃D le centre de calcul de l'Université de Bourgogne (CCUB).

4.4 Analyse de la réaction $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O} \longrightarrow ^{16}\text{O}^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}$

Nous effectuons dans cette partie l'analyse stéréodynamique de la réaction d'échange isotopique



pour différents j' , et différentes énergies de collision. Nous commencerons l'analyse par l'étude des paramètres de polarisation totaux — c'est-à-dire par l'aspect le plus global de l'orientation préférentielle des réactifs —, puis nous mettrons en valeurs les variations en fonction des paramètres de la réaction, tels que l'état interne de la diatomique des produits, l'énergie de collision ou l'angle de diffusion.

4.4.1 Paramètres de polarisation totaux et portraits

Nous étudions dans un premier temps les paramètres de polarisation totaux, correspondants à la diatomique des réactifs étant dans l'état ($v = 0, j = 1$). Ils sont sommés sur tous les états rotationnels j' des produits et sur tous les angles de diffusion θ , afin d'obtenir des informations générales sur la réaction. L'état vibrationnel ne change pas. Globalement, la section efficace intégrale σ diminue lorsque l'énergie de collision E_{coll} augmente, comme le montre le tableau ci-après.

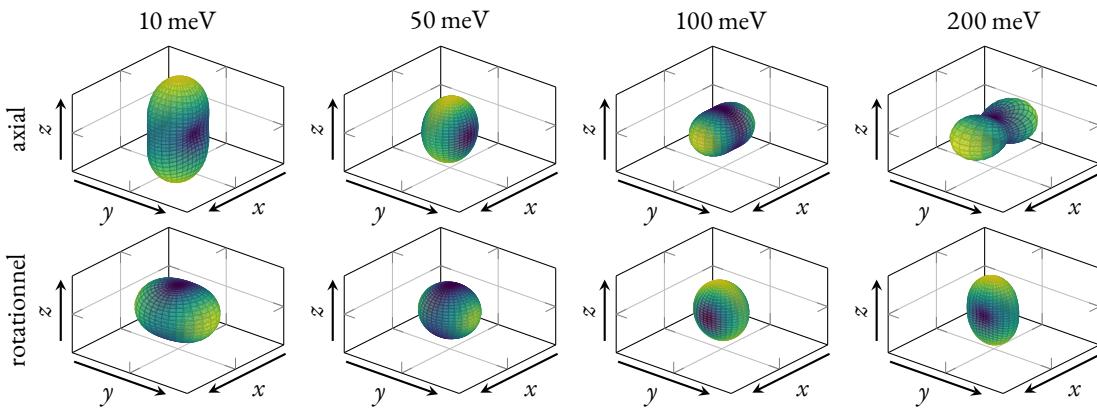


FIGURE 4.3 – Portraits stéréodynamiques construits à partir des paramètres de polarisation totaux décrivant les probabilités associées aux orientations de \mathbf{r} (axial) et \mathbf{j} (rotationnel) pour 4 énergies de collision choisies. L'origine du repère se situe au centre des boîtes.

E_{coll} (meV)	10	50	100	200
$\sigma(\alpha_0^2)$	42,30	17,70	17,73	5,26

Pour $E_{\text{coll}} = 10 \text{ meV}$, $S_0^{\{2\}} = 0,0991$ est positif et faible devant sa valeur maximale de $1/\sqrt{2} \simeq 0,707$, indiquant que le moment angulaire rotationnel est très faiblement préféablement orienté selon l'axe z , c'est-à-dire la direction du vecteur d'onde incident. On trouve $S_{2+}^{\{2\}} = 0,0038$ ce qui indique une légère préférence pour un axe moléculaire orienté sur y plutôt que sur x . Toutes proportions gardées, ces valeurs restent très faibles, et l'on doit s'attendre à trouver des portraits plutôt sphériques. Le premier (haut) panneau de la figure 4.3 montre les portraits stéréodynamiques basés sur ces paramètres de polarisation. La couleur⁹⁵ code la magnitude, c'est-à-dire la distance à l'origine de la surface. La forme aplatie du portrait axial et légèrement allongée du portrait rotationnel indique que \mathbf{j} est préférentiellement parallèle à z , tout comme l'indiquait le paramètre de polarisation. Le portrait axial est également faiblement allongé dans l'axe y . L'apparence globale reste tout de même assez isotrope. Le constat est similaire pour $E_{\text{coll}} = 50 \text{ meV}$. À l'énergie de collision $E_{\text{coll}} = 100 \text{ meV}$ et davantage encore à $E_{\text{coll}} = 200 \text{ meV}$, une préférence d'orientation se dessine, avec l'axe de la diatomique préférentiellement orienté selon l'axe x . Concernant le vecteur \mathbf{j} , on ne distingue qu'une orientation subtile pour $E_{\text{coll}} = 200 \text{ meV}$, correspondant à \mathbf{j} perpendiculaire à x , c'est-à-dire à \mathbf{r} (dans ce cas précis), ce qui est attendu au vu de la symétrie du système.

4.4.2 Analyse stéréodynamique d'état à état

Nous avons établi dans la section précédente que globalement, la réaction n'a pas de préférence d'orientation des réactifs trop marquée. La figure 4.4 montre dans le panneau supérieur la section

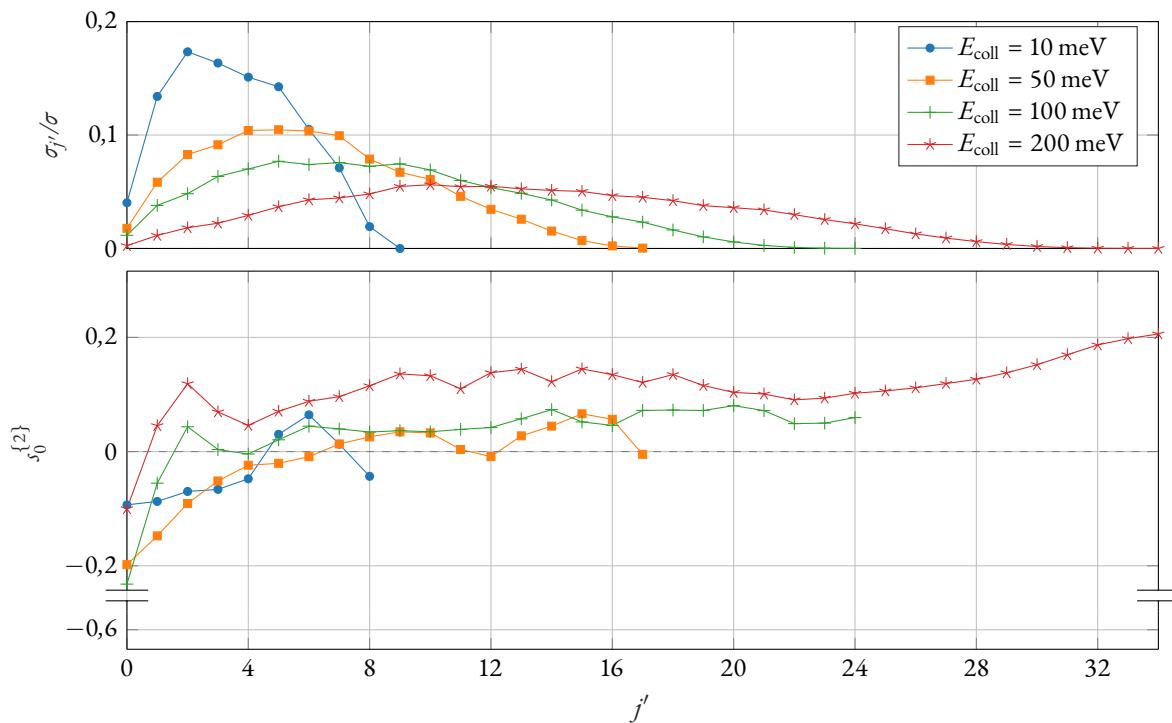


FIGURE 4.4 – Section efficace intégrale et paramètres de polarisation $s_0^{(2)}$ en fonction de l'état rotationnel j' des produits.

efficace intégrale d'état à état (notée $\sigma_{j'}$), indiquant la contribution de chacun des j' à la section efficace intégrale totale, et donc aux portraits globaux en [figure 4.3](#).

De manière générale, la section efficace intégrale dépendant de j' forme une courbe en cloche sur le domaine applicable, en commençant par une valeur faible pour $j' = 0$. En parallèle nous présentons le paramètre $s_0^{(2)}$ en fonction de j' . Comme tous les autres tracés de moments de polarisation dans ce chapitre, le domaine du graphique correspond aux valeurs minimum et maximum du moment tracé. En se référant au tableau, on voit que ce paramètre décrit les orientations relatives à l'axe z , c'est-à-dire relatives au vecteur d'approche \mathbf{k} . Le paramètre de polarisation $s_0^{(2)}$ est globalement négatif pour les faibles j' . Cependant cette valeur est loin de son minimum de $-0,632$, et son effet se voit peu sur les portraits. De plus, lorsque l'on augmente l'énergie et l'état interne de la diatomique des produits, la valeur devient positive, voire fortement positive dans le cas à $E_{\text{coll}} = 200 \text{ meV}$ où le paramètre est positif pour tout $j' > 0$ et se rapproche de sa valeur maximum $0,316$. Cette valeur indique que \mathbf{r} doit être perpendiculaire à \mathbf{k} et \mathbf{j} parallèle à \mathbf{k} , et c'est ce que l'on a constaté sur le panneau du bas des portraits de la [figure 4.3](#).

Nous nous intéressons maintenant aux moments de polarisation dépendant de l'angle de diffusion θ des produits. Ces moments donnent l'information la plus détaillée qu'il est possible d'avoir sur la collision, prenant en compte tous les paramètres de la réaction ([4.1](#)). Il est possible de produire un très grand nombre de portraits avec ces coefficients, mais nous faisons ici une analyse limitée à quelques

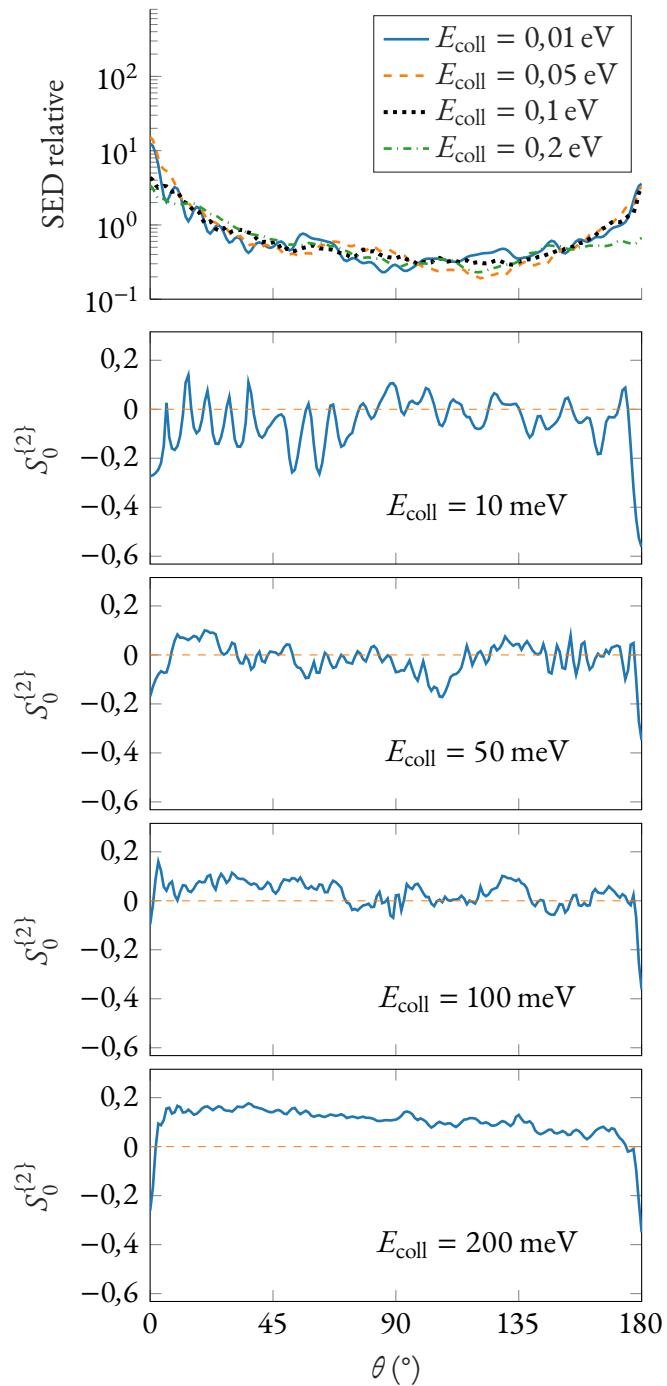


FIGURE 4.5 – Section efficace différentielle (SED) relative et PDDCS réelle totale $S_0^{(2)}$ pour différentes énergies de collision.

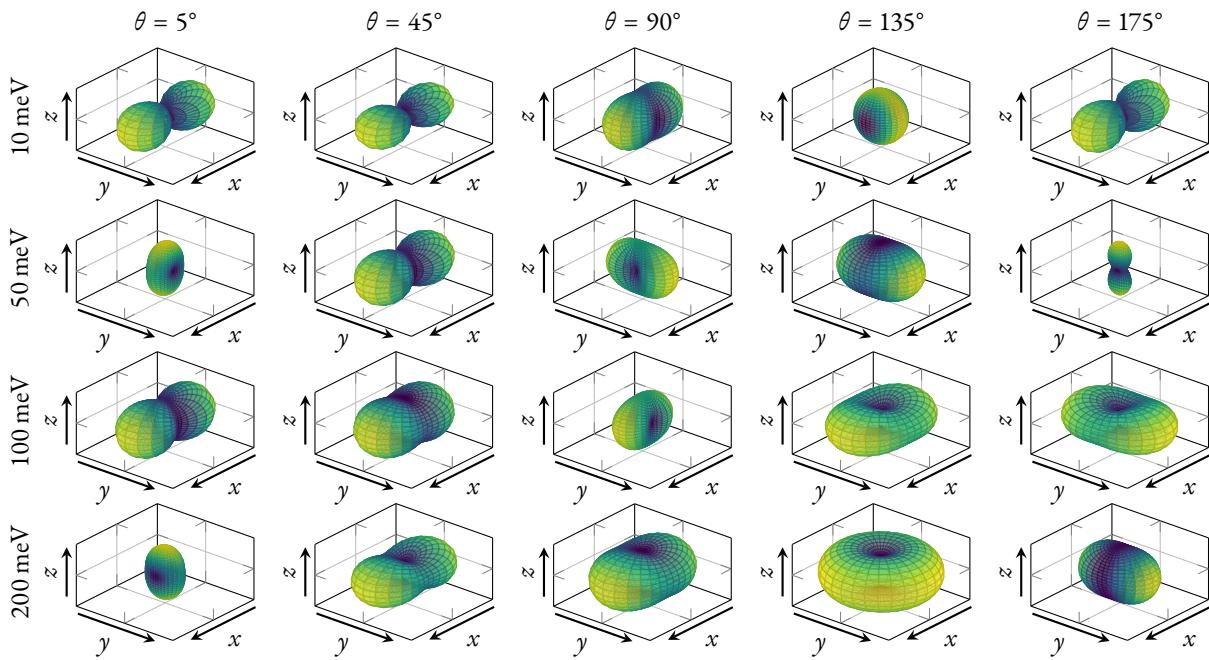


FIGURE 4.6 – Portraits axiaux à $j' = 6$ pour 4 énergies de collisions et 5 angles de diffusion.

cas intéressants. La figure 4.5 montre la section efficace différentielle relative à la section efficace intégrale en échelle logarithmique, et la PDDCS réelle $S_0^{\{2\}}$ sommés sur les j' . La section efficace différentielle montre que les produits sont davantage diffusés vers l'avant ($\theta \lesssim 20^\circ$), un peu moins vers l'arrière ($\theta \gtrsim 170^\circ$) et très peu sur les côtés. Cette asymétrie n'apparaît pas à $E_{\text{coll}} = 100 \text{ meV}$. Globalement les sections efficaces différentielles sont très similaires. La prépondérance de la diffusion vers l'avant indique un mécanisme d'arrachement, où l'atome incident ^{18}O emporte avec lui l'un des atomes ^{16}O sans changer de direction.

En dessous est tracé le moment $S_0^{\{2\}}$. On voit qu'il oscille beaucoup en fonction de θ , en particulier à $E_{\text{coll}} = 10 \text{ meV}$. Sa valeur se stabilise peu à peu avec l'augmentation de l'énergie de collision. Bien qu'elle soit positive pour quasiment tous les angles à $E_{\text{coll}} = 200 \text{ meV}$, elle est proche de zéro pour les angles petits. Le mécanisme d'arrachement est donc possible quelle que soit l'orientation de la molécule. De plus, elle semble stabilisée autour d'une valeur constante pour les angles intermédiaires et oscille beaucoup moins qu'aux énergies plus basses. En revanche pour $\theta \simeq 180^\circ$ (*backward-scattering region*), cette même PDDCS devient fortement négative, indiquant qu'un mécanisme de rebond est plus fréquent lorsque la collision est parallèle. Pour $\theta \simeq 0^\circ$ (*forward-scattering region*), le mécanisme d'arrachement d'un atome ^{16}O par l'atome ^{18}O incident est plus probable. À ces angles extrêmes, tous les moments semblent être négatifs, ce qui correspond à \mathbf{r} parallèle à \mathbf{k} , et vice-versa aux autres angles de diffusion.

On peut enfin regarder à un j' donné, ici 6, les portraits stéréodynamiques à quelques énergies et angles de diffusion différents. La figure 4.6 montre les portraits axiaux. La première chose que l'on remarque est que pour un angle donné, ou pour une énergie donnée, le portrait peut varier de façon si-

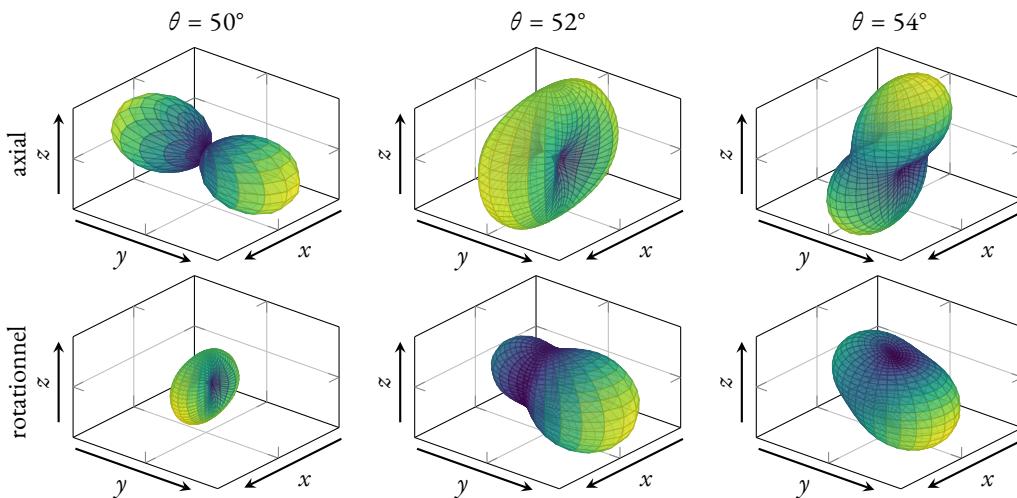


FIGURE 4.7 – Portraits stéréodynamiques axiaux (haut) et rotationnels (bas) à $E_{\text{coll}} = 10 \text{ meV}$ pour $j' = 2$ illustrant le changement rapide des probabilités d’orientation en fonction de l’angle de diffusion θ .

gnificative en fonction de l’autre paramètre. Par exemple, si l’on fixe l’énergie, alors pour $E_{\text{coll}} = 50 \text{ meV}$ les 5 portraits sont tous différents en fonction de l’angle de diffusion considéré. On peut faire la même remarque à θ fixe, notamment aux régions extrêmes. En concordance avec la figure 4.5, les portraits se stabilisent aux énergies les plus hautes, mais sont très variables pour les deux plus faibles énergies. De même, parfois \mathbf{r} semble avec une direction marquée (exemple : axe x pour $\theta = 5^\circ, E_{\text{coll}} = 10 \text{ meV}$), un plan préférentiel (exemple : plan xy pour $\theta = 135^\circ, E_{\text{coll}} = 200 \text{ meV}$) ou aucune orientation favorisée ($\theta = 135^\circ, E_{\text{coll}} = 10 \text{ meV}$). Les portraits peuvent également fortement varier ne serait-ce que pour θ variant de 2° . On peut voir notamment en figure 4.7 un cas non exceptionnel de ces rapides variations, à $E_{\text{coll}} = 10 \text{ meV}$ pour $j' = 2$. Cette figure montre également des portraits dont la symétrie n’est pas spécifique à un seul axe et qui met donc en jeu plusieurs moments de polarisations dominants, contrairement aux figures précédemment montrées.

On peut conclure de ces données que, bien que toutes les approches soit a priori possibles d’après les paramètres de polarisation totaux et les portraits associés, on voit que les orientations probables varient énormément en regardant l’action de chaque paramètre de la réaction sur les probabilités d’orientation. Nous avons pu constater des changements drastiques en fonction de l’énergie de collision, de l’état interne des produits et de l’angle de diffusion. Mais afin d’être cohérent avec les prédictions faites par la surface d’énergie potentielle, il nous faut considérer un dernier facteur : le paramètre d’impact.

4.5 Surface d'énergie potentielle et paramètre d'impact

Rappelons-nous, la réaction d'échange isotopique doit passer par la formation d'un complexe intermédiaire excité métastable O_3^* . La possibilité de formation de ce complexe est déterminée par la topographie de la surface d'énergie potentielle (SEP) de l'ozone.

La SEP utilisée pour ces travaux (nommée TKTHS⁵⁶) a démontré son efficacité avec des analyses et prédictions théoriques très précises en spectroscopie à cavité optique résonante de l'ozone excité vibrationnellement⁷² comme nous l'avons vu au chapitre 3. Nous rappelons qu'elle possède un minimum global d'une profondeur de 1,13 eV par rapport au potentiel des fragments séparés $O + O_2$ pour des longueurs de liaison $r_e = 2,4031 \alpha_0$ et un angle de sommet $\theta_e = 116,84^\circ$, mais présente de fortes barrières lorsque les paramètres diffèrent de quelques pourcent des valeurs d'équilibre. Ces barrières impliquent alors que si les réactifs lors de l'approche ne sont pas disposés selon cet étroit chemin réactionnel (figure 4.8), la collision ne peut pas mener à la formation du complexe.

Ces contraintes semblent rentrer en contradiction avec les conclusions des analyses précédentes, qui montrent bien la possibilité d'alignement des vecteurs \mathbf{k} et \mathbf{r} . En fait, le parallélisme de \mathbf{k} et \mathbf{r} n'implique pas que les trois atomes soient alignés. De même, le fait que \mathbf{k} et \mathbf{r} soient perpendiculaires n'impose rien sur la position actuelle des trois atomes. En réalité, en prenant en compte un paramètre d'impact b non nul, il est possible d'imaginer des configurations s'approchant du minimum global de la SEP pour n'importe quelle orientation relative des réactifs, comme le montrent les figures 4.9 et 4.10. La zone colorée est la zone de paramètre d'impact interdit pour cette orientation. Par raisonnement similaire, on peut également avoir un paramètre d'impact nul, comme l'illustre la figure 4.11. On voit donc en conclusion que l'orientation des différents vecteurs d'approches n'implique pas de mécanisme d'insertion ou de formation par collision colinéaire, car c'est rendu impossible d'une part au vu des résultats expérimentaux et d'autres part par les prédictions des calculs *ab initio*.

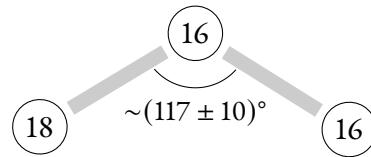


FIGURE 4.8 – Configuration d'équilibre de la molécule d'ozone étudiée.

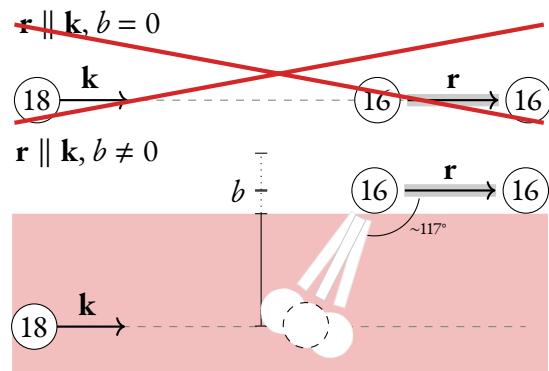


FIGURE 4.9 – Approche parallèle.

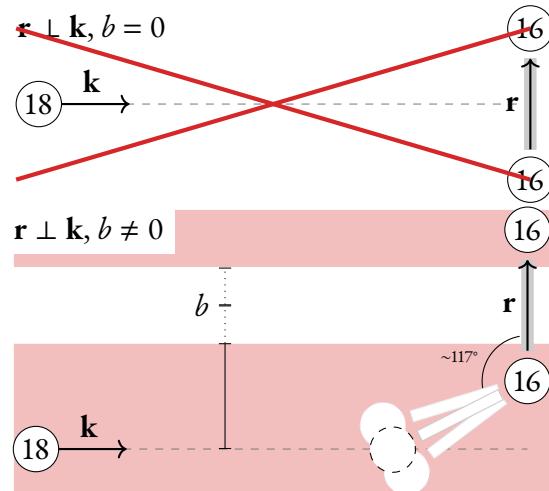


FIGURE 4.10 – Approche perpendiculaire.

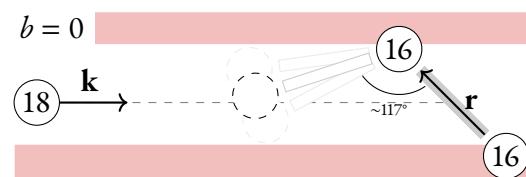


FIGURE 4.11 – Approche à paramètre d'impact nul.

Chapitre 5

Conclusion

Nous avons vu que l'ozone stratosphérique O_3 joue un rôle prépondérant dans l'équilibre d'un nombre incalculable d'écosystèmes sur la planète, dont il est un élément clé. Son isotopologue avec trois atomes d'oxygène ^{16}O est de loin le plus abondant. Cependant, par rapport au dioxygène qui constitue la référence, on constate un enrichissement anormal de 10 % en ozone lourd (contenant un isotope 17 ou ^{18}O). Cet enrichissement est similaire pour les deux isotopes, et est connu sous le nom de *mass-independent fractionation* (MIF).¹⁹ Le MIF demeure toujours inexplicable à ce jour, même si beaucoup d'indices laissent à penser que son origine est liée à la réaction de recombinaison $O + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M$ ([1.4](#)) avec différents isotopes de l'oxygène. Cette dernière reste malheureusement de nos jours impossible à caractériser de manière quantique en dimensionnalité complète, c'est-à-dire sans approximation.

Nous avons expliqué pourquoi la collision $O + O_2$ (point de départ de cette thèse) est liée à la réaction de recombinaison de l'ozone, toutes deux impliquant le même complexe intermédiaire O_3^* , rovibrationnellement excité et métastable. Par exemple, la collision $^{18}O + ^{16}O^{16}O$ mène à la formation du complexe excité $(^{18}O^{16}O^{16}O)^*$. Ce dernier peut soit se fragmenter en $^{18}O^{16}O + ^{16}O$ (réaction d'échange), soit se désexciter par collision avec M pour donner $^{18}O^{16}O^{16}O$ (réaction de recombinaison). Nous avons vu que les taux de recombinaison et les taux de réaction de ces différents processus qui rentrent en compétition dépendent des isotopes en jeu.

Dans les chapitres [2](#) et [3](#) nous avons expliqué d'une part le formalisme théorique nécessaire pour le calcul de nombreuses observables de la réaction d'échange isotopique de l'oxygène, en particulier la durée de vie du complexe d'ozone métastable. Il est désormais connu que la différence d'énergie de point zéro (ΔZPE) entre la voie d'entrée et la voie de sortie de la réaction d'échange joue un rôle fondamental sur l'inégalité d'abondance des différents isotopologues de l'ozone.

Dans cette optique, nous avons détaillé le travail mis en œuvre dans la compréhension d'une part, puis l'extension d'autre part du code Fortran HYP3D initialement développé par Jean-Michel

LAUNAY.^{22,23} Ce code est utilisé pour calculer les éléments de la matrice de diffusion \mathbf{S} , puis a été étendu⁵¹ pour obtenir les observables issues de la matrice de SMITH.⁴⁹ Ces éléments sont calculés dans un formalisme quantique en coordonnées hypersphériques, à partir de la dérivée logarithmique de la fonction d'onde $\mathbf{Z} = \Psi'\Psi^{-1}$. Celle-ci est propagée par la méthode d'intégration de JOHNSON-MANOLOPOULOS^{47,48} avant d'être raccordée asymptotiquement pour obtenir la matrice \mathbf{S} . Or pour obtenir les informations sur les durées de vie des états métastables de l'ozone, il nous faut calculer également la dérivée $d\mathbf{S}/dE$ afin d'obtenir la matrice de SMITH \mathbf{Q} définie par la relation (2.84). Nous avons vu que cette matrice contient dans sa diagonale les retards induits par le potentiel d'interaction par rapport à une propagation libre pour chaque canal d'entrée, et ses valeurs propres correspondent aux durées de vie des états métastables du complexe intermédiaire (l'ozone excité O_3^* en ce qui nous concerne). J'ai donc modifié le schéma de propagation de JOHNSON-MANOLOPOULOS pour y intégrer la propagation de $d\mathbf{Z}/dE$. À partir de la fonction d'onde (et de sa dérivée par rapport à l'énergie), on a pu ainsi obtenir la matrice de réactance \mathbf{K} (et sa dérivée), permettant *in fine* l'obtention de la matrice \mathbf{Q} . J'ai implémenté l'extension de ce formalisme dans le code existant HYP3D, et j'ai reproduit dans un premier temps les résultats de BABIKOV et al.⁵⁵ à moment angulaire total nul ($J = 0$) comme confirmation du bon fonctionnement du code.

Le chapitre 3 présente en premier lieu un état de l'art des différentes tentatives de calculs des spectres de durées de vie de l'ozone et des modélisations de la recombinaison de l'ozone. Nous abordons ensuite l'étude des spectres énergétiques de temps de vie de l'ozone métastable O_3^* pour des moments angulaires totaux $J > 0$, dont le traitement est indispensable pour obtenir une vision réaliste des processus mis en jeu lors des cycles de production de l'ozone dans la stratosphère décrits en introduction. Nous avons spécifiquement calculé⁶³ les délais induits par le potentiel d'interaction et les durées de vie propres du complexe métastable issu de la collision $^{18}\text{O} + ^{32}\text{O}_2$ — ainsi que de l'autre collision produisant de l'ozone $^{50}\text{O}_3^*$, à savoir $^{16}\text{O} + ^{34}\text{O}_2$ — sur une gamme d'énergie de collision allant de 10^{-3} à environ 15 meV pour y inclure la zone ΔZPE . Nous avons également considéré le critère de longueur de résonance pour déterminer si la résonance est effectivement associée à un état métastable, nous permettant de constater qu'à J faible, en particulier à $J = 0$, très peu de résonances satisfisaient en réalité ce critère. Le nombre d'états métastables augmente par contre fortement avec J , allant jusqu'à former une densité d'états pour $J \gtrsim 10$. En d'autres termes, les délais moyens deviennent si élevés sur toute une plage d'énergie que l'on peut considérer un qu'un continuum d'états métastables y est associé. On a cependant montré qu'en fixant les états internes des molécules, les résonances associées aux états métastables étaient en réalité très localisées énergétiquement, donnant de longues durées de vie, et bien séparées, indiquant de ce fait que tous les états métastables présents sur la vue globale ne sont pas accessibles durant tout processus collisionnel.

Ce dernier point est d'ailleurs crucial pour comprendre qu'en l'état actuel de nos recherches, malgré l'absence totale d'approximation pour obtenir les spectres de durées de vie présentés, il reste difficile de discriminer les états métastables intervenant réellement durant la formation de l'ozone lourd dans

la stratosphère. La présence de l'élément M ne permet pas de garantir que tous les complexes ayant potentiellement des durées de vie très longues ne se stabilisent pas en des durées effectivement plus courtes. D'autre part, dans l'étude de la recombinaison de l'ozone, l'étape suivante dans le mécanisme de LINDEMANN, $O_3^* + M \longrightarrow O_3 + M$, est forcément accompagnée d'approximations. Nous ne pouvons pas déterminer à quel point ces approximations conserveraient la précision sur les caractéristiques des résonances, et à quel point elles resteraient valides. Une méthode sûre, mais extrêmement coûteuse, serait l'étude complète à trois corps de $O + O_2 + M$, pour les différents corps M présents dans la stratosphère ($N_2, O_2, O_3, Ar, CO_2\dots$), ce qui reste pour le moment très difficile d'accès même pour les supercalculateurs les plus avancés au vu du nombre de degrés de liberté et d'équations couplées à résoudre pour ce type de collisions, ainsi que peu adapté aux expériences actuelles, davantage conçues pour des collisions à deux corps (notamment par jets croisés).

En complément des caractéristiques de nature scalaire d'une réaction (sections efficaces intégrales, taux de réaction et temps de vie du complexe), il est intéressant d'observer ses propriétés vectorielles. Ainsi avons-nous étudié les bases du formalisme quantique de la stéréodynamique⁹⁹ dans le chapitre 3 pour compléter l'étude de la réaction d'échange de l'oxygène. Ce formalisme nous a permis d'explorer les relations entre les différents vecteurs caractérisant une collision réactive, notamment entre le vecteur d'onde d'approche des réactifs \mathbf{k} et le moment angulaire rotationnel \mathbf{j} ou l'axe de la diatomique \mathbf{r} .

Nous avons appliqué ce formalisme à la réaction $^{18}O + ^{16}O^{16}O \longrightarrow ^{18}O^{16}O + ^{16}O$ à partir des éléments de matrice de diffusion (matrice \mathbf{S}) précédemment calculés.⁵³ J'ai développé un code MATLAB® pour calculer les moments de polarisation en fonction de l'état rotationnel de la diatomique des réactifs, de l'angle de diffusion et de l'énergie de collision. À partir des tracés des moments de polarisations et des portraits stéréodynamiques, nous avons conclu que beaucoup de mécanismes de réaction sont possibles, mais qu'ils varient très fortement avec l'état rotationnel et l'angle de diffusion.¹⁰⁴ Les préférences d'orientation m'ont également permis de clarifier la contradiction apparente entre les résultats obtenus par l'étude stéréodynamique et la topographie de la surface d'énergie potentielle (SEP). En effet, les approches des réactifs menant à la formation d'ozone métastable (figures 4.9–4.11) semblaient être interdites par la présence de barrières dans la SEP. La prise en compte du paramètre d'impact nous a permis de concilier un angle de diffusion proche de 0°, 90° ou 180° tout en permettant une disposition favorable à la formation d'ozone.¹⁰⁵ Un approfondissement de cette étude pourrait se faire par la prise en compte des autres isotopologues de l'ozone ainsi que par le calcul des propriétés stéréodynamiques des produits de la réaction, et de rapprocher ces résultats de futures expériences.

Bibliographie

- [1] E. HAGENBACH. *Christian Friedrich SCHÖNBEIN Programm für die Rectoratsfeier der Universität*. Schweighauser, 1868.
- [2] M. B. RUBIN. « The History of Ozone. The SCHÖNBEIN Period, 1839–68 ». *Bull. Hist. Chem.* 26.1 (2001), p. 40-56.
- [3] G. M. B. DOBSON et D. N. HARRISON. « Measurements of the Amount of Ozone in the Earth's Atmosphere and Its Relation to Other Geophysical Conditions ». *Proc. Roy. Soc. London A* 110.756 (1926), p. 660-693.
- [4] C. McELROY et P. FOGAL. « Ozone: From discovery to protection ». *Atmos. Ocean* 46.1 (2008), p. 1-13.
- [5] C. FABRY et H. BUISSON. « L'absorption de l'ultra-violet par l'ozone et la limite du spectre solaire ». *J. Phys. Theor. Appl.* 3.1 (1913), p. 196-206.
- [6] S. CHAPMAN. « On ozone and atomic oxygen in the upper atmosphere ». *London Edinburgh Philos. Mag. J. Sci.* 10.64 (1930), p. 369-383.
- [7] J. SEHESTED, O. J. NIELSEN, H. EGSGAARD, N. W. LARSEN, T. S. ANDERSEN et T. PEDERSEN. « Kinetic study of the formation of isotopically substituted ozone in argon ». *J. Geophys. Res. Atmos.* 103.D3 (1998), p. 3545-3552.
- [8] J. E. HEIDENREICH et M. H. THIEMENS. « A non-mass-dependent isotope effect in the production of ozone from molecular oxygen ». *J. Chem. Phys.* 78.2 (1983), p. 892-895.
- [9] M. J. MOLINA et F. S. ROWLAND. « Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone ». *Nature* 249.5460 (1974), p. 810-812.
- [10] P. A. NEWMAN, L. D. OMAN, A. R. DOUGLASS, E. L. FLEMING, S. M. FRITH, M. M. HURWITZ, S. R. KAWA, C. H. JACKMAN, N. A. KROTKOV, E. R. NASH, J. E. NIELSEN, S. PAWSON, R. S. STOLARSKI et G. J. M. VELDERS. « What would have happened to the ozone layer if chlorofluorocarbons (CFCs) had not been regulated? » *Atmos. Chem. Phys.* 9.6 (2009), p. 2113-2128.
- [11] K. MOLLENHAUER et H. TSCHÖKE. *Handbook of Diesel Engines*. Springer Science & Business Media, 2010.

- [12] L. S. JAFFE. « The Biological Effects of Ozone on Man and Animals ». *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 28.3 (1967), p. 267-277.
- [13] M. G. MUSTAFA. « Biochemical basis of ozone toxicity ». *Free Radical Bio. Med.* 9.3 (1990), p. 245-265.
- [14] R. E. WESTON. « Anomalous or Mass-Independent Isotope Effects ». *Chem. Rev.* 99.8 (1999), p. 2115-2136.
- [15] A. HEUSER, T. TÜTKEN, N. GUSSONE et S. J. G. GALER. « Calcium isotopes in fossil bones and teeth — Diagenetic versus biogenic origin ». *Geochim. Cosmochim. Ac.* 75.12 (2011), p. 3419-3433.
- [16] J. E. MARTIN, T. TACAIL, J. BRAGA, T. E. CERLING et V. BALTER. « Calcium isotopic ecology of Turkana Basin hominins ». *Nat. Commun.* 11.1 (2020), p. 3587.
- [17] V. K. RAI, T. L. JACKSON et M. H. THIEMENS. « Photochemical Mass-Independent Sulfur Isotopes in Achondritic Meteorites ». *Science* 309.5737 (2005), p. 1062-1065.
- [18] J. LABIDI, J. FARQUHAR, C. M. O. ALEXANDER, D. L. ELDRIDGE et H. ODURO. « Mass independent sulfur isotope signatures in CMs: Implications for sulfur chemistry in the early solar system ». *Geochim. Cosmochim. Ac.* 196 (2017), p. 326-350.
- [19] K. MAUERSBERGER. « Measurement of heavy ozone in the stratosphere ». *Geophys. Res. Lett.* 8.8 (1981), p. 935-937.
- [20] M. H. THIEMENS et J. E. HEIDENREICH. « The mass-independent fractionation of oxygen: A novel isotope effect and its possible cosmochemical implications ». *Science* 219.4588 (1983), p. 1073-1075.
- [21] C. JANSSEN, J. GUENTHER, K. MAUERSBERGER et D. KRANKOWSKY. « Kinetic origin of the ozone isotope effect: a critical analysis of enrichments and rate coefficients ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3.21 (2001), p. 4718-4721.
- [22] J.-M. LAUNAY et M. LE DOURNEUF. « Hyperspherical close-coupling calculation of integral cross sections for the reaction $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ ». *Chem. Phys. Lett.* 163.2-3 (1989), p. 178-188.
- [23] P. HONVAULT et J.-M. LAUNAY. « Quantum Dynamics of Insertion Reactions ». *Theory of Chemical Reaction Dynamics*. Sous la dir. d'A. LAGANA et G. LENDVAY. T. 145. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 2005, p. 187-215.
- [24] D. G. TRUHLAR et J. T. MUCKERMAN. « Reactive Scattering Cross Sections III: Quasiclassical and Semiclassical Methods ». *Atom - Molecule Collision Theory: A Guide for the Experimentalist*. Sous la dir. de R. B. BERNSTEIN. Boston, MA : Springer US, 1979, p. 505-566.
- [25] M. KARPLUS, R. N. PORTER et R. D. SHARMA. « Exchange Reactions with Activation Energy. I. Simple Barrier Potential for (H, H_2) ». *J. Chem. Phys.* 43.9 (1965), p. 3259-3287.

- [26] E. J. RACKHAM, T. GONZALEZ-LEZANA et D. E. MANOLOPOULOS. « A rigorous test of the statistical model for atom–diatom insertion reactions ». *J. Chem. Phys.* 119.24 (2003), p. 12895-12907.
- [27] G. LARICCHIA, P. VAN REETH, S. E. FAYER, S. J. BRAWLEY, R. KADOKURA, A. LORETI et M. SHIPMAN. « A statistical description of scattering at the quantum level ». *Sci. Rep.* 8.1 (2018), p. 15056.
- [28] W. HAUSER et H. FESHBACH. « The Inelastic Scattering of Neutrons ». *Phys. Rev.* 87.2 (1952), p. 366-373.
- [29] W. H. MILLER. « Study of the Statistical Model for Molecular Collisions ». *J. Chem. Phys.* 52.2 (1970), p. 543-551.
- [30] R. KOSLOFF. « Time-dependent quantum-mechanical methods for molecular dynamics ». *J. Phys. Chem.* 92.8 (1988), p. 2087-2100.
- [31] B. JACKSON. « Time-Dependent Wave Packet Approach to Quantum Reactive Scattering ». *Annu. Rev. Phys. Chem.* 46.1 (1995), p. 251-274.
- [32] A. LAGANÀ, A. RIGANELLI, G. BERTHIER, H. FISCHER, K. FUKUI, G. G. HALL, J. HINZE, J. JORTNER, W. KUTZELNIGG, K. RUEDENBERG et J. TOMASI, éd. *Reaction and Molecular Dynamics: Proceedings of the European School on Computational Chemistry, Perugia, Italy, July (1999)*. T. 75. Lecture Notes in Chemistry. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2000.
- [33] H.-D. MEYER, F. GATTI et G. A. WORTH. « Basic MCTDH Theory ». *Multidimensional Quantum Dynamics*. John Wiley & Sons, Ltd. Chap. 3, p. 17-30.
- [34] V. AQUILANTI, S. CAVALLI et G. GROSSI. « Hyperspherical coordinates for molecular dynamics by the method of trees and the mapping of potential energy surfaces for triatomic systems ». *J. Chem. Phys.* 85.3 (1986), p. 1362-1375.
- [35] R. T. PACK et G. A. PARKER. « Quantum reactive scattering in three dimensions using hyperspherical (APH) coordinates. Theory ». *J. Chem. Phys.* 87.7 (1987), p. 3888-3921.
- [36] L. DELVES. « Tertiary and general-order collisions (II) ». *Nucl. Phys.* 20 (1960), p. 275-308.
- [37] A. KUPPERMANN et P. G. HIPES. « Three-dimensional quantum mechanical reactive scattering using symmetrized hyperspherical coordinates ». *J. Chem. Phys.* 84.10 (1986), p. 5962-5964.
- [38] B. LEPESTIT, J.-M. LAUNAY et M. LE DOURNEUF. « Quantum study of electronically non-adiabatic collinear reactions. I. Hyperspherical description of the electronuclear dynamics ». *Chem. Phys.* 106.1 (1986), p. 103-110.
- [39] V. AQUILANTI et S. CAVALLI. « Coordinates for molecular dynamics: Orthogonal local systems ». *J. Chem. Phys.* 85.3 (1986), p. 1355-1361.

- [40] R. C. WHITTEN et F. T. SMITH. « Symmetric Representation for Three-Body Problems. II. Motion in Space ». *J. Math. Phys.* 9.7 (1968), p. 1103-1113.
- [41] R. B. WALKER et E. F. HAYES. « Direct determination of scattering time delays using the *R*-matrix propagation method ». *J. Chem. Phys.* 91.7 (1989), p. 4106-4110.
- [42] R. T. PACK, E. A. BUTCHER et G. A. PARKER. « Accurate three-dimensional quantum probabilities and collision lifetimes of the H + O₂ combustion reaction ». *J. Chem. Phys.* 102.15 (1995), p. 5998-6012.
- [43] Z. DARAKJIAN et E. F. HAYES. « Extension of the Pack–Parker quantum reactive scattering method to include direct calculation of time delays ». *J. Chem. Phys.* 93.12 (1990), p. 8793-8797.
- [44] Z. DARAKJIAN, P. PENDERGAST et E. F. HAYES. « Direct calculation of time delays and eigenlifetimes for the reaction He + H₂⁺ ⇌ HeH⁺ + H ». *J. Chem. Phys.* 102.11 (1995), p. 4461-4471.
- [45] V. AQUILANTI, S. CAVALLI et D. DE FAZIO. « Hyperquantization algorithm. I. Theory for triatomic systems ». *J. Chem. Phys.* 109.10 (1998), p. 3792-3804.
- [46] V. AQUILANTI, S. CAVALLI, D. DE FAZIO, A. SIMONI et T. V. TSCHERBUL. « Direct evaluation of the lifetime matrix by the hyperquantization algorithm: Narrow resonances in the F + H₂ reaction dynamics and their splitting for nonzero angular momentum ». *J. Chem. Phys.* 123.5 (2005), p. 054314.
- [47] B. R. JOHNSON. « The multichannel log-derivative method for scattering calculations ». *J. Comput. Phys.* 13.3 (1973), p. 445-449.
- [48] D. E. MANOLOPOULOS. « An improved log derivative method for inelastic scattering ». *J. Chem. Phys.* 85.11 (1986), p. 6425-6429.
- [49] F. T. SMITH. « Lifetime Matrix in Collision Theory ». *Phys. Rev.* 118.1 (1960), p. 349-356.
- [50] E. P. WIGNER. « Lower Limit for the Energy Derivative of the Scattering Phase Shift ». *Phys. Rev.* 98.1 (1955), p. 145-147.
- [51] E. PRIVAT, G. GUILLON et P. HONVAULT. « Extension of the Launay Quantum Reactive Scattering Code and Direct Computation of Time Delays ». *J. Chem. Theory Comput.* 15.10 (2019), p. 5194-5198.
- [52] G. GUILLON, T. RAJAGOPALA RAO, S. MAHAPATRA et P. HONVAULT. « Quantum Dynamics of the ¹⁸O + ³⁶O₂ Collision Process ». *J. Chem. Phys.* 119.50 (2015), p. 12512-12516.
- [53] T. RAJAGOPALA RAO, G. GUILLON, S. MAHAPATRA et P. HONVAULT. « Quantum dynamics of ¹⁶O + ³⁶O₂ and ¹⁸O + ³²O₂ exchange reactions ». *J. Chem. Phys.* 142.17 (2015), p. 174311.

- [54] G. GUILLON, P. HONVAULT, R. KOCHANOV et V. TYUTEREV. « First-Principles Computed Rate Constant for the O + O₂ Isotopic Exchange Reaction Now Matches Experiment ». *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018), p. 1931-1936.
- [55] D. BABIKOV, B. K. KENDRICK, R. B. WALKER, R. T PACK, P. FLEURAT-LESARD et R. SCHINKE. « Metastable states of ozone calculated on an accurate potential energy surface ». *J. Chem. Phys.* 118.14 (2003), p. 6298-6308.
- [56] V. G. TYUTEREV, R. V. KOCHANOV, S. A. TASHKUN, F. HOLKA et P. G. SZALAY. « New analytical model for the ozone electronic ground state potential surface and accurate *ab initio* vibrational predictions at high energy range ». *J. Chem. Phys.* 139.13 (2013), p. 134307.
- [57] B. RUSCIC, R. E. PINZON, M. L. MORTON, G. von LASZEWSKI, S. J. BITTNER, S. G. NIJSURE, K. A. AMIN, M. MINKOFF et A. F. WAGNER. « Introduction to Active Thermo-chemical Tables: Several “Key” Enthalpies of Formation Revisited ». *J. Phys. Chem. A* 108.45 (2004), p. 9979-9997.
- [58] Y.-R. LUO. *Comprehensive handbook of chemical bond energies*. Boca Raton : CRC Press, 2007.
- [59] F. A. LINDEMANN, S. ARRHENIUS, I. LANGMUIR, N. R. DHAR, J. PERRIN et W. C. McC. LEWIS. « Discussion on “the radiation theory of chemical action” ». *Trans. Faraday Soc.* 17.0 (1922), p. 598-606.
- [60] K. MAUERSBERGER, D. KRANKOWSKY et C. JANSSEN. « Oxygen Isotope Processes and Transfer Reactions ». *Space Sci. Rev.* 106 (2003), p. 265-279.
- [61] K. LUTHER, K. OUM et J. TROE. « The role of the radical-complex mechanism in the ozone recombination/dissociation reaction ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7.14 (2005), p. 2764.
- [62] A. TEPLUKHIN et D. BABIKOV. « A full-dimensional model of ozone forming reaction: the absolute value of the recombination rate coefficient, its pressure and temperature dependencies ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18.28 (2016), p. 19194-19206.
- [63] E. PRIVAT, G. GUILLON et P. HONVAULT. « Direct time delay computation applied to the O + O₂ exchange reaction at low energy: Lifetime spectrum of O₃^{*} species ». *J. Chem. Phys.* 154.10 (2021), p. 104303.
- [64] R. SIEBERT, R. SCHINKE et M. BITTEREROVÁ. « Spectroscopy of ozone at the dissociation threshold: Quantum calculations of bound and resonance states on a new global potential energy surface ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001), p. 1795-1798.
- [65] J. MURRELL et S. FARANTOS. « An analytical function for the potential energy surface of ozone ». *Molecular Physics* 34.4 (1977), p. 1185-1188.
- [66] H. HIPPLER, R. RAHN et J. TROE. « Temperature and pressure dependence of ozone formation rates in the range 1–1000 bar and 90–370 K ». *J. Chem. Phys.* 93.9 (1990), p. 6560-6569.

- [67] M. R. WIEGELL, N. W. LARSEN, T. PEDERSEN et H. EGSGAARD. « The temperature dependence of the exchange reaction between oxygen atoms and dioxygen molecules studied by means of isotopes and spectroscopy ». *Int. J. Chem. Kinet.* 29.10 (1997), p. 745-753.
- [68] R. SCHINKE, S. Y. GREBENSHCHIKOV, M. V. IVANOV et P. FLEURAT-LESSARD. « Dynamical Studies of the Ozone Isotope Effect: A Status Report ». *Annu. Rev. Phys. Chem.* 57 (2006), p. 625-661.
- [69] M. AYOUZ et D. BABIKOV. « Global permutationally invariant potential energy surface for ozone forming reaction ». *J. Chem. Phys.* 138.16 (2013), p. 164311.
- [70] S. Y. LIN et H. GUO. « Quantum statistical study of O + O₂ isotopic exchange reactions: Cross sections and rate constants ». *J. Phys. Chem. A* 110.16 (2006), p. 5305-5311.
- [71] R. DAWES, P. LOLUR, A. LI, B. JIANG et H. GUO. « Communication: An accurate global potential energy surface for the ground electronic state of ozone ». *J. Chem. Phys.* 139.20 (2013), p. 201103.
- [72] S. KASSI et A. CAMPARGUE. « Cavity ring down spectroscopy with 5×10^{-13} cm⁻¹ sensitivity ». *J. Chem. Phys.* 137 (2012), p. 234201.
- [73] S. VASILCHENKO, A. BARBE, E. STARIKOVA, S. KASSI, D. MONDELAIN, A. CAMPARGUE et V. TYUTEREV. « Detection and assignment of ozone bands near 95% of the dissociation threshold: Ultrasensitive experiments for probing potential energy function and vibrational dynamics ». *Phys. Rev. A* 102.5 (2020), p. 052804.
- [74] P. HONVAULT, G. GUILLON, R. KOCHANOV et V. TYUTEREV. « Quantum mechanical study of the $^{16}\text{O} + {}_{18}\text{O}^{18}\text{O} \longrightarrow {}^{16}\text{O}^{18}\text{O} + {}^{18}\text{O}$ exchange reaction: Integral cross sections and rate constants ». *J. Chem. Phys.* 149 (2018), p. 214304.
- [75] P. FLEURAT-LESSARD, S. Y. GREBENSHCHIKOV, R. SCHINKE, C. JANSEN et D. KRANKOWSKY. « Isotope dependence of the O + O₂ exchange reaction: Experiment and theory ». *J. Chem. Phys.* 119.9 (2003), p. 4700-4712.
- [76] S. M. ANDERSON, D. HÜLSEBUSCH et K. MAUERSBERGER. « Surprising rate coefficients for four isotopic variants of O + O₂ + M ». *J. Chem. Phys.* 107.14 (1997), p. 5385-5392.
- [77] B. C. HATHORN et R. A. MARCUS. « An Intramolecular Theory of the Mass-Independent Isotope Effect for Ozone. I ». *J. Chem. Phys.* 111 (1999), p. 4087-4100.
- [78] R. A. MARCUS. « Theory of Mass-Independent Fractionation of Isotopes, Phase Space Accessibility, and a Role of Isotopic Symmetry ». *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 110 (2013), p. 17703-17707.
- [79] D. CHARLO et D. C. CLARY. « Quantum-mechanical calculations on termolecular association reactions XY + Z + M → XYZ + M: Application to ozone formation ». *J. Chem. Phys.* 117 (2002), p. 1660-1772.

- [80] D. CHARLO et D. C. CLARY. « Quantum-mechanical calculations on pressure and temperature dependence of three-body recombination reactions: Application to ozone formation rates ». *J. Chem. Phys.* 120 (2004), p. 2700.
- [81] S. Y. GREBENSHCHIKOV et R. SCHINKE. « Towards quantum mechanical description of the unconventional mass-dependent isotope effect in ozone: Resonance recombination in the strong collision approximation ». *J. Chem. Phys.* 131 (2009), p. 181103.
- [82] I. GAYDAY, E. GRUSHNIKOVA et D. BABIKOV. « Influence of the Coriolis effect on the properties of scattering resonances in symmetric and asymmetric isotopomers of ozone ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020), p. 27560-27571.
- [83] A. TEPLUKHIN et D. BABIKOV. « Several Levels of Theory for Description of Isotope Effects in Ozone: Symmetry Effect and Mass Effect ». *J. Phys. Chem. A* 122 (2018), p. 9177-9190.
- [84] A. TEPLUKHIN, I. GAYDAY et D. BABIKOV. « Several levels of theory for description of isotope effects in ozone: Effect of resonance lifetimes and channel couplings ». *J. Chem. Phys.* 149 (2018), p. 164302.
- [85] M. KRYVOHуз et R. A. MARCUS. « Coriolis coupling as a source of non-RRKM effects in triatomic near-symmetric top molecules: Diffusive intramolecular energy exchange between rotational and vibrational degrees of freedom ». *J. Chem. Phys.* 132 (22 2010), p. 224304.
- [86] M. KRYVOHуз et R. A. MARCUS. « Coriolis coupling as a source of non-RRKM effects in ozone molecule: Lifetime statistics of vibrationally excited ozone molecules ». *J. Chem. Phys.* 132 (2010), p. 224305.
- [87] D. BABIKOV, B. K. KENDRICK, R. B. WALKER, R. T. PACK, P. FLEURAT-LESSARD et R. SCHINKE. « Formation of Ozone: Metastable States and Anomalous Isotope Effect ». *J. Chem. Phys.* 119 (2003), p. 2577-2589.
- [88] D. BABIKOV, B. K. KENDRICK, R. B. WALKER, R. SCHINKE et R. T. PACK. « Quantum Origin of an Anomalous Isotope Effect in Ozone Formation ». *Chem. Phys. Lett.* 372 (2003), p. 686-691.
- [89] D. BABIKOV, B. K. KENDRICK, R. B. WALKER, R. T. PACK, P. FLEURAT-LESSARD et R. SCHINKE. « Metastable States of Ozone Calculated on an Accurate Potential Energy Surface ». *J. Chem. Phys.* 118 (2003), p. 6298-6308.
- [90] T. XIE et J. M. BOWMAN. « Quantum inelastic scattering study of isotope effects in ozone stabilization dynamics ». *Chem. Phys. Lett.* 412 (2005), p. 131-134.
- [91] M. V. IVANOV, S. Y. GREBENSHCHIKOV et R. SCHINKE. « Quantum mechanical study of vibrational energy transfer in Ar-O₃ collisions: Influence of symmetry ». *J. Chem. Phys.* 130 (17 2009), p. 174311-1.

- [92] A. F. WAGNER et V. MCKOY. « Quantum mechanical calculations of rotational-vibrational scattering in homonuclear diatom-atom collisions ». *J. Chem. Phys.* 58.6 (1973), p. 2604-2620.
- [93] M. V. IVANOV et R. SCHINKE. « Vibrational energy transfer in Ar–O₃ collisions: comparison of rotational sudden, breathing sphere, and classical calculations ». *Mol. Phys.* 108 (2010), p. 259-268.
- [94] K. TAKAHASHI, M. Y. HAYES et R. T. SKODJE. « A study of resonance progressions in the F + HCl → Cl + HF reaction: A lifetime matrix analysis of pre-reactive and post-reactive collision complexes ». *J. Chem. Phys.* 138.2 (2013), p. 024309.
- [95] N. SMITH et S. van der WALT. « A Better Default Colormap for Matplotlib ». Présentée à la 14^e conférence Scientific Computing with Python (SciPy), Austin, TX, 2015.
- [96] B. KENDRICK et R. T. PACK. « Recombination resonances in thermal H + O₂ scattering ». *Chemical Physics Letters* 235.3-4 (1995), p. 291-296.
- [97] V. AQUILANTI, S. CAVALLI, A. SIMONI, A. AGUILAR, J. M. LUCAS et D. DE FAZIO. « Lifetime of reactive scattering resonances: Q-matrix analysis and angular momentum dependence for the F + H₂ reaction by the hyperquantization algorithm ». *J. Chem. Phys.* 121.23 (2004), p. 11675-11690.
- [98] R. D. LEVINE. *Molecular Reaction Dynamics*. Cambridge : Cambridge University Press, 2005.
- [99] M. P. de MIRANDA, D. C. CLARY, J. F. CASTILLO et D. E. MANOLOPOULOS. « Using quantum rotational polarization moments to describe the stereodynamics of the H + D₂(v = 0, j = 0) → HD(v', j') + D reaction ». *J. Chem. Phys.* 108.8 (1998), p. 3142-3153.
- [100] J. ALDEGUNDE, J. M. ALVARIÑO, B. K. KENDRICK, V. SÁEZ RÁBANOS, M. P. de MIRANDA et F. J. AOIZ. « Analysis of the H + D₂ reaction mechanism through consideration of the intrinsic reactant polarisation ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8.42 (2006), p. 4881-4896.
- [101] M. P. de MIRANDA et D. C. CLARY. « Quantum dynamical stereochemistry of atom–diatom reactions ». *J. Chem. Phys.* 106.11 (1997), p. 4509-4521.
- [102] J. ALDEGUNDE, M. P. de MIRANDA, J. M. HAIGH, B. K. KENDRICK, V. SÁEZ RÁBANOS et F. J. AOIZ. « How Reactants Polarization Can Be Used to Change and Unravel Chemical Reactivity ». *J. Phys. Chem. A* 109.28 (2005), p. 6200-6217.
- [103] J. ALVARIÑO, V. AQUILANTI, S. CAVALLI, S. CROCCHIANTI, A. LAGANÀ et T. MARTINEZ. « Stereodynamics from the Stereodirected Representation of the Exact Quantum S-matrix: The Li + HF → LiF + H Reaction ». *J. Phys. Chem. A* 102.47 (1998), p. 9638-9644.

- [104] E. PRIVAT, G. GUILLON et P. HONVAULT. « Quantum stereodynamics of the $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O} \rightarrow ^{16}\text{O}^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}$ exchange reaction at low collision energy ». *Chem. Phys. Lett.* 685, Supplement C (2017), p. 427-431.
- [105] E. PRIVAT, G. GUILLON et P. HONVAULT. « Dependence on collision energy of the stereodynamical properties of the $^{18}\text{O} + ^{32}\text{O}_2$ exchange reaction ». *Mol. Phys.* 116, 12 (2018), p. 1635-1641.
- [106] G. GUILLON et P. HONVAULT. « Quantum Dynamics of the $^{17}\text{O} + ^{32}\text{O}_2$ Collision Process ». *J. Phys. Chem. A* 120, 42 (2016), p. 8254-8258.
- [107] D. M. BRINK et G. R. SATCHLER. *Angular Momentum*. Clarendon Press; 3rd edition, 1994.
- [108] C. VALLANCE, M. BROUARD et ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY (GREAT BRITAIN). *Tutorials in Molecular Reaction Dynamics*. Royal Society of Chemistry, 2010.

Publications



Research paper

Quantum stereodynamics of the $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O} \rightarrow ^{16}\text{O}^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}$ exchange reaction at low collision energy

Erwan Privat, Grégoire Guillon, Pascal Honvault*

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303, CNRS-Université de Bourgogne-Franche-Comté, F-21078 Dijon Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 June 2017

In final form 3 August 2017

Available online 9 August 2017

Keywords:

Ozone

Collision

Exchange reaction

Stereodynamical portraits

ABSTRACT

We present a quantum study of stereodynamics of the $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O}(v=0, j=1) \rightarrow ^{16}\text{O}^{18}\text{O}(v'=0, j') + ^{16}\text{O}$ exchange reaction at a collision energy $E_{\text{coll}} = 0.01$ eV. Polarization moments of the reactants have been computed and stereodynamical portraits have been generated. The results show that the reactant preferred relative orientations are strongly dependent on the scattering angle and on the product rotational states.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The anomalous isotopic composition of ozone in stratosphere has been discovered in 1981 by Mauersberger [1] and reproduced in the laboratory by Heidenreich and Thiemens [2], however, it is a phenomenon not yet fully understood. Ozone is roughly equally enriched in ^{17}O and ^{18}O , and hence does not follow usual mass fractionation laws [3]. This effect is called mass-independent fractionation (MIF) [4], and is related to the recombination reaction $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$ (where M is a buffer gas such as N_2). The $\text{O} + \text{O}_2$ collision leads to a rovibrationally excited and metastable ozone complex O_3^* , which then either decays back to $\text{O}_2 + \text{O}$ fragments (exchange reaction), or stabilizes by colliding with M (recombination reaction). The recombination rate depends on the oxygen isotopes from which it is formed. As the exchange reaction rate also depends on the isotopes [5–8], a competition occurs between those two processes. In a previous paper [9], full quantum cross sections and rate constants have been computed for the $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O} \rightarrow ^{16}\text{O}^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}$ exchange reaction. A better understanding of this process, along with the $^{16}\text{O} + ^{18}\text{O}^{18}\text{O} \rightarrow ^{16}\text{O}^{18}\text{O} + ^{18}\text{O}$ reaction is likely to bring new elements to clarify the ^{18}O -enriched ozone formation.

The oxygen exchange reaction possesses strong anisotropic properties. So in order to fully analyze it, we need not only to study its scalar properties (such as integral cross sections) presented in Ref. [9], but also the preferred relative orientation of the reactants

that lead to an effective oxygen exchange. This orientation is mainly described by the interatomic axis direction \mathbf{r} and the rotational angular momentum \mathbf{j} .

Although the stereodynamics of other atom-diatom reactions have been studied (see for instance Refs. [10–14]), this article presents the first stereodynamical analysis of the oxygen exchange reaction, using polarization moments of the reactants and stereodynamical portraits based on a quantum formalism [11,15]. The polarization moments are used to describe quantitatively how likely it is to find the reactants in a certain orientation. However, the portraits are effective to visualize globally the spatial distribution of the stereodynamical vectors, and get physical insight of the reaction mechanisms.

The goal of this paper is to study the stereodynamical properties of the $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O}(v=0, j=1) \rightarrow ^{16}\text{O}^{18}\text{O}(v'=0, j') + ^{16}\text{O}$ exchange reaction at a selected collision energy of $E_{\text{coll}} = 0.01$ eV. In Section 2 we present the theoretical tools used to perform our calculations. Then, we present and discuss results of numerical computing for various stereodynamic observables in Section 3. Summary and conclusions are gathered in Section 4.

2. Theory

2.1. Scattering frame and stereodynamic vectors

The complete quantum theory employed for our analysis has been detailed in previous articles [10–13]. We outline here the essential concepts we used to perform our study.

* Corresponding author.

E-mail address: pascal.honvault@univ-fcomte.fr (P. Honvault).

We start by describing the scattering frame. Fig. 1 shows the vectors of interest, being the reactant-approach wave vector \mathbf{k} , the product-recoil wave vector \mathbf{k}' , the vector linked to the internatomic axis \mathbf{r} of the diatomic, and its rotational angular momentum \mathbf{j} , which we will note in spherical coordinates respectively $(\|\mathbf{r}\|, \theta_r, \phi_r)$ and $(\|\mathbf{j}\|, \theta_j, \phi_j)$. Similar notation is used for the products (\mathbf{r}' and \mathbf{j}'). We finally define the scattering angle θ , formed by \mathbf{k} and \mathbf{k}' , which resides in the scattering plane. Then, we define the scattering frame by identifying the z -axis with \mathbf{k} and by choosing x such as reactants and products stand in the $y = 0$ scattering plane.

2.2. Polarization moments

We start from the S -matrix elements to compute the scattering amplitude in helicity representation

$$f_{\Omega'\Omega}(\theta) = \sum_J (2J+1) d_{\Omega'\Omega}^J S_{v'j'\Omega',vj\Omega}^J, \quad (1)$$

where Ω (Ω') is the projection of \mathbf{j} (\mathbf{j}') on z [12] and $d_{\Omega'\Omega}^J$ is a Wigner reduced rotation matrix element [16]. The S -matrix elements depend on total angular momentum quantum number J , and on the initial (v,j) and final (v',j') rovibrational states. The S -matrix elements were computed in a previous study [9] using a time-independent quantum mechanical method based on a hyperspherical formalism and on a recent potential energy surface of O_3 [8].

We then compute the reactant polarization moments, namely the state-to-state \mathbf{j} polarization dependent differential cross sections (PDDCS). They are a function of the initial and final internal states of the molecules, and of the scattering angle. They are computed from the scattering amplitude and are written in helicity representation [11] as follows:

$$S_q^{(k)}(\theta) = \frac{1}{N} \sum_{\Omega'\Omega_1\Omega_2} f_{\Omega'\Omega_1}^*(\theta) f_{\Omega'\Omega_2}(\theta) \langle j\Omega_1, kq | j\Omega_2 \rangle, \quad (2)$$

where $\langle j\Omega_1, kq | j\Omega_2 \rangle$ is a Clebsch-Gordan coefficient [16] and

$$N = 2 \sum_{J\Omega'\Omega} (2J+1) |S_{v'j'\Omega',vj\Omega}^J|^2 \quad (3)$$

is a normalization factor [11].

The state-to-state \mathbf{j} -PDDCSs bring the most detailed information on the reaction, but therefore depend on a lot of parameters. To synthesize information, we can prefer to work with the state-to-state polarization parameters (PPs) integrated over θ :

$$s_q^{(k)} = \int_0^\pi S_q^{(k)}(\theta) \sin \theta d\theta. \quad (4)$$

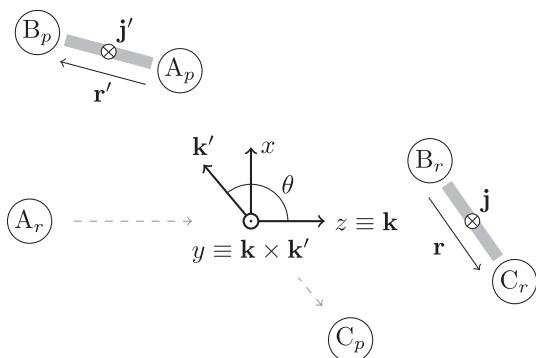


Fig. 1. Reference frame of an atom-diatom collision and associated vectors. The origin is the center of mass of the system. The subscripts r and p indicates reactants and products respectively.

We can also sum over all states to obtain total PDDCSs or total PPs to examine other aspects of the reaction.

Although the complex polarization moments shown above are more suited to calculations, it is easier to interpret the dimensionless renormalized real polarization moments as they provide insights on the reaction mechanisms in terms of the scattering frame axis [11]. They are defined as follows:

$$a_{q+}^{(k)} = \frac{1}{\sqrt{2}a_0^{(0)}} [(-1)^q a_q^{(k)} + a_{-q}^{(k)}], \quad (5)$$

$$a_{q-}^{(k)} = \frac{1}{i\sqrt{2}a_0^{(0)}} [(-1)^q a_q^{(k)} - a_{-q}^{(k)}], \quad (6)$$

$$a_0^{(k)} = \frac{a_0^{(k)}}{a_0^{(0)}}, \quad (7)$$

where $1 \leq q \leq k$. The possible dependence on θ has been omitted for convenience. The coefficients $a_q^{(k)}$ are the complex polarization moments of rank k and with component q , which will be either the renormalized PDDCSs $S_q^{(k)}(\theta)/S_0^{(0)}(\theta)$ or the PPs $s_q^{(k)}$, depending on the aspect of the reaction we study. The resulting $a_q^{(k)}$ will respectively be the real renormalized PDDCSs $S_q^{(k)}/S_0^{(0)}$ or the real PPs $s_q^{(k)}$. These real counterparts offer information on the orientation of \mathbf{r} and \mathbf{j} . Odd k ranks give information about orientation, while even ones about alignment. The component q specifies the axis. Table 1 synthesizes the meanings for $k \leq 2$. A more detailed explanation of the physical meanings of real polarization moments can be found in Ref. [10]. In this work, the real polarization moments are always used when interpreting the reaction mechanisms.

2.3. Probability density functions

We define the probability density function (PDF) [15] associated to the molecular axis \mathbf{r} by

$$Q_r(\theta_r, \phi_r, \theta) = \sum_{k,q} \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} a_q^{(k)}(\theta) \times \langle j0, k0j0 | Y_{kq}^*(\theta_r, \phi_r), \quad (8)$$

and to the rotational angular momentum \mathbf{j} by

$$Q_j(\theta_j, \phi_j, \theta) = \sum_{k,q} \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} a_q^{(k)}(\theta) \times \langle jj, k0jj | Y_{kq}^*(\theta_j, \phi_j), \quad (9)$$

where Y_{kq} are the spherical harmonics, and $\langle j0, k0j0 \rangle$ and $\langle jj, k0jj \rangle$ Clebsch-Gordan coefficients. These are the functions employed to build the stereodynamical portraits presented in detail below.

3. Results and discussion

3.1. Total PPs

We now study the exchange reaction $^{18}O + ^{16}O^{16}O(v=0, j=1) \rightarrow ^{16}O^{18}O(v'=0, j') + ^{16}O$ at the collision energy $E_{coll} = 0.01$ eV. In order to extract any global preference for the reactants relative orientation, we first determine the total PPs, i.e. polarization moments summed over all final rotational states j' and all scattering angles θ . We have found that $s_0^{(2)} = -0.0345$, that is slightly negative, indicating from Table 1 a favored reaction when $\mathbf{j} \perp \mathbf{k}$ and $\mathbf{r} \parallel \mathbf{k}$. From $s_{2+}^{(2)} = -0.0553$ we deduce that the molecular axis \mathbf{r} is aligned preferentially with the x -axis rather than with the y -axis, however this preference is very small. Fig. 2 shows total PPs portraits; the rotational portrait reveals that \mathbf{j} tends to be aligned with y , in agreement with what was concluded from the PP. The axial portrait shows a slight elongation along the

Table 1

Information brought by the polarization moments about the orientation of \mathbf{r} and \mathbf{j} . The range have been extracted from Ref. [17].

k	q	\mathbf{j} if $a_q^{(k)} > 0$	\mathbf{j} if $a_q^{(k)} < 0$	\mathbf{r} if $a_q^{(k)} > 0$	\mathbf{r} if $a_q^{(k)} < 0$	Range ($j = 1$)
1	1-	parallel to $+y$	parallel to $-y$		perpendicular to y	[−0.707, 0.707]
1	0	parallel to $+z$	parallel to $-z$		perpendicular to z	[−0.707, 0.707]
1	1+	parallel to $+x$	parallel to $-x$		perpendicular to x	[−0.707, 0.707]
2	2-	aligned along $x+y$	aligned along $x-y$	aligned along $x-y$	aligned along $x+y$	[−0.548, 0.548]
2	1-	aligned along $y+z$	aligned along $y-z$	aligned along $y-z$	aligned along $y+z$	[−0.548, 0.548]
2	0	parallel to $\pm z$	perpendicular to z	perpendicular to z	parallel to $\pm z$	[−0.632, 0.316]
2	1+	aligned along $x+z$	aligned along $x-z$	aligned along $x-z$	aligned along $x+z$	[−0.548, 0.548]
2	2+	parallel to $\pm x$	parallel to $\pm y$	parallel to $\pm y$	parallel to $\pm x$	[−0.548, 0.548]

z -axis, from which we can conclude that the reactant diatom $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ is more likely to be parallel to \mathbf{k} .

3.2. State-to-state PPs

We showed in the previous section the global preference for the reactants relative orientation. We now look at the state-to-state portraits, i.e. the dependence of reactants relative orientation probabilities on j' .

Fig. 3 shows the contribution of each j' to the integral cross section σ , together with two polarization parameters. The first thing to notice is that $s_0^{(2)}$ is negative for the most contributing j' , that is for all states except $j' = 5, 6$ or 7 , meaning \mathbf{r} tends to be aligned along the z -axis. We thus deduce that the approach is rather to be collinear. The axial portrait in **Fig. 2** also supports this conclusion. The negative value of $s_0^{(2)}$ for $j' = 0$ tending to zero as j' increases has also been observed in another complex forming reaction, $\text{D}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{HD} + \text{H}^+$ [18]. This effect comes from the conservation of the triatomic parity [19] in the quantum treatment, as already shown [18]. In this case however, the $s_0^{(2)}$ PP becomes positive for $j' = 5, 6$ or 7 , states for which the approach is rather to be perpendicular. The $s_{1-}^{(1)}$ concerns the orientation along the y -axis. We first notice that it has the opposite sign of the $s_0^{(2)}$ PP and the change of sign is also between $j' = 4$ and $j' = 5$, although being small for almost all j' . For $j' = 7$, it indicates a preference for the rotational angular momentum \mathbf{j} to be oriented towards the $-y$ direction.

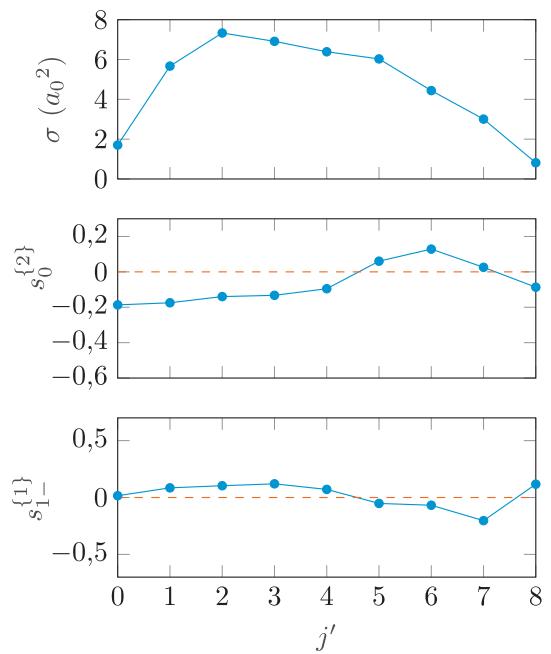


Fig. 3. Integral cross section σ and polarization parameters as a function of the product rotational states j' .

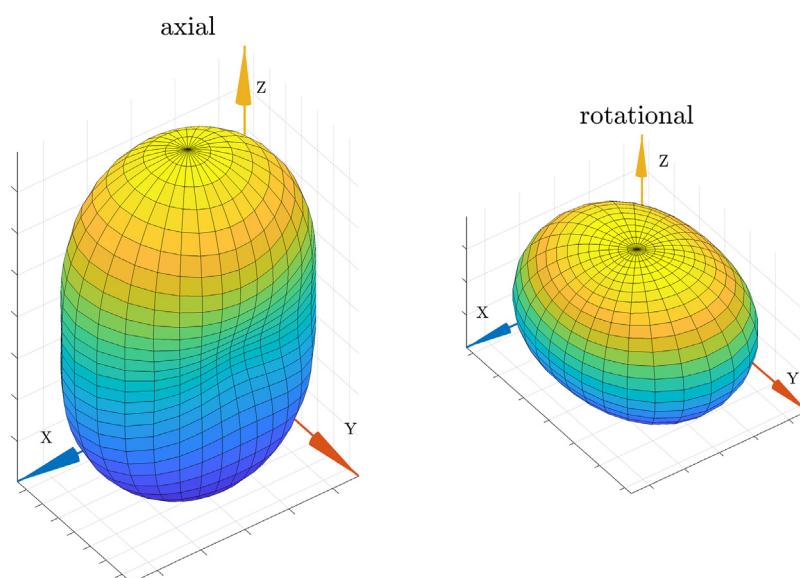


Fig. 2. Total PPs molecular axis and rotational portraits at $E_{\text{coll}} = 0.01$ eV for initial state $j = 1$. The axis have been moved from the center of the box to ease visualization.

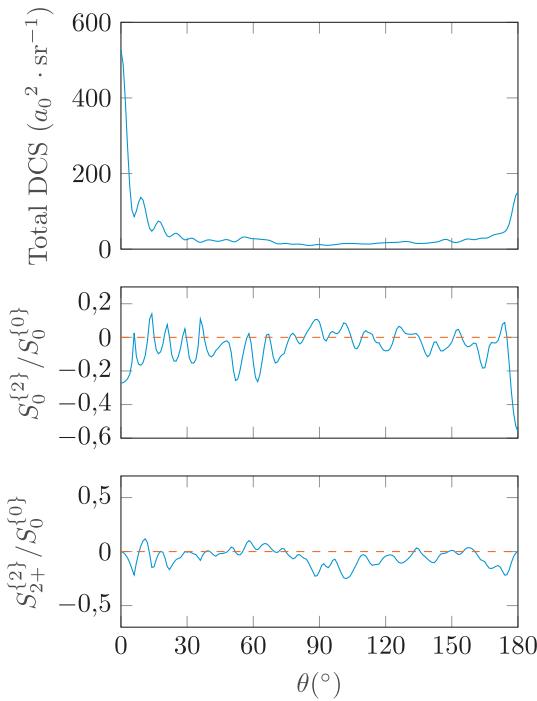


Fig. 4. Total DCS and two selected total PDDCSs of the $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O} \rightarrow ^{16}\text{O}^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}$ exchange reaction, summed over all final j' states at $E_{\text{coll}} = 0.01$ eV.

3.3. Total and state-to-state PDDCSs

Total differential cross section (DCS) and the total PDDCSs have also been computed and are presented in Fig. 4. The differential cross section is higher in the forward scattering region ($\theta \lesssim 20^\circ$), non negligible in the backward scattering region ($\theta \gtrsim 170^\circ$), although quite small on the sideways scattering region. The strong forward scattering is potentially consistent with a stripping mechanism, where the incident ^{18}O atom takes away one of the ^{16}O atom without changing direction.

In Fig. 4 we see that the $S_q^{(k)}/S_0^{(0)}$ PDDCS is oscillating around zero in the sideways scattering region, but mostly negative where the DCS is large, that is in the forward and backward scattering

regions. This implies that head-on collisions are favored, leading to rebound or stripping mechanisms. We also see that the oscillations are stronger in the forward scattering region. The third panel shows the $S_{2+}^{(2)}/S_0^{(0)}$, almost negligible everywhere except in the sideways scattering region ($\theta \simeq 90^\circ$) where it is negative. This shows that globally the molecular axis has no preference for the x - or y -axis, except for $\theta \simeq 90^\circ$ where it is preferably aligned along the x -axis.

The dependence of the $S_q^{(k)}/S_0^{(0)}$ on θ is also found in the state-to-state PDDCSs portraits shown in Fig. 5 for $\theta = 0^\circ$, 90° and 180° , and for three selected j' .

We note first that all backward scattering portraits ($\theta = 180^\circ$) for any j' are quasi-identical. This implies that the products scattered in this direction are formed from reactants having the diatomic axis \mathbf{r} aligned along z , that is from collinear collisions, in accordance with what was concluded with the PDDCSs. The forward scattering however depends strongly on j' , the portraits being in opposite configuration between $j' = 3$ and $j' = 5$ when $\theta = 0^\circ$. This tends to indicate that products can be scattered around this angle independently of the orientation of the diatom. For different j' , when $\theta = 90^\circ$, the molecular axis is aligned along x , meaning that perpendicular approaches scatter the products sideways. The rotational angular momentum does not have a particular orientation for $j' = 3$, but tends to face the $-y$ direction for $j' = 4$ and 5 .

We now compare the portraits with the PDDCS, showed in Fig. 6. When $\theta = 180^\circ$, $S_q^{(k)}/S_0^{(0)}$ is always negative, which confirms that when a rebound mechanism occurs the approach is more likely to be collinear as expected. On the contrary, when $\theta = 0^\circ$ (and for most of the forward scattering region) $S_q^{(k)}/S_0^{(0)}$ becomes positive when j' gets larger than 4, which is shown by the portraits in Fig. 5. We conclude that even if a potential stripping mechanism would not rely on the orientation of the reactants, different orientations lead to products in different rotational states.

4. Summary and conclusions

We have performed a quantum stereodynamics analysis of the $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O} \rightarrow ^{16}\text{O}^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}$ exchange reaction, in continuation to previous work [9] dedicated to the integral cross sections and ther-

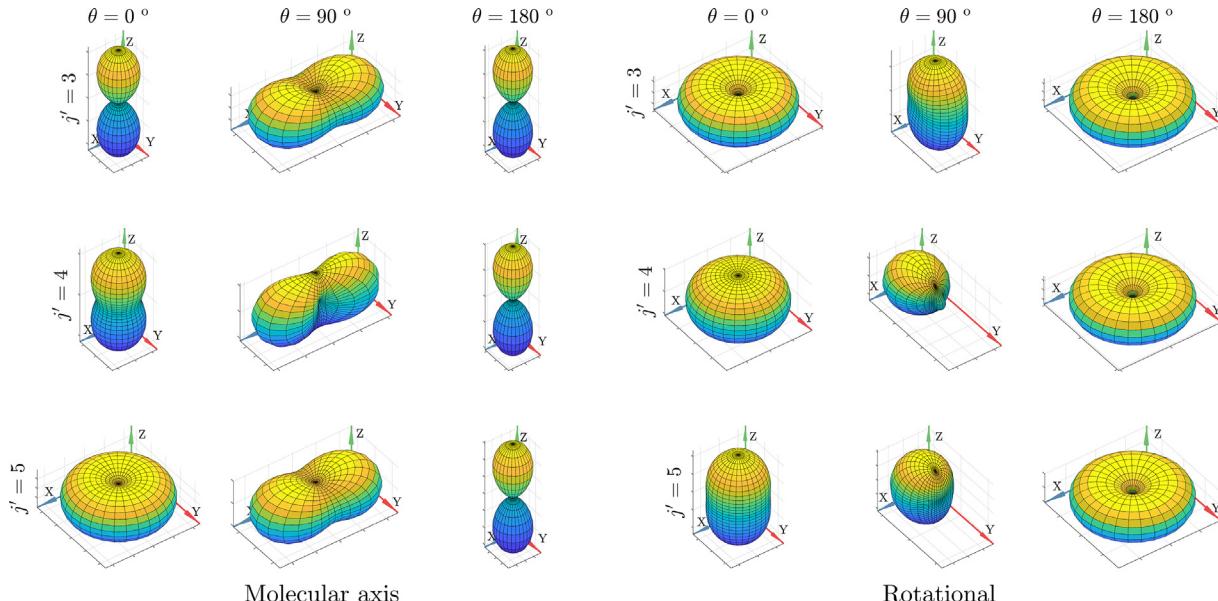


Fig. 5. State-to-state portraits at different scattering angles.

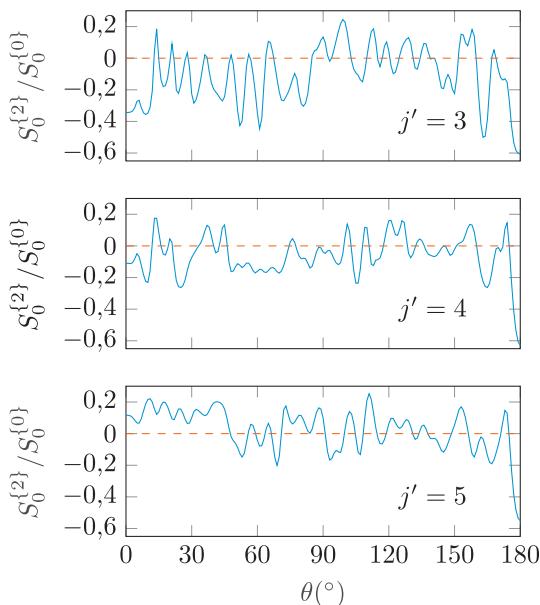


Fig. 6. $S_q^{(k)} / S_0^{(0)}$ for different product rotational state j' .

mal rate constants for the same reaction. The computations are based on S -matrix elements computed in a previous study [9] on a recent *ab initio* potential energy surface of ozone [8].

After having briefly introduced polarization moments and associated stereodynamical portraits, we have expressed our results with both of these tools. Stereodynamical portraits of the molecular axis and rotational angular momentum spatial distributions for the reactants exhibit a strong dependence of the reaction mechanisms on both the scattering angle and the product rotational state. This yields the possibility of many reaction mechanisms. However, summed over final states PDDCs along with total PPs show a slight preference for collinear approaches, that is the reactant diatomic $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ molecular axis \mathbf{r} tends to be aligned along the approach direction \mathbf{k} .

These results provide insight on the reaction mechanisms occurring during the $\text{O} + \text{O}_2$ collisions. They could help to better understand the puzzling MIF phenomenon. Moreover, we hope it will stimulate future stereodynamical experiments on the oxygen exchange reactions.

Acknowledgments

Stereodynamical computations were performed using HPC resources from PSIUN CCUB (Centre de Calcul de l'Université de Bourgogne).

References

- [1] K. Mauersberger, Measurement of heavy ozone in the stratosphere, *Geophys. Res. Lett.* 8 (8) (1981) 935–937.
- [2] J.E. Heidenreich, M.H. Thiemens, A non-mass-dependent isotope effect in the production of ozone from molecular oxygen, *J. Chem. Phys.* 78 (2) (1983) 892–895.
- [3] E.D. Young, A. Galy, H. Nagahara, Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance, *Geochim. Cosmochim. Acta* 66 (6) (2002) 1095–1104.
- [4] M.H. Thiemens, J.E. Heidenreich, The mass-independent fractionation of oxygen: a novel isotope effect and its possible cosmochemical implications, *Science* 219 (4588) (1983) 1073–1075.
- [5] M.R. Wiegell, N.W. Larsen, T. Pedersen, H. Egsgaard, The temperature dependence of the exchange reaction between oxygen atoms and dioxygen molecules studied by means of isotopes and spectroscopy, *Int. J. Chem. Kinet.* 29 (10) (1997) 745–753.
- [6] P. Fleurat-Lessard, S.Y. Grebenshchikov, R. Schinke, C. Janssen, D. Kranksky, Isotope dependence of the $\text{O} + \text{O}_2$ exchange reaction: experiment and theory, *J. Chem. Phys.* 119 (9) (2003) 4700–4712.
- [7] S.Y. Lin, H. Guo, Quantum statistical study of $\text{O} + \text{O}_2$ isotopic exchange reactions: cross sections and rate constants, *J. Phys. Chem. A* 110 (16) (2006) 5305–5311.
- [8] R. Dawes, P. Lolur, A. Li, B. Jiang, H. Guo, Communication: An accurate global potential energy surface for the ground electronic state of ozone, 2013.
- [9] T. Rajagopala Rao, G. Guillou, S. Mahapatra, P. Honvault, Quantum dynamics of $^{16}\text{O} + ^{36}\text{O}_2$ and $^{18}\text{O} + ^{32}\text{O}_2$ exchange reactions, *J. Chem. Phys.* 142 (17) (2015) 174311.
- [10] M.P. de Miranda, D.C. Clary, J.F. Castillo, D.E. Manolopoulos, Using quantum rotational polarization moments to describe the stereodynamics of the $\text{H} + \text{D}_2(v=0, j=0) \rightarrow \text{HD}(v', j') + \text{D}$ reaction, *J. Chem. Phys.* 108 (8) (1998) 3142–3153.
- [11] J. Aldegunde, J.M. Alvariño, B.K. Kendrick, V. Sáez Rábano, M.P. de Miranda, F.J. Aoiz, Analysis of the $\text{H} + \text{D}_2$ reaction mechanism through consideration of the intrinsic reactant polarisation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (42) (2006) 4881–4896.
- [12] M.P. de Miranda, D.C. Clary, Quantum dynamical stereochemistry of atom-diatom reactions, *J. Chem. Phys.* 106 (11) (1997) 4509–4521.
- [13] J. Aldegunde, M.P. de Miranda, J.M. Haigh, B.K. Kendrick, V. Sáez Rábano, F.J. Aoiz, How reactants polarization can be used to change and unravel chemical reactivity, *J. Phys. Chem. A* 109 (28) (2005) 6200–6217.
- [14] J. Alvariño, V. Aquilanti, S. Cavalli, S. Crocchianti, A. Laganà, T. Martínez, Stereodynamics from the stereodirected representation of the exact quantum S -matrix: the $\text{Li} + \text{HF} \rightarrow \text{LiF} + \text{H}$ reaction, *J. Phys. Chem. A* 102 (47) (1998) 9638–9644.
- [15] M.P. de Miranda, F.J. Aoiz, V. Sáez-Rábano, M. Brouard, Spatial distributions of angular momenta in quantum and quasiclassical stereodynamics, *J. Chem. Phys.* 121 (20) (2004) 9830–9843, ISSN 0021-9606, 1089–7690.
- [16] D.M. Brink, G.R. Satchler, *Angular Momentum*, third ed., Clarendon Press, 1994, ISBN 978-0198517597.
- [17] J. Aldegunde, F. Javier Aoiz, M.P. de Miranda, Quantum mechanical limits to the control of atom-diatom chemical reactions through the polarisation of the reactants, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (8) (2008) 1139–1150, ISSN 1463-9076, 1463–908.
- [18] P.G. Jambrina, J. Aldegunde, M.P. de Miranda, V. Sáez Rábano, F.J. Aoiz, Three-vector correlation in statistical reactions: the role of the triatomic parity, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (28) (2012) 9977–9987.
- [19] F.J. Aoiz, V. Sáez Rábano, T. González-Lezana, D.E. Manolopoulos, A statistical quasiclassical trajectory model for atom-diatom insertion reactions, *J. Chem. Phys.* 126 (16) (2007) 161101, ISSN 0021-9606, 1089–7690.

RESEARCH ARTICLE

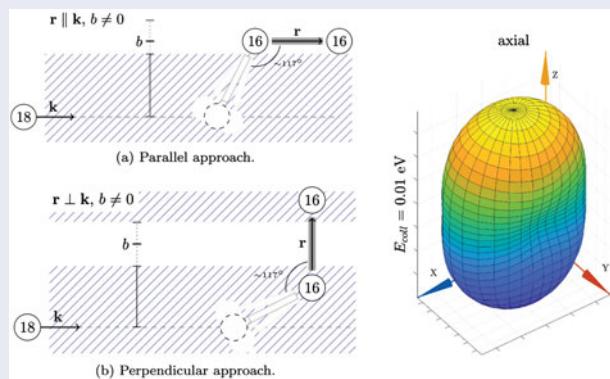
Dependence on collision energy of the stereodynamical properties of the $^{18}\text{O} + ^{32}\text{O}_2$ exchange reaction

E. Privat, G. Guillon and P. Honvault

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR, CNRS-Université de Bourgogne-Franche-Comté, Dijon, France

ABSTRACT

We report a quantum stereodynamical study of the $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O}(v = 0, j = 1) \rightarrow ^{18}\text{O}^{16}\text{O}(v' = 0, j')$ + ^{16}O oxygen exchange reaction at four different collision energies. We calculated the polarisation moments and generated stereodynamical portraits related to the key vectors involved in this collision process. Ozone complex-forming approaches of reactants are then deduced. The results indicate that different approaches are possible but strongly depend on the collision energy and other parameters of the collision. We also conclude that the reaction globally tends to favour a perpendicular approach with increasing energy.



ARTICLE HISTORY

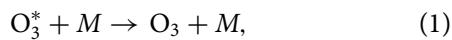
Received 6 November 2017
Accepted 31 January 2018

KEYWORDS

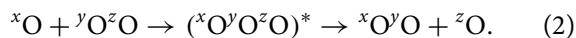
Ozone; collision; exchange reaction; stereodynamical portraits

1. Introduction

In 1981, Mauersberger [1] measured in the stratosphere an anomalous enrichment in heavy ozone. This oddity, reproduced in the laboratory by Thiemens and Heidenreich [2], is roughly the same for the ^{17}O and ^{18}O isotopes. As it does not follow mass fractionation rules [3], it is called mass-independent fractionation [4]. It is now believed to be linked to two competing phenomena: the stabilisation of metastable rovibrationally excited ozone with a buffer gas M in the atmosphere (likely N_2) as described by the ozone decay process



and the oxygen isotopic exchange reaction



The ozone recombination rate and the exchange reaction rate both depend on the isotopes involved [5–8], so a competition arises between these two processes.

A few exchange reactions have already been studied, e.g. reaction rates and cross sections – which are scalar quantities – of $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ [9,10] and $^{17}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ [11]. To go further, we need to study the stereodynamical properties of the reaction, that is the preferred relative orientation or alignment of the vectors involved in the reacting process. In complement of our previous article [12], we present here a quantum stereodynamical study of the $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O}(v = 0, j = 1) \rightarrow ^{18}\text{O}^{16}\text{O}(v' = 0, j') + ^{16}\text{O}$ at four different collision energies from $E_{\text{coll}} = 0.01 \text{ eV}$ to $E_{\text{coll}} = 0.2 \text{ eV}$. We use polarisation moments to quantify the preferred orientation of the reactants and stereodynamical portraits to depict the global distribution of the \mathbf{r} and \mathbf{j} vectors. This method [13,14] has been used to study other atom–diatom reactive collisions [13,15–18]. Applying this approach to the

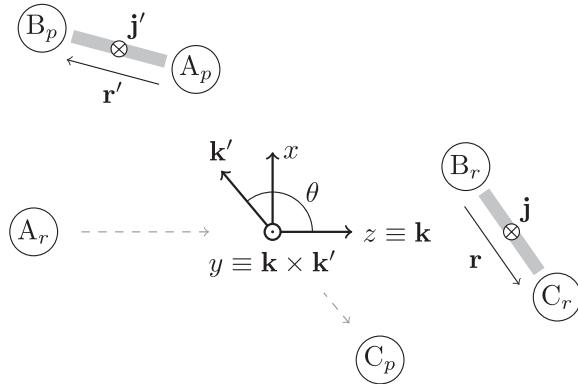


Figure 1. Reference frame of an atom–diatom reactive collision and associated vectors. The origin is the centre of mass of the system. The subscripts r and p indicate reactants and products, respectively.

$^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}$ oxygen exchange reaction and studying the effect of the collision energy are likely to provide insight on the ^{18}O -enriched ozone.

In Section 2, we outline the theory underlying our computation and discuss ozone formation specifics. Then in Section 3, we discuss the stereodynamical properties and reaction mechanisms of the $\text{O} + \text{O}_2$ collision process with numerical results. Finally, we conclude in Section 4.

2. Theory

2.1. Scattering frame and vectors of interest

The quantum theory used in this paper has been explained elsewhere [13,15–17]. We present here only the concepts needed for the present work.

Figure 1 shows the frame and the stereodynamic vectors. The z -axis is fixed along \mathbf{k} , the reactant-approach wave vector. The x -axis lies inside the scattering plane formed by \mathbf{k} and the product-recoil wave vector \mathbf{k}' . These two vectors also define the scattering angle θ . The interatomic axis of the reactants is \mathbf{r} and its rotational angular momentum is \mathbf{j} . The vectors are denoted in the spherical coordinates respectively by $(||\mathbf{r}||, \theta_r, \phi_r)$ and $(||\mathbf{j}||, \theta_j, \phi_j)$. We refer to the products stereodynamical vectors \mathbf{r}' and \mathbf{j}' similarly. We want to precise that \mathbf{r} and \mathbf{r}' are not necessarily in the scattering plane, as \mathbf{j} and \mathbf{j}' are not necessarily parallel to the y -axis.

2.2. Polarisation moments and probability density function

In order to study the quantum stereodynamics of the $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}$ reaction, we want to compute the polarisation moments. We start from the S -matrix elements computed in a previous work [10] using a time-independent quantum mechanical method on

a hyperspherical formalism and a recent potential energy surface (PES) [8] described in the next subsection. They give us the scattering amplitude in helicity representation

$$f_{\Omega'\Omega}(\theta) = \sum_J (2J+1) d_{\Omega'\Omega}^J S_{v'j'\Omega',v\Omega}^J, \quad (3)$$

where J is the total angular momentum, (v, j) and (v', j') respectively the reactants and products rovibrational states, Ω (Ω') the projection of \mathbf{j} (\mathbf{j}') on z [16] and $d_{\Omega'\Omega}^J$ a Wigner reduced rotation matrix element.

We compute the polarisation moments from which other moments concerning the reactants can be calculated, that is the state-to-state \mathbf{j} polarisation-dependent differential cross sections (PDDCSs), depending on the initial and final internal states of the molecules, and on the scattering angle θ . They are written [13] as follows:

$$S_q^{(k)}(\theta) = \frac{1}{N} \sum_{\Omega'\Omega_1\Omega_2} f_{\Omega'\Omega_1}^*(\theta) f_{\Omega'\Omega_2}(\theta) \langle j\Omega_1, kq | j\Omega_2 \rangle, \quad (4)$$

where $\langle j\Omega_1, kq | j\Omega_2 \rangle$ is a Clebsch–Gordan coefficient and

$$N = 2 \sum_{J\Omega'\Omega} (2J+1) |S_{v'j'\Omega',v\Omega}^J|^2. \quad (5)$$

We can then compute the state-to-state polarisation parameters (PPs) integrated over θ :

$$s_q^{(k)} = \int_0^\pi S_q^{(k)}(\theta) \sin \theta \, d\theta. \quad (6)$$

We sum over all j' states to obtain the total PDDCSs or the total PPs to have a more global point of view of the reaction mechanisms.

Throughout this paper however, we will use the *real* renormalised PDDCSs $s_q^{(k)}/s_0^{(0)}$ and the *real* PPs $s_q^{(k)}$, calculated [19] from the complex ones described above, as they offer more insight with respect to the scattering frame. Odd k ranks give information on the orientation (that is the direction and the sign of the vector), whereas even k ranks about alignment (that is only the direction). In the case of the $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}$ exchange reaction, $k \leq 2$. The component $q \leq k$ is linked to the axis of reference. More information can be found in Ref. [15]. The sign and amplitude of the reactant PDDCSs and PPs provide information on the different orientations or alignments of the interatomic axis \mathbf{r} and the rotational angular momentum \mathbf{j} with respect to the scattering frame. Finally, to better visualise the reaction mechanisms involved in the exchange reaction, we will use stereodynamical portraits based on the

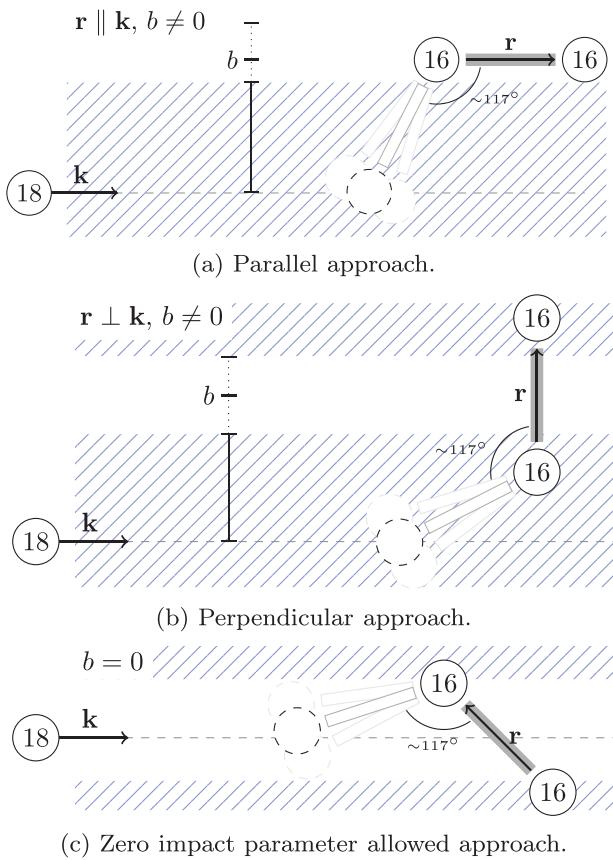


Figure 2. Possible approaches for the ozone complex formation. The hatch pattern indicates a forbidden impact parameter b .

probability density functions, one for the \mathbf{r} vector:

$$Q_r(\theta_r, \phi_r, \theta) = \sum_{k,q} \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} a_q^{(k)}(\theta) \langle j0, k0 | j0 \rangle Y_{kq}^*(\theta_r, \phi_r), \quad (7)$$

and one for the rotational angular momentum j :

$$Q_j(\theta_j, \phi_j, \theta) = \sum_{k,q} \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} a_q^{(k)}(\theta) \langle jj, k0 | jj \rangle Y_{kq}^*(\theta_j, \phi_j), \quad (8)$$

where Y_{kq} are the spherical harmonics, and $\langle j0, k0 | j0 \rangle$ and $\langle jj, k0 | jj \rangle$ are the Clebsch–Gordan coefficients. The portraits thereby calculated offer a three-dimensional surface associating a probability at each orientation of the vector.

2.3. Possible approaches for ozone-forming collisions

The exchange reaction involves an intermediate excited ozone complex O_3^* . The formation of this complex

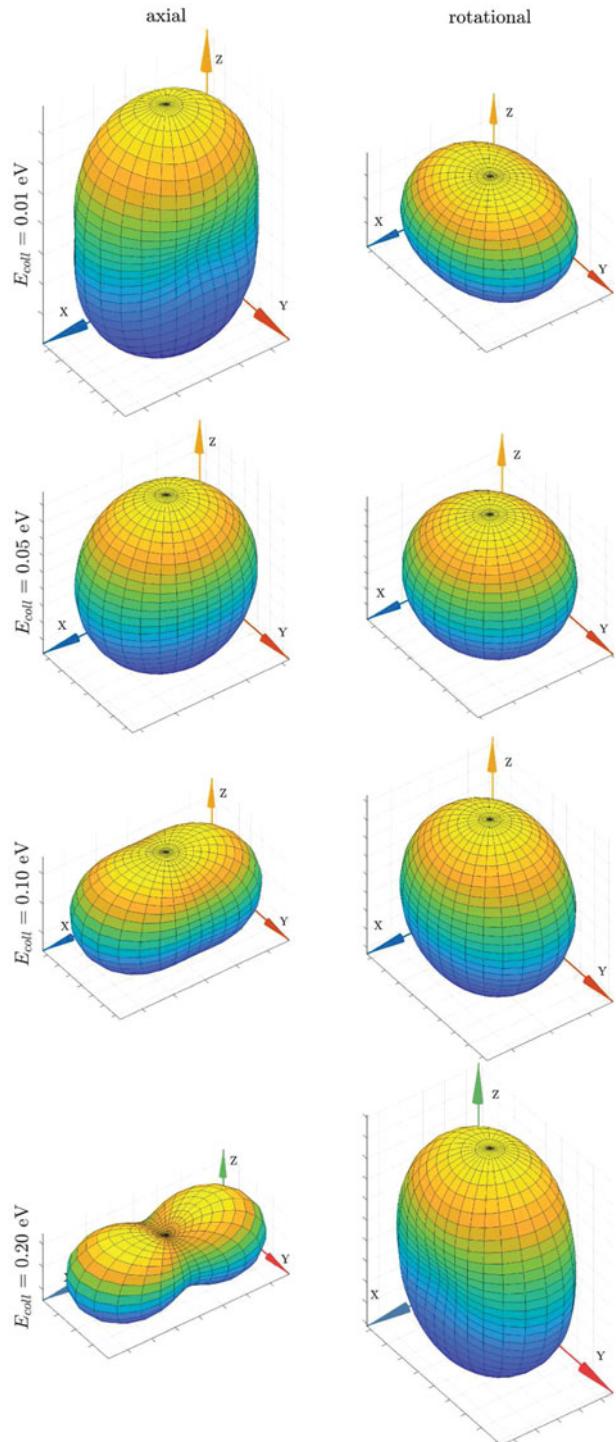


Figure 3. (Colour online) Total polarisation parameters' axial (left panels) and rotational (right panels) portraits at four collision energies.

is determined by the PES. It has one of the most accurate topologies, and its main properties [8,20] are the following. The O_3 PES presents a global minimum (1.13 eV relative to $\text{O} + \text{O}_2$) for the two bond lengths $r_e = 2.4031 \alpha_0$ and the apex angle $\theta_e = 116.84^\circ$, while having huge barriers when these parameters differ from a few per

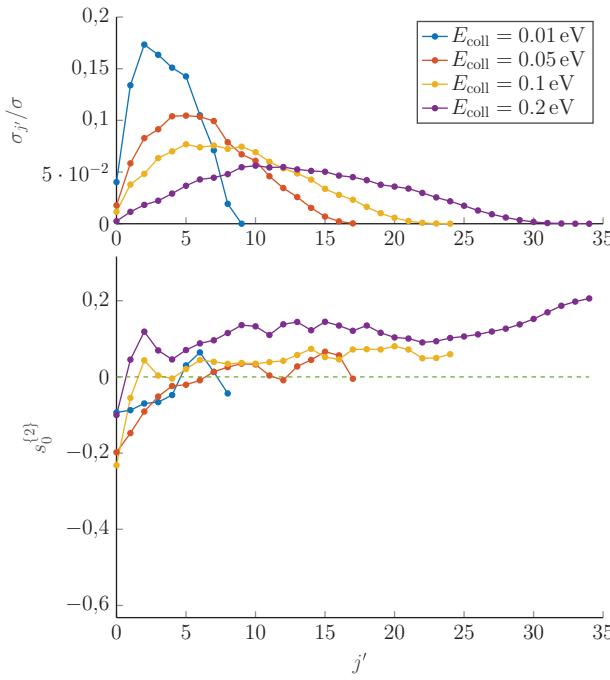


Figure 4. (Colour online) Integral cross section and state-to-state polarisation parameter $s_0^{(2)}$ as a function of product rotational quantum number j' at four collision energies.

cent with respect to their equilibrium values. This means that if the approach yields a disposition slightly off from this global minimum, the collision will not lead to the formation of the ozone complex. In addition, the potential is invariant under permutation of the nuclei and its long-range part is accurate.

Figure 2 shows the possible approaches for the incident ^{18}O atom. We see that if any approach can occur, it strongly depends on the impact parameter b . As we see in the top panel, when \mathbf{r} is parallel to \mathbf{k} , the collision is not necessarily ‘head-on’. Likewise, the middle panel shows that a perpendicular approach does not imply an insertion mechanism. In fact, in the ozone case, the insertion mechanism is impossible, and a purely head-on collision does not lead to reactive scattering either due to huge barriers in the PES. The bottom panel shows the possible approach with zero impact parameter b . Globally, we see that all approaches are possible, provided the impact parameter is within the permitted domain.

3. Results and discussion

3.1. Integral cross sections and total PPs

Globally, the integral cross section (ICS) σ is higher for the lowest collision energy E_{coll} and then decreases as E_{coll} increases. At $E_{\text{coll}} = 0.01 \text{ eV}$, the ICS is $\sigma = 42.30 \alpha_0^2$. For $E_{\text{coll}} = 0.05 \text{ eV}$ and $E_{\text{coll}} = 0.1 \text{ eV}$, the ICS is respectively $\sigma = 17.70 \alpha_0^2$ and $\sigma = 17.73 \alpha_0^2$. Finally, for

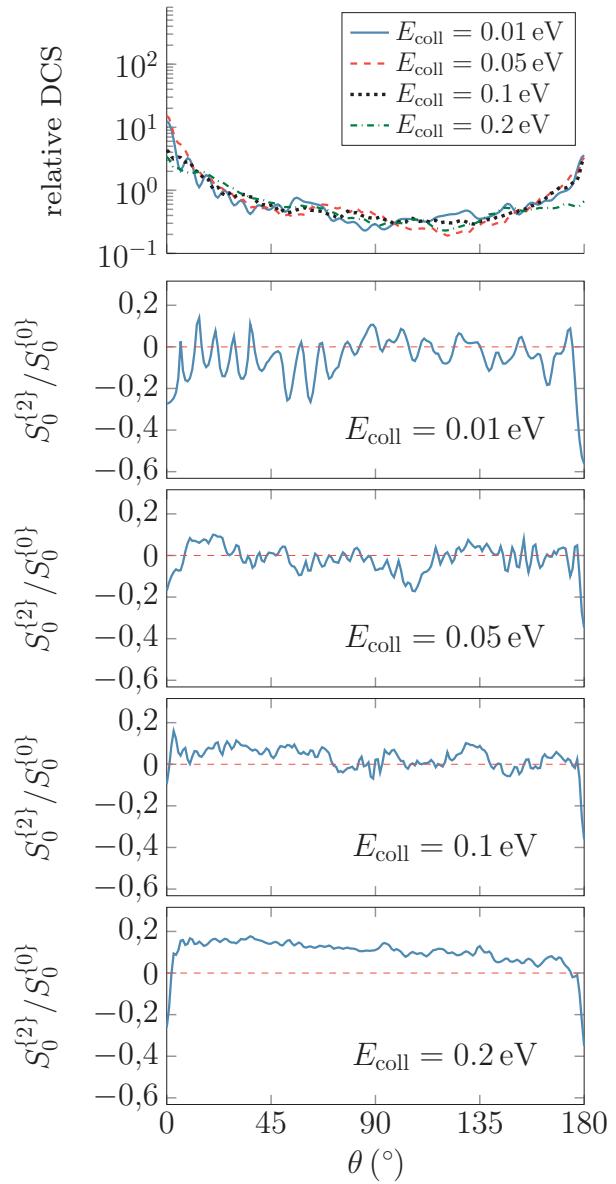


Figure 5. (Colour online) Top panel: relative differential cross sections. Below: total PDDCSs $S_0^{(2)}/S_0^{(0)}$ for different energies. The y-axis is limited to the authorised range of the PDDCS.

$E_{\text{coll}} = 0.2 \text{ eV}$, $\sigma = 5.26 \alpha_0^2$. For all energies, the ICS has a bell-like shape-dependency on j' .

Figure 3 shows the portraits obtained using PPs for the $(v = 0, j = 1)$ state of the reagent diatom, summed over product states, at different collision energies. Although the portraits show almost the same probability in every direction, we see that at low energy ($E_{\text{coll}} = 0.01 \text{ eV}$) the \mathbf{r} vector tends to be preferably aligned along \mathbf{k} as depicted in Figure 2(a), whereas at high energy ($E_{\text{coll}} = 0.2 \text{ eV}$) the molecular axis of the reactants tends to be more aligned with the x -axis, meaning the perpendicular approach is slightly preferred as energy increases. As for the \mathbf{j} vector, no strong preference is shown except for a mild favour for being aligned along \mathbf{k} for higher energies. The

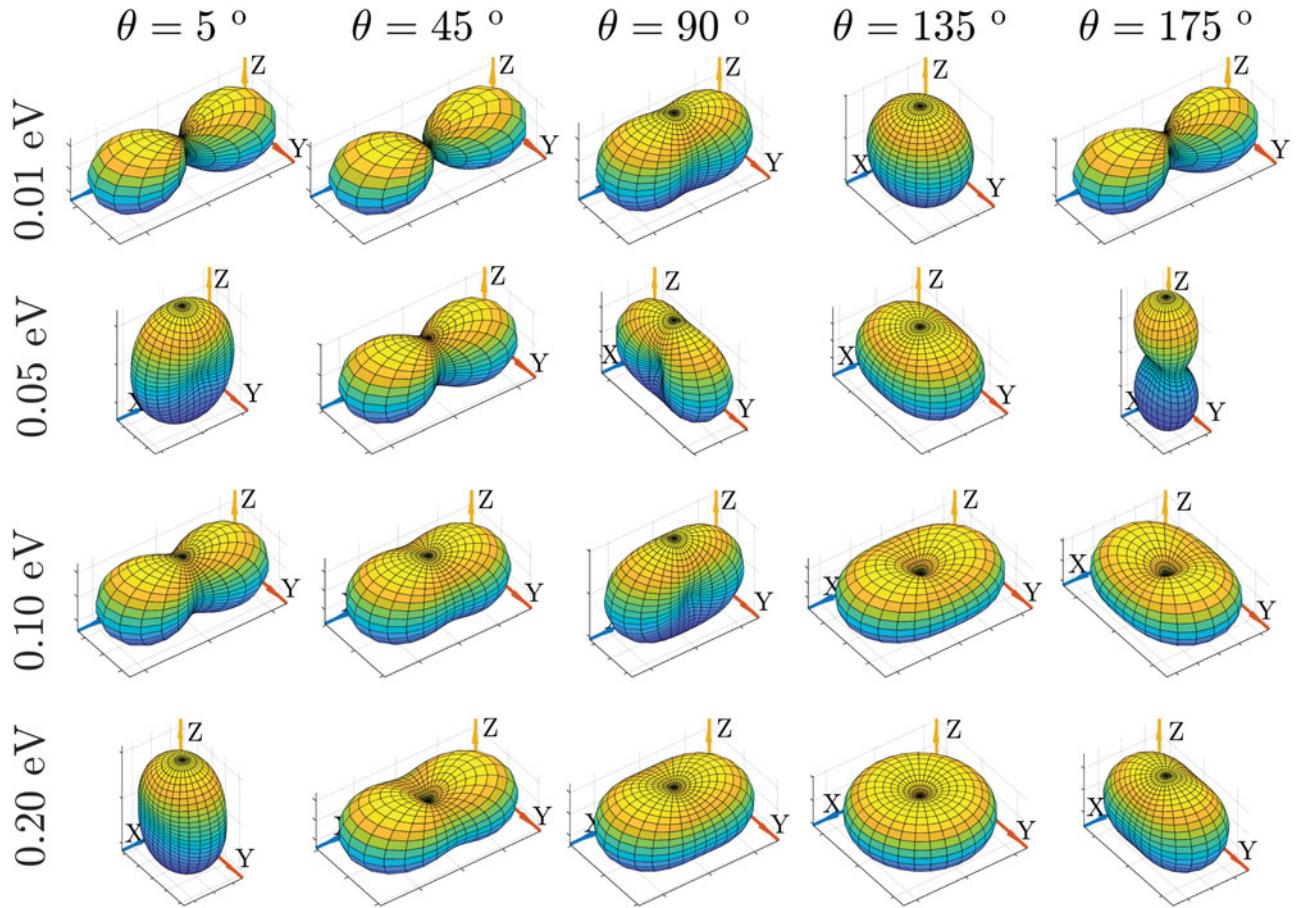


Figure 6. (Colour online) Axial state-to-state portraits for $j' = 6$ at four collision energies and five scattering angles.

intermediate portraits exhibit a smooth transition from low to high collision energy.

3.2. State-to-state PPs

We show in [Figure 4](#) the relative ICS (the state-to-state ICS over the total ICS) and the state-to-state $s_0^{(2)}$ PP for four collision energies and as a function of j' . We first note that the ICS has the same bell-shape for all energies, starting at a very low value at $j' = 0$ and extending on more j' as the collision energy E_{coll} increases. As for the $s_0^{(2)}$ PP, we can see that low j' are related to slightly negative values for the PP, meaning a preference for the \mathbf{r} vector to be parallel to \mathbf{k} . However, the value of $s_0^{(2)}$ is far from its minimum value of -0.632 . In addition, $s_0^{(2)}$ tends to be positive for high product rotational state j' . This is especially true for $E_{\text{coll}} = 0.2$ eV, where the $s_0^{(2)}$ PP is positive for all $j' > 0$ and is closer to its maximum value of 0.316 for high contributing j' . A positive value for $s_0^{(2)}$ means a tendency for \mathbf{r} to be perpendicular to \mathbf{k} and for \mathbf{j} to be parallel to \mathbf{k} , as shown in [Figure 2\(b\)](#). This confirms what can be interpreted from the total PP portrait at $E_{\text{coll}} = 0.2$ eV in the bottom panel of [Figure 3](#).

3.3. PDDCSs

[Figure 5](#) shows the relative differential cross section (DCS), divided by the total ICS, in logarithmic scale. All four energies display the relative DCS as being higher in the forward- and backward-scattering regions. The DCS at $E_{\text{coll}} = 0.1$ eV is symmetrical, the others are asymmetrical in favour of the forward-scattering region. We see that even if the oscillations are not exactly the same, the DCSSs are very similar in average.

We show the $S_0^{(2)}/S_0^{(0)}$ PDDCS in what follows. At low energy, it oscillates a lot around zero, meaning that different configurations are preferred depending strongly on the scattering angle. With increased collision energy, the amplitude of oscillation is lower. At $E_{\text{coll}} = 0.2$ eV, the value of the PDDCS stabilises around a positive value, almost independent of the scattering angle (except for the extreme regions at $\theta \approx 0^\circ$ and $\theta \approx 180^\circ$ where it is negative). When $S_0^{(2)}/S_0^{(0)} > 0$, \mathbf{r} tends to be perpendicular to z and \mathbf{j} parallel to z . The opposite is true for $S_0^{(2)}/S_0^{(0)} < 0$. It means that very small and high scattering angles correspond to the \mathbf{r} vector rather being parallel to \mathbf{k} , while intermediate angles are related to \mathbf{r} being perpendicular

to \mathbf{k} . In the backward-scattering region ($\theta \simeq 180^\circ$), this indicates a rebound mechanism where the incident atom takes one of the O_2 atoms to form the product diatom that goes back. In the forward-scattering region, a stripping mechanism – where the incident ^{18}O atom strips off one ^{16}O atom from the reactant diatom to continue in the same direction – is more likely. As the energy collision increases, the stripping mechanism becomes more probable. Other polarisation moments (not shown here) have been calculated and they exhibit the same oscillating behaviour, reducing in amplitude with increasing collision energy.

Figure 6 shows the state-to-state PDDCS interatomic axis portraits for the product diatom rotational state $j' = 6$ at four collision energies and five scattering angles. We first note that at one given angle, the portrait can drastically change from one collision energy to another. For example, at $\theta = 5^\circ$ (the leftmost column), we have \mathbf{r} rather to be aligned along x for $E_{\text{coll}} = 0.01$ and 0.1 eV, whereas it is more likely to be found approximately on z for the two other energies.

The portraits can also change at a given collision energy. See at $E_{\text{coll}} = 0.05$ eV (second line from the top), the portrait initially shows \mathbf{r} as being slightly oriented along z at $\theta = 5^\circ$, clearly along z at $\theta = 175^\circ$, indicating a parallel approach for these scattering angles, whereas showing the opposite perpendicular behaviour for the other shown angles. In addition, the intermediate portraits (not shown here) between two of the shown angles can sometimes change in just a 2° variation of θ .

We conclude by stating that several reaction mechanisms are possible, strongly depending on the collision energy and the scattering angle. We also want to add that a different product rotational state j' leads to different stereodynamical portraits, showing a strong dependence on j' for the preferred approaches of the reactants.

4. Conclusion

In the present work, we performed a quantum stereodynamical computation on the $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}$ exchange reaction. This work completes the previous stereodynamical calculations of this reaction by studying the dependence of the stereodynamical attributes on the collision energy.

After outlining the method and calculations used for this study, and discussing the specifics of the permitted ozone-forming approaches, we presented PPs and stereodynamical portraits depicting the different reaction mechanisms of the exchange reaction. We showed that many (if not all) approaches are possible, depending on the impact parameter and the collision energy. We also showed that the preferred alignments of the \mathbf{r} and \mathbf{j}

vectors can drastically change between different scattering angles. Globally, we concluded that the reaction tends to slightly favour a perpendicular approach with increasing energy. We hope this work will encourage experimental studies on the stereodynamical properties of the $\text{O} + \text{O}_2$ reactive scattering.

Acknowledgments

Stereodynamical computations were performed using HPC resources from PSIUN CCUB (Centre de Calcul de l'Université de Bourgogne).

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

References

- [1] K. Mauersberger, Geophys. Res. Lett. **8**(8), 935–937 (1981). doi:[10.1029/GL008i008p00935](https://doi.org/10.1029/GL008i008p00935)
- [2] J.E. Heidenreich and M.H. Thiemens, J. Chem. Phys. **78**(2), 892–895 (1983). doi:[10.1063/1.444791](https://doi.org/10.1063/1.444791)
- [3] E.D. Young, A. Galy, and H. Nagahara, Geochimica et Cosmochimica Acta **66**(6), 1095–1104 (2002). doi:[10.1016/S0016-7037\(01\)00832-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00832-8)
- [4] M.H. Thiemens and J.E. Heidenreich, Science **219**(4588), 1073–1075 (1983). doi:[10.1126/science.219.4588.1073](https://doi.org/10.1126/science.219.4588.1073)
- [5] M.R. Wiegell, N.W. Larsen, T. Pedersen, and H. Egsgaard, Int. J. Chem. Kinetics **29**(10), 745–753 (1997). doi:[10.1002/\(SICI\)1097-4601\(1997\)29:10<745::AID-KIN3>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4601(1997)29:10<745::AID-KIN3>3.0.CO;2-M)
- [6] P. Fleurat-Lessard, S.Y. Grebenshchikov, R. Schinke, C. Janssen, and D. Krankowsky, J. Chem. Phys. **119**(9), 4700–4712 (2003). doi:[10.1063/1.1595091](https://doi.org/10.1063/1.1595091)
- [7] S.Y. Lin and H. Guo, J. Phys. Chem. A **110**(16), 5305–5311 (2006). doi:[10.1021/jp0556299](https://doi.org/10.1021/jp0556299)
- [8] R. Dawes, P. Lolut, A. Li, B. Jiang, and H. Guo, J. Chem. Phys. **139**(20), 201103 (2013). doi:[10.1063/1.4837175](https://doi.org/10.1063/1.4837175)
- [9] Z. Sun, D. Yu, W. Xie, J. Hou, R. Dawes, and H. Guo, J. Chem. Phys. **142**(17), 174312 (2015). doi:[10.1063/1.4919861](https://doi.org/10.1063/1.4919861)
- [10] T. Rajagopala Rao, G. Guillou, S. Mahapatra, and P. Honvault, J. Chem. Phys. **142**(17), 174311 (2015). doi:[10.1063/1.4919860](https://doi.org/10.1063/1.4919860)
- [11] G. Guillou and P. Honvault, J. Phys. Chem. A **120**(42), 8254–8258 (2016). doi:[10.1021/acs.jpca.6b07547](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b07547)
- [12] E. Privat, G. Guillou, and P. Honvault, Chem. Phys. Lett. **685**(Supplement C), 427–431 (2017). doi:[10.1016/j.cplett.2017.08.004](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.08.004)
- [13] J. Aldegunde, J.M. Alvariño, B.K. Kendrick, V. Sáez Rábano, M.P. de Miranda, and F.J. Aoiz, Phys. Chem. Chem. Phys. **8**(42), 4881–4896 (2006). doi:[10.1039/B609363A](https://doi.org/10.1039/B609363A)
- [14] M.P. de Miranda, F.J. Aoiz, V. Sáez-Rábano, and M. Brouard, J. Chem. Phys. **121**(20), 9830–9843 (2004). doi:[10.1063/1.1809117](https://doi.org/10.1063/1.1809117)
- [15] M.P. de Miranda, D.C. Clary, J.F. Castillo, and D.E. Manolopoulos, J. Chem. Phys. **108**(8), 3142–3153 (1998). doi:[10.1063/1.476369](https://doi.org/10.1063/1.476369)

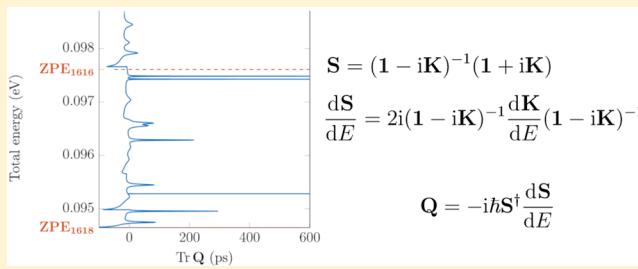
- [16] M.P. de Miranda and D.C. Clary, *J. Chem. Phys.* **106**(11), 4509–4521 (1997). doi:[10.1063/1.473483](https://doi.org/10.1063/1.473483)
- [17] J. Aldegunde, M.P. de Miranda, J.M. Haigh, B.K. Kendrick, V. Sáez Rábanos, and F.J. Aoiz, *J. Phys. Chem. A* **109**(28), 6200–6217 (2005). doi:[10.1021/jp0512208](https://doi.org/10.1021/jp0512208)
- [18] J. Alvariño, V. Aquilanti, S. Cavalli, S. Crocchianti, A. Laganà, and T. Martínez, *J. Phys. Chem. A* **102**(47), 9638–9644 (1998). doi:[10.1021/jp982434a](https://doi.org/10.1021/jp982434a)
- [19] J. Aldegunde, F. Javier Aoiz, and M.P. de Miranda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**(8), 1139–1150 (2008). doi:[10.1039/B716482C](https://doi.org/10.1039/B716482C)
- [20] V.G. Tyuterev, R.V. Kochanov, S.A. Tashkun, F. Holka, and P.G. Szalay, *J. Chem. Phys.* **139**(13), 134307 (2013). doi:[10.1063/1.4821638](https://doi.org/10.1063/1.4821638)

Extension of the Launay Quantum Reactive Scattering Code and Direct Computation of Time Delays

Erwan Privat^{ID}, Grégoire Guillon, and Pascal Honvault^{*ID}

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303, CNRS-Université de Bourgogne-Franche-Comté, 21078 Dijon Cedex, France

ABSTRACT: Scattering computations, particularly within the realm of molecular physics, have seen an increase in study since the development of powerful quantum methods. These dynamical processes can be analyzed via (among other quantities) the duration of the collision process and the lifetime of the intermediate complex. We use the Smith matrix $\mathbf{Q} = -i\hbar S^\dagger dS/dE$ calculated from the scattering matrix S and its derivative with respect to the total energy. Its real part contains the state-to-state time delays, and its eigenvalues give the lifetimes of the metastable states [Smith *Phys. Rev.* 1960, 118, 349–356]. We propose an extension of the Launay HYP3D code [Launay and Le Dourneuf *Chem. Phys. Lett.* 1989, 163, 178–188] for molecular reactive scattering and give the full details of the mathematical elements needed to compute the \mathbf{Q} matrix from the wave function without numerical differentiation of S . The log-derivative of the wave function and its energy derivative are propagated asymptotically with an extended Johnson–Manolopoulos integration [Manolopoulos *J. Chem. Phys.* 1986, 85, 6425–6429], from which the \mathbf{Q} matrix is calculated. As a first test of our new code, lifetimes of the metastable intermediate ozone complex O_3^* have been calculated for the oxygen exchange reaction $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O} \rightarrow {}^{50}\text{O}_3^* \rightarrow {}^{16}\text{O}^{18}\text{O} + {}^{16}\text{O}$, related to the mass-independent fractionation problem of stratospheric ozone. These preliminary results reproduce previously published works limited to zero total angular momentum as benchmark.



1. INTRODUCTION

The time delay Smith matrix¹ has been employed in different scattering problems, from light scattering and optics^{4,5} to solid-state physics (see ref 6 and references therein) and molecular inelastic^{7,8} and reactive^{9,10} dynamics that is of interest in the present work. The Smith matrix \mathbf{Q} is defined as

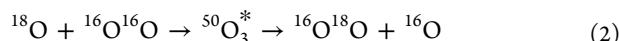
$$\mathbf{Q} = -i\hbar S^\dagger \frac{dS}{dE} \quad (1)$$

where E is the total energy, and S is the scattering matrix. The S -matrix formalism developed by Heisenberg¹¹ has so far been of common use in scattering problems,¹² and a number of methods have been developed to compute the S matrix, especially for reactive quantum scattering. In this paper, we use the Johnson–Manolopoulos (JM) scheme^{3,13,14} to obtain the logarithmic derivative Z of the wave function with respect to the scattering coordinate, which gives the S matrix after asymptotic matching. To obtain its energy derivative, we can (1) numerically derive the S matrix or (2) propagate dZ/dE to directly compute dS/dE . The first method is faster and works well for a quick wide view of the lifetimes but cannot reveal narrow resonances. It is still possible to compute the S -matrix elements with a really small energy step (for instance $\sim 10^{-8}$ eV), but this requires a great deal of computational power and is not guaranteed to give well converged results.¹⁵ Moreover, it is not accurate in the neighborhood of discontinuities in the log-derivative. The second method involves more complex

methodological development but does not present these numerical drawbacks. It gives better hermiticity of \mathbf{Q} ¹⁶ and all resonances can be identified. In terms of implementation, it is obvious that the numerical differentiation is trivial to program compared to the direct propagation of dZ/dE , but the advantages of the second method largely outweigh the programming cost.

An extension to the Pack and Parker code to directly compute the energy derivative of the S matrix using the Johnson propagation scheme has been made by Darakjian and Hayes.¹⁵ More recently, the JM scheme extension was made by Aquilanti and co-workers.¹⁴ In contrast, in ref 7 is derived an analytical representation but for a Magnus propagator, but it should be noted that these extensions were made for totally different algorithms and that the codes of these implementations are not publicly available.

In connection with the mass-independent fraction (MIF) problem of ozone in the stratosphere, studying the lifetime of the intermediate ozone complex O_3^* in the oxygen isotopic exchange reaction



has motivated our group to efficiently compute the Smith \mathbf{Q} matrix and, to this end, extend the Launay HYP3D code.^{2,17}

Received: June 25, 2019

Published: August 30, 2019

This reactive collision is an important process in the understanding of the MIF anomalous effect first observed in 1981.¹⁸ The enrichment of stratospheric ozone in ¹⁷O and ¹⁸O isotopes compared to O₂ in equal proportion for the two isotopes has been reproduced in the laboratory¹⁹ and is linked to a two-step process, being the exchange reaction (eq 2) and the energy transfer process



where M is any body removing exceeding energy by a collision, for instance N₂ in the stratosphere. As both steps involve the metastable complex O₃^{*}, they compete with each other. Understanding and computing the time delays of the reaction and the lifetime of the intermediate ozone complex is therefore crucial to better explain the MIF of ozone that is still not understood to date. We previously computed reactive cross sections²⁰ and thermal rate constant²¹ and performed quantum stereodynamical analysis^{22,23} of the oxygen exchange reaction given by eq 2.

We present in Section 2 the extension of the HYP3D quantum reactive scattering formalism and code, providing all the mathematical expressions needed to compute the Smith matrix. In Section 3, we present an application of the Q-matrix computations to the O + O₂ exchange reaction to validate our new code development.

2. THEORY

2.1. The Log-Derivative Method. The method of the log-derivative was developed by Johnson¹³ in 1973 and improved by Manolopoulos³ in 1986. The HYP3D code has been successfully used for studying many atom–diatom reactions of type A + BC → AB + C or AC + B.^{24–26} We now extend it with the modified JM propagation algorithm.

We start with the matrix Schrödinger in the propagation coordinates in hyperspherical coordinates,² that is the hyperradius ρ :

$$\left[-\frac{d^2}{d\rho^2} + \mathbf{W}(\rho) \right] \Psi(\rho) = \mathbf{0} \quad (4)$$

The wave function Ψ is a matrix whose columns are linearly independent solutions. \mathbf{W} is the effective potential

$$\mathbf{W}(\rho) = \frac{2\mu}{\hbar^2} \mathbf{V}(\rho) - \mathbf{k}^2 \quad (5)$$

and $\mathbf{V}(\rho)$ is the symmetric potential in which the centrifugal term is included. \mathbf{k} is the diagonal matrix of wave vectors such as $k_{ii}^2 = 2\mu\hbar^{-2}(E - \varepsilon_i)$, with E being the total energy, and ε_i is the threshold energy of the i th channel. That is, the i th channel is open when $E > \varepsilon_i$ and closed otherwise. The three-body reduced mass is given by

$$\mu = \left(\frac{m_A m_B m_C}{m_A + m_B + m_C} \right)^{1/2} \quad (6)$$

where m_A , m_B , and m_C are the masses of the A, B, and C atoms involved in the reaction. The \hbar symbol denotes the reduced Planck constant. Note that we choose to follow Manolopoulos's convention (instead of Johnson's) for the sign of \mathbf{W} .

Propagating the log-derivative $Z(\rho)$ instead of the wave function provides better numerical stability and independence of the solutions.³ It is defined as

$$Z(\rho) = \frac{d\Psi(\rho)}{d\rho} \Psi^{-1}(\rho) \quad (7)$$

and is a solution to the Riccati equation:

$$\frac{dZ(\rho)}{d\rho} - \mathbf{W}(\rho) + Z^2(\rho) = \mathbf{0} \quad (8)$$

The JM propagation method is applied to find $Z(\rho)$. It is propagated from a small value of the hyperradius ρ_0 to a matching radius ρ_m such that the potential becomes negligible. The interval $[\rho_0, \rho_m]$ is cut in sectors denoted $[a, b]$. The log-derivative is propagated through each half-sector $[\rho_1, \rho_2]$ which can be either $[a, m = (a + b)/2]$ or $[m, b]$. The integration step is noted $h = (b - a)/2$. We can express the half-sector propagators with the following expression:

$$\frac{d}{d\rho} \begin{bmatrix} \Psi(\rho_1) \\ \Psi(\rho_2) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{Y}_1 & \mathbf{Y}_2 \\ \mathbf{Y}_3 & \mathbf{Y}_4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\Psi(\rho_1) \\ \Psi(\rho_2) \end{bmatrix} \quad (9)$$

The JM recursion relation is thus given by

$$Z(\rho_2) = \mathbf{Y}_4 - \mathbf{Y}_3[\mathbf{Z}(\rho_1) + \mathbf{Y}_1]^{-1}\mathbf{Y}_2 \quad (10)$$

where the effective half-sector propagators \mathbf{Y}_n depend on ρ_1 and ρ_2 . They can be expressed by two propagators \mathbf{Y}_A and \mathbf{Y}_D and the quadrature contributions \mathbf{C}_q :

$$\begin{aligned} \mathbf{Y}_1(\rho_1, \rho_2) &= \mathbf{Y}_D(\rho_1, \rho_2) + \mathbf{C}_q(\rho_1) \\ \mathbf{Y}_2(\rho_1, \rho_2) &= \mathbf{Y}_A(\rho_1, \rho_2) \\ \mathbf{Y}_3(\rho_1, \rho_2) &= \mathbf{Y}_A(\rho_1, \rho_2) \\ \mathbf{Y}_4(\rho_1, \rho_2) &= \mathbf{Y}_D(\rho_1, \rho_2) + \mathbf{C}_q(\rho_2) \end{aligned} \quad (11)$$

The quadrature contributions are given by

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_q(a) &= \frac{h}{3} \tilde{\mathbf{W}}(a) \\ \mathbf{C}_q(b) &= \frac{h}{3} \tilde{\mathbf{W}}(b) \\ \mathbf{C}_q(m) &= \frac{4}{h} \left[\mathbf{1} - \frac{h^2}{6} \tilde{\mathbf{W}}(m) \right]^{-1} - \frac{4}{h} \mathbf{1} \end{aligned} \quad (12)$$

where $\mathbf{1}$ is the identity matrix, and the coupling $\tilde{\mathbf{W}}$ is generally chosen for faster convergence³ as

$$\tilde{W}_{ij}(\rho) = W_{ij}(\rho) - \delta_{ij}W_{jj}(m) \quad (13)$$

The \mathbf{Y}_A and \mathbf{Y}_D propagators are expressed as follows

$$\mathbf{Y}_D(\rho_1, \rho_2)_{ij} = \delta_{ij} p_i^2 s^{-1} \quad (14)$$

$$\mathbf{Y}_A(\rho_1, \rho_2)_{ij} = \delta_{ij} p_i^2 s^{-1} \quad (15)$$

where $p_i^2 = W_{ii}(c)$, $s = \sinh(p_i h)$, and $c = \cosh(p_i h)$. If we want to restrict computations to real numbers, we can write for $p_i^2 < 0$ (that is for $p_i = i|p_i|$) with $i^2 = -1$:

$$pc = i|p_i|\cosh(i|p_i|h) = |p_i|\cos(|p_i|h) \quad (16)$$

$$ps = i|p_i|\sinh(i|p_i|h) = |p_i|\sin(|p_i|h) \quad (17)$$

This gives for the propagators the same expression as in eq 14 with s and c denoting regular sine and cosine values, respectively. We also note that for $p_i = 0$, we have

$$\cosh(p_i h) = \cos(p_i h) = 1$$

$$\lim_{p_i \rightarrow 0} p_i / \sinh(p_i h) = \lim_{p_i \rightarrow 0} p_i / \sin(p_i h) = 1/h \quad (18)$$

Now, we can compute the energy derivative¹⁴ of the recursion relation

$$\frac{d\mathbf{Z}(\rho_2)}{dE} = \frac{d\mathbf{Y}_D}{dE} - \frac{d\mathbf{Y}_A}{dE} \mathbf{A} \mathbf{Y}_A + \mathbf{Y}_A \left(\frac{d\mathbf{Z}(\rho_1)}{dE} + \frac{d\mathbf{Y}_D}{dE} \right) \mathbf{A} \frac{d\mathbf{Y}_A}{dE} - \mathbf{Y}_A \mathbf{A} \frac{d\mathbf{Y}_A}{dE} \quad (19)$$

where $\mathbf{A} = [\mathbf{Z}(\rho_1) + \mathbf{Y}_1]^{-1}$, and the energy derivative of the propagators are (for $p_i \neq 0$)

$$\left(\frac{d\mathbf{Y}_D}{dE} \right)_{ij} = \delta_{ij} \operatorname{sgn}(p_i^2) \mu [hs^{-2} - c(sp_i)^{-1}] \quad (20)$$

$$\left(\frac{d\mathbf{Y}_A}{dE} \right)_{ij} = \delta_{ij} \operatorname{sgn}(p_i^2) \mu [hcs^{-2} - (sp_i)^{-1}] \quad (21)$$

The symbol sgn refers to the signum function:

$$\operatorname{sgn}(x) = \begin{cases} +1 & \text{for } x > 0 \\ 0 & \text{for } x = 0 \\ -1 & \text{for } x < 0 \end{cases} \quad (22)$$

Following from eq 18 we can express the extreme case for $p_i = 0$:

$$\lim_{p_i \rightarrow 0} \mathbf{Y}_D = \lim_{p_i \rightarrow 0} \mathbf{Y}_A = \frac{1}{h} \mathbf{1}$$

$$\lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{d\mathbf{Y}_D}{dE} = -\frac{2\mu h}{3} \mathbf{1}$$

$$\lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{d\mathbf{Y}_A}{dE} = \frac{\mu h}{3} \mathbf{1} \quad (23)$$

2.2. Reactance Matrix. Once the log-derivative propagated, we match it with its asymptotic form to get the reactance matrix \mathbf{K} . All the quantities will be defined as they appear. By denoting $\mathbf{Z}(\rho_m) - (2\rho_m)^{-1} \mathbf{1}$ by $\tilde{\mathbf{Z}}$, we have

$$\mathbf{K} = \left[\tilde{\mathbf{Z}} \mathbf{U} \mathbf{G} - \mathbf{U} \frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \rho} \right]^{-1} \left[\tilde{\mathbf{Z}} \mathbf{U} \mathbf{F} - \mathbf{U} \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \rho} \right] \quad (24)$$

and its derivative with respect to energy

$$\frac{d\mathbf{K}}{dE} = \left[\tilde{\mathbf{Z}} \mathbf{U} \mathbf{G} - \mathbf{U} \frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \rho} \right]^{-1} [D(\mathbf{U} \mathbf{G}) \mathbf{K} - D(\mathbf{U} \mathbf{F})] \quad (25)$$

where D is a short-hand notation for the product differentiation:

$$D(\mathbf{X}) \equiv \frac{\partial}{dE} \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \rho} - \tilde{\mathbf{Z}} \mathbf{X} \right)$$

$$= \frac{\partial^2 \mathbf{X}}{\partial E \partial \rho} - \frac{d\mathbf{Z}}{dE} \mathbf{X} - \tilde{\mathbf{Z}} \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial E} \quad (26)$$

We can note that the tilde dropped in the previous definition, simply because $d\mathbf{Z}/dE$ and $d\tilde{\mathbf{Z}}/dE$ are trivially

equal. \mathbf{U} is the energy-independent transformation matrix. The \mathbf{F} -matrix elements^{14,15} are given by

$$F_{\alpha vjl, \alpha' v' j' l'} = I[a_l(R_\alpha) \xi_{vjl}(r_\alpha)] \quad (27)$$

$$\frac{\partial F_{\alpha vjl, \alpha' v' j' l'}}{\partial E} = I \left[\frac{\partial a_l(R_\alpha)}{\partial E} \xi_{vjl}(r_\alpha) \right] \quad (28)$$

and its derivatives by

$$\frac{\partial F_{\alpha vjl, \alpha' v' j' l'}}{\partial R_\alpha} = I \left[\cos(\omega_\alpha) \frac{\partial a_l(R_\alpha)}{\partial R_\alpha} \xi_{vjl}(r_\alpha) + \sin(\omega_\alpha) a_l(R_\alpha) \frac{\partial \xi_{vjl}(r_\alpha)}{\partial r_\alpha} \right] \quad (29)$$

$$\frac{\partial^2 F_{\alpha vjl, \alpha' v' j' l'}}{\partial E \partial R_\alpha} = I \left[\cos(\omega_\alpha) \frac{\partial^2 a_l(R_\alpha)}{\partial E \partial R_\alpha} \xi_{vjl}(r_\alpha) + \sin(\omega_\alpha) \frac{\partial a_l(R_\alpha)}{\partial E} \frac{\partial \xi_{vjl}(r_\alpha)}{\partial r_\alpha} \right] \quad (30)$$

Here, I is a short-hand notation for the integration and basis change

$$I[X] \equiv \delta_{\alpha vjl, \alpha' v' j' l'} \int_0^{\pi/2} d\omega_\alpha \chi_{vjl}(\rho, \omega_\alpha) X \quad (31)$$

and α, v, j, l are the quantum numbers of the reactants A + BC(v, j), respectively the arrangement number, the vibrational and rotational states of the diatom BC, and the orbital momentum. Primed symbols refer to the products, for instance α' is the arrangement AB(v', j') + C. The Fock hyperangle ω_α is defined in terms of the magnitude of the mass-scaled Jacobi vector such that $\tan \omega_\alpha = r_\alpha/R_\alpha$ and $\chi_{vjl}(\rho, \omega_\alpha)$ and $\xi_{vjl}(r_\alpha)$ are respectively the Fock and Jacobi basis functions.² Eqs 27–30 can similarly be written for \mathbf{G} by replacing the modified Riccati–Bessel functions a_l and b_l . They are defined as

$$a_l(R_\alpha) = k_{avj}^{-1/2} S_l(R_\alpha)$$

$$b_l(R_\alpha) = k_{avj}^{-1/2} C_l(R_\alpha) \quad (32)$$

where S_l and C_l are the usual Riccati–Bessel and Riccati–Neumann functions. Their derivatives are given by

$$\frac{\partial x_l(R_\alpha)}{\partial E} = \frac{\mu}{k_{avj}^2} \left[R_\alpha \frac{\partial x_l(R_\alpha)}{\partial R_\alpha} - \frac{1}{2} x_l(R_\alpha) \right] \quad (33)$$

$$\frac{\partial^2 x_l(R_\alpha)}{\partial E \partial R_\alpha} = \frac{\mu}{k_{avj}^2} \left[\frac{1}{2} \frac{\partial x_l(R_\alpha)}{\partial R_\alpha} + \left(\frac{l(l+1)}{R_\alpha} - k_{avj}^2 R_\alpha \right) x_l(R_\alpha) \right] \quad (34)$$

where x_l designates either a_l or b_l .

2.3. Scattering Matrix. We compute the \mathbf{S} matrix from the open channels block of \mathbf{K} with

$$\mathbf{S} = (\mathbf{1} - i\mathbf{K})^{-1} (\mathbf{1} + i\mathbf{K}) \quad (35)$$

and its energy derivative with

$$\frac{d\mathbf{S}}{dE} = i(\mathbf{1} - i\mathbf{K})^{-1} \frac{d\mathbf{K}}{dE} (\mathbf{S} + \mathbf{1}) \quad (36)$$

When implementing such computations, it can be preferable to work with real numbers only. Indeed, all the calculations up to and including \mathbf{K} involve real matrices which are more space efficient than complex ones, and working with only one type of data can avoid expensive conversion. The real and imaginary parts of the \mathbf{S} matrix can be written as

$$\text{Re}\mathbf{S} = (\mathbf{1} - \mathbf{K}^2)(\mathbf{1} + \mathbf{K}^2)^{-1} \quad (37)$$

$$\text{Im}\mathbf{S} = 2\mathbf{K}(\mathbf{1} + \mathbf{K}^2)^{-1} \quad (38)$$

and their derivatives as

$$\text{Re}\frac{d\mathbf{S}}{dE} = -\mathbf{KB}(\text{Re}\mathbf{S} + \mathbf{1}) - \mathbf{B}\text{Im}\mathbf{S} \quad (39)$$

$$\text{Im}\frac{d\mathbf{S}}{dE} = \mathbf{B}(\text{Re}\mathbf{S} + \mathbf{1}) - \mathbf{KB}\text{Im}\mathbf{S} \quad (40)$$

where $\mathbf{B} = (\mathbf{1} + \mathbf{K}^2)^{-1} d\mathbf{K}/dE$. By injecting eqs 37 and 38, we obtain the following expressions depending only on \mathbf{K} and its derivative, in complex form

$$\frac{d\mathbf{S}}{dE} = 2i(\mathbf{1} - i\mathbf{K})^{-1} \frac{d\mathbf{K}}{dE} (\mathbf{1} - i\mathbf{K})^{-1} \quad (41)$$

yielding

$$\text{Re}\frac{d\mathbf{S}}{dE} = -2(\mathbf{KB} + \mathbf{BK})(\mathbf{1} + \mathbf{K}^2)^{-1} \quad (42)$$

$$\text{Im}\frac{d\mathbf{S}}{dE} = 2(\mathbf{B} - \mathbf{KBK})(\mathbf{1} + \mathbf{K}^2)^{-1} \quad (43)$$

2.4. Smith Matrix. The Smith matrix can now be calculated from the \mathbf{S} matrix and derivative as seen in eq 1. We also give here the explicit expressions for its real and imaginary part:

$$\text{Re}\mathbf{Q}/\hbar = \text{Re}(\mathbf{S}^\dagger)\text{Im}\left(\frac{d\mathbf{S}}{dE}\right) - \text{Im}(\mathbf{S}^\dagger)\text{Re}\left(\frac{d\mathbf{S}}{dE}\right) \quad (44)$$

$$\text{Im}\mathbf{Q}/\hbar = -\text{Im}(\mathbf{S}^\dagger)\text{Im}\left(\frac{d\mathbf{S}}{dE}\right) - \text{Re}(\mathbf{S}^\dagger)\text{Re}\left(\frac{d\mathbf{S}}{dE}\right) \quad (45)$$

It is also possible to express \mathbf{Q} without referencing the \mathbf{S} matrix by using eq 41 to get

$$\mathbf{Q}/\hbar = 2(\mathbf{1} + i\mathbf{K})^{-1} \frac{d\mathbf{K}}{dE} (\mathbf{1} - i\mathbf{K})^{-1} \quad (46)$$

Again, we compute the real and imaginary parts as expressed by

$$\text{Re}\mathbf{Q}/\hbar = -2(\mathbf{B} + \mathbf{KBK})(\mathbf{1} + \mathbf{K}^2)^{-1} \quad (47)$$

$$\text{Im}\mathbf{Q}/\hbar = 2(\mathbf{BK} - \mathbf{KB})(\mathbf{1} + \mathbf{K}^2)^{-1} \quad (48)$$

In the case we do not need $d\mathbf{S}/dE$, compared to eqs 44 and 45, these last two involve almost half less matrix multiplications.

3. APPLICATION AND RESULTS

Now we apply our method of computing \mathbf{Q} to the oxygen isotopic exchange reaction (eq 2) and present preliminary results of lifetime spectra of the metastable ozone complex. The basis functions used in eqs 27–31 were obtained via a hyperspherical time-independent quantum formalism.^{2,17} We use the recent O_3 potential energy surface (PES) of Tyuterev et al.,²⁷ which is the most accurate in high resolution vibrational spectroscopy of O_3 .

Figure 1 shows the lifetime of the O_3^* complex for a total energy going from 0.094 to 0.104 eV for total angular momentum $J = 0$. We can see some long-lived metastable states, especially in the region between the vibrational zero-point energy (ZPE) of the two diatoms $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$

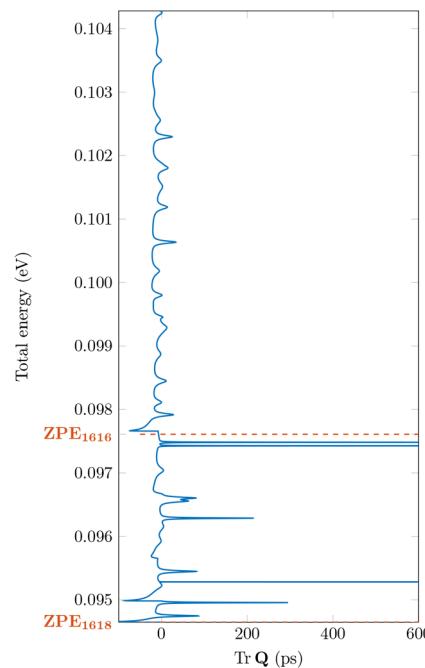


Figure 1. Trace of the Smith \mathbf{Q} matrix for the $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O} \rightarrow ^{50}\text{O}_3^*$ reaction at zero total angular momentum. The energy range has been chosen for comparison with a published result of Babikov et al.²⁹ (Figure 7).

with several resonances exceeding 200 ps, and some reaching 1000 ps and more. This is in contrast with lighter systems such as $\text{H} + \text{H}_2$, where the order of magnitude of the maximum value of a resonance rarely exceeds 1 ps.^{9,28}

The energy range and the value of zero for the total angular momentum J have been chosen to reproduce an existing result²⁹ to check our new development of the HYP3D Launay code. Our data is very similar, even if some features might appear differently due to the use of a different PES of ozone. This is the first step in a larger series of computations that are planned in our group. As several long-lived metastable states exist at $J = 0$, we can safely expect that resonances will be present when $J > 0$ (not studied yet to date). This is an important point because these nonzero values of J contribute in a greater extent to the reactive cross section than $J = 0$. Moreover, knowing the precise energies at which said resonances occur can help focus computations regarding the three-body recombination reaction.²⁹ Calculations involving positive values of J , more representative of the physics of the actual stratospheric conditions, are ongoing.

4. CONCLUSION

The Launay HYP3D code has been enhanced to incorporate the computation of the Smith lifetime matrix \mathbf{Q} . We extended the Johnson–Manolopoulos propagation algorithm to include the generation of the energy derivative of the logarithmic derivative dZ/dE alongside with Z . From it, we can use the expressions of the energy derivatives of the reactance (\mathbf{K}) and scattering (\mathbf{S}) matrices we gave to obtain said matrices without performing any numerical differentiation, hence avoiding the inaccuracies of this method. Finally, we wrote the program to compute the Smith matrix and gathered all the explicit expressions needed to compute it from the wave function. The new code has been applied to the $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O} \rightarrow ^{50}\text{O}_3^* \rightarrow$

$^{16}\text{O}^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}$ exchange reaction at $J = 0$ in order to check our results against published literature.²⁹ Despite the use of a different O_3 PES, we obtained very similar conclusions and were able to confirm the correctness of our implementation. We plan to use our extended code to perform additional calculations of lifetime spectra for reactive scattering involving heavy ozone, for different isotopic configurations and for $J > 0$, that will hopefully lead to a better understanding of the MIF anomalous effect of stratospheric ozone.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: pascal.honvault@univ-fcomte.fr.

ORCID

Erwan Privat: [0000-0002-2599-6591](https://orcid.org/0000-0002-2599-6591)

Pascal Honvault: [0000-0001-6857-5511](https://orcid.org/0000-0001-6857-5511)

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

All computations were performed using HPC resources from DNUM CCUB (Centre de Calcul de l'Université de Bourgogne).

REFERENCES

- (1) Smith, F. T. Lifetime Matrix in Collision Theory. *Phys. Rev.* **1960**, *118*, 349–356.
- (2) Launay, J.-M.; Le Dourneuf, M. Hyperspherical close-coupling calculation of integral cross sections for the reaction $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *163*, 178–188.
- (3) Manolopoulos, D. E. An improved log derivative method for inelastic scattering. *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 6425–6429.
- (4) Bourgain, R.; Pellegrino, J.; Jennewein, S.; Sortais, Y. R. P.; Browaeys, A. Direct measurement of the Wigner time delay for the scattering of light by a single atom. *Opt. Lett.* **2013**, *38*, 1963–1965.
- (5) Ambichl, P.; Brandstötter, A.; Böhm, J.; Kühmayer, M.; Kuhl, U.; Rotter, S. Focusing inside Disordered Media with the Generalized Wigner-Smith Operator. *Phys. Rev. Lett.* **2017**, *119*, 033903.
- (6) Texier, C. Wigner time delay and related concepts: Application to transport in coherent conductors. *Phys. E* **2016**, *82*, 16–33.
- (7) Guillon, G.; Stoecklin, T. Analytical calculation of the Smith lifetime Q matrix using a Magnus propagator: Applications to the study of resonances occurring in ultracold inelastic collisions with and without applied magnetic field. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 144306.
- (8) Gubbels, K. B.; Ma, Q.; Alexander, M. H.; Dagdigian, P. J.; Tanis, D.; Groenenboom, G. C.; van der Avoird, A.; van de Meerakker, S. Y. T. Resonances in rotationally inelastic scattering of OH ($X^2\Pi$) with helium and neon. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 144308.
- (9) Aquilanti, V.; Cavalli, S.; Simoni, A.; Aguilera, A.; Lucas, J. M.; De Fazio, D. Lifetime of reactive scattering resonances: Q-matrix analysis and angular momentum dependence for the $\text{F} + \text{H}_2$ reaction by the hyperquantization algorithm. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 11675–11690.
- (10) Kaye, J. A.; Kuppermann, A. Collision lifetime matrix analysis of the two lowest energy resonances in the collinear $\text{H} + \text{H}_2$ system. *Chem. Phys.* **1988**, *127*, 97–106.
- (11) Heisenberg, W. Die „beobachtbaren Größen“ in der Theorie der Elementarteilchen. *Eur. Phys. J. A* **1943**, *120*, 513–538.
- (12) Newton, R. G. *Scattering theory of waves and particles*; Springer Science & Business Media: 2013.
- (13) Johnson, B. R. The multichannel log-derivative method for scattering calculations. *J. Comput. Phys.* **1973**, *13*, 445–449.
- (14) Aquilanti, V.; Cavalli, S.; De Fazio, D.; Simoni, A.; Tscherbul, T. V. Direct evaluation of the lifetime matrix by the hyperquantization algorithm: Narrow resonances in the $\text{F} + \text{H}_2$ reaction dynamics and their splitting for nonzero angular momentum. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 054314.
- (15) Darakjian, Z.; Hayes, E. F. Extension of the Pack–Parker quantum reactive scattering method to include direct calculation of time delays. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 8793–8797.
- (16) Darakjian, Z.; Pendergast, P.; Hayes, E. F. Direct calculation of time delays and eigenlifetimes for the reaction $\text{He} + \text{H}_2^+ \rightleftharpoons \text{HeH}^+ + \text{H}$. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4461–4471.
- (17) Honvault, P.; Launay, J.-M. In *Theory of Chemical Reaction Dynamics*; Lagana, A., Lendvay, G., Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2005; Vol. 145, pp 187–215, DOI: [10.1007/1-4020-2165-8_8](https://doi.org/10.1007/1-4020-2165-8_8).
- (18) Mauersberger, K. Measurement of heavy ozone in the stratosphere. *Geophys. Res. Lett.* **1981**, *8*, 935–937.
- (19) Thiemens, M. H.; Heidenreich, J. E. The mass-independent fractionation of oxygen: A novel isotope effect and its possible cosmochemical implications. *Science* **1983**, *219*, 1073–1075.
- (20) Rajagopala Rao, T.; Guillon, G.; Mahapatra, S.; Honvault, P. Quantum dynamics of $^{16}\text{O} + ^{36}\text{O}_2$ and $^{18}\text{O} + ^{32}\text{O}_2$ exchange reactions. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 174311.
- (21) Guillon, G.; Honvault, P.; Kochanov, R.; Tyuterev, V. First-Principles Computed Rate Constant for the $\text{O} + \text{O}_2$ Isotopic Exchange Reaction Now Matches Experiment. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 1931–1936.
- (22) Privat, E.; Guillon, G.; Honvault, P. Quantum stereodynamics of the $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O} + ^{16}\text{O} \rightarrow ^{16}\text{O} + ^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}$ exchange reaction at low collision energy. *Chem. Phys. Lett.* **2017**, *685*, 427–431.
- (23) Privat, E.; Guillon, G.; Honvault, P. Dependence on collision energy of the stereodynamical properties of the $^{18}\text{O} + ^{32}\text{O}_2$ exchange reaction. *Mol. Phys.* **2018**, *116*, 1635–1641.
- (24) Martínez-Haya, B.; Aoiz, F. J.; Bañares, L.; Honvault, P.; Launay, J.-M. Quantum mechanical and quasiclassical trajectory study of state-to-state differential cross sections for the $\text{F} + \text{D}_2 \rightarrow \text{DF} + \text{D}$ reaction in the center-of-mass and laboratory frames. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3415–3427.
- (25) Honvault, P.; Lin, S. Y.; Xie, D.; Guo, H. Differential and Integral Cross Sections for the $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ Combustion Reaction. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5349–5352 PMID: 17547384 .
- (26) Honvault, P.; Jorfi, M.; González-Lezana, T.; Faure, A.; Pagani, L. Ortho-para H_2 conversion by proton exchange at low temperature: an accurate quantum mechanical study. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 023201.
- (27) Tyuterev, V. G.; Kochanov, R. V.; Tashkun, S. A.; Holka, F.; Szalay, P. G. New analytical model for the ozone electronic ground state potential surface and accurate *ab initio* vibrational predictions at high energy range. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 134307.
- (28) Kuppermann, A.; Wu, Y.-S. M. The quantitative prediction and lifetime of a pronounced reactive scattering resonance. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *241*, 229–240.
- (29) Babikov, D.; Kendrick, B. K.; Walker, R. B.; T Pack, R.; Fleurat-Lesard, P.; Schinke, R. Metastable states of ozone calculated on an accurate potential energy surface. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 6298–6308.

Direct time delay computation applied to the O + O₂ exchange reaction at low energy: Lifetime spectrum of O₃^{*} species

Cite as: J. Chem. Phys. 154, 104303 (2021); doi: 10.1063/5.0040717

Submitted: 15 December 2020 • Accepted: 19 February 2021 •

Published Online: 8 March 2021



Erwan Privat,^{a)} Grégoire Guillon,^{b)} and Pascal Honvault^{c)}

AFFILIATIONS

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303, CNRS-Université de Bourgogne-Franche-Comté, 21078 Dijon Cedex, France

Note: This paper is part of the JCP Special Topic on Quantum Dynamics with *Ab Initio* Potentials.

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed: erwan.privat@gmail.com

^{b)}Electronic mail: gregoire.guillon@u-bourgogne.fr

^{c)}Electronic mail: pascal.honvault@univ-fcomte.fr

ABSTRACT

We report full quantum dynamical calculations for lifetimes of scattering resonances, among which are true metastable states, of the intermediate heavy ozone complex ⁵⁰O₃^{*} of the ¹⁸O + ¹⁶O¹⁶O reaction, for any value of the total angular momentum quantum number *J*. We show that computations for nonzero values of *J* are mandatory in order to properly analyze resonances and time delays, with a view to establish a somewhat comprehensive eigenlife spectrum of the complex O₃^{*}. Calculations have been performed in a given low to moderate energy range, including the interval between zero-point energies (ZPEs) of reagents and product species. Quasi-bound states tend to be more numerous, and eigenlifetimes themselves are seen to increase with *J*, reaching unusually large values for *J* = 30. A very dense forest of O₃^{*} species is pictured already for *J* greater than 20, especially at the highest energies considered, leading to a quasi-continuum of metastable states. On the contrary, they appear as rather sparse and isolated at *J* = 0 and lower energies, including the domain between ¹⁸O¹⁶O and ¹⁶O¹⁶O ZPEs, embedded among many overlapping resonances that turn out to be not long-lived enough to be associated with genuine metastable states.

Published under license by AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/5.0040717>

I. INTRODUCTION

The ozone molecule O₃ is of paramount importance in the stratosphere, as it absorbs 97% of the UV radiation from the sun. Because it is, even in its stable form, a relatively short-lived molecule, which tends to dissociate easily, it has to be continuously reformed from dioxygen O₂ diatoms and oxygen O atoms. Depending on the local conditions of temperature and pressure, the mechanism responsible for this formation process may present itself in two roughly equally contributing forms, each consisting of two steps.

First off, within the energy transfer, or Lindemann, mechanism,^{1–3} which has been considered for other triatomic systems such as H + O₂⁴ or H + CO,⁵ it can be initiated by the so-called

“oxygen exchange” reaction, O + O₂ ↔ O₃^{*}, followed by the deactivation of the metastable species O₃^{*}, O₃^{*} + M → O₃ + M, with M being among the most abundant molecules of the gas bath (most likely N₂ molecules in the atmosphere or possibly Ar atoms in laboratory experiments). Second, the M species can form a complex with O, O + M → OM^{*}, the product reacting with O₂ to release O₃, O₂ + OM^{*} → O₃ + M. The latter mechanism, referred as the “chaperon” or radical-complex mechanism,⁶ has been proposed long after the formerly nearly exclusively assumed Lindemann mechanism. In any case, a rovibrationally excited entity is formed, and the lifetime of this species is the determining factor for the possibility of the subsequent stabilization yielding O₃.

So far, the Lindemann mechanism has attracted most of the attention first because—while still very challenging—it remains

simpler to model than the chaperon formation process, and especially because it has been believed from the very beginning to be the cause of the observed anomalous enrichment of stratospheric ozone in the ^{18}O isotope, at the dawn of the 1980s by Mauersberger.^{7,8} This enrichment has since been reproduced in several laboratory reactors and has been shown to be roughly equal in ^{18}O and ^{17}O , so its name of mass-independent fractionation (MIF). Most importantly, its kinetic origin has been shown, in a milestone experimental study,⁹ by systematic measurements of the termolecular reaction $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$ rates for different isotopic combination channels.

An “intramolecular” kinetic theory (that is, dedicated to the first step of the energy transfer mechanism) based on statistical arguments related to the different densities of reactive states O_3^* in symmetric or asymmetric mono-substituted ozone isotopomers has been developed to explain the anomalous enrichment.^{10,11} Nevertheless, a fully satisfactory theoretical quantitative account of the recombination kinetics by a quantum-mechanical approach has never been accomplished to date.

From conservation of energy, the $\text{O} + \text{O}_2$ collision, reactive or not, can only lead to an intermediate complex O_3^* before the subsequent decaying into “products” $\text{O} + \text{O}_2$ with a total energy above the $\text{O} + \text{O}_2$ potential dissociation threshold: a metastable state, a virtual state, or a scattering resonance. Consequently, stable O_3 , that is, O_3 in a vibrational state below the dissociation asymptote, if ever formed, has to result from the removing of excess energy in metastable O_3^* by an encounter with another body M (through translational, rotational, or vibrational degrees of freedom depending on the nature of M: for instance, if M is an Ar atom, it will be rovibrational-to-translational energy transfer). Such a process is to happen only if the lifetime of O_3^* is long enough to find an M collision partner. Therefore, sufficiently long-lived resonances, thus analyzed in this study through their lifetimes, are most relevant for the stabilization step, so for the whole recombination reaction indeed. We think the Smith Q-matrix approach¹² to be the most accurate to obtain eigenlifetimes of O_3^* .

Now, it is very hard to tell which among individual metastable states will more effectively contribute to the deactivation process with M. The only way to answer this question would be to perform full quantum calculations for the $\text{O}_3^* + \text{M}$ collision, with O_3^* in a specified initial metastable state. This latter point raises huge difficulties in the general quantum scattering formalism. However, at least, by our approach focusing on the $\text{O} + \text{O}_2$ collision, we will have gained knowledge of accurate location of what we may call “true” metastable states for any value of J. We think this is a good starting point for further study.

Concerning the global termolecular associative recombination $\text{O} + \text{O}_2 + \text{Ar}$ process, quantum calculations for the $\text{O}_3 + \text{Ar}$ deactivation collision, referred as the “extramolecular” process, have first been attempted in Clary’s group, starting in 2002, in reduced dimensionality with major approximations, including a semi-quantitative potential, simplified (frozen bending) vibration modes and infinite order sudden approximation treatment of rotation,¹³ and two years later in a kinetic fashion within the framework of the steady state approximation.¹⁴ Subsequent various improvements regarding the number of degrees of freedom and coupling effects included have progressively appeared. For example, the rotational deactivation of ozone has been treated for one collision energy, zero impact

parameter, and three initial orientations of O_3 , including somehow a few genuine metastable states above the $\text{O} + \text{O}_2$ dissociation threshold, in Bowman’s group.¹⁵ Classical trajectory calculations, among several other approximations, have also been realized in Schinke’s group, and estimations of O_3^* lifetimes have been obtained from them.^{16,17}

A more recent quantum study by the latter group, published in 2009, has focused on symmetry sensitivity of several ozone isotopomers in bound state-to-state transitions, between excited but localized vibrational states of nonrotating O_3 (with its total angular momentum J set equal to 0), within the breathing sphere approximation on a simplified short-ranged $\text{O}_3\text{-Ar}$ composite potential.¹⁸ In a subsequent work, the same year,¹⁹ the authors considered the estimation of O_3 recombination rates within the realm of the strong collision approximation (in the absence of an explicit Ar collision partner), allowing to capture the effect of pressure in an artificial way.

For this purpose, they have precalculated energy position–total width couples for many resonance states, from an accurate treatment of rovibrational dynamics, supported by a short-ranged partial interaction potential consisting of a single C_{2v} minimum, by a different method, within the centrifugal order sudden approximation.¹⁹ They have based their computations upon an optical Hamiltonian for rotating ozone (that is, augmented by an absorbing potential, to account for resonance states, therefore yielding complex eigenvalues) and have performed an effective Chebyshev propagation of the correlation function on a coordinate grid, followed by harmonic inversion with the help of low-storage filter diagonalization. From their total widths in energy, partial resonance widths have been estimated using first-order perturbation theory.

Most recent calculations in the same spirit, directed toward an accurate description of the recombination process, have been performed until 2020 in Babikov’s group.^{20–22} They have been employing a method similar to that used for the calculations of highly rovibrationally excited bound states, with an extension for the computation of metastable states, and limited to very low values of J ($0 < J < 5$). Boundary conditions for obtaining metastable states (which are normally precisely those for a scattering problem) are imposed by the use of a complex absorbing potential, which has to be added on a judiciously chosen location. Most importantly, only energy positions for metastable states are found, their lifetimes being approximated empirically from their width by a Heisenberg indeterminacy-type procedure or by another perturbative treatment. Except in the most recent study in 2020,²⁰ rotation–vibration couplings seem to have been neglected in all previous studies. Coriolis effects, when considered from a quantum-mechanical viewpoint (they had been considered in Marcus’s group in a strictly classical fashion^{11,23,24}), seem to have been neglected or somewhat approximated in all previous studies. Moreover, convergence was not reached for separate individual resonances but, in average, for the partition function.

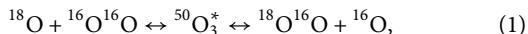
Despite all these previous Herculean efforts, we believe that a comprehensive localization of resonances, starting with genuine collision conditions, constitutes the only correct starting point for a proper understanding of recombination. Indeed, the first step toward a rigorous study of stable ozone recombination is to accurately locate these (possibly numerous) metastable states and to compute their lifetimes. Isotope effects are expected to

strongly influence these resonances, and thus, the formation rates of ^{18}O substituted stable ozone upon deactivation with auxiliary body M.

In a different line of attack, energy positions and lifetimes of scattering resonances O_3^* have first been computed in 2003 with a rigorous time-independent scattering method within the Smith lifetime Q-matrix formalism in Pack and Schinke's group, in connection with both isotope exchange reactions $^{18}\text{O} + ^{32}\text{O}_2 \rightarrow ^{34}\text{O}_2 + ^{16}\text{O}$ and $^{16}\text{O} + ^{36}\text{O}_2 \rightarrow ^{34}\text{O}_2 + ^{18}\text{O}$, for $J = 0$ only.^{25–27} The group at the origin of these results has obtained a high concentration of scattering resonances within what they call the ΔZPE energy domain, that is, the narrow region between the zero-point energy (ZPE) of $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ or $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ and $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$.

The potential energy surface (PES) supporting their calculations is referred to as the SSB-PES, named after the names of its authors (Siebert, Schinke, and Bittererova).²⁸ In particular, it presents a reef-like structure, i.e., a submerged barrier (below the dissociation threshold) in the minimum energy path and shallow van der Waals wells in the asymptotic regions, in addition to the 1.13 eV deep main minimum. These peculiar topographical features are clearly absent in the most recent PES constructed for O_3 , known as the TKTHS (Tyuterev, Kochanov, Tashkun, Holka, and Szalay) PES,²⁹ which has proved to be of very great accuracy for the theoretical prediction and analysis of ultra-sensitive resolution cavity-ringdown spectra of highly rovibrationally excited ozone,³⁰ as well as for latest calculations of the reactions $^{18}\text{O} + ^{32}\text{O}_2 \rightarrow ^{34}\text{O}_2 + ^{16}\text{O}$ and $^{16}\text{O} + ^{36}\text{O}_2 \rightarrow ^{34}\text{O}_2 + ^{18}\text{O}$ rate constants.^{31–33}

In this paper, we again consider a pure scattering approach to the problem, with the inclusion of rigorous boundary conditions. We compute, for any value of the total angular momentum J of O_3^* , however high, the energy positions and lifetimes of many metastable states of the ozone complex formed from 16 to 18 isotopes,



from the extremely accurate TKTHS PES, as we believe this is the crucial step in view of the subsequent study of the deactivation process with auxiliary third body M, yielding stable O_3 . We take advantage of our recently derived semi-analytical method³⁴ for obtaining the Q-matrix to perform the calculations for a very thin grid of energies, so we minimize the probability of missing a scattering resonance and for any value of J included in the close-coupled equations. We show that the forest of O_3^* resonances is very dense, their number increasing with J , and extends far beyond the tiny ΔZPE range.

II. SMITH TIME DELAY MATRIX

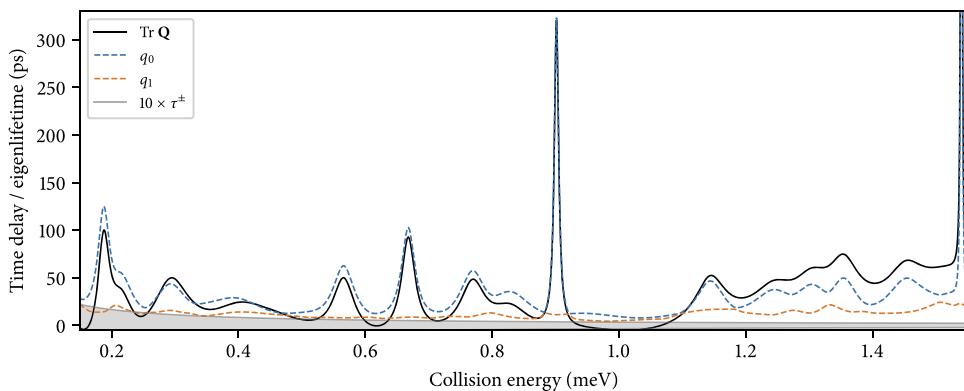
The Q matrix has been defined by Smith^{12,35} as a generalization of the procedure for computation of time delays from phase shifts in a time-independent formalism or from wave packet space shifts in a time-dependent fashion. It is directly based on the scattering S-matrix, considered as a function of total energy E . It is a Hermitian quantity, most conveniently expressed as

$$\mathbf{Q} = -i\hbar\mathbf{S}^\dagger \frac{d\mathbf{S}}{dE}, \quad (2)$$

where i is the complex imaginary unit, \hbar is the reduced Planck constant, and E is the total energy of the system. The unitary scattering matrix \mathbf{S} is the output quantity containing maximal information on the dynamics of the collisional (reactive, inelastic, or elastic) event. Its elements are labeled by the arrangement number λ and by the quantum v, j rovibrational numbers and the body-fixed \mathbf{J}_z -projection Ω (helicity number at a given J) and are thus written as $S_{\lambda'v'j'\Omega';\lambda v j \Omega}^l$. This quantity and its energy derivative are obtained via a Johnson-Manolopoulos^{36,37} Y log-derivative matrix propagation scheme. It has been modified to simultaneously compute \mathbf{Y} and $d\mathbf{Y}/dE$ and, therefore, to extract the energy derivative $d\mathbf{S}/dE$ along with \mathbf{S} , following the lines described by Walker and Hayes³⁸ and Darakjian and Hayes.³⁹ The advantage of directly computing $d\mathbf{S}/dE$ is that one does not need to perform a finite difference approximation for the energy derivatives. This leads to a much better stability,³⁸ particularly in the vicinity of poles of the \mathbf{S} -matrix (when considered as a function of complex energy \tilde{E}), where resonances and bound states are located, and to drastically reduced computation time for necessarily very fine energy grids. Extensive details concerning the derivation of relevant equations and algorithms can be found in our previous work³⁴ and will not be reproduced here.

The Q-matrix actually contains the same information as the S-matrix, nonetheless presented in a directly observable manner, in principle. Its output elements cannot be displayed using the same labeling as the S-matrix elements and are rather written as $Q_{[\lambda'v'j'\Omega';\lambda v j \Omega]}^l$, where the square bracket indicates the mixing of quantum numbers brought by the matrix product. Going back to a more conventional notation, the diagonal elements $Q_{nn} = i\hbar \sum_r S_{nr} dS_{nr}^*/dE$ contain the time delay for the entrance channel $n = (\lambda v j \Omega)$ averaged on all exit channels with respect to a hypothetical situation in which interaction between the reactants is turned off. When $Q_{nn} \gg \hbar/(2E_{\text{coll}})$ (later noted as τ^+)—where E_{coll} is the translational kinetic energy—we can associate quantum resonances with long-lived metastable states, which are, then, properly described by the eigenvectors (superposition of all allowable channel states) and eigenvalues q_m of \mathbf{Q} .¹² We can also have the case of $Q_{nn} \ll -\hbar/(2E_{\text{coll}})$ (later noted as τ^-), which corresponds generally to a fast repulsion of the missile projectile by the core target, acceleration swift by steep attractive potential well, or advanced phase reflection by a potential barrier. In the special case where the highest eigenvalue q_0 clearly dominates all other ones, the approximation $\text{Tr } \mathbf{Q} \approx q_0$ is a valuable one and is generally of great help to bring average information when the density of metastable states in the lifetime spectrum becomes extremely high.

In Sec. III, we will pay particular attention to eigenlifetimes of metastable states. However, we will also occasionally be plotting $\text{Tr } \mathbf{Q}$, that is, the global time delays. Although the lifetimes of the ozone complex are rigorously described by the eigenvalues and not by the global time delays, as discussed in the previous paragraph, by definition, metastable states are most often found when there is a substantial contribution of only one eigenvalue. As an illustration, we see in Fig. 1 that as soon as a scattering resonance corresponds to a sufficiently high time delay [well above the characteristic collision time $\hbar/(2E_{\text{coll}})$], discussing the average time delay $\text{Tr } \mathbf{Q}$ or the lifetime q_0 of the metastable state from which it originates is essentially the same thing. This, however, does not mean that all resonances are associated with the same metastable state. Indeed, computing and sorting the eigenvalues ensure that we always have $q_0 > q_1$ (and



more generally, we have $q_0 > q_m$ for every eigenvalue m ; thus, the associated metastable lifetime is always denoted as q_0 .

III. RESULTS AND DISCUSSION

We now apply our method to the oxygen isotopic exchange reaction (1), with a view to compute lifetime spectra of the metastable ozone complex. Before displaying the comprehensive lifetime spectrum for different values of J , we give an illustration of the time delay profile for a specified transition in the simplest possible case, in relation with the associated probability transition.

We show in Fig. 2 three observables. To begin with, on the top, the reaction probability computed for $J = 0$, $p_{\lambda, v, j \rightarrow \lambda', v', j'}^J$, for the specific $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O}(v = 0, j = 1) \rightarrow ^{16}\text{O} + ^{18}\text{O}^{16}\text{O}(v' = 0, j' = 0)$ transition (top panel). Below, the three highest eigenlifetimes q_k for $k = 0, 1, 2$ of the associated collision O_3^* complex, together with the state-selected [$^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O}(v = 0, j = 1)$] average time delay Q_{nn} (middle and lower panels, respectively), as discussed in Sec. II. All these quantities are plotted against the collision kinetic energy. In the middle panel, we have added the gray-shaded area under the curves defined by

$$\tau^\pm(E) = \pm \frac{\hbar}{2E_{\text{coll}}} = \pm \frac{\hbar}{2(E - E_{\text{ref}})}, \quad (3)$$

where E_{ref} is the $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ ZPE, which serves as a rough estimate of a typical collision time, to discriminate between the occurrence of sufficiently long-lived actual metastable states (for which $q_i \gg \tau^\pm$) and irrelevant transient resonances.⁴⁰

For this range of collision energies, the reaction probability is already highly structured, with peaks and recognizable portions of Beutler–Fano profiles. We are mostly in the presence of overlapping resonances with a strong background, rather than isolated resonances. The two highest eigenlifetimes are positive for all energies, whereas the third is negative for the lowest energies. As opposed to this, the average time delay is predominantly negative. We neatly see the alignment of all three profiles, every peak or rapid variation of the probability corresponding to the formation of a state of unusually long lifetime. We somehow note that the average time delay, a better indicator of the time effectively spent by the complex O_3^* within the mechanism of the specified reaction,⁴¹

is not particularly high. Indeed, the exchange reaction is extremely fast. However, as we clearly see from the matching of peaks in the two lower panels, the reagents populate some superposition of the

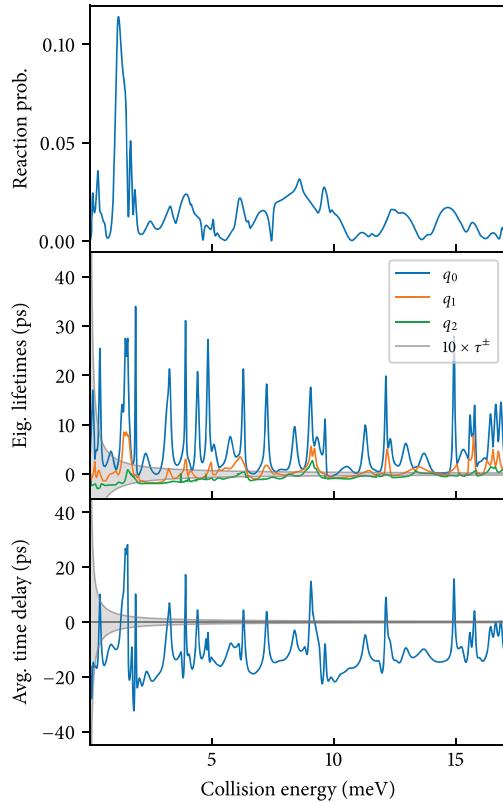


FIG. 2. Top: reaction probability at $J = 0$ for the $^{18}\text{O} + ^{32}\text{O}_2(v = 0, j = 1) \rightarrow ^{34}\text{O}_2(v' = 0, j' = 0) + ^{16}\text{O}$ specific process. Middle: top three highest eigenlifetimes of the corresponding state-selected collision $^{18}\text{O} + ^{32}\text{O}_2(v = 0, j = 1) \leftrightarrow [^{34}\text{O}_2(v' = 0, j') + ^{16}\text{O} \text{ or } ^{18}\text{O} + ^{32}\text{O}_2(v' = 0, j')]$, with a decay of the intermediate complex toward all accessible and selection rules allowing final states j' . Bottom: average state-selected time delay for the same collision. Peaks lying inside or near the gray zone are not high enough to be associated with metastable states (positive value) or accelerated collisions (negative value).

metastable states defined by $q_i \gg \tau^+$ (middle panel), before a subsequent decay in an authorized exit channel. For this transition and for this limited energy range, the reaction goes through only seven genuine nonrotating O_3^* metastable states. Moreover, if we compare with the middle panel, we see that they strictly correspond to the highest eigenlifetimes. This defines a subset of metastable states through which the reaction effectively goes (bottom panel), among much more numerous potential ones (middle panel) for this energy range.

The lifetime spectra of Figs. 3–5 are shown for a total energy ranging from 95 meV to 115 meV, with total angular momentum $0 \leq J \leq 30$. As justified in Sec. II, we are showing the trace of the Smith matrix, which represents the average time delay for the overall formation of the O_3^* complex, starting from either initial channel. Each plotting is supported by $\sim 10\,000$ grid points for an energy step of 10^{-3} meV. First of all, the collision energy range shown in Fig. 2 with $J = 0$ corresponds to total energies above the red vertical line in Fig. 3. The ordinate scale now extends much higher, to accommodate high eigenlifetimes on the left of the red line, associated with collisions coming from the $^{18}\text{O}^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}$ channel. We can nevertheless recognize, from the tiny peaks and troughs in the right part of the top panel of Fig. 3, the profile already shown in Fig. 2.

At low values of J , that is, for J ranging from 0 to 5, most scattering resonances tend to reside within the interval (called ΔZPE) between the vibrational zero-point energies of the two diatoms $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, that is, between the ordinate axis and the red solid vertical line drawn in Fig. 3. In slight contrast to previously published calculations on the same system (but with a different potential energy surface^{25–27}), few marked resonances are found in the ΔZPE range if we limit our computations to $J = 0$. Interestingly, only four “true” metastable states, according to our previously discussed criteria, are found in the ΔZPE range for $J = 0$, and few others at higher energies. At low nonzero values of J , the density of metastable states increases rapidly, particularly in the ΔZPE range, as shown specifically in Fig. 3 for $J = 3$ and $J = 5$. We note a strong variation between the O_3^* species lifetimes themselves, some attaining almost 1 ns, as the one for $J = 5$ at an energy of nearly 96 meV.

With $J > 0$, as first suggested in Ref. 25, it is tempting to consider the impact of the induced centrifugal barriers in the numerous entrance and exit channels of reaction (1) on the presence of metastable states in the lower energy region. To do so, we could try to compute the centrifugal energies for the relative $\text{O}-\text{O}_2$ motion in both entrance and exit channels and add them to the

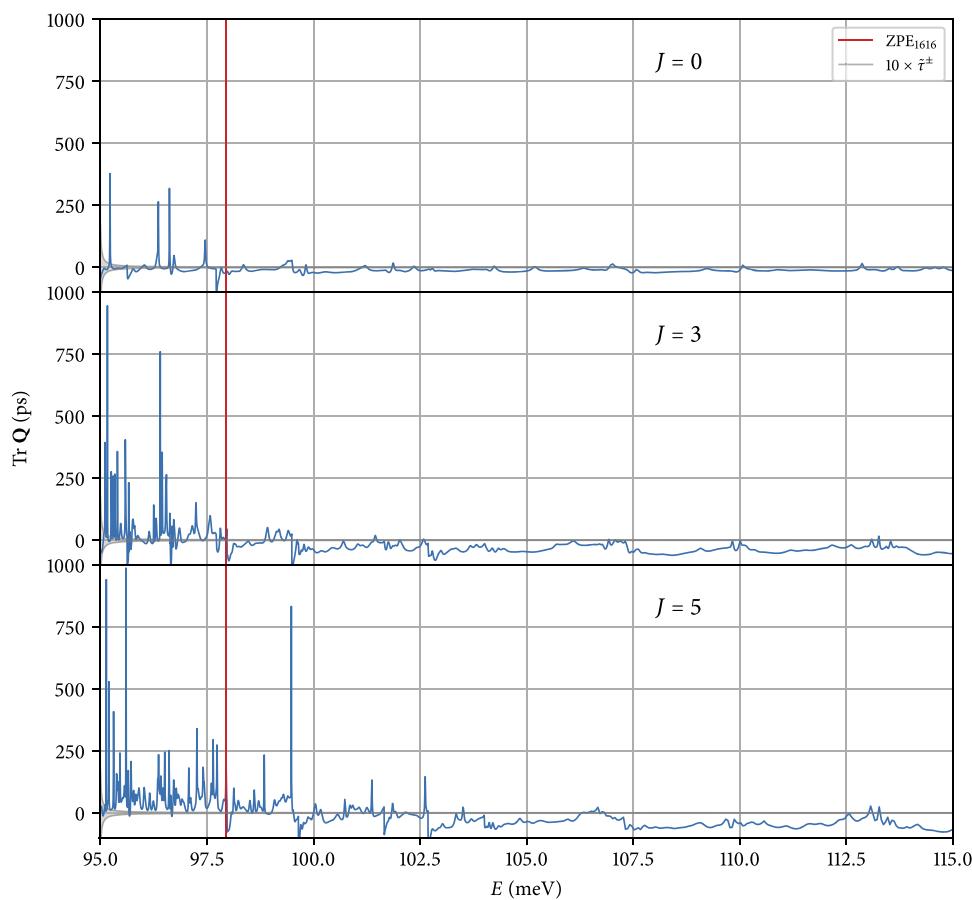


FIG. 3. Time delays for the $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O} \leftrightarrow ^{18}\text{O}^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}$ collision with respect to the total energy E at $J = 0, 3$, and 5 , top to bottom. The vibrational zero-point energy (ZPE_{1816}) of the $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ diatom is at the energy-axis starting value, and the ZPE of the $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ (ZPE_{1616}) diatom is marked by the red solid line. Hence, the ΔZPE (~ 3.1 meV $\simeq 39$ K) is the energy interval between the ordinate axis and the red vertical line. The gray zone (very small at the scale here) is the same as in Fig. 2, circumscribing time delays inside the characteristic time $\tilde{\tau}^\pm$, that is, τ^\pm shifted toward the $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ ZPE as a qualitative estimate for the negative kinetic energy domain.

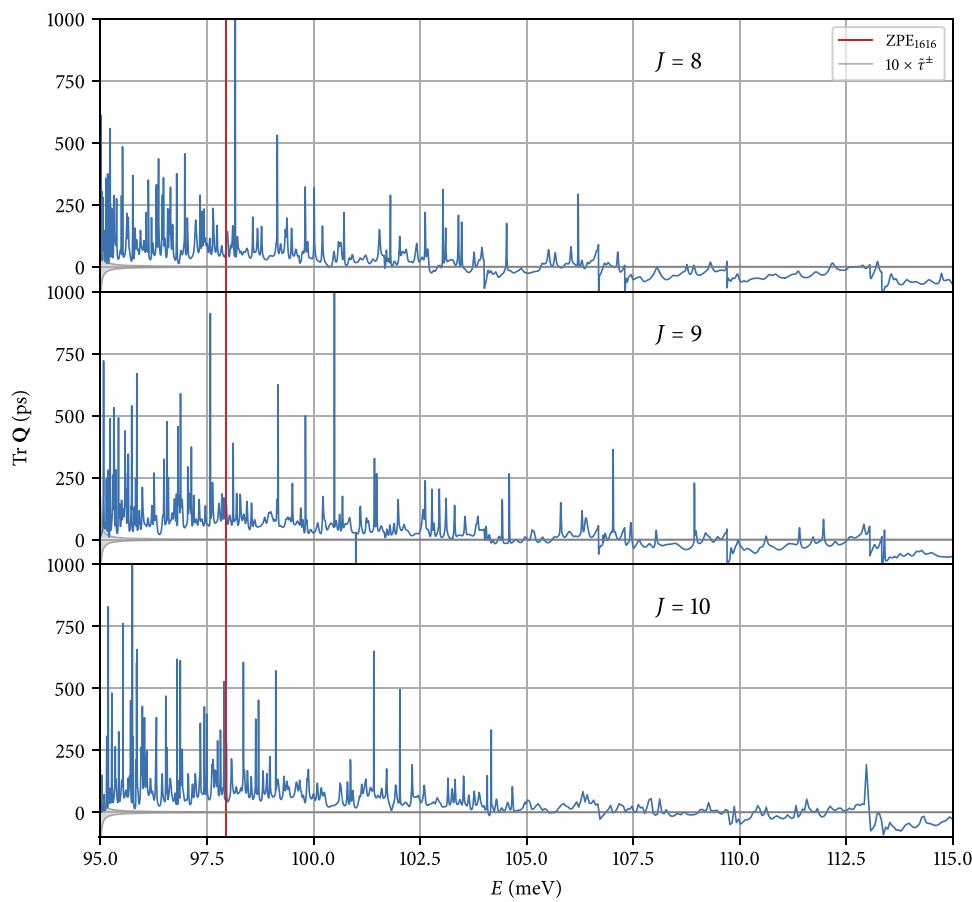


FIG. 4. Same plotting as Fig. 3 at specific total angular momenta $J = 8, 9$, and 10 , top to bottom. Compared to lower J , a lot more metastable states can be found.

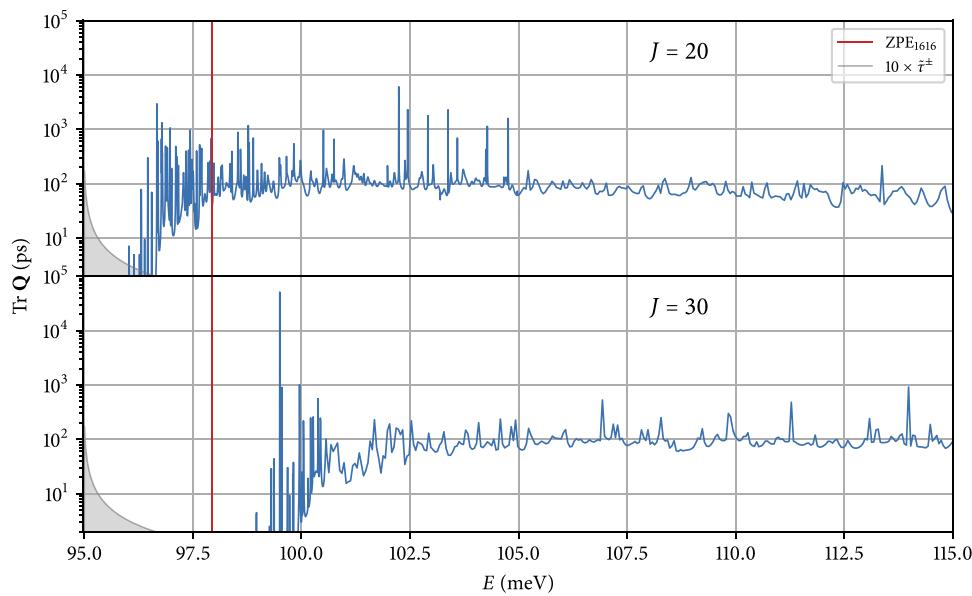


FIG. 5. Same plotting as Fig. 3 at specific total angular momenta $J = 20$ and $J = 30$ in logarithmic timescale.

nonrotating O–O₂ potential, within the frame of some decoupling approximation, as the rovibrationally adiabatic one (averages over very fast vibration and fast high-*j* diatomic rotation). Briefly stated, we could try to determine the various local maxima of the resulting channel potentials. The relative heights of these barriers (noted as CE₁₆₁₆^{*J*} and CE₁₈₁₆^{*J*} for the diatoms ¹⁶O¹⁶O and ¹⁸O¹⁶O, respectively) would perhaps give an indication on the possibility of metastable states' occurrence or the absence in the low energy range. However, the channels are extremely numerous for this heavy system and very strongly coupled by the strong O–O₂ interaction. As a consequence, any attempt for a simplified approach to locate the maximum density of metastable states in energy has only brought information on the semi-qualitative value. However, one can emit qualitative comments on what happens for nonzero low *J* values.

At total angular momentum *J* ≤ 5, say—that is, for *l* < *j* + 5, *l* being the angular momentum for relative O–O₂ motion and *j* being the rotational quantum number associated with the diatom—the barriers are *j*-dominated and remain quite low if we focus in a first step on small values of *j*. As it happens, Fig. 3 shows that a slight increase in *J* brings little effect on the position of the visible forest of resonances, largely remaining in the ΔZPE range. They come principally from the O₃ complex formed during the reaction starting from ¹⁶O + ³⁴O₂ collisions, and most of them cannot be considered as metastable species specifically formed through ¹⁸O + ³²O₂ collisions. At larger *J*, however, typically for *J* > 8 and *l* > *j* + 8 (see Fig. 4), we can clearly see more and more resonances at higher energies. An increasing amount of metastable states can be found above the ΔZPE region, considering that every spike is associated with a metastable state. We should note, however, that there is no decrease but rather an increase in long-lived resonances in the lowest energy region and, thus, no overall transfer of the high density of O₃^{*} species toward higher total energies.

For even higher *J*, we start to see a more drastic effect on the global time delays, that was not present until *J* = 15. In Fig. 5, at *J* = 20, the trace of **Q** is almost exclusively positive in this energy range, with an average around 100 ps, well above the standard collision time τ^+ . To the extent that individual resonances are sufficiently narrow and well separated, which seems to be a reasonable assumption in view of the previously discussed eigenlifetimes for various *J* values, the quantity $\text{Tr } \mathbf{Q}^J$ can be identified with the density $\rho^J(E)$ of resonant states by the relation $\text{Tr } \mathbf{Q}^J = h\rho^J(E)$, with *h* being the Planck constant.⁴² This shows that we are now in a presence of a quasi-continuum of metastable O₃^{*} species, and the plotting gives precisely the exceeding amount of long-lived states as compared to a situation where no interaction potential is present. With the order of magnitude of the resonances being pretty high in average, the plotting of lifetimes is shown in logarithmic scale. We can see that the time delays can go over 10 ns, nearly reaching 100 ns. Globally, we see with greater *J* a general increase in time delays and in density of the metastable states, with a higher concentration at moderate energies. At the same time, for the lowest energies, below ZPE₁₆₁₆, global time delays tend to vanish. They can even become negative due to strong background collision time (reference time in the absence of interaction) for very low velocities of collision partners, near thresholds. However, their interpretation as a density of states no longer holds for this strongly overlapping resonance regime, and their real significance is not clear.⁴³

The fact that the average time delay is, in a given energy range, negative for low *J* and positive for high *J* can be explained by the reaction probability shown in Fig. 6. It represents, for each (*E*_{coll}, *J*) couple, with a color coding for magnitude, the *J*-degeneracy averaged reaction probability $(2J + 1)p^J(E_{\text{coll}})$. Global observations of the dark and black regions (very low or nearly zero probability) follow from the fact that reactive integral cross sections and cumulative reaction probabilities are negligible for very low *J*. There is a similar effect at high *J* for low collision energies. In between, for any collision energy range, a reef-like front of high probability, with an abrupt increase with decreasing *J* toward a maximum value of roughly 30 (in orange-yellow coloring), separates an almost zero probability region in the top left-hand corner from a slower *J*-decreasing probability region below until the bottom of Fig. 6. For very low *J*, which is to say, very small impact parameters, nearly no actual reaction process is involved, only fast repulsive inelastic collisions with strongly negative time delays, as first evoked as a possible occurrence in Sec. II. This is further demonstrated by the highly negative value of the lowest eigenlifetimes *q*_{*i*} with respect to the temporal threshold, *q*_{*i*} ≪ τ^- , echoed on the global time delays, $\text{Tr } \mathbf{Q} \ll \tau^-$, as illustrated, for example, in Fig. 2 or in Fig. 3. At larger *J*, however, the reaction probability increases, a simultaneous shift in energy being necessary for the reaction to actually occur. This is also visible in Fig. 7, where the first metastable resonances are shifted toward higher energies for greater *J*.

Finally, under the enlightened perspective brought by the above discussion of eigenlife spectra, we look again at what happens for the specific reaction (1) initially considered, but now for large values of *J*. As we have seen at the beginning of this section, the state-selected time-delay analysis of Figs. 2 and 3 has revealed only few genuine metastable states for *J* = 0 in the studied energy range. Figure 7, which shows time delay for the same reaction (1) at relatively high values of *J*, namely, *J* = 10, 20, and 30, highlights the occurrence within the reaction process of a few resonances sufficiently long-lived to be considered as metastable states, very narrow and very sparse. This demonstrates that the very dense forest of metastable states appearing in the lifetime spectra described above in this

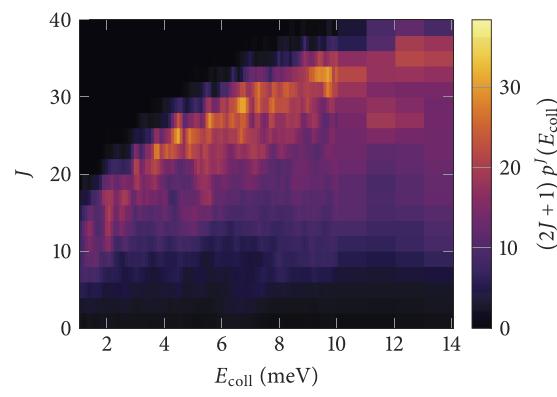


FIG. 6. Color-coded magnitude from black to white of the $(2J + 1)$ -degeneracy multiplied reaction probability for the $^{16}\text{O} + ^{32}\text{O}_2(v = 0, j = 1) \rightarrow ^{34}\text{O}(v' = 0, j')$ + $^{16}\text{O}_2$ collision, as a function of both E_{coll} and *J*.

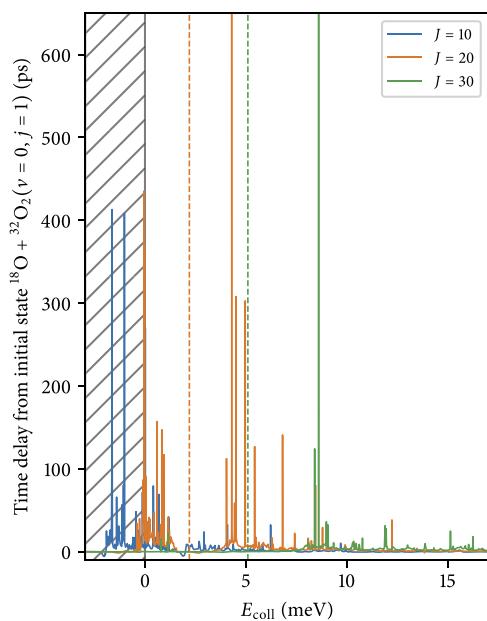


FIG. 7. State-selected time delays for the reaction $^{18}\text{O} + ^{32}\text{O}_2(v = 0, j = 1) \rightarrow ^{34}\text{O}_2(v' = 0, j') + ^{16}\text{O}$ for three specific high values of J . The hatched region contains data that correspond only to the reverse reaction from the $^{34}\text{O}_2 + ^{16}\text{O}$ collision. The region on the left of the orange dashed line contains long-lived resonances, which are very unlikely to be associated with the directed reactive process, as shown in Fig. 6, and corresponds to the same reverse process or to inelastic $^{18}\text{O} + ^{32}\text{O}_2$ collisions, which are not filtered out in the Q-matrix elements. The green dashed line shows the $J = 30$ reactive threshold based on Fig. 6.

section is rather uniformly distributed among various high values of J and different initial and final states of the molecules, implying the formation of pre-reaction and post-reaction complexes.

We also remark that the complex lifetimes themselves tend to increase with J . High values of J are, thus, favoring the formation of long-lived O_3^* and subsequent possible stabilization by molecular encounter. We thus confirm, on rigorous grounds, a tendency predicted some time ago by the use of very different approaches.^{17,19–22} With this in mind, it would be worthwhile to attempt an assignment, with the help of the adiabatic approximation mentioned above, of these sharp resonances to well localized quasi-bound states trapped behind high centrifugal barriers.^{42,43} This perhaps could be done by solving the one-dimensional equation in the hyper-radius, with surface function eigenvalues taken as effective potentials,⁴³ but would, however, be less straightforward than with “light” systems comprising at least one hydrogen atom,^{41–43} and should be the purpose of another dedicated work. Finally, among the narrowest state-selected resonance widths, some are of the order of magnitude of the energy grid step, suggesting that an even finer energy grid would reveal more.

We note that data from the Q-matrix elements, computed from the symmetric S-matrix, contain resonances, which do not play a role in the reactive process currently discussed. On the left of Fig. 7, the hatched region contains only resonances associated with the

endoergic atom–diatom reaction $^{34}\text{O}_2 + ^{16}\text{O}$ and cannot be considered part of the chosen reactive process. The $J = 10$ graph can be separated into two “modes,” one on the left in the hatched region, which contains long-lived resonances not relevant to this reactive process, and another consisting of mostly soft resonances under $E_{\text{coll}} = 1$ meV.

The $J = 20$ graph also exhibits two clumps of resonances, one below the reactive threshold (orange vertical dashed line, taken from Fig. 6 around 2 meV), which again mainly consists of reverse scattering and inelastic resonances and is not considered here. The second group on the other hand is very likely to contribute to the reactive process. For $J = 30$, the highest resonances, located around 8 meV, are well above the reactive threshold of about 5 meV.

Now, we have been obliged for computational reasons to restrict our work on a specific energy range, including the ΔZPE , for comparison purposes with previously published results.²⁵ Therefore, for $J > 30$, in our limited energy domain, we obtain flat curves over $J \approx 40$. However, we infer, from the tendency previously discussed, that genuine metastable O_3^* states exist for higher energies at very high J . This is also shown, in a sense, by Fig. 6, where the minimum energy required for a reaction to take place strongly increases with J .

IV. CONCLUSION

In this paper, we have studied the numerous quantum resonances specific to the $^{18}\text{O} + ^{32}\text{O}_2$ reaction and extracted among them those associated with long-lived metastable ozone species O_3^* , as well as some occurring in the reverse $^{16}\text{O} + ^{34}\text{O}_2$ collision. To this end, we have used the Smith Q-matrix formalism for any value of the total angular momentum J . This has been possible due to our recent extension of the Launay code,^{34,44} allowing to directly and accurately obtain the energy derivative of the scattering matrix, propagated alongside with the log-derivative matrix.

After presenting the different quantities relevant to the analysis of the ozone complex lifetimes, we have displayed both eigenlifetimes and averaged time delays over all exit channels at a total angular momentum of up to $J = 30$ on a low to moderate energy range chosen to include the ΔZPE interval. We have shown that most of the genuine metastable states are found at high values of J .

Calculations have also demonstrated that at $J \geq 20$, the metastable states become sufficiently densely spaced in energy to cause a high positive background in the trace of the Smith matrix. However, the initial selected state analysis suggests that even though the forest is extremely dense on the global scale, the resonances occurring in each entrance channel taken separately are scarce, narrow, and well localized in energy. As a consequence, not all the possible metastable species O_3^* will be reached during the dynamical oxygen exchange process. Complexes associated with these sharp resonances are allowed to decay toward all final accessible internal states of the products, rendering a time delay state-to-state analysis useless.

Contrary to previous methods and models used so far to locate scattering resonances and extract their feature parameters and estimate their lifetimes⁴⁵ and as long as one deals with isolated O–O₂ pairs or ozone molecules, no approximation has been incorporated in this work.

However, it is very difficult to tell in advance which metastable states, among the great variety of observed resonances, computed from our scattering approach, will effectively be significant for the recombination reaction forming stable ozone. To this end, the actual computation of the corresponding wave functions themselves, which is feasible but would take some work, would probably be of great help for their discrimination. Qualitatively, the higher and sharper a lifetime is, the more localized the associated O_3^* wave function will be, and the slower its subsequent decay. However, we cannot be sure, given the real conditions of the scattering event in the presence of the quencher M, that the intermediate O_3^* will effectively go through such a long lifetime to yield stable O_3 . This, rigorously, would have to be answered from the study of the full, non-segmented $O + O_2 + M$ process.

Nevertheless, we still believe that this scattering-oriented computation of O_3^* constitutes a sound starting point, to be compared with “quasi-bound-states”-oriented approaches to the problem,^{19,20,46} for a subsequent study of energy transfer and deactivation mechanisms in the presence of body M (most likely Ar atoms, to connect with existing theoretical^{45,46} and experimental⁴⁷ work). The competition between stabilization and dissociation of O_3^* species will then have to be explored once again^{19,20} in a rare gas bath environment, within either the microcanonical collisional energy transfer approach or the thermal (canonical) master equation formalism, with the hope of obtaining a reliable recombination rate leading to stable ^{18}O substituted ozone.

ACKNOWLEDGMENTS

All computations were performed using HPC resources from DNUM CCUB (Centre de Calcul de l’Université de Bourgogne).

DATA AVAILABILITY

Raw data were generated at the DNUM CCUB large scale facility. The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

REFERENCES

- ¹J. Troe, *J. Chem. Phys.* **66**, 4745 (1977).
- ²D. R. Bates, *J. Chem. Phys.* **93**, 8739 (1990).
- ³K. Mauersberger, D. Kräckowsky, and C. Janssen, *Space Sci. Rev.* **106**, 265 (2003).
- ⁴T. C. Germann and W. H. Miller, *J. Phys. Chem. A* **101**, 6358 (1997).
- ⁵J. Qi and J. M. Bowman, *J. Phys. Chem.* **100**, 15165 (1996).
- ⁶K. Luther, K. Oum, and J. Troe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 094317 (2005).
- ⁷K. Mauersberger, *Geophys. Res. Lett.* **8**, 935, <https://doi.org/10.1029/g008i008p00935> (1981).
- ⁸K. Mauersberger, R. Finstad, S. Anderson, and D. Robbins, *Geophys. Res. Lett.* **8**, 361, <https://doi.org/10.1029/g008i004p00361> (1981).
- ⁹C. Janssen, J. Guenther, K. Mauersberger, and D. Kräckowsky, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 4718 (2001).
- ¹⁰B. C. Hathorn and R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **111**, 4087 (1999).
- ¹¹R. A. Marcus, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **110**, 17703 (2013).
- ¹²F. T. Smith, *Phys. Rev.* **118**, 349 (1960).
- ¹³D. Charlo and D. C. Clary, *J. Chem. Phys.* **117**, 1660 (2002).
- ¹⁴D. Charlo and D. C. Clary, *J. Chem. Phys.* **120**, 2700 (2004).
- ¹⁵T. Xie and J. M. Bowman, *Chem. Phys. Lett.* **412**, 131 (2005).
- ¹⁶R. Schinke, S. Y. Grebenchikov, M. V. Ivanov, and P. Fleurat-Lessard, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **57**, 625 (2006).
- ¹⁷M. V. Ivanov and R. Schinke, *Mol. Phys.* **108**, 259 (2010).
- ¹⁸M. V. Ivanov, S. Yu. Grebenchikov, and R. Schinke, *J. Chem. Phys.* **130**, 174311 (2009).
- ¹⁹S. Y. Grebenchikov and R. Schinke, *J. Chem. Phys.* **131**, 181103 (2009).
- ²⁰I. Gayday, E. Grushnikova, and D. Babikov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 27560 (2020).
- ²¹A. Teplukhin and D. Babikov, *J. Phys. Chem. A* **122**, 9177 (2018).
- ²²A. Teplukhin, I. Gayday, and D. Babikov, *J. Chem. Phys.* **149**, 164302 (2018).
- ²³M. Kryvohuz and R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **132**, 224304 (2010).
- ²⁴M. Kryvohuz and R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **132**, 224305 (2010).
- ²⁵D. Babikov, B. K. Kendrick, R. B. Walker, R. T. Pack, P. Fleurat-Lessard, and R. Schinke, *J. Chem. Phys.* **119**, 2577 (2003).
- ²⁶D. Babikov, B. K. Kendrick, R. B. Walker, R. Schinke, and R. T. Pack, *Chem. Phys. Lett.* **372**, 686 (2003).
- ²⁷D. Babikov, B. K. Kendrick, R. B. Walker, R. T. Pack, P. Fleurat-Lessard, and R. Schinke, *J. Chem. Phys.* **118**, 6298 (2003).
- ²⁸R. Siebert, R. Schinke, and M. Bittererová, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1795 (2001).
- ²⁹V. G. Tyuterev, R. V. Kochanov, S. A. Tashkin, F. Holka, and P. G. Szalay, *J. Chem. Phys.* **139**, 134307 (2013).
- ³⁰S. Kassi and A. Campargue, *J. Chem. Phys.* **137**, 234201 (2012).
- ³¹P. Fleurat-Lessard, S. Y. Grebenchikov, R. Schinke, C. Janssen, and D. Kräckowsky, *J. Chem. Phys.* **119**, 4700 (2003).
- ³²G. Guillou, P. Honvaut, R. Kochanov, and V. Tyuterev, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 1931 (2018).
- ³³P. Honvaut, G. Guillou, R. Kochanov, and V. Tyuterev, *J. Chem. Phys.* **149**, 214304 (2018).
- ³⁴E. Privat, G. Guillou, and P. Honvaut, *J. Chem. Theory Comput.* **15**, 5194 (2019).
- ³⁵F. T. Smith, *Phys. Rev.* **130**, 394 (1963).
- ³⁶B. R. Johnson, *J. Comput. Phys.* **13**, 445 (1973).
- ³⁷D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.* **85**, 6425 (1986).
- ³⁸R. B. Walker and E. F. Hayes, *J. Chem. Phys.* **91**, 4106 (1989).
- ³⁹Z. Darakjian and E. F. Hayes, *J. Chem. Phys.* **93**, 8793 (1990).
- ⁴⁰G. Guillou and T. Stoecklin, *J. Chem. Phys.* **130**, 144306 (2009).
- ⁴¹V. Aquilanti, S. Cavalli, A. Simoni, A. Aguilar, J. M. Lucas, and D. De Fazio, *J. Chem. Phys.* **121**, 11675 (2004).
- ⁴²K. Takahashi, M. Y. Hayes, and R. T. Skodje, *J. Chem. Phys.* **138**, 024309 (2013).
- ⁴³B. Kendrick and R. T. Pack, *Chem. Phys. Lett.* **235**, 291 (1995).
- ⁴⁴J. M. Launay and M. Le Dourneuf, *Chem. Phys. Lett.* **163**, 178 (1989).
- ⁴⁵A. Teplukhin and D. Babikov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 19194 (2016).
- ⁴⁶A. Teplukhin and D. Babikov, *Faraday Discuss.* **212**, 259 (2018).
- ⁴⁷M. H. Thiemens and J. E. Heidenreich III, *Science* **219**, 1073 (1983).

Dynamique quantique de la réaction d'échange isotopique de l'oxygène : temps de vie des états métastables du complexe ozone intermédiaire

Mots-clés : ozone, diffusion quantique réactive, complexe intermédiaire, temps de vie, états métastables, stéréodynamique.

Nous abordons la problématique de la dynamique de l'ozone lors des réactions d'échange isotopique de l'oxygène de type ${}^x\text{O} + {}^y\text{O}^z\text{O} \rightleftharpoons ({}^x\text{O}{}^y\text{O}^z\text{O})^* \rightleftharpoons {}^x\text{O}{}^y\text{O} + {}^z\text{O}$, où x, y et z représentent les masses atomiques des isotopes stables de l'oxygène (16, 17, 18). Dans un premier temps, nous analysons les interactions entre les atomes constitutifs de ces systèmes et présentons les diverses méthodes de calculs pour obtenir les observables de la collision. Puis, par un formalisme totalement quantique dans un système de coordonnées hypersphériques, nous étudions la dynamique à proprement parler du processus réactif $\text{O} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_3^* \longrightarrow \text{O}_2 + \text{O}$. L'ozone métastable ainsi créé peut soit reformer de l'oxygène par la réaction inverse, soit se désexciter en ozone stable par perte d'énergie avec l'environnement, typiquement des molécules N_2 ou O_2 . Ces deux phénomènes sont en réalité en concurrence dans la stratosphère et jouent un rôle clé dans le phénomène du fractionnement indépendant de la masse de l'ozone, observé dès 1981. Les temps de vies du complexe métastable O_3^* sont calculés à des moments angulaires totaux J non-nuls par l'intermédiaire de la matrice de SMITH calculée parallèlement à la matrice de diffusion dans un schéma robuste de propagation numérique. Cet algorithme a été écrit, implémenté et ajouté à la base du code HYP₃D durant cette thèse, avant d'être appliqué pour l'étude de la collision décrite. Nous montrons l'apparition d'un quasi-continuum d'états métastables O_3^* , tous susceptibles de conduire à de l'ozone stable lors d'une rencontre éventuelle avec un gaz environnant. Nous confirmons, par une approche purement dynamique, une tendance suggérée par d'autres groupes utilisant des méthodes approchées totalement différentes. Nous établissons également l'absolue nécessité de prendre en compte les grandes valeurs de J si l'on veut rigoureusement approcher la dynamique effective de l'ozone en stratosphère. Enfin, nous analysons quelques résultats stéréodynamiques de la réaction d'échange isotopique de l'oxygène en fonction de nombreux paramètres de la collision. Nous montrons que de multiples orientations relatives des réactifs sont possibles, mais que leurs probabilités dépendent fortement de l'énergie de collision ou de l'état interne des réactifs.

Quantum dynamics of the oxygen isotopic exchange: lifetimes of metastable states of the ozone intermediate complex

Keywords: ozone, quantum reactive scattering, intermediate complex, lifetimes, metastable states, stereodynamics.

This thesis aims to describe the ozone dynamics during the isotopic exchange reactions of oxygen of type ${}^x\text{O} + {}^y\text{O}^z\text{O} \rightleftharpoons ({}^x\text{O}{}^y\text{O}^z\text{O})^* \rightleftharpoons {}^x\text{O}{}^y\text{O} + {}^z\text{O}$, where x, y and z are the atomic masses of the stable oxygen isotopes (16, 17, 18). Firstly, we analyze several methods of accurate description of the atom interactions and numerical schemes to obtain the observables for the collision. Then, in a full-quantum hyperspherical formalism, we study the actual dynamics of the reactive process $\text{O} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_3^* \longrightarrow \text{O}_2 + \text{O}$. The metastable ozone created can then either decompose into oxygen by the inverse reaction, or relax into stable ozone by exchanging energy with the environment, typically N_2 or O_2 molecules. These two processes are in competition and play a key role in the mass-independent fractionation (MIF) of ozone in the stratosphere, first observed in 1981. The lifetimes of the O_3^* metastable complex are computed for any total angular momentum J , using the SMITH matrix calculated alongside the scattering matrix within an efficient numerical propagation scheme. This algorithm was written and implemented in the HYP₃D code base during the thesis before being used for the aforementioned collision. We show the apparition of a quasi-continuum of O_3^* metastable states, all potentially leading to stable ozone via environment driven stabilization. We confirm, within a full dynamical description, a trend previously suggested by other groups based on completely different approximate methods. We also demonstrate the absolute necessity of taking the high J values into account during calculations to rigorously describe the actual ozone dynamics in the stratosphere. Finally, we review some stereodynamical computations we made to shed light on the vectorial aspects of the oxygen exchange reaction. Numerous parameters are analyzed to conclude that a lot of relative orientations of the reactants are indeed possible, but that their respective probability strongly depends on the kinetic energy or the internal state of the reactants.