



HAL
open science

SPECTROSCOPIE ET STABILITE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES DANS LES CONDITIONS DU MILIEU INTERSTELLAIRE

Van-Oanh Nguyen-Thi

► **To cite this version:**

Van-Oanh Nguyen-Thi. SPECTROSCOPIE ET STABILITE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES DANS LES CONDITIONS DU MILIEU INTERSTELLAIRE. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 2003. Français. NNT : . tel-00005244

HAL Id: tel-00005244

<https://theses.hal.science/tel-00005244>

Submitted on 11 Mar 2004

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

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

N° D'ORDRE: 7156

UNIVERSITÉ PARIS XI UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THÈSE
Présentée
Pour obtenir
Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ PARIS XI ORSAY
PAR
NGUYEN THI Van Oanh

Sujet:

**SPECTROSCOPIE ET STABILITÉ
DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES
DANS LES CONDITIONS DU MILIEU INTERSTELLAIRE**

Soutenue le 24 février 2003 devant la Commission d'examen

M.	François Aguilon	Président du jury
M.	Philippe Bréchnac	Directeur de thèse
Mme.	Christine Joblin	Examinatrice
Mme.	Tran Hong Nhung	Membre invité
M.	Pascal Parneix	Co-directeur de thèse
M.	Fernand Spiegelman	Rapporteur
M.	Gert von Helden	Rapporteur

A mes parents, à mes frères et à Pierre

Remerciements



Je tiens à remercier François Aguillon, président de jury. Je tiens également à remercier Fernand Spiegelman et Gert von Helden d'avoir accepté d'être rapporteurs ainsi que Christine Joblin pour toutes leurs suggestions et leurs relectures consciencieuses de ce manuscrit trop épais, ce "sacré morceau" (sic dixit F. S.). Je remercie Tran Hong Nhung, représentant le Vietnam. A cette occasion, je souhaite exprimer ici mon grand regret pour l'absence de Nguyen Dai Hung, directeur du Centre d'Electronique Quantique de Hanoi, dans ce jury...

Trois années de thèse, est-ce trop long ou trop court ? Cela aura, en tout cas, suffi pour que j'en garde des souvenirs inoubliables : un mélange de réussite, de joie et parfois de doute... Durant ces trois ans, confrontée à bien des difficultés, j'ai reçu énormément d'aides de la part de collègues et d'amis, qui sont devenus si familiers, si proches de moi... Je profite de ces premières pages de thèse pour leur exprimer ma gratitude...

Mes amis m'ont dit souvent que j'avais beaucoup de chance. C'est vrai, je l'affirme ! J'ai pu côtoyer et travailler auprès de deux personnes : Philippe Bréchnac et Pascal Parneix – mes directeurs de thèse – qui chacun à sa manière a développé mes connaissances dans les domaines de l'expérience et de la théorie. A vrai dire, cela a ouvert mes possibilités pour l'avenir : devenir théoricienne, expérimentatrice ou garder un pied dans chaque discipline ? Je voudrais exprimer ma gratitude à Philippe pour m'avoir proposé un sujet de thèse si passionnant ainsi que pour sa disponibilité malgré son temps trop chargé en tant que directeur du laboratoire. Je remercie Pascal, si perfectionniste, toujours présent non seulement au moment de relire ce manuscrit mais également tout le long de ces trois ans. Je serais injuste de ne pas remercier Stéphane Douin qui a accompagné mes premiers pas dans la salle de manip pendant plusieurs mois.

Je remercie Michel Vervloet et Olivier Pirali pour leur données expérimentales qui ont contribué à la validation de mes calculs sur les PAHs. Je remercie mes deux stagiaires : Florent Fayette pour la partie sur les potentiels de Morse (la courbe de la densité d'états est magnifique !) ainsi qu'Alice Bertholet qui m'a donné un coup de main pour le réglage du laser.

Je remercie Séverine Boyé et Thomas Pino. Je les ai tous les deux connus alors qu'ils étaient encore thésards. Par chance ils étaient de retour au LPPM au bon moment pour relire mon manuscrit et m'aider à préparer ma soutenance !

Je tiens à remercier tous les autres membres du groupe astrophysique du rez-de-chaussée, particulièrement Guy Taieb, Niloufar Shafizadeh, Dolorès Gauyacq, Anne-Lise Roche et John O'Relly. Ce groupe a formé pour moi une seconde maison pleine d'affection...

Je tiens également à remercier les équipes Secrétariat, Electronique et Informatique du LPPM pour leur gentillesse et leur compétence, particulièrement Anne-Marie Cosson, Marie-Antoinette Duchassaing, Odile Dubost, Sandrine Ermisse, Thierry Chamailé, Marc Hilaire, Christophe Charrière, Danielle Furio, Philippe Darré, Odile Benoist d'Azy et Olivier de Kermoisan.

Je remercie mes amis théoriciens Arne Keller, Eric Charron et Cosmin Marinica pour toutes leurs rapides interventions (même en pleines vacances) à chaque panne du système Unix. Je remercie également Marie Flé, Patrice Fromy du CRI et Pierre-François Lavallée de l'IDRIS pour leur aide informatique et pour la programmation.

Un merci (à partager !) à tous les thésards (et ex-thésards !) avec qui j'ai partagé le

même bureau : Adréa Campos, Carlos Fellows, Thomas Pino, Nathalie Boudin, Jalloul Ben Ahmed, Frank Rose, Mathieu Lastapis, Koutayba Alnama et Romain Bernard. Je remercie particulièrement Séverine Boyé et Laetitia Soukiassian pour leur soutien à tout moment et pour leur amitié dans la vie quotidienne...

Je suis en train d'écrire ces dernières pages de thèse (qui pourtant se placent en tête!) dans mon nouveau bureau à Salt Lake City où je commence mon postdoc dans le groupe de Bill Breckenridge. Je remercie Bill de me permettre de mener simultanément des calculs et des expériences et de vivre à cheval entre les Etats-Unis et la France.

Je ne peux oublier un avantage d'être vietnamienne : celui d'être entourée par mes compatriotes (merci beaucoup à Vu Anh Tuan, particulièrement). Je remercie Le Thanh Vinh, Annick Suzor-Weiner, Nguyen Viet Hong et Ta Hoa Mai qui m'ont bien aidé à mon arrivée en France. Je remercie chaleureusement la famille de Do Dang Giu, leur maison est l'endroit où je suis invitée "par défaut" aux soirées de Noël et aux fêtes traditionnelles vietnamiennes. Je remercie Thanh-Tung Nguyen-Dang pour toutes les discussions intéressantes que nous avons échangées et pour tout l'intérêt qu'il porte à ma carrière scientifique.

Je remercie infiniment Nguyen Ai Viet qui m'a soutenue, et me soutiendra, de loin jour après jour pendant toutes ces années...

Pour terminer cette longue liste, un grand merci de tout mon cœur à Pierre pour sa présence dans ma vie personnelle. De plus, je voulais le remercier ici en tant que collègue pour les longues discussions scientifiques et pour un coup de main au moment urgent sur la partie fragmentation des PAHs. J'ai tant apprécié sa patience et sa compétence! Je remercie finalement toute sa famille qui m'accueille dans une ambiance si familiale et si chaleureuse à chaque visite...

Résumé

Ce travail porte sur la dynamique intramoléculaire des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques soumis aux conditions du milieu interstellaire (PAH isolé, rotationnellement froid mais vibrationnellement excité). Des études théoriques et expérimentales ont été menées sur leur deux voies de relaxation : émission IR ou fragmentation.

Le spectre d'absorption IR a été obtenu par dynamique moléculaire couplée à une méthode semi-classique Adiabatic Switching. La dynamique a été réalisée sur une surface de potentiel semi-empirique Tight-Binding dans le but de simuler tous types de PAHs pouvant dépasser une centaine de carbones. Une paramétrisation du potentiel adaptée aux PAHs a été développée ainsi qu'un modèle donnant la densité d'états anharmonique quantique. La simulation spectrale reproduit les grandes tendances en fonction des variables pertinentes en astrophysique : rôle de l'ionisation (fort changement de l'allure du spectre et de l'intensité totale absolue), et de la température (décalage vers le rouge, élargissement et modification des intensités des bandes), effet d'anharmonicité (énergie de point zéro, fréquences), et de structure (compacité, cycle pentagonal et taille).

La cinétique de fragmentation (induite par absorption séquentielle de photons) d'un hydrogène du cation fluorène (ionisation REMPI) a été étudiée à l'aide d'un jet supersonique et d'un spectromètre de masse. Cette méthode expérimentale originale a permis de déterminer la section efficace absolue d'absorption, d'analyser son atténuation avec le nombre de photons absorbés et l'évolution de la constante de dissociation dans un domaine d'énergie relativement large. Une attention particulière a été portée sur les techniques d'analyse des données. Un ajustement libre de la variation de cette constante est proche de celui du modèle statistique PTD mais très différent à basse énergie du modèle RRK. L'énergie d'activation obtenue par ces deux modèles est compatible avec celle déduite du potentiel Tight-Binding.

Mots-clés : milieu interstellaire, UIBs, AIBs, ISM, PAHs, molécules aromatiques, cations, naphthalène, anthracène, fluorène, phénanthrène, tétracène, pyrène, coronène, ovalène, circumcoronène, potentiel Tight-Binding, dynamique moléculaire classique, Adiabatic Switching, Reversible Scaling, simulation canonique Nosé-Hoover, DOS anharmonique quantique, paramétrisation Tight-Binding, simulation spectrale, spectre d'absorption IR, fréquences vibrationnelles, modes normaux, matrice Hessien, intensité IR, effet de température, anharmonicité, décalage spectral, énergie de point zéro, cycle pentagonal, jet supersonique, spectrométrie de masse, excitation multiphotonique, REMPI, RRK, RRKM, photo-thermo-dissociation, théorie de l'espace des phases, fragmentation, constantes de dissociation, section efficace d'absorption, énergie d'activation.

SPECTROSCOPY AND STABILITY OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE INTERSTELLAR MEDIUM CONDITIONS

Abstract

This work deals with the intramolecular dynamics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons submitted to interstellar medium conditions (isolated, rotationally cold but vibrationally excited PAHs). Theoretical and experimental analyses of the two relaxation channels have been developed : IR emission or fragmentation.

The IR absorption spectrum was obtained by classical Molecular Dynamics (on a Tight-Binding semi-empirical potential surface) coupled with the Adiabatic Switching semi-classical method in order to simulate any PAHs (even heavier than a hundred carbons). A new parametrization fitted to these aromatic systems and a quantum anharmonic DOS model were developed. This spectral simulation reproduces the main features as a function of the astrophysical relevant variables : role of the ionization (strong change in the spectrum profile and in the total absolute intensity), temperature influence (red shift, broadening and modification of the intensity of the peaks), anharmonicity (zero point energy, frequencies), structure effects (compactness, pentagonal cycle and size).

The H-loss channel, induced by photon sequential absorption, of the fluorene cation (REMPI ionization) was studied using a supersonic molecular beams and a mass spectrometer. Our original method led to the determination of the absolute absorption cross-section, its attenuation with the number of absorbed photons and of the evolution of the decay rate in a relatively wide energetic range. A particular attention was focused on the data analysis techniques. A free fit of this rate is close to the PTD statistical model, but shows a strong discrepancy with the RRK model mainly at low energy. The activation energy obtained through these two models are compatible with that deduced from the Tight-Binding potential.

Key-words : interstellar medium, UIBs, AIBs, ISM, PAHs, aromatic molecules, cations, naphthalene, anthracene, fluorene, phenanthrene, tetracene, pyrene, coronene, ovalene, circumcoronene, Tight-Binding potential, classical molecular dynamics, Adiabatic Switching, Reversible Scaling, canonical Nosé-Hoover simulation, quantum anharmonic DOS, Tight-Binding parametrization, spectrum simulation, IR absorption spectrum, vibrational frequencies, normal modes, Hessian matrix, IR intensity, temperature effect, anharmonicity, red shift, zero point energy, pentagonal cycle, supersonic molecular beams, mass spectrometry, multiphotonic excitation, REMPI, RRK, RKKM, photo-thermo-dissociation, phase space theory, fragmentation, decay rates, absorption cross-section, activation energy.

Table des matières

I	Introduction générale	3
II	Méthodes théoriques	13
1	Le potentiel des liaisons fortes	19
1.1	Généralités	19
1.2	L'Hamiltonien Tight-Binding	21
1.2.1	L'interaction ion-électron de valence	22
1.2.2	L'interaction ion-ion	25
1.2.3	L'énergie de référence	27
1.3	Paramétrisations	27
2	Dynamique moléculaire classique	33
2.1	Equations du mouvement	33
2.2	Forces interatomiques	34
2.3	Intégration de l'équation de mouvement	36
2.4	Ensemble microcanonique : TBMD	38
2.5	Ensemble canonique : Méthode de Nosé-Hoover	39
2.6	Conditions initiales	44
2.6.1	Méthode de contrainte du moment cinétique	45
2.6.2	Dépôt dans le système de l'énergie interne désirée	47
3	La méthode "Adiabatic Switching"	49
3.1	L'Hamiltonien Adiabatic Switching	50
3.2	La fonction $g(t)$	51
4	Simulation du spectre d'absorption infrarouge	55
4.1	Principe	55
4.2	Simulation du spectre d'absorption infrarouge	58

5	Densité d'états anharmonique quantique	61
5.1	Travaux antérieurs	62
5.1.1	Densité d'états classique/semi-classique	62
5.1.2	Densité d'états quantique	64
5.2	Notre modèle	66
6	La méthode "Reversible Scaling"	73
6.1	Calcul de la différence d'énergie libre	74
6.1.1	Méthode perturbative	75
6.1.2	Méthode d'intégration thermodynamique	75
6.2	L'Hamiltonien Reversible Scaling	77
6.3	La fonction $\lambda(t)$	80
III Test méthodologique et optimisation des paramètres de simulation		83
7	Test du modèle de DOS anharmonique quantique	85
7.1	Système à une dimension	85
7.2	Système à deux dimensions	89
7.3	Système de N potentiels de Morse indépendants	92
7.4	Application à la molécule de naphthalène	97
8	Optimisation des paramètres du potentiel	105
8.1	Méthode des trempes	105
8.2	Fréquences harmoniques (modes normaux)	107
8.3	Résultats et commentaires	110
8.3.1	Résultats obtenus avec deux paramétrisations existantes : comparaison	110
8.3.2	Nouvelle paramétrisation (jeu (III))	116
IV Spectroscopie infrarouge des PAHs		121
9	Spectre infrarouge des PAHs neutres et froids	125
9.1	Dépendance à la phase initiale	125
9.2	Comparaison des méthodes statique et dynamique	125
9.3	Spectres IR des PAHs dans leur état fondamental vibrationnel	129
9.3.1	Domaine de 400 à 3000 cm^{-1}	129
9.3.2	Les caractéristiques du spectre des PAHs dans cette région	133

9.3.3	Domaine IR lointain	135
9.4	Influence de la taille	140
10	Rôle de l'ionisation	147
10.1	Géométrie et fréquences des modes normaux	147
10.2	Distribution de charge	148
10.3	Spectres IR	150
10.4	Absence des bandes autour de 3000 cm^{-1}	156
10.5	Présence du pentagone	159
11	Influence de la température vibrationnelle	167
11.1	Approche dynamique moléculaire	168
11.1.1	Dynamique microcanonique/canonique	168
11.1.2	Décalage spectral en fonction de la température	170
11.1.3	Largeur spectrale en fonction de la température	180
11.1.4	Evolution de l'intensité en fonction de la température	181
11.1.5	Effet de la température sur les cations PAHs	183
11.2	Approche statistique	188
11.2.1	L'énergie libre du naphthalène	188
11.2.2	Décalage spectral en fonction de la température	189
12	Vers les PAHs de grande taille	195
12.1	Décalage spectral	195
12.2	Spectres IR	197
V	Fragmentation des PAHs : cas du cation fluorène	199
13	Introduction	201
13.1	Motivation	201
13.2	Quelques approches statistiques	202
13.2.1	Modèle RRK	202
13.2.2	Modèle RRKM	203
13.2.3	Modèle variationnel RRKM	203
13.2.4	Théorie de l'espace des phases	204
13.3	Travaux antérieurs	205
13.4	Principe de la méthode expérimentale choisie	209
14	Dispositif expérimental	213
14.1	L'utilisation du jet moléculaire supersonique	213

14.2	Le montage ICARE	213
14.3	Source de cations : technique REMPI	217
14.4	Système laser	219
14.4.1	Les lasers pompes	219
14.4.2	Les lasers à colorant comme sources d'excitation	220
14.5	Spectromètre de masse à temps de vol	221
15	Procédure expérimentale et mesures	225
15.1	Procédure expérimentale	225
15.2	Résultats bruts	229
15.3	Etude de la forme des signaux	232
15.3.1	Introduction	232
15.3.2	Temps de détection des molécules fragments	234
15.3.3	Détermination théorique de la forme du signal	235
15.3.4	Caractérisation du spectromètre	236
16	Traitement des données	241
16.1	Objectifs et méthodes	241
16.2	Détermination de la constante de dissociation : méthodologie	242
16.2.1	Méthode de Poisson et de la matrice de branchement	242
16.2.2	Méthode algébrique complète	251
16.2.3	Méthode de la matrice d'évolution	256
16.3	Résultats physiques	263
16.3.1	Section efficace d'absorption	263
16.3.2	Constante de dissociation	266
16.3.3	Evolution temporelle des populations moléculaires.	273
16.3.4	Analyse de forme des signaux de temps de vol	278
16.4	Discussion des résultats physiques	281
16.4.1	La section efficace d'absorption	281
16.4.2	Le schéma de dissociation	283
16.4.3	La constante de dissociation	284
16.4.4	La valeur de E_0	289
VI	Conclusions générales et perspectives	291
VII	Annexes	299

Table des figures

1	Spectre d'une nébuleuse par réflexion observée dans le domaine infrarouge moyen. Cette figure est tirée de l'article de Sellgren et al. (1985).	6
2	Spectre d'une galaxie active observée dans le domaine infrarouge moyen. Cette figure est tirée de l'article de Willner et al. (1977).	7
3	Spectre d'une nébuleuse par réflexion observée dans le domaine infrarouge moyen. Cette figure est tirée de la thèse de C. Moutou (1996).	7
4	Vue comparative des spectres de plusieurs objets astrophysiques observés dans le domaine infrarouge moyen. Cette figure est tirée de l'article de Boulanger et al. (2000) avec l'aimable autorisation des auteurs.	8
5	Image de la nébuleuse d'Orion (dans la région H _{II}), son spectre infrarouge moyen, ainsi que le spectre infrarouge synthétique résultant d'un mélange des PAHs neutres et ionisés. D'après Allamandola et collaborateurs.	9
2.1	Schéma de la dynamique moléculaire dans le formalisme Tight-Binding	39
2.2	Ces figures montrent l'influence du paramètre Q (en $\text{uma } \text{Å}^2$) dans la simulation canonique de Nosé à 1000 K de la molécule de naphthalène. Les courbes pointillées représentent la conservation de l'énergie totale du système étendu ($H_{\text{Nosé}}$). Les courbes continues représentent la fluctuation de l'énergie totale dans le système physique (H). On note les fluctuations plus importantes lorsque la valeur de Q est augmentée et l'effet sur la période caractéristique des fluctuations.	43
2.3	Cette figure présente les distributions de l'énergie totale de la molécule de naphthalène pour 3 valeurs de la température classique (1000 K, 1500 K et 2500 K). La valeur moyenne et la largeur des distributions d'énergie sont croissantes avec la température. A basse température, on remarque que la distribution a une forme à peu près gaussienne alors que, à haute température, elle présente une asymétrie positive.	44

2.4	Ces figures représentent l'influence des conditions initiales sur la fonction d'auto-corrélation du moment dipolaire au cours d'une trajectoire quasi-classique (voir la définition de cette fonction dans la section 4.2, page 58) : a) avec moment cinétique non nul. b) avec moment cinétique nul. Des conditions initiales avec moment cinétique non nul ajouteront au spectre infrarouge un fond continu lors de la transformée de Fourier.	46
3.1	Les 6 fonctions adiabatic switching $g(t)$ tirées de Watanabe et Reinhardt (1990). Nous avons testé les deux fonctions $g_2(t)$ et $g_3(t)$	53
3.2	Evolution de l'énergie totale $H(t)$ en fonction du temps pendant une simulation adiabatic switching. On remarquera que la valeur finale de l'énergie est la valeur de l'énergie de point zéro du système anharmonique alors que la valeur initiale correspond à l'énergie de point zéro du système harmonique associé.	53
4.1	Définitions des bandes observables (possibles) dans le spectre infrarouge d'une molécule. La courbe de potentiel d'un oscillateur harmonique est notée en pointillés et celle d'un oscillateur anharmonique est en trait continu. On ne peut illustrer ici (cette figure est relative à un seul oscillateur) les bandes de combinaison.	57
6.1	Influence du temps total de simulation sur l'estimation W_{dyn} du travail W_{qs} . Cette figure illustre l'évolution de la distribution de W_{dyn} avec le temps de simulation (le temps de simulation est croissant de la droite vers la gauche). Pour un temps de simulation infini, le biais (erreur) est nul. Cette figure est tirée de l'article de de Koning et al. (2000).	77
6.2	Deux formes différentes proposées par de Koning et al. (2000) pour la fonction $\lambda(t)$, utilisée au cours d'une simulation Reversible Scaling (6 ps). La forme fonctionnelle associée à la figure du-haut est donnée par l'équation (6.24) et celle de la figure du-bas correspond à l'équation (6.25). Dans notre cas, nous avons toujours utilisé la fonction linéaire (6.24).	80
7.1	Potentiel anharmonique (courbe continue) et potentiel harmonique associé (courbe discontinue) à une dimension.	86

7.2	Comparaison de l'énergie moyenne quantique anharmonique exacte (courbe pointillée) avec l'énergie moyenne quantique anharmonique calculée par notre modèle (cercles) en fonction de la température pour deux valeurs du degré d'anharmonicité. La courbe continue dans les deux figures représente l'énergie moyenne harmonique ($A = 0.10 \text{ eV} \cdot \text{Å}^{-2}$). Le coefficient B vaut $0.0125 \text{ eV} \cdot \text{Å}^{-4}$ pour la figure (a) et $0.0250 \text{ eV} \cdot \text{Å}^{-4}$ pour la figure (b). On voit que les énergies moyennes anharmoniques quantiques résultant de notre modèle sont en très bon accord avec le calcul exact. Notons que l'anharmonicité atteint des valeurs assez importantes dans ces cas tests (de l'ordre de 10 % à 1000 K).	88
7.3	a) Evolution, en fonction de la température, de la différence entre l'énergie moyenne anharmonique et l'énergie moyenne harmonique dans le cas classique (triangles) et dans le cas quantique (cercles). b) L'énergie moyenne harmonique quantique (courbe continue), l'énergie moyenne anharmonique quantique exacte (courbe pointillée) et l'énergie moyenne anharmonique quantique déduite à partir de notre modèle (cercles) en fonction de la température.	90
7.4	Nombre d'états vibrationnels dans un potentiel anharmonique à deux dimensions en fonction de l'énergie interne pour un intervalle en énergie égal à 100 cm^{-1} . Le résultat obtenu par notre modèle (courbe continue) suit la même évolution que le résultat obtenu par le calcul exact (courbe discontinue).	91
7.5	Schéma représentant la courbe du potentiel de Morse.	92
7.6	Evolution, en fonction de la température du système de 5 potentiels de Morse indépendants, de l'énergie moyenne anharmonique quantique exacte (courbe pointillée) et de l'énergie moyenne anharmonique quantique déduite à partir de notre modèle (cercles).	96
7.7	Nombre d'états vibrationnels dans un système à 5 potentiels de Morse indépendants en fonction de l'énergie interne pour un intervalle en énergie égal à 10 cm^{-1} . Le nombre d'états harmoniques quantiques (courbe continue) et le nombre d'états anharmoniques quantiques (courbe pointillée) sont calculés par la méthode de comptage (Stein et Rabinovitch, 1973). Le nombre d'états anharmoniques quantiques résultant de notre modèle (cercles) est en bon accord avec ce calcul exact. La figure du bas présente un agrandissement de la partie droite de la figure du haut.	97
7.8	Evolution du paramètre d'anharmonicité classique $g(\beta)$, en fonction de la température, donnée par l'équation (5.25) pour la molécule de naphthalène. L'allure de cette courbe est très proche d'une droite sur une large gamme de température.	98

- 7.9 Logarithme de la densité d'états harmonique quantique $\ln [\rho^{(h,q)}(E)\Delta E]$ en fonction de l'énergie interne pour la molécule de naphthalène. Les cercles correspondent au modèle de Borjesson et al. (1991). Les valeurs des paramètres a , b et c sont respectivement données par les relations (5.19), (5.18) et (5.17). La courbe continue a été obtenue par la méthode de comptage de Stein et Rabinovitch (1973). Le pas d'intégration pour le calcul de la densité d'états est $\Delta E = 0.0124$ eV (100 cm^{-1}). L'accord entre les deux méthodes est parfait jusqu'à trois chiffres après la virgule. 99
- 7.10 Variation, en fonction de la température, des paramètres a , b et c du modèle de Borjesson et al. (1991) (harmonique quantique) ainsi que des paramètres a' , b' et c' de notre modèle (généralisation du modèle de Borjesson et al. (1991) au cas anharmonique quantique) en fonction de la température. Les courbes en trait plein et en trait pointillé représentent respectivement les cas harmonique (modèle de Borjesson et al. (1991)) et anharmonique (notre modèle). La figure du haut présente les paramètres b et b' , celle du milieu, les paramètres c et c' et celle du bas, les paramètres a et a' . Ces valeurs ont été calculées pour la molécule de naphthalène. 100
- 7.11 Logarithme des densités d'états harmonique quantique ($\ln [\rho^{(h,q)}(E)\Delta E]$) et anharmonique quantique ($\ln [\rho^{(a,q)}(E)]$) en fonction de l'énergie interne pour la molécule de naphthalène. ΔE est égal à 0.0124 eV (100 cm^{-1}). La courbe en trait plein correspond au cas harmonique (modèle de Borjesson et al. (1991)), celle en trait pointillé au cas anharmonique (notre modèle). 102
- 7.12 Evolution de l'énergie moyenne quantique en fonction de la température pour la molécule de naphthalène. La courbe en trait plein correspond au cas harmonique. Elle a été calculée à partir de l'équation (5.12). Les courbes en tirets correspondent au cas anharmonique. Celle en tirets longs a été obtenue par notre modèle. Celle en tirets courts par une méthode alternative proposée par Calvo et al. (2001). L'accord entre les deux modèles est parfait jusqu'à des valeurs élevées de la température. 103
- 7.13 Evolution de la capacité calorifique quantique de la molécule de naphthalène dans son état électronique fondamental en fonction de la température. La courbe en trait plein correspond au cas harmonique. Elle a été obtenue par équation (5.13). La courbe en pointillés et les cercles correspondent au cas anharmonique. Cette courbe en pointillés est donnée par le modèle de Calvo et al. (2001). Les cercles sont obtenus par notre modèle. L'accord est très bon jusqu'à des valeurs élevées de la température. 103

8.1	La molécule naphthalène contenant dix atomes de carbone et huit atomes d'hydrogène ($C_{10}H_8$) est utilisée comme molécule test dans nos études. La figure représente le squelette de cette molécule avec les étiquettes qui seront utilisées dans les deux tables 8.1 et 10.1.	106
8.2	Cette figure illustre la méthode dite <i>méthode des trempes</i> . La minimisation est effectuée à partir de la dynamique moléculaire à une valeur de l'énergie potentielle assez élevée pour éviter de rester bloqué dans un minimum local. Au cours de la simulation, le système perd progressivement à la fois de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique pour refroidir. Finalement, la molécule se trouve dans l'état fondamental électronique avec la structure à la position d'équilibre.	107
8.3	Cette figure illustre la dépendance aux conditions initiales pour les 25 jeux de phase initiales (voir texte) tirées aléatoirement entre 0 et 2π . Chaque cercle représente un échantillon.	116
8.4	La différence relative entre l'énergie harmonique et l'énergie anharmonique de tous les modes actifs en infrarouge de la molécule de naphthalène.	119
8.5	Présentation des PAHs ayant été étudiés en spectroscopie infrarouge au cours de cette thèse.	124
9.1	Influence de la phase initiale sur le spectre simulé. Ces dix spectres simulés de la molécule de naphthalène correspondent aux dix jeux de conditions initiales tirées au hasard entre 0 et 2π	126
9.2	Spectre des modes normaux (a) obtenu par la première méthode (méthode statique, voir texte). Spectre simulé au fond du puits de la surface de potentiel (b) obtenu par la seconde méthode (méthode dynamique). Le spectre (c), simulé à l'état fondamental vibrationnel, est également obtenu par la seconde méthode.	128
9.3	L'intensité intégrée des bandes dans le spectre simulé de la molécule de naphthalène neutre dans l'état fondamental vibrationnel ($T = 0K$) comparée avec l'expérience en matrice d'Ar à quelques Kelvins de Hudgins et al. (1994).	131
9.4	Visualisation du mode de torsion hors-plan des liaisons C-H de la molécule naphthalène neutre. Les mêmes conventions de couleur seront utilisées dans les figures suivantes : Les positions à l'équilibre des atomes de carbone et d'hydrogène sont données respectivement en gris foncé et gris clair. Les positions extrêmes des mêmes atomes, dues à la vibration, sont données en orange et vert.	131
9.5	Visualisation du mode de d'élongation C-H de la molécule naphatalène neutre.	132
9.6	Visualisation du mode de torsion hors-plan des liaisons C-C de la molécule naphthalène neutre.	132
9.7	Spectre d'absorption IR simulé de la molécule de pyrène dans son état fondamental vibrationnel.	133

9.8	Visualisation du mode de squelette hors-plan C-C-C de la molécule naphthalène neutre	136
9.9	Visualisation du mode de squelette dans le plan C-C-C de la molécule naphthalène neutre	137
9.10	Comparaison des spectres simulés (a) des PAHs neutres dans leur état fondamental vibrationnel (0 K) avec les spectres expérimentaux (b) en émission thermique de Pirali et Vervloet (2002) à température élevée reproduits avec l'aimable autorisation des auteurs, de gauche à droite : naphthalène ($C_{10}H_8$), phénanthrène ($C_{14}H_{10}$) et pyrène ($C_{16}H_{10}$). Les deux spectres superposés dans les courbes du bas correspondent respectivement à des filtres $0-300\text{ cm}^{-1}$ et $300-600\text{ cm}^{-1}$	137
9.11	Spectres d'absorption IR simulés pour trois molécules neutres compactes : pyrène ($C_{16}H_{10}$), coronène ($C_{24}H_{12}$) et ovalène ($C_{32}H_{14}$).	141
9.12	Spectres IR d'absorption simulé pour trois molécules neutres linéaires : naphthalène ($C_{10}H_8$), anthracène ($C_{14}H_{10}$) et tétracène ($C_{18}H_{12}$).	142
9.13	Comparaison entre systèmes aromatiques compacts et noncompacts : Spectre IR simulé de deux molécules contenant 4 cycles : pyrène ($C_{16}H_{10}$) (figure du bas) et tétracène ($C_{18}H_{12}$) (figure du haut) dans l'état fondamental vibrationnel.	145
9.14	Comparaison entre les deux isomères de $C_{14}H_{10}$: Spectre IR simulé des molécules d'anthracène (figure du bas) et de phénanthrène (figure du haut) dans l'état fondamental vibrationnel. On constate que l'allure du spectre est relativement différente.	146
10.1	Distribution de probabilité des charges localisées sur les atomes C et H au cours des trajectoires microcanoniques pour les molécules de naphthalène et de pyrène, neutre et cation. Figure (a) atomes d'hydrogène, (b) atomes de carbone.	149
10.2	Spectre d'absorption IR simulé de la molécule naphthalène neutre (a) et cation (b) dans l'état fondamental vibrationnel.	150
10.3	Intensité intégrée des bandes pour le spectre simulé de la molécule de naphthalène cation comparée avec les résultats expérimentaux de Hudgins et al. (1994).	151
10.4	Visualisation du mode d'élongation C-C autour de 1215 cm^{-1} de la molécule naphthalène cation.	153
10.5	Visualisation du mode d'élongation C-C autour de 1600 cm^{-1} de la molécule naphthalène cation.	153
10.6	Intensité intégrée des bandes pour les spectres simulés de la molécule de pyrène neutre et cation comparée aux résultats expérimentaux de Vala et al. (1994).	154
10.7	Spectres d'absorption IR simulés pour trois molécules cations linéaires : naphthalène ($C_{10}H_8^+$), anthracène ($C_{14}H_{10}^+$) et tétracène ($C_{18}H_{12}^+$).	155
10.8	Spectres d'absorption IR simulés pour trois molécules cations compactes : pyrène ($C_{16}H_{10}^+$), coronène ($C_{24}H_{12}^+$) et ovalène ($C_{32}H_{14}^+$).	155

10.9	Rapport des intensités absolues des bandes autour de 3000 cm^{-1} entre le cation et le neutre pour différents PAHs en fonction de leur taille. Les carrés sont relatifs aux résultats de Langhoff (1996) (DFT), les losanges aux résultats de Ellinger et al. (1999) (HF), les triangles aux résultats de Bauschlicher (2002) et les cercles à nos résultats (par méthode statique, voir page 125).	158
10.10	Observation de la bande d'absorption à $16.4\ \mu\text{m}$ dans différentes régions (Orion bar, NM17-SW, NGC7023) du milieu interstellaire. Cette figure est tirée de l'article de Moutou et al. (2000), avec l'aimable autorisation des auteurs.	161
10.11	Visualisation du déplacement des atomes dans le mouvement de vibration du mode dont la fréquence est proche de 600 cm^{-1} . Ce mode de vibration est caractérisé par une déformation du pentagone.	162
10.12	Comparaison de trois spectres de molécules cations de taille comparable (naphtalène, pyrène et fluorène). On remarque qu'il n'y a apparition d'une bande intense autour de 600 cm^{-1} que dans le spectre du fluorène <i>cation</i> qui est le seul à contenir un cycle <i>pentagonal</i> . Les spectres sont tous normalisés à la bande la plus intense se situant autour de 1200 ou 1600 cm^{-1} selon les cas.	163
10.13	Comparaison globale des fréquences et de leur intensité intégrée relative avec l'expérience dans le spectre IR d'absorption de la molécule fluorène cation. Le spectre du haut est obtenu par notre simulation. Le spectre du milieu représente l'intensité intégrée relative des bandes principales du spectre du haut. Les données expérimentales de Szczepanski et al. (2002) sont reportées dans la figure du bas.	164
11.1	Spectres d'absorption infra-rouge pour le naphtalène neutre préparé avec trois jeux de nombres quantiques différents correspondants à la même énergie interne (1 eV) a) par une somme de modes à basse fréquence, b) modes à haute fréquence, c) ensemble de modes répartis de manière régulière.	168
11.2	Evolution des énergies classique et quantique en fonction de la température (figure du haut). La figure (a) représente la relation entre l'énergie interne et la température quantique (spectre du milieu) pour le naphtalène neutre et la figure (b) représente la densité de probabilité de l'énergie interne à trois valeurs de la température quantique (spectre du bas, de gauche à droite : 500 K, 750 K et 1000 K) pour la même molécule.	171
11.3	Comparaison des spectres IR obtenus par deux procédures différentes (voir texte page 169) de la molécule de naphtalène à 1000 K	172
11.4	Spectres obtenus par notre calcul pour le naphtalène neutre. De bas en haut les spectres correspondent à des énergies internes de a) 0 eV, b) 0.5 eV, c) 1 eV, d) 2 eV, e) 3 eV et f) 4 eV.	173

11.5	Molécule de naphthalène neutre. Colonne de gauche : variation de la position en fréquence des trois bandes de plus forte intensité en fonction de l'énergie interne. Colonne de droite : variation de l'intensité intégrée avec la température pour les trois mêmes bandes.	174
11.6	Molécule de naphthalène neutre. Variation de la position en fréquence des trois bandes de plus forte intensité en fonction de la température. Les lignes pointillées représentent les ajustements par la formule (11.3). La ligne continue correspond aux résultats expérimentaux de Joblin et al. (1995).	176
11.7	Molécule de pyrène neutre. Colonne de gauche : variation de la position en fréquence des deux bandes de plus forte intensité en fonction de la température. Colonne de droite : variation de l'intensité avec la température pour les trois mêmes bandes.	177
11.8	Molécule de pyrène neutre. Variation de la position en fréquence des deux bandes de plus forte intensité en fonction de la température. Les pointillés représentent les ajustements par la formule (11.3). La ligne continue correspond aux résultats expérimentaux de Joblin et al. (1995).	178
11.9	Superposition de 7 spectres de la molécule de naphthalène neutre en fonction de l'énergie interne allant de 0 à 4 eV dans la zone spectrale de 0 à 450 cm^{-1}	179
11.10	Superposition de 7 spectres de la molécule de naphthalène neutre en fonction de l'énergie interne allant de 0 à 4 eV dans la zone spectrale de 450-550 cm^{-1}	182
11.11	Superposition de 7 spectres de la molécule de naphthalène neutre en fonction de l'énergie interne allant de 0 à 4 eV dans la zone spectrale de 750-950 cm^{-1}	182
11.12	Superposition de 7 spectres de la molécule de naphthalène neutre en fonction de l'énergie interne allant de 0 à 4 eV dans la zone spectrale de 2700-3200 cm^{-1}	183
11.13	Evolution, en fonction de la température, de l'intensité relative de la bande à 3000 cm^{-1} par rapport à la bande la plus intense (autour de 800 cm^{-1}) de la molécule de naphthalène neutre. Spectre du haut : notre calcul. Spectre du milieu : résultat expérimental de Robinson et al. (1995). Les deux spectres du bas représentent l'évolution en température individuellement de ces deux bandes, mesurées en phase solide par Colangeli et al. (1992) dans le cas de la molécule de coronène. . . .	184
11.14	Molécule de naphthalène cation. Colonne de gauche : variation de la position en fréquence des trois bandes de plus forte intensité en fonction de la température. Colonne de droite : variation de l'intensité intégrée avec la température pour les trois mêmes bandes.	186
11.15	Molécule de pyrène cation. Colonne de gauche : variation de la position en fréquence des trois bandes de plus forte intensité en fonction de la température. Colonne de droite : variation de l'intensité intégrée avec la température pour les trois mêmes bandes.	187

11.16	Evolution de la différence ΔF entre l'énergie libre anharmonique et l'énergie libre harmonique en fonction de la température pour la molécule de naphthalène. La courbe en trait continu a été obtenue par la méthode de de Koning et al. (1999). La courbe en trait pointillé correspond à un ajustement par un polynôme du 4 ^{ième} degré en température d'après Calvo et al. (2001).	191
11.17	Evolution de la moyenne géométrique $\langle \omega \rangle$ des fréquences en fonction de la température classique pour la molécule de naphthalène. Ce résultat a été obtenu à partir de l'équation (11.4).	192
11.18	Evolution du rapport entre les moyennes géométriques des fréquences à température T et à température nulle (harmonique) pour la molécule de naphthalène neutre. Le segment de droite correspond aux données expérimentales de Joblin et al. (1995) pour les bandes autour de 3000 cm^{-1} . Les cercles ouverts reliés par des pointillés correspondent à nos résultats (voir texte). Les carrés, les plus et les triangles correspondent respectivement aux résultats obtenus par la simulation spectrale pour les bandes à 3005 cm^{-1} , 846 cm^{-1} et 505 cm^{-1}	193
12.1	Evolution des trois coefficients γ_1 , γ_2 et γ_3 en fonction de la taille des PAHs. . .	196
12.2	Evolution de la moyenne géométrique $\langle \omega \rangle$ des fréquences en fonction de la température classique et en fonction de la taille des PAHs (du naphthalène (C_{10}H_8) au circumcircumcoronène ($\text{C}_{96}\text{H}_{24}$)).	197
12.3	Spectre convolué à partir des fréquences harmoniques (matrice Hessian) et leur intensité la molécule de circumcoronène ($\text{C}_{54}\text{H}_{18}$).	198
13.1	Schéma de principe de la méthode expérimentale mise en œuvre. La première étape consiste à ioniser le fluorène et la seconde à l'exciter pour l'amener éventuellement à fragmenter. Le processus d'absorption des photons a lieu tant que la molécule est en interaction avec le laser de fragmentation. La molécule peut donc absorber un ou plusieurs photons de manière séquentielle. Il y a autant de valeurs de la constante de dissociation que de nombre de photons absorbés (voir figure ci-contre). Le photon d'excitation pour cette illustration est en résonance avec la transition $D_3 \leftarrow D_0$	210
14.1	Ensemble du montage expérimental ICARE équipé d'un faisceau moléculaire supersonique et d'un spectromètre de masse à temps de vol.	215
14.2	Zone de formation du faisceau moléculaire. Sur ce schéma le jet se déplace de la droite vers la gauche.	216

14.3	Signal délivré par la jauge à ionisation rapide en fonction du temps. La hauteur du signal nous renseigne sur l'importance de la densité des molécules dans le jet. La largeur à mi-hauteur du signal dépend à la fois du temps d'ouverture de la vanne et de la dispersion de vitesse du jet. Les premiers pics autour de 0.35 ms que l'on voit sur cette figure sont dus au signal de déclenchement de la vanne.	217
14.4	Vue schématique du spectromètre de masse à temps de vol ainsi que de la zone d'interaction laser-molécule.	223
15.1	Signal d'ions fluorene ⁺ obtenu par ionisation multiphotonique résonnante pour la première expérience. La largeur du signal est typiquement la durée d'impulsion du laser d'ionisation (≈ 10 ns).	226
15.2	Spectre de masse du cation fluorène lors de la fragmentation sous irradiation par absorption séquentielle de photons de longueur d'onde donnée (première expérience $\lambda = 630$ nm) et à une énergie laser donnée (4.2 mJ).	228
15.3	Série de spectres de masse enregistrée lors de l'expérience 2 ($\lambda = 365$ nm) en fonction de l'énergie laser.	229
15.4	L'ajustement des signaux observés dans le spectromètre de masse à énergie laser élevée (4.2 mJ) par une somme de quatre fonctions asymétriques (voir équation (15.3)). De gauche à droite : fragments correspondant à la perte de -3H, -2H -H et le parent.	230
15.5	Mesures expérimentales affectées de leurs barres d'erreur pour la première expérience (figure de gauche) et la seconde (figure de droite). Les cercles représentent les molécules appartenant au pic fluorène ⁺ , les losanges aux molécules appartenant au pic fluorène ⁺ -H et les triangles aux autres pics ("fuite"). Ces conventions de symboles seront conservées par la suite.	231
15.6	Signaux obtenus par la simulation de notre spectromètre. Dans tous les cas, la proportion de molécules excitées P_{exc} (susceptibles de se fragmenter) est de 50%. La constante de dissociation k_{diss} vaut a) 10^3 s ⁻¹ , b) 10^4 s ⁻¹ , c) 10^5 s ⁻¹ , d) 10^6 s ⁻¹ , e) 10^7 s ⁻¹ , f) 10^8 s ⁻¹ . Le trait gris épais correspond aux molécules s'étant fragmentées dans la zone d'accélération, le trait tireté aux molécules excitées non fragmentées à la fin de cette zone, le trait fin aux molécules non excitées (50% du total) et les cercles à la somme sur tous les types de molécules (équivalent au signal détecté expérimentalement). Le signal de parent utilisé pour cette simulation est celui de la seconde expérience.	237

- 15.7 Domaine de sensibilité du spectromètre de masse en fonction de la proportion de molécules excitées et de la constante de dissociation (échelle log-log). Les courbes a) et b) correspondent au seuil de visibilité du pic fragment, c'est-à-dire à la valeur minimum de la constante de dissociation permettant au sommet du pic parent d'être supérieur au bruit de fond (courbe a)) ou à 2.5 fois le bruit de fond (courbe b)). La droite c) correspond à la valeur seuil de k_{diss} pour laquelle la proportion minimum de molécules excitées ne varie plus. La droite d) marque la valeur minimum de k_{diss} pour laquelle les pics parent et fragment sont parfaitement séparés (voir figure (15.6e) par exemple). La valeur minimum de k_{diss} telle que toutes les molécules excitées se fragmentent est donnée par la courbe e). 239
- 15.8 Evolution, pour une valeur donnée de la constante de dissociation (ici $k_{\text{diss}} = 2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$), de la forme du signal en fonction de la proportion de molécules excitées : a) $P_{\text{exc}} = 0.1$, b) $P_{\text{exc}} = 0.3$, c) $P_{\text{exc}} = 1$. La signification des symboles est la même que celle de la figure 15.6. 240
- 16.1 Visualisation des largeurs d'impulsion du jet moléculaire et des lasers d'ionisation et de fragmentation. La vanne et les lasers doivent être synchronisés, et fonctionnent à la fréquence de 10 Hz. La largeur d'impulsion du laser est de l'ordre de 10 ns, et celle du jet est définie par le temps d'ouverture de la vanne (on néglige dans cette figure la dispersion de vitesse du jet). Lorsque les fréquences sont correctement ajustées, le temps caractéristique du processus (extension spatiale du paquet de molécules ionisées susceptibles de fragmenter) correspond à la durée d'impulsion du laser de fragmentation. En première approximation dans le traitement des données que nous présenterons plus tard, nous considérons que le signal du laser a une forme de créneau (la courbe pointillée dans l'agrandissement). 244
- 16.2 Distributions du nombre de photons absorbés par les molécules parentes pour les valeurs de l'intensité laser correspondant aux 11 points expérimentaux (expérience 1). Ces courbes reposent sur deux hypothèses : la constante d'absorption des photons est indépendante du nombre de photons absorbés et le processus de fragmentation est négligeable durant la durée de l'impulsion laser. Remarquons que cette distribution a une forme gaussienne lorsque le nombre moyen de photons absorbés est grand. 245
- 16.3 Solution du système matriciel (16.8) sous-déterminé. Les courbes théoriques (lignes) passent bien par les points expérimentaux (symboles) mais les fluctuations entre les points sont non-physiques. Les cercles représentent la proportion de molécules parents (N_{p}), les losanges les parents ayant perdu un hydrogène ($N_{-\text{H}}$) et les triangles les autres voies de dissociation (N_{fuite}). 248

16.4	Solution du système matriciel (16.8) sur-déterminé. Les petits symboles représentent le lissage/interpolation réalisé par la technique des splines (coefficient de lissage $\rho = 1$). Les courbes théoriques (lignes) passent par tous les points interpolés et sont donc en parfait accord avec les barres d'erreur sur les points expérimentaux (grands symboles : voir figure 16.3). Cependant les valeurs des constantes de dissociation sont non-physiques.	248
16.5	L'évolution, suivant la loi RRK, de la vitesse de dissociation en fonction de l'énergie interne. Les valeurs de k_0 et E_0 pour la voie de fragmentation d'un hydrogène correspondent à l'ajustement de la figure 16.6. Elles ont été obtenues moyennant l'hypothèse d'un processus poissonien d'absorption des photons.	249
16.6	Solution du système matriciel (16.8) avec contrainte : la croissance des constantes de dissociation en fonction de l'énergie interne suit la loi RRK (figure 16.5). Au-delà de 0.75 mJ, les courbes théoriques (lignes) sont en accord médiocre avec les points expérimentaux (symboles : voir figure 16.3).	250
16.7	Détermination de la barre d'erreur sur les paramètres d'ajustement. Le minimum et le maximum de la barre sont donnés par les deux racines de l'équation $\chi^2(a) = \chi_{\min}^2 + 1$ (χ^2 non normalisé).	262
16.8	Evaluation de la section efficace d'absorption. La figure a) présente l'ajustement de la forme (16.37) sur la distribution de molécules parentes de la première expérience. La figure b) présente l'ajustement de la forme (16.39) sur la distribution de fragments de la première expérience. La figure c) présente l'ajustement de la forme (16.37) sur la distribution de molécules parentes de la seconde expérience.	265
16.9	Procédure (a) : comparaison aux données expérimentales (symboles) des résultats théoriques (lignes) correspondant aux schémas (16.40) pour la première expérience (figure a)) et schéma (16.41) pour la seconde expérience (figure b)). Les valeurs des paramètres sont données dans la table 16.1.	270
16.10	Procédure (b) (RRK) : comparaison aux données expérimentales (symboles) des résultats théoriques (lignes) correspondant au schéma (16.40) pour la première expérience (figure a)) et (16.41) pour la seconde expérience (figure b)). Les valeurs des paramètres sont données dans la table 16.2.	270
16.11	Procédure (c) (PTD) : comparaison aux données expérimentales (symboles) des résultats théoriques (lignes) correspondant aux schémas (16.40) pour la première expérience (figure a)) et (16.41) pour la seconde expérience (figure b)). Les valeurs des paramètres sont données dans la table 16.3.	271

- 16.12 Evolution monodimensionnelle du χ^2 non normalisé de la minimisation en fonction des paramètres ajustables de la première expérience. Figure a) : constante de dissociation par les voies autres que la perte d'un hydrogène, on remarque qu'au-delà d'une certaine valeur ce paramètre n'a plus d'influence sur le χ^2 (voir discussion dans le texte). Figure b) : paramètre d'atténuation de la section efficace pour l'absorption du troisième photon. On remarque que pour certains paramètres (voir aussi figures suivantes), la forme du puits de χ^2 est fortement non harmonique. Figure c) : paramètre d'atténuation de la section efficace pour l'absorption du quatrième photon. 271
- 16.13 Evolution monodimensionnelle du χ^2 non normalisé de la minimisation en fonction des paramètres ajustables de la seconde expérience. Figure a) : constante de dissociation par les voies autres que la perte d'un hydrogène. Figure b) : paramètre d'atténuation de la section efficace pour l'absorption du second photon. Figure c) : paramètre d'atténuation de la section efficace pour l'absorption du troisième photon. 272
- 16.14 Evolution monodimensionnelle du χ^2 non normalisé de la minimisation en fonction des paramètres de la théorie RRK : E_0 (figure a)) et k_0 (figure b)). La finesse extrême de ces barres d'erreur résulte du très fort couplage entre ces deux paramètres (voir figure suivante). 273
- 16.15 Evolution bidimensionnelle du χ^2 non normalisé de la minimisation en fonction des paramètres de la théorie RRK E_0 et $\ln k_0$ (figure a)). On remarque le fort couplage positif entre ces deux variables. La figure b) est un agrandissement de la zone correspondant à la valeur minimum du χ^2 (χ_{\min}^2 non normalisé = 4.95). Elle est coupée à $\chi^2 = \chi_{\min}^2 + 1$ de sorte que le bord du puits représente la courbe d'erreur du couple $(E_0, \ln k_0)$ 274
- 16.16 Evolution temporelle des populations des différents types de molécules pour une haute intensité laser (2 mJ, expérience 1). Les symboles représentent les molécules dont les proportions sont mesurées expérimentalement (cercles : proportion de fluorènes⁺ excités ou non, losanges : molécules ayant perdu un atome d'hydrogène, triangles : autres voies de fragmentation). Les courbes représentent les populations des différents niveaux d'excitation du fluorène⁺ (pointillés : non excité, tirets courts : un photon absorbé, tirets longs : deux photons absorbés, tirets mixtes : trois photons absorbés, courbe grise : quatre photons absorbés). 275
- 16.17 Même conventions que pour la figure précédente. Evolution des populations à basse intensité laser (0.27 mJ, expérience 1). 276
- 16.18 Même conventions que pour les figures précédentes. Evolution des populations à basse intensité laser (0.188 mJ, expérience 2). 277

16.19	Comparaison de la forme du signal obtenu par notre simulation du spectromètre (ligne fine) avec le signal obtenu expérimentalement (cercles) pour une intensité laser de 0.27 mJ. La constante k_{diss} a été fixée à la valeur ($3.3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$) trouvée par la méthode de la matrice d'évolution. La courbe grise correspond aux molécules fragmentées.	279
16.20	Même signal expérimental que pour la figure précédente. La ligne donne le meilleur ajustement de ce signal par le programme de simulation du spectromètre. L'optimum est trouvé pour $k_{\text{diss}}^{31} = 7.1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	280
16.21	Evolution du facteur atténuation d' α de la section efficace d'absorption des photons (de 1.97 et 3.4 eV) par le cation fluorène en fonction de l'énergie déposée. La ligne pleine correspond à la procédure (a) : croissance de $k_{\text{diss}}(E_{\text{déposée}})$, la ligne pointillée à la procédure (b) : RRK, et la courbe tiretée à la procédure (c) : PTD (cette courbe a été légèrement décalée vers la gauche pour faciliter la lecture des barres d'erreur). Les chiffres en indice donnent le numéro de l'expérience. Dans le cas de la procédure (a), la valeur du coefficient d'atténuation est constante pour une expérience donnée.	283
16.22	Evolution de la valeur des constantes de dissociation intervenant dans les deux expériences en fonction de l'énergie interne de la molécule. Les cercles ouverts correspondent à la procédure (a), les cercles fermés à la procédure (a'), les lignes pleines à la procédure (b) : RRK, et les lignes en pointillés à la procédure (c) : PTD. Les lignes fines dans le cas des procédures (b) et (c) correspondent aux valeurs extrêmes du contour d'erreur pour le couple de variable $[E_0, k_0]$ (voir figure 16.15). La zone grisée indique le domaine de sensibilité du spectromètre (voir partie 15.3.4).	285

Liste des tableaux

1.1	Les paramètres du potentiel Tight-Binding pour les interactions carbone-carbone.	28
1.2	Les paramètres du potentiel Tight-Binding pour les interactions carbone-hydrogène.	29
1.3	Les paramètres du potentiel Tight-Binding pour les interactions hydrogène-hydrogène. Il n'y a pas d'interaction H-H dans le travail de Wang et Mak (1995). Le jeu (II) est tiré du travail de Winn et al. (1997). Notre jeu (III) reprend simplement les paramètres du jeu (II).	30
1.4	Géométries et énergies d'atomisation E des petits hydrocarbures test pour deux jeux de paramètres tirés de Wang et Mak (1995) et Winn et al. (1997). Les distances sont exprimées en Å et les énergies sont données en eV.	31
2.1	Coefficients pour l'intégration du type Adams-Moulton Prédicteur-Correcteur d'ordre 5 dans l'équation (2.13).	38
7.1	Les paramètres caractéristiques d'un système de 5 potentiels de Morse. Les valeurs D_e et r_{eq} sont valables pour tous les oscillateurs. Les fréquences sont choisies volontairement très proches de celles caractéristiques des modes de vibration des PAHs.	93
8.1	Géométrie de la molécule de naphthalène neutre. Les distances sont en Å et les angles en degrés.	112
8.2	Fréquences harmoniques (matrice Hessian) et intensité des modes actifs en infrarouge de la molécule de naphthalène neutre. Les fréquences sont exprimées en cm^{-1} et les intensités sont en km mol^{-1} . Les valeurs entre parenthèses correspondent aux intensités relatives. (a) les valeurs déduites à partir du potentiel TB pour les deux jeux (I) et (II). (b) (c) et (d) correspondent aux calculs <i>ab initio</i> de Pauzat et al. (1992), Langhoff (1996) et Martin et al. (1996). (*) les fréquences sont multipliées par un facteur d'échelle empirique inférieur à 1. Les valeurs expérimentales pour les fréquences et les intensités sont tirées respectivement du travail de Krainov (1964) et de Sverdlow et al. (1968).	115

8.3	Energie d'atomisation donnée par le modèle TB pour la molécule de naphthalène neutre pour les trois jeux de paramètres. La quatrième colonne donne la valeur que nous avons obtenue à l'aide du programme GAUSSIAN 98.	117
8.4	Comparaison entre les fréquences fondamentales anharmoniques et les fréquences mesurées expérimentalement de la molécule de naphthalène. Les fréquences sont exprimées en cm^{-1} et les intensités sont en km mol^{-1} . Les valeurs entre parenthèses correspondent aux intensités relatives.	118
8.5	Fréquence moyenne arithmétique et fréquence moyenne géométrique de la molécule de naphthalène comparées avec les calculs <i>ab initio</i> ((a) : travail de Pauzat et al. (1992), (b) : travail de Langhoff (1996)). Les valeurs <i>en italique</i> correspondent aux fréquences " <i>scalées</i> " arithmétique et géométrique respectivement. .	119
9.1	Fréquence et intensité de la molécule de pyrène neutre. Les fréquences sont exprimées en cm^{-1} et les intensités sont en km mol^{-1} . Les valeurs entre parenthèses correspondent aux intensités relatives. (a) calculé à partir de jeu (III) (fréquences harmoniques), (b) Langhoff (1996) (fréquences corrigées), (c) Ellinger et al. (1999) (idem), (d) Vala et al. (1994) et (e) Joblin et al. (1994).	134
9.2	Fréquence typique des modes d'élongation C-H et C-C.	135
9.3	Fréquences dans la région de l'infrarouge lointain pour les trois molécules de naphthalène, phénantrène et pyrène : (a) fréquences (harmoniques) calculées à partir de la matrice Hessian, (b) Fréquences (anharmoniques) déduites du spectre simulé dans l'état fondamental vibrationnel, (c) Les résultats <i>ab-initio</i> par le calcul DFT reportés ici d'une part obtenus par Langhoff (1996) (avec un facteur correctif égal à 0.956) pour le naphthalène et le pyrène, et d'autre part, par Martin et al. (1996) (avec un facteur correctif égal à 0.970) pour le phénantrène. (d) Les valeurs expérimentales (spectre en émission thermique) obtenues par Zhang et al. (1996).	139
9.4	Fréquence et intensité de la molécule de coronène neutre. Les fréquences sont exprimées en cm^{-1} et les intensités sont en km mol^{-1} . Les valeurs entre parenthèses correspondent aux intensités relatives. (a) calculé à partir du jeu (III) (fréquences harmoniques), (b) Langhoff (1996) (fréquences corrigées) (c) Szczepanski et Vala (1993a) et (d) Joblin et al. (1994).	143
10.1	Géométrie du cation naphthalène. Les distances sont en Å et les angles en degrés. (a) référence Pauzat et al. (1992), (b) référence Granucci et al. (1995) et (c) référence Ling et al. (1997).	148

10.2	Fréquence et intensité de la molécule de naphthalène cation. Les fréquences sont exprimées en cm^{-1} et les intensités sont en km mol^{-1} . Les valeurs entre parenthèses correspondent aux intensités relatives. (a) calculé à partir du jeu (III) (fréquences harmoniques), (b) Pauzat et al. (1992)(fréquences corrigées), (c) Langhoff (1996)(idem), (d) Ling et al. (1997) (idem), (e) Piest et al. (1999), (f) Szczepanski et al. (1992) et (g)Hudgins et al. (1994).	157
10.3	Fréquence et intensité de la molécule cation de fluorène. Les fréquences sont exprimées en cm^{-1} et les intensités sont en km mol^{-1} . Les valeurs entre parenthèses correspondent aux intensités relatives. (a) calculé à partir de jeu (III) (fréquences harmoniques), (b)Szczepanski et al. (2002) (fréquences corrigées), (c) Oomens et al. (2001a) (idem), (d) Szczepanski et al. (2002) et (e) Oomens et al. (2001a).	165
11.1	Les coefficients B et C de l'équation (11.3) déduits de nos spectres simulés pour la molécule de pyrène neutre. Le coefficient A (voir équation (11.2)) est obtenu expérimentalement par Joblin et al. (1995).	180
11.2	Largeur spectrale en cm^{-1} des trois bandes les plus intenses (846 cm^{-1} , 3005 cm^{-1} et 505 cm^{-1} : ordre décroissant en intensité intégrée) dans nos spectres d'absorption IR de la molécule de naphthalène neutre.	181
11.3	Les coefficients χ_1 , χ_2 et χ_3 sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie libre par une fonction polynômiale d'ordre 4 en température (voir figure (11.16)). Les coefficients γ_1 , γ_2 et γ_3 sont ensuite déterminés par les relations (11.10).	191
14.1	Tensions appliquées aux électrodes du spectromètre lors des deux expériences.	224
15.1	Temps de vol (en μs) des molécules parentes et fragments (perte d'un atome d'hydrogène à $t = 0$) entre la zone d'interaction avec le laser et le détecteur (le nombre de chiffres après la virgule ne reflète pas la précision de notre calcul, qui dépend des réglages fins du spectromètre, mais il sert à illustrer la différence de temps entre les deux pics relatifs aux deux types de molécule). Ces valeurs sont calculées en tenant compte de la différence de potentiel entre les zones de déviation et d'accélération.	234
16.1	Valeurs des grandeurs physiques extraites par ajustement de la loi cinétique aux données expérimentales (procédure (a), figure 16.9, en imposant pour seul contrainte la croissance de la constante de dissociation avec l'énergie déposée). Les barres d'erreur sur les valeurs des k_{diss}^{ij} sont données dans la figure 16.22.	286

- 16.2 Valeurs des grandeurs physiques extraites par ajustement de la loi cinétique aux données expérimentales (procédure (b), figure 16.10, en imposant la loi RRK). Les barres d'erreur sur les valeurs des α_j sont données dans les figures 16.12 et 16.13. 287
- 16.3 Valeurs des grandeurs physiques extraites par ajustement de la loi cinétique aux données expérimentales (procédure (c), figure 16.11, en imposant la loi PTD). Les barres d'erreur sur les valeurs des α_j sont données dans la figure 16.21. . . . 287
- 16.4 Valeurs de la constante $k_{\text{diss}}^{31} = k_{\text{diss}}(5.91 \text{ eV})$ obtenues par les cinq méthodes. . . 288

Table des matières

Première partie

Introduction générale

Les poussières interstellaires

Bien qu'extrêmement diffus, le milieu interstellaire est le siège de processus physico-chimiques complexes dont l'étude semble aujourd'hui indispensable pour comprendre l'évolution de l'univers et en particulier les mécanismes de formation des étoiles et de leurs systèmes planétaires.

Le milieu interstellaire est constitué principalement de gaz sous forme atomique, moléculaire, neutre et/ou ionisé, ainsi que de poussières solides dont la présence est attestée par l'extinction des étoiles sur le fond du ciel. L'ensemble baigne dans un champ de rayonnement intense provenant des étoiles, dont le domaine spectral s'étend à haute énergie jusqu'à la coupure à 13.6 eV due à la photoionisation de l'hydrogène. Les densités de particules et les températures dépendent fortement de la nature des régions considérées. Elles s'étendent typiquement de 1 à 10^6 particules/cm³ et de 10 à 1000 K (Lequeux, 2002).

Les poussières représentent seulement le centième de la masse du milieu interstellaire mais jouent un rôle très important dans le bilan thermique de ce milieu, lequel contrôle en grande partie la formation des étoiles par effondrement gravitationnel. Elles se forment en partie dans les étoiles froides évoluées, mais surtout autour des étoiles à la fin de leur vie.

Les éléments chimiques légers dans l'Univers, comme l'hydrogène et l'hélium, ont été formés dès sa formation. Les atomes plus lourds (tels que le carbone, l'oxygène, le silicium et le fer), ont été synthétisés ultérieurement au sein des étoiles de deuxième génération (ou plus). Celles-ci en se désagréant (à la fin de leur vie), enrichissent le milieu interstellaire en atomes lourds et en molécules. Les poussières, (très fines, leur taille varie du nanomètre au micromètre) favorisent les réactions chimiques de formation et de destruction de très nombreuses molécules, notamment la plus abondante, la molécule H₂, que l'on ne peut pas former en phase gazeuse. Des processus physico-chimiques très variés se poursuivent dans le milieu interstellaire ce qui conduit à une très grande complexité moléculaire.

Par ailleurs les poussières absorbent une grande partie des photons émis par les étoiles, elles sont ainsi chauffées, et ré-émettent l'énergie qu'elles ont absorbée par rayonnement thermique dans l'infrarouge moyen et lointain.

Des bandes UIBs vers l'hypothèse PAHs

Il y a presque trois décennies, les deux premières bandes d'émission infrarouge d'une nébuleuse planétaire étaient observées dans le domaine 8-13 μm (Gillet et al., 1973). Quelques années plus tard, une série de bandes d'émission, baptisées alors UIB (pour "Unidentified Infrared Bands"), à 3.3, 6.2, 7.7, 8.6, 11.3 et 12.7¹ μm était découverte dans le spectre infrarouge de régions fortement irradiées du milieu interstellaire (nébuleuses

¹Celle-là a été rattachée plus tard à la famille.

par réflexion et nébuleuses planétaires, régions H_{II}, galaxies actives, etc...) (Russell et al., 1977a,b,c; Willner et al., 1977).

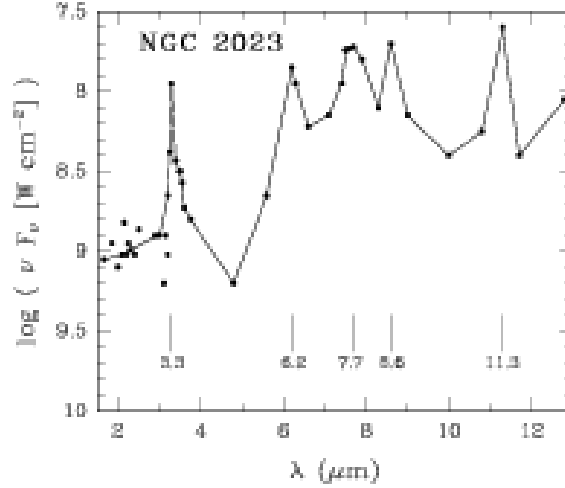


FIG. 1: Spectre d'une nébuleuse par réflexion observée dans le domaine infrarouge moyen. Cette figure est tirée de l'article de Sellgren et al. (1985).

Dès 1981, Duley et Williams (1981) ont remarqué que les deux bandes observées à 3.3 et 11.3 μm peuvent être associées aux modes d'élongation et de pliage des liaisons C-H des grains carbonés de structure graphitique ou amorphe partiellement recouverts d'hydrogènes (HAC pour "Hydrogenated Amorphous Carbon"). Par contre l'intensité de ces bandes ne peut s'expliquer sans invoquer une température de grains élevée, non compatible avec l'hypothèse d'équilibre thermique. En 1984, Sellgren (1984) apporte la clé en remarquant que la bande autour de 3 μm peut être émise par de très petits grains de taille voisine de 10 Å chauffés de manière impulsionnelle par l'absorption d'un unique photon ultraviolet. Ceci a conduit Léger et Puger (1984) et Allamandola et al. (1985) à émettre "l'hypothèse PAHs²" sur la base de la bonne correspondance entre ces bandes et les modes de vibration caractéristiques des molécules aromatiques³ d'une part, et de sa compatibilité avec le mécanisme d'excitation (chauffage) impulsionnel proposé par Sellgren (1984) d'autre part.

Depuis, de nombreuses observations par le satellite ISO⁴ (Boulanger et al., 2000) ont permis de confirmer d'une part l'existence et la stabilité de ces bandes d'émission dans de très nombreux objets astrophysiques y compris dans le milieu diffus (voir figure 4),

²Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

³La notion de molécule *aromatique* est définie par la règle de Hückel : il s'agit des hydrocarbures insaturés cycliques comportant $(4n + 2)$ électrons π avec n un nombre entier. (Rivail, 1999)

⁴Infrared Space Observatory : le satellite européen ISO équipé d'un spectromètre à courte longue d'onde a été mis en service durant la période s'étendant de Novembre 1995 à Avril 1998.

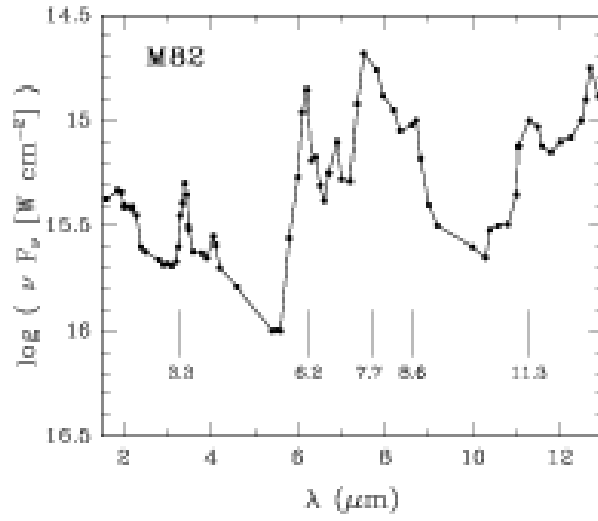


FIG. 2: Spectre d'une galaxie active observée dans le domaine infrarouge moyen. Cette figure est tirée de l'article de Willner et al. (1977).

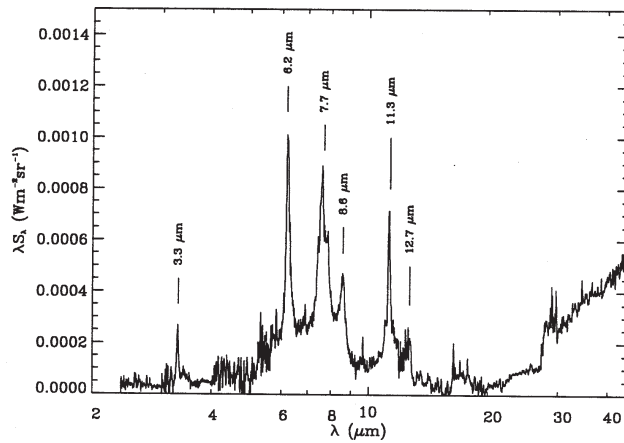


FIG. 3: Spectre d'une nébuleuse par réflexion observée dans le domaine infrarouge moyen. Cette figure est tirée de la thèse de C. Moutou (1996).

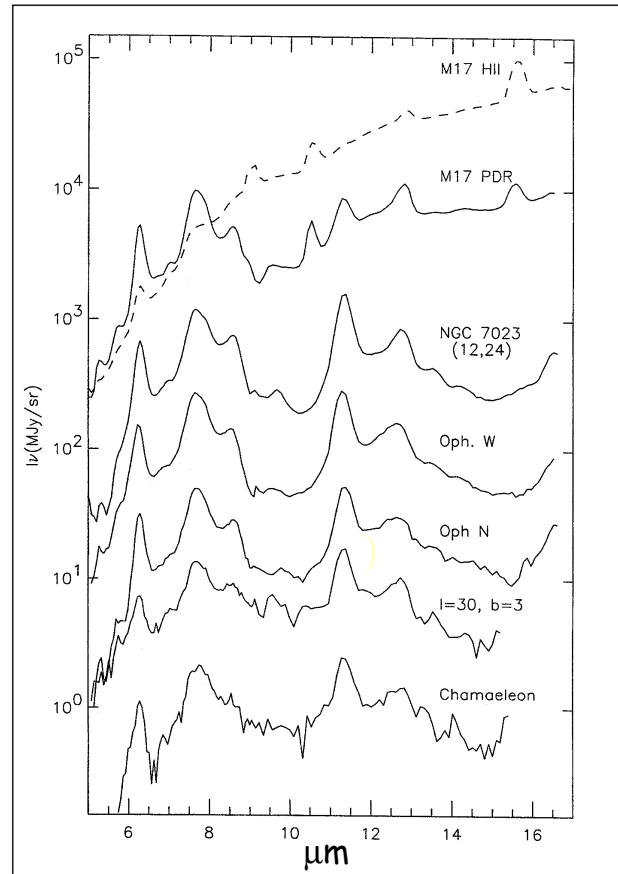


FIG. 4: Vue comparative des spectres de plusieurs objets astrophysiques observés dans le domaine infrarouge moyen. Cette figure est tirée de l'article de Boulanger et al. (2000) avec l'aimable autorisation des auteurs.

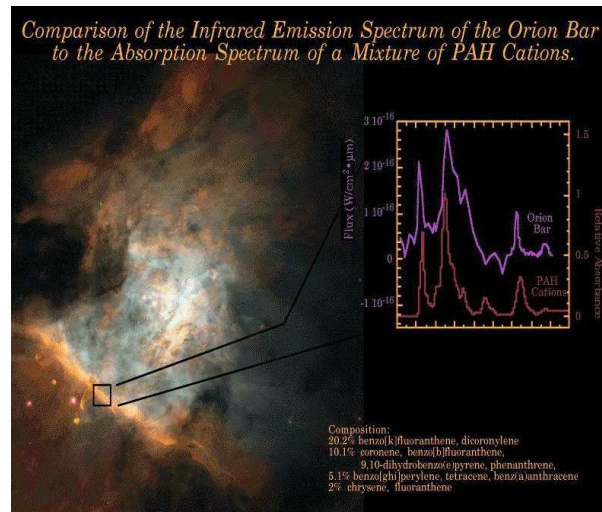


FIG. 5: Image de la nébuleuse d'Orion (dans la région H_{II}), son spectre infrarouge moyen, ainsi que le spectre infrarouge synthétique résultant d'un mélange des PAHs neutres et ionisés. D'après Allamandola et collaborateurs.

et d'autre part, l'importance des porteurs de ces bandes dans les bilans énergétiques du milieu interstellaire (Habart, 2001). Les propriétés de ces bandes sont aujourd'hui relativement bien caractérisées : leur largeur est de l'ordre de quelques dizaines de cm^{-1} , leur profil est asymétrique négatif. Ces caractéristiques sont relativement constantes d'une région à l'autre de l'espace interstellaire : les positions des bandes et leurs largeurs spectrales sont très peu décalées (environ 10 cm^{-1}) et les deux bandes les plus intenses sont toujours localisées à environ 6.2 et 7.7 microns. Cependant, il est à noter qu'il existe d'autres hypothèses sur les émetteurs des UIBs tels que les QCC ou QCC oxydés (quenched carbonaceous composites) proposées par Sakata et al. (1984, 1987), ou bien les gains carbonés à structure amorphe proposés par Borghesi et al. (1987), ou encore les charbons proposés par Papoular et al. (1989). Des molécules PAHs de tailles de l'ordre de cinquante (Boulangier et al., 1998), ou d'une centaine (Verstraete, 2001) d'atomes de carbone et même des nanoparticules de diamant dont la surface est couverte par des atomes d'hydrogène, pourraient être des candidats prometteurs pour l'identification de ces bandes. La nature exacte des émetteurs (PAHs, grains carbonés, nanoparticules, etc... ?) des AIBs (vocabulaire actuellement largement reconnu pour Aromatic Infrared Bands) est encore incertaine, principalement en raison du manque de données de laboratoire. En effet, dans le milieu interstellaire, ces porteurs doivent supporter des conditions "extrêmes" d'irradiation par le rayonnement ultraviolet en provenance des étoiles difficiles à reproduire. Un mélange de PAHs ionisés (possibilité proposée par Allamandola et al. (1999) et Li et Draine (2001)) peut reproduire les spectres d'émission dans le milieu interstellaire de manière assez sa-

tisfaisante (voir figure 5⁵). Cette hypothèse d'un mélange de PAHs doit cependant être affinée sur le plan astrophysique.

Formation et mécanisme d'excitation des PAHs astrophysiques

Deux modèles principaux sont aujourd'hui invoqués pour expliquer la formation des PAHs. Dans le premier, les PAHs ou diverses formes de grains carbonés peuvent se former et croître dans les enveloppes circumstellaires des étoiles riches en carbone (Keller, 1987). Dans un premier temps des molécules de C_2H_2 sont synthétisées dans la matière éjectée par ces étoiles en fin de vie. La photodissociation de ces molécules crée des radicaux qui réagissent à nouveau et permettent d'enrichir les grains carbonés déjà formés. Selon le second modèle, les PAHs se forment dans le milieu interstellaire par fragmentation de grains carbonés de structure amorphe ou de charbons (Duley, 1988).

Comme les AIB ont aussi été observées dans le milieu diffus, il est probable que les PAHs sont présents dans tout le milieu interstellaire et constitueraient donc la composante moléculaire la plus abondante après H_2 et CO (estimée contenir environ 20 % du carbone cosmique (Joblin et al., 2002)).

Tous les PAHs ont un potentiel d'ionisation inférieur à 13.6 eV, et même le plus souvent inférieur à 8 eV. Ils peuvent donc facilement être ionisés par le rayonnement VUV des étoiles (Millar, 1992). Les PAHs pourraient même être doublement chargés (Leach, 1986). Cependant ces monocations $PAHs^+$ peuvent être détruits par photo-destruction (Leach, 1989) ou par recombinaison avec les électrons libres du milieu interstellaire (Millar, 1992). Il est à noter que les modèles calculant l'état de charge ou la distribution de taille des PAHs interstellaires (le Page et al., 2001) sont effectués avec des données obtenues sur des PAHs de petite taille, donc à considérer avec précaution. Il est évident que sous l'effet du fort rayonnement VUV des étoiles, les PAHs peuvent être également partiellement déshydrogénés.

But scientifique

Afin d'élucider de nombreuses questions ouvertes telles que la distribution de taille, l'état de charge ainsi que le degré d'hydrogénation de ces PAHs, il est nécessaire d'analyser, au laboratoire, la dynamique interne de ces PAHs isolés et froids (rotationnellement) suite à l'absorption d'un photon VUV. La phase initiale, ultra-rapide, est une conversion interne d'énergie électronique en énergie vibrationnelle. Puis les PAHs "chauds" peuvent relaxer soit par fragmentation, soit par désexcitation radiative dans l'infrarouge.

Dans cette optique, des études théoriques et expérimentales de la dynamique intramoléculaire des PAHs fortement excités ont été menées au cours de cette thèse. D'un

⁵Figure tirée de la page web du groupe d'Allamandola <http://www.astrochem.org/>.

point de vue théorique, nous présenterons une approche semi-empirique (méthode des liaisons fortes) qui nous permet de construire la surface de potentiel dans l'état électronique fondamental et donc d'étudier des PAHs inaccessibles aux méthodes traditionnelles, à moindre coût (en comparaison avec celui de calculs *ab initio*). A partir d'une dynamique classique combinée avec une méthode appelée *Adiabatic Switching*, nous avons pu obtenir les spectres d'absorption IR des PAHs à une énergie quelconque et prédire l'évolution des caractéristiques spectrales en fonction de la température pour les PAHs neutres ainsi que les cations. D'autre part, nous avons conduit une étude expérimentale de la fragmentation d'un cation PAH particulier, le fluorène, car ce processus est en compétition directe avec l'émission infrarouge dans les conditions interstellaires. Une méthode originale d'excitation laser multiphotonique a été mise en œuvre et testée avec succès. Différentes approches statistiques ont permis d'en déduire l'évolution de la constante de dissociation avec l'énergie déposée.

Présentation du manuscrit

Cette thèse est divisée en six parties :

- Dans la première, *Introduction générale*, est présenté le contexte astrophysique dans lequel se place cette thèse. On y trouve également l'objectif scientifique de ce travail.

- La seconde, *Méthodes théoriques*, est consacrée à l'exposé des outils théoriques utilisés notamment pour la simulation des spectres d'absorption IR des PAHs et la description d'un modèle pour calculer la densité d'états anharmonique quantique.

- La troisième, *Test méthodologique et optimisation des paramètres de simulation*, présente les tests effectués sur le modèle de la densité d'états anharmonique quantique ainsi que l'optimisation des paramètres de la surface de potentiel pour l'adapter aux systèmes aromatiques.

- Les résultats sur les spectres infrarouges simulés des PAHs neutres et cations sont regroupés dans la quatrième partie, *Spectroscopie infrarouge des PAHs*. L'effet de la température sur les caractéristiques spectrales de ces PAHs est également discuté dans cette partie.

- Les travaux expérimentaux réalisés sur le fluorène sont présentés dans la cinquième partie, *Fragmentation des PAHs : cas du cation fluorène*. La procédure expérimentale et les résultats bruts y sont décrits en détail. L'exploitation de différentes approches statistiques a permis d'en déduire l'évolution en fonction de l'énergie déposée. L'interprétation des résultats physiques se trouve à la fin de cette partie.

- Finalement, la dernière partie développe les *conclusions générales et perspectives* portées sur ce travail à la fois théorique et expérimental.

Il ne serait pas inutile de noter que les lecteurs ne sont pas obligés de lire cette thèse

dans l'ordre. En effet, les parties 2 et 3 sont réservées à ceux qui intéressés par les développements théoriques. La partie 4 s'adresse à ceux dont l'attention est attirée par les propriétés vibrationnelles des PAHs. Les lecteurs intéressés par une étude expérimentale de la cinétique de fragmentation du cation fluorène ainsi que par les méthodes d'analyse des données, sont invités à aller lire directement la partie 5. Par contre, nous engageons les lecteurs à jeter un coup d'œil à la première partie afin de trouver ce qui nous a mené à réaliser ce travail de thèse.

Les grandeurs physiques calculées et/ou mesurées au cours de cette thèse sont les suivantes :

Théorie

- Fréquence harmonique et Intensité
- Spectre d'absorption IR des PAHs (neutres et ionisés) à une énergie (température) interne déposée donnée
- Densité d'états anharmonique quantique
- Energie d'activation

Expérience

- Sections efficaces d'absorption
- Détermination des voies de fragmentation
- Evolution de la constante de dissociation avec l'énergie déposée

Deuxième partie

Méthodes théoriques

Avec le développement de l'informatique, la simulation numérique est devenue à ce jour une technique nécessaire pour de nombreuses disciplines scientifiques. Elle joue un rôle de pont entre théorie et expérience. La simulation numérique peut donner, par exemple, des résultats "exacts" pour un modèle particulier. Ce modèle peut être validé, invalidé à l'aide des données expérimentales existantes. On peut également tester les théories en comparant les résultats obtenus aux prédictions théoriques pour ce modèle (difficile à suivre). A leur tour, les théories et les modèles nous permettent de comprendre et interpréter des résultats expérimentaux.

La simulation numérique permet également d'établir le lien entre les propriétés microscopiques et macroscopiques car des informations sur les propriétés microscopiques (mouvements des atomes ou des molécules, etc...) peuvent être obtenues à partir de la simulation numérique. Une fois que les détails microscopiques sont connus, on peut facilement établir la relation entre ceux-ci et les propriétés macroscopiques telles que l'énergie interne, la pression, etc...

La simulation est utile non seulement pour reproduire et donc comprendre des résultats expérimentaux déjà existants, mais également pour fournir des informations nouvelles (mesures dans des conditions "extrêmes" difficiles et éventuellement irréalisables en laboratoire). De plus, certaines informations sur la structure et la dynamique des molécules sont impossibles ou difficiles à appréhender par l'expérience, les processus physiques ou chimiques étant parfois trop rapides ou parfois trop longs pour pouvoir être étudiés en laboratoire.

La description mathématique d'un système moléculaire peut être établie à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H(\mathbf{R}, \mathbf{r})\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_{\text{tot}}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1)$$

où \mathbf{R} et \mathbf{r} sont respectivement les coordonnées des noyaux et des électrons, $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ et E_{tot} sont la fonction d'onde et l'énergie totale du système. Dans le cas général, l'Hamiltonien $H(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ de la molécule peut s'écrire, dans l'hypothèse où l'on néglige les termes de structure fine, sous la forme suivante :

$$H(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_{\text{cin}}^{\text{noy}}(\mathbf{P}) + E_{\text{cin}}^{\text{el}}(\mathbf{p}) + V(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2)$$

où \mathbf{P} et \mathbf{p} correspondent aux opérateurs d'impulsions associés respectivement à \mathbf{R} et \mathbf{r} , $E_{\text{cin}}^{\text{noy}}(\mathbf{P})$ et $E_{\text{cin}}^{\text{el}}(\mathbf{p})$ sont respectivement les énergies cinétiques des noyaux et des électrons, $V(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ est l'énergie potentielle décrivant l'interaction électrostatique entre les électrons et les noyaux du système.

Généralement, cette équation est trop compliquée pour être résolue mathématiquement de manière exacte. La méthode habituellement utilisée pour le calcul des états moléculaires

repose sur l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer. En utilisant le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus grande que la masse des électrons, on peut découpler les mouvements des électrons et des noyaux pour séparer (2) en deux équations. On peut tout d'abord calculer les fonctions d'onde électroniques $\psi_{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ en *fixant* la position des noyaux (*approximation adiabatique*) :

$$H_{\text{el}}(\mathbf{R}, \mathbf{r})\psi_{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{\text{el}}(\mathbf{R})\psi_{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3)$$

où

$$H_{\text{el}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_{\text{cin}}^{\text{el}}(\mathbf{p}) + V(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (4)$$

Ici, les fonctions d'onde électroniques $\psi_{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ dépendent paramétriquement des positions des noyaux. L'énergie électronique $E_{\text{el}}(\mathbf{R})$ peut être vue comme la surface de potentiel sur laquelle les noyaux se déplacent.

La seconde équation décrit le mouvement des noyaux sur la surface de potentiel $E_{\text{el}}(\mathbf{R})$:

$$H_{\text{noy}}(\mathbf{R})\phi_{\text{noy}}(\mathbf{R}) = E \phi_{\text{noy}}(\mathbf{R}) \quad (5)$$

où

$$H_{\text{noy}}(\mathbf{R}) = E_{\text{cin}}^{\text{noy}}(\mathbf{P}) - E_{\text{el}}(\mathbf{R}) \quad (6)$$

et $\phi_{\text{noy}}(\mathbf{R})$ est la fonction d'onde des noyaux. Dans cette dernière équation, les coordonnées électroniques sont prises en compte à partir de la moyenne des fonctions d'onde électroniques. On dit alors que les noyaux se déplacent dans le champ moyen des électrons. Ceci n'est vrai que si le mouvement des électrons est beaucoup plus rapide que le mouvement des noyaux. L'énergie E dans l'équation (5) est donc une approximation de l'énergie E_{tot} de l'équation (1) dans la mesure où elle inclut à la fois les énergies vibrationnelle, rotationnelle et translationnelle. De même, la fonction d'onde ro-vibronique approximative est donnée par :

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \psi_{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\phi_{\text{noy}}(\mathbf{R}) \quad (7)$$

En principe, l'équation (3) peut être résolue numériquement pour obtenir $E_{\text{el}}(\mathbf{R})$. Cette valeur est reportée dans l'équation (6) ce qui permet de résoudre l'équation (5) (également par simulation numérique). Malheureusement, la résolution de l'équation (3) dans un système moléculaire de grande taille nécessite un temps de calcul prohibitif. Par conséquence, on construit, en pratique, la surface de potentiel $E_{\text{el}}(\mathbf{R})$ de manière empirique ou semi-empirique.

L'équation (5) décrit la *dynamique quantique* des noyaux, mais sa résolution prend aussi beaucoup de temps de calcul. En fait, comme les noyaux sont relativement lourds, les effets quantiques pourront être négligés. On peut donc tout à fait remplacer cette équation par l'équation de Newton :

$$\frac{dE_{\text{el}}(\mathbf{R})}{d\mathbf{R}} = -m \frac{d^2\mathbf{R}}{dt^2} \quad (8)$$

La technique de résolution de cette équation de Newton, pour le mouvement des noyaux sur une surface de potentiel, est appelée *dynamique moléculaire classique*.

Le processus de dynamique moléculaire classique peut être décrit brièvement comme suit :

- L'approximation de Born-Oppenheimer : les noyaux se déplacent dans le champ moyen des électrons.
- Les noyaux se déplacent sur une seule surface de potentiel (un état électronique unique).
- La surface de potentiel peut être construite empiriquement.
- La dynamique des noyaux peut être décrite par la mécanique classique.

Nous organisons par la suite cette partie de la manière suivante : Dans le chapitre 1 nous décrirons la surface de potentiel construite de manière semi-empirique pour les hydrocarbures aromatiques. Nous avons utilisé pour cela le potentiel des liaisons fortes ("Tight-Binding") . La dynamique moléculaire classique dans les ensembles microcanonique et canonique est ensuite décrite dans le chapitre 2. Dans le chapitre 4, nous présentons la simulation des spectres d'absorption infrarouge des hydrocarbures aromatiques. La construction d'un nouveau modèle pour calculer la densité d'états anharmonique est présentée dans le chapitre 5. Finalement, quelques techniques numériques supplémentaires telles que les méthodes *Adiabatic Switching* et *Reversible Scaling*

Chapitre 1

Le potentiel des liaisons fortes

La méthode des liaisons fortes (TB¹) est une approche semi-empirique pour décrire la surface de potentiel d'un système. Elle a été mise intensivement en œuvre en physique des solides, en physique des liquides, en physique des surfaces et également dans le domaine de la physique des agrégats. C'est dans le cadre de cette thèse que, pour la première fois, ce modèle est utilisé pour des hydrocarbures aromatiques de différentes tailles.

1.1 Généralités

Les versions les plus anciennes de cette méthode étaient réservées à l'étude des systèmes monoatomiques de silicium ou de carbone de structure proche de celle du diamant (Harrison, 1980; Chadi, 1984). Ce potentiel a été utilisé par Wang et al. (1989, 1990) et Xu et al. (1991) pour étudier l'effet anharmonique sur les phonons dans le système silicium/carbone : décalage de position et élargissement de la bande de phonons en fonction de la température sont en bon accord avec l'expérience. Quelques années plus tard, Goodwin et al. (1989) avaient modifié le modèle d'origine afin d'obtenir un nouveau modèle Tight-Binding transférable pour les systèmes composés d'atomes de silicium. Ce modèle a été mis en application dans le travail de Khan et Broughton (1989) pour le calcul de l'énergie, la géométrie de l'agrégat Si₃ et la reconstruction des surfaces de Si(100).

A partir du modèle de Goodwin et al. (1989), le modèle Tight Binding transférable pour le carbone (diamant, graphite, chaîne linéaire, etc...) a été développé par Xu et al. (1992). Ce modèle a été mis en application pour étudier la dynamique de formation (Wang et al., 1992) et de fragmentation (Zhang et al., 1993) des fullerènes, l'isomérisation (Zhang et al., 1992) et l'effet de pression sur la structure et les propriétés vibrationnelles (Yu et al., 1993, 1994) des agrégats de carbone, la structure et les propriétés électroniques et dynamiques des systèmes liquides de carbone en fonction de la densité (Wang et al., 1993;

¹Tight-Binding.

Morris et al., 1995). Ce modèle a été également utilisé pour des systèmes amorphes de carbone (Wang et Ho, 1994a,b).

Au cours de ces dernières années, le modèle Tight-Binding a été également appliqué à des hydrocarbures de petite taille par plusieurs auteurs :

- Le modèle transférable de Wang et Mak (1995) pour les molécules CH_3 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 et C_6H_6 .
- Le modèle de Horsfield et al. (1996) pour les polyéthylènes, polypropylènes, et polystyrènes. Ce même modèle a été utilisé dans le travail de Tuyarot et al. (2000) pour obtenir des propriétés statiques (structure, énergie d'atomisation et élastique) de différents isomères des polyacétylènes.
- Le modèle de Porezag et al. (1995) pour les agrégats de carbone (C_2 , C_{10} , C_{60}) et des petits hydrocarbures (jusqu'à C_6H_6).
- Récemment, le modèle de Pan (2001) pour des molécules individuelles ainsi que les surfaces.
- Le modèle de Winn et al. (1997) pour les molécules C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 et C_6H_6 . Dans cet article, ce modèle a été également appliqué pour la surface de diamant(100) couverte par des atomes d'hydrogène.

Le choix du modèle parmi les modèles cités ici dépend évidemment du problème physique étudié. Dans notre étude sur les PAHs, nous avons choisi tout d'abord d'étudier le modèle proposé par Wang et Mak (1995) d'une part pour sa simplicité et, d'autre part, car il était réputé transférable (on verra que ce n'est pas tout à fait le cas). A ce jour, ce modèle a été mis en œuvre pour différents types de géométrie (structures linéaire, plane, tétraédrique,...), de liaison (simple, double, triple ...) ou d'hybridation (sp , sp^2 et sp^3). Les résultats obtenus pour de petites molécules sont comparables à ceux obtenus par des méthodes *ab-initio* coûteuses en temps de calcul (voir table 1.4).

L'intérêt fondamental de la méthode Tight-Binding réside dans le fait que la partie électronique est incorporée dans le potentiel en utilisant *une base atomique de taille minimale*. Les effets électroniques quantiques sont partiellement pris en compte au cours de la dynamique classique des noyaux. Comme la dynamique des électrons n'intervient pas explicitement, le pas d'intégration (utilisé pour la résolution numérique des équations du mouvement) est imposé uniquement par la dynamique des noyaux. Cette caractéristique nous permet d'envisager des simulations pour des systèmes de grande taille sans que les temps de calcul ne deviennent rédhibitoires (ce qui n'est pas le cas pour la simulation numérique de Car et Parrinello (1985) dans laquelle les dynamiques des noyaux ainsi que

celles des électrons sont prises en compte simultanément).

Le potentiel Tight-Binding pour les hydrocarbures possède un certain nombre de caractéristiques générales :

- Ce potentiel découle du modèle des électrons indépendants.
- Dans une approximation de base atomique de taille minimale, les orbitales atomiques considérées sont, pour l'atome de carbone, une orbitale 2s et 3 orbitales 2p (2p_x, 2p_y et 2p_z) et pour l'atome d'hydrogène une seule orbitale 1s. Dans cette approche, chaque atome de carbone pourrait être vu comme un cœur ionique (6 protons + 2 électrons de première couche) entouré simplement par quatre électrons de valence.
- Dans le formalisme LCAO², on peut toujours écrire les états moléculaires comme une combinaison linéaire de l'ensemble des orbitales atomiques $|\varphi_\alpha^{(i)}\rangle$:

$$|\Psi_l\rangle = \sum_{i,\alpha} c_{i,\alpha}^{(l)} |\varphi_\alpha^{(i)}\rangle, \quad l = 1, 2, \dots, (4N_C + N_H) \quad (1.1)$$

où $|\varphi_\alpha^{(i)}\rangle$ est l'orbitale atomique α du $i^{\text{ième}}$ atome, l est le numéro de l'état moléculaire du système et N_C et N_H correspondent respectivement aux nombres d'atomes de carbone et d'hydrogène. Il est important de noter que la base choisie est ortho-normale, c'est-à-dire que les états atomiques satisfont la relation :

$$\langle \varphi_\alpha^{(i)} | \varphi_\beta^{(j)} \rangle = \delta_{i,j} \delta_{\alpha,\beta} \quad (1.2)$$

- Ce potentiel semi-empirique contient un jeu de paramètres (environ une trentaine) décrivant les différents types d'interactions entre orbitales atomiques.

Nous allons maintenant décrire en détails la construction du modèle de Wang et Mak (1995). Les différences entre les modèles cités ci-dessus seront mentionnées page 26.

1.2 L'Hamiltonien Tight-Binding

Dans cette approche, l'Hamiltonien Tight-Binding H_{TB} décrivant l'énergie totale de la molécule composée de N atomes (ici $N = N_C + N_H$) s'écrit explicitement comme la somme de quatre termes :

$$H_{\text{TB}} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + V_{\text{val}} + V_{\text{rep}} - \sum_{i=1}^N E_{\text{atom}}^i \quad (1.3)$$

²Linear Combination of Atomic Orbitals

Dans cet Hamiltonien, le premier terme correspond à l'énergie cinétique pour l'ensemble des noyaux. Le deuxième terme est l'énergie potentielle attractive V_{val} décrivant l'interaction entre les ions et les électrons de valence. Le troisième terme est l'énergie potentielle répulsive V_{rep} entre ions. Finalement, le quatrième terme correspond à l'énergie de référence dans le cas limite de la dissociation (E_{atom}^i est l'énergie de l'atome isolé i dans son état fondamental). Nous allons décrire en détail les calculs de trois derniers termes. Par la suite, nous noterons :

$$V_{\text{TB}} = V_{\text{val}} + V_{\text{rep}} - \sum_{i=1}^N E_{\text{atom}}^i \quad (1.4)$$

1.2.1 L'interaction ion-électron de valence

Dans cette partie, nous calculerons l'énergie électronique du système par l'approche Tight-Binding . L'énergie électronique V_{val} s'écrit sous la forme :

$$V_{\text{val}} = \sum_l^{\text{occ}} n_l \epsilon_l + \sum_l U \delta_{n_l, 2} \quad (1.5)$$

où $\delta_{n_l, 2}$ est la fonction de Kronecker, U est un paramètre empirique dont nous discuterons plus tard le sens physique (voir page 25) et occ correspond au nombre d'états moléculaires qui est égal à $4N_C + N_H$. Le nombre d'occupation dans le $l^{\text{ième}}$ état moléculaire est noté n_l et ϵ_l correspond à l'énergie propre associée aux vecteurs propres $|\Psi_l\rangle$, obtenus par diagonalisation de la matrice h_{TB} . Les éléments de cette matrice décrivant l'interaction entre orbitales atomiques sont donnés par :

$$h_{\text{TB}} = \sum_{i, \alpha} \epsilon_{\alpha}^{(i)} |\varphi_{\alpha}^{(i)}\rangle \langle \varphi_{\alpha}^{(i)}| + \sum_{i, \alpha} \sum_{j, \beta} t_{\alpha, \beta}^{(i, j)}(r_{ij}) |\varphi_{\alpha}^{(i)}\rangle \langle \varphi_{\beta}^{(j)}| \quad (1.6)$$

La dépendance radiale des éléments de matrice h_{TB} , notés $t_{\alpha, \beta}^{(i, j)}(r_{ij})$, s'écrit sous forme analytique :

$$t_{\alpha, \beta}^{(i, j)}(r_{ij}) = t_{\alpha, \beta}^{(i, j)}(r_0) \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{n_a} \exp \left\{ n_b \left[- \left(\frac{r_{ij}}{r_c} \right)^{n_c} + \left(\frac{r_0}{r_c} \right)^{n_c} \right] \right\} \quad (1.7)$$

Cette formule est souvent considérée comme une fonction de délimitation où r_0 , r_c sont des paramètres définissant les distances de délimitation. Nous considérons uniquement les intégrales de recouvrement entre deux atomes séparés par une distance plus courte que la distance de délimitation appropriée afin de réduire le nombre de paramètres à ajuster et donc le temps de simulation. Les paramètres n_a , n_b , n_c définissent la forme générale de cette fonction. Le dernier paramètre $t_{\alpha, \beta}^{(i, j)}(r_0)$ est équivalent à l'énergie d'interaction entre orbitales pour une distance de référence r_0 . Les valeurs numériques pour l'ensemble de ces

paramètres sont tabulées dans les trois tables 1.1, 1.2 et 1.3.

En utilisant la décomposition des états moléculaires sur la base des orbitales atomiques décrites dans l'équation (1.1), on peut écrire :

$$\epsilon_l = \langle \Psi_l | h_{TB} | \Psi_l \rangle \quad (1.8)$$

$$= \sum_{i,\alpha} \sum_{j,\beta} c_{i,\alpha}^{(l)*} c_{j,\beta}^{(l)} \langle \varphi_\alpha^{(i)} | h_{TB} | \varphi_\beta^{(j)} \rangle \quad (1.9)$$

Pour calculer les éléments $\langle \varphi_\alpha^{(i)} | h_{TB} | \varphi_\beta^{(j)} \rangle$, on distingue deux cas :

Cas 1 : Quand $i = j$, les éléments diagonaux de cette matrice sont donnés par :

– Pour les atomes de carbone :

$$\langle \varphi_\alpha^{(C_i)} | h_{TB} | \varphi_\beta^{(C_i)} \rangle = \begin{cases} \epsilon_s^{(C)} & \text{si } \alpha = \beta = 2s \\ \epsilon_p^{(C)} & \text{si } \alpha = \beta = 2p \\ 0 & \text{autre cas} \end{cases} \quad (1.10)$$

– Pour les atomes d'hydrogène :

$$\langle \varphi_\alpha^{(H_i)} | h_{TB} | \varphi_\beta^{(H_i)} \rangle = \begin{cases} \epsilon_s^{(H)} & \text{si } \alpha = \beta = 1s \\ 0 & \text{autre cas} \end{cases} \quad (1.11)$$

Les valeurs de $\epsilon_s^{(C)}$, $\epsilon_p^{(C)}$ et $\epsilon_s^{(H)}$ sont données dans la table 1.1.

Cas 2 : Quand $i \neq j$, ces éléments hors diagonaux sont notés :

$$\langle \varphi_\alpha^{(i)} | h_{TB} | \varphi_\beta^{(j)} \rangle = E_{i\alpha,j\beta} \quad (1.12)$$

La dépendance angulaire de l'interaction entre les orbitales s-p et p-p est calculée à partir du travail de Slater et Koster (1954) (rappelons qu'il n'y a pas de dépendance angulaire pour l'interaction entre les orbitales s). Dans ce formalisme, les paramètres introduits par Slater et Koster sont catégorisés en fonction de la localisation des orbitales atomiques dans le système. Dans cette étude, nous devons calculer l'intégrale entre les orbitales des atomes i et j qui ne sont évidemment pas situés au même endroit. Le calcul de l'intégrale de recouvrement fait appel à l'approximation des deux centres .

Dans le système moléculaire neutre composé de N_C atomes de carbone et N_H atomes d'hydrogène, il y a $4N_C + N_H$ électrons de valence. Il y a donc 10 éléments hors diagonaux de la matrice *hopping* à calculer. L'approximation de Slater et Koster consiste à considérer chaque ensemble de deux atomes comme une molécule diatomique. Seuls les éléments

d'intégrale ayant le même moment angulaire par rapport à l'axe internucléaire ne sont pas nuls³. Cette situation élimine les intégrales entre les orbitales 1s/2s et les orbitales 2p_x/2p_y. Il nous reste donc uniquement 4 intégrales *hopping* non nulles, notées (ssσ), (spσ), (ppσ) et (ppπ). Les lettres σ et π caractérisent la nature spectroscopique des états par rapport à l'axe internucléaire. Elles correspondent respectivement aux composantes de moment angulaire égales à 0 et ±1⁴.

D'après le travail de Slater et Koster (1954) :

$$\mathbf{r} = r (\mathbf{i} \cos \varphi_1 + \mathbf{j} \cos \varphi_2 + \mathbf{k} \cos \varphi_3)$$

avec r la distance entre deux orbitales (que l'on considère centrées sur l'atome). Les vecteurs \mathbf{i} , \mathbf{j} et \mathbf{k} sont respectivement des vecteurs unitaires suivant les axes (Ox), (Oy) et (Oz). Les trois angles φ_1 , φ_2 , et φ_3 satisfont à la condition suivante :

$$\cos^2 \varphi_1 + \cos^2 \varphi_2 + \cos^2 \varphi_3 = 1 \quad (1.13)$$

Finalement, les éléments hors diagonaux $E_{i\alpha,j\beta}$ sont donnés par les équations ci-dessous :

$$E_{is,js} = t_{ss\sigma}^{(ij)}(r_{ij})$$

$$E_{is,jp_x} = t_{sp\sigma}^{(ij)}(r_{ij}) \cos \varphi_1$$

$$E_{is,jp_y} = t_{sp\sigma}^{(ij)}(r_{ij}) \cos \varphi_2$$

$$E_{is,jp_z} = t_{sp\sigma}^{(ij)}(r_{ij}) \cos \varphi_3$$

$$E_{ip_x,jp_x} = t_{pp\sigma}^{(ij)}(r_{ij}) \cos^2 \varphi_1 + t_{pp\pi}^{(ij)}(r_{ij}) (1 - \cos^2 \varphi_1)$$

$$E_{ip_y,jp_y} = t_{pp\sigma}^{(ij)}(r_{ij}) \cos^2 \varphi_2 + t_{pp\pi}^{(ij)}(r_{ij}) (1 - \cos^2 \varphi_2)$$

$$E_{ip_z,jp_z} = t_{pp\sigma}^{(ij)}(r_{ij}) \cos^2 \varphi_3 + t_{pp\pi}^{(ij)}(r_{ij}) (1 - \cos^2 \varphi_3)$$

³Rappelons que l'approche la plus simple d'une orbitale moléculaire diatomique est une combinaison linéaire de deux orbitales atomiques relatives chacune à un atome et correspondant à la même valeur de la projection du moment cinétique sur l'axe internucléaire.

⁴Le comportement de la fonction d'onde électronique de l'état σ se conserve dans toute rotation autour de l'axe internucléaire alors que celle de l'état π change de signe lors d'une rotation de 180°.

$$E_{i_{p_x}, j_{p_y}} = \left(t_{pp\sigma}^{(ij)}(r_{ij}) - t_{pp\pi}^{(ij)}(r_{ij}) \right) \cos \varphi_1 \cos \varphi_2$$

$$E_{i_{p_x}, j_{p_z}} = \left(t_{pp\sigma}^{(ij)}(r_{ij}) - t_{pp\pi}^{(ij)}(r_{ij}) \right) \cos \varphi_1 \cos \varphi_3$$

$$E_{i_{p_y}, j_{p_z}} = \left(t_{pp\sigma}^{(ij)}(r_{ij}) - t_{pp\pi}^{(ij)}(r_{ij}) \right) \cos \varphi_2 \cos \varphi_3$$

Le terme empirique U

Comme nous l'avons mentionné au début de ce chapitre, l'approche Tight-Binding est un modèle à électrons indépendants. Cependant, elle prend en compte de manière empirique l'effet répulsif coulombien ainsi que l'effet de corrélation : pour chaque couple d'électrons de spins opposés dans le même état électronique s'ajoute un terme U , qui est un paramètre empirique positif (voir table 1.1), au potentiel V_{val} de l'équation (1.6). Selon les valeurs relatives de U et de la différence d'énergie entre niveaux électroniques, il peut être favorable, du point de vue de V_{val} , de répartir les électrons sur des couches libres d'énergie plus élevée pour minimiser le terme $\sum_l \delta_{n_l, 2}$. Concrètement, dans les cas que nous avons traités, le seul niveau susceptible de céder un électron est le niveau occupé d'énergie la plus haute (HOMO⁵). Par conséquent, pour obtenir la géométrie d'équilibre ainsi que l'énergie d'atomisation du système à l'état électronique fondamental, l'énergie V_{val} doit être optimisée en fonction des nombres d'occupation n_l .

1.2.2 L'interaction ion-ion

Dans une approximation dite approximation des électrons indépendants, on part de l'idée que chaque électron sent la présence des autres électrons à travers un potentiel effectif moyen qui représente les forces répulsives entre cet électron et les autres électrons. On dit alors que ce potentiel répulsif nucléaire est écranté. Dans le formalisme Tight-Binding utilisé dans ce travail, ce potentiel s'écrit comme une somme d'interactions binaires :

$$V_{\text{rep}} = \sum_i \sum_{j(j \neq i)} V_{\text{core}}^{(i,j)}(r_{ij}) \quad (1.14)$$

Le potentiel monoélectrique $V_{\text{core}}^{(i,j)}(r_{ij})$ suit la même forme analytique que la dépendance radiale de la matrice h_{TB} (voir ci-dessus) :

$$V_{\text{core}}^{(i,j)}(r_{ij}) = V_{\text{core}}(r_0) \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{m_a} \exp \left\{ m_b \left[- \left(\frac{r_{ij}}{r_c} \right)^{m_c} + \left(\frac{r_0}{r_c} \right)^{m_c} \right] \right\} \quad (1.15)$$

⁵Highest Occupied Molecular Orbital

où r_{ij} est la distance internucléaire entre les ions i et j , et où $V_{\text{core}}(r_0)$ est défini comme l'énergie d'interaction entre ions à la distance r_0 . Les paramètres r_c , m_a , m_b , m_c ont respectivement la même signification que les paramètres de l'équation (1.7).

Remarque :

La première différence entre les modèles Tight-Binding repose sur la forme fonctionnelle de $t_{\alpha\beta}^{(i,j)}(r_{ij})$, $V_{\text{core}}^{(i,j)}(r_{ij})$ et l'énergie répulsive V_{rep} . On remarque que :

- Dans le modèle de Winn et al. (1997), la forme de $t_{\alpha\beta}^{(i,j)}(r_{ij})$ est identique à celle de $V_{\text{core}}^{(i,j)}(r_{ij})$.
- Dans le modèle de Horsfield et al. (1996), les fonctions $t_{\alpha\beta}^{(i,j)}(r_{ij})$ et $V_{\text{core}}^{(i,j)}(r_{ij})$ et V_{rep} sont tirées du travail initial de Xu et al. (1992) et sont données par :

$$t_{\alpha,\beta}^{(i,j)}(r_{ij}) = t_{\alpha,\beta}(r_0) \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{n_a} \exp \left\{ n_b \left[- \left(\frac{r_{ij}}{r_c} \right)^{n_c} + \left(\frac{r_0}{r_c} \right)^{n_c} \right] \right\} \quad (1.16)$$

$$V_{\text{core}}^{(i,j)}(r_{ij}) = V_{\text{core}}(d_0) \left(\frac{d_0}{r_{ij}} \right)^{m_a} \exp \left\{ m_b \left[- \left(\frac{r_{ij}}{d_c} \right)^{m_c} + \left(\frac{d_0}{d_c} \right)^{m_c} \right] \right\} \quad (1.17)$$

et l'énergie répulsive s'écrit sous une forme encadrée :

$$V_{\text{rep}} = \sum_i F \left(\sum_j V_{\text{core}}^{(i,j)}(r_{ij}) \right) \quad (1.18)$$

où F est un polynôme d'ordre 4 de $\sum_j V_{\text{core}}^{(i,j)}(r_{ij})$. On remarque que le modèle de Wang et Mak (1995) est plus simple que celui-ci car $r_0 \equiv d_0$, $r_c \equiv d_c$ (le nombre de paramètres est donc diminué).

- Dans le modèle de Pan (2001), l'énergie répulsive est aussi calculée par la fonction encadrée de l'équation (1.18) mais F est simplement un polynôme d'ordre 2. De plus, la formule pour $V_{\text{core}}^{(i,j)}(r_{ij})$ et $t_{\alpha,\beta}^{(i,j)}(r_{ij})$ est tirée du travail de Tang et al. (1996) pour un système composé d'atomes de carbone :

$$V_{\text{core}}^{(i,j)}(r_{ij}) = t_{\alpha,\beta}^{(i,j)}(r_{ij}) = c_1 r_{i,j}^{-c_2} \exp(-c_3 r_{ij}^{c_4}) f_{\text{cutoff}}(r_{ij}) \quad (1.19)$$

où $f_{\text{cutoff}}(r_{ij})$ est défini par

$$f_{\text{cutoff}}(r_{ij}) = \left\{ 1 + \exp \left[\frac{(r_{ij} - r_c)}{w_d} \right] \right\}^{-1} \quad (1.20)$$

avec c_k ($k = 1, 2, 3, 4$), r_c et w_d des paramètres d'ajustement.

- Le modèle de Porezag et al. (1995) est construit dans le formalisme Tight-Binding couplé avec un calcul DFT⁶ pour obtenir les paramètres du potentiel TB .

⁶Density Functional Theory

1.2.3 L'énergie de référence

L'énergie $\sum_i E_{\text{atom}}^i$ correspond à l'énergie de référence dans le cas limite d'une dissociation complète de la molécule (atomes isolés dans l'état électronique fondamental). Les énergies de l'atome de carbone et de l'atome hydrogène *prenant en compte le terme U* , sont données par :

$$E_{\text{atom}}^{\text{C}} = 2(\epsilon_{\text{s}}^{(\text{C})} + \epsilon_{\text{p}}^{(\text{C})}) + U \quad (1.21)$$

$$E_{\text{atom}}^{\text{H}} = \epsilon_{\text{s}}^{(\text{H})} \quad (1.22)$$

1.3 Paramétrisations

Le premier jeu de paramètres pour les interactions carbone-carbone a été proposé dans le modèle d'origine (Xu et al., 1992). Ces paramètres sont ajustés à partir des résultats obtenus par le calcul de la densité fonctionnelle (LDA⁷) pour l'énergie du système en fonction du volume de différentes structures de carbone (diamant, graphite, chaîne linéaire, cubique simple et cubique à face-centrée). Il est important de noter que ce modèle donne également des fréquences, et une énergie électronique dans le système en relativement bon accord avec d'autres calculs, mais que ces propriétés ne sont pas introduites dans la procédure d'ajustement.

Horsfield et al. (1996) ont ensuite construit une paramétrisation pour les hydrocarbures dans laquelle les paramètres pour les interactions carbone-carbone de Xu et al. (1992) ont été retenus. Par contre, les paramètres utilisés pour décrire les interactions carbone-hydrogène et hydrogène-hydrogène sont extraits d'un travail antérieur de Davidson et Pickett (1994) (ces paramètres sont évalués en ajustant les niveaux électroniques et l'énergie obtenus par le calcul DFT de différents types de la molécule de méthane . . .).

Dans le modèle de Wang et Mak (1995), les paramètres pour les interactions carbone-hydrogène sont ajustés à partir des valeurs expérimentales pour les molécules CH, CH₂, CH₃ et CH₄. De même pour les interactions carbone-carbone, les paramètres sont évalués en ajustant les valeurs expérimentales des molécules C₂, C₂H₂, C₂H₄ et C₂H₆. Il faut remarquer qu'il n'y a pas de paramètres pour les interactions hydrogène-hydrogène dans ce modèle. De même, les paramètres proposés dans le modèle de Pan (2001) sont obtenus en ajustant les résultats obtenus par le calcul de LDA sur des petits hydrocarbures.

Dans le modèle de Winn et al. (1997), les paramètres pour les interactions carbone-carbone sont tirés du travail de Goodwin (1991) (l'ajustement est réalisé à partir des données expérimentales (sur le graphite et le diamant) et théoriques par une méthode LDA

⁷Local Density Approximation

Paramètres Tight-Binding	Jeu (I)	Jeu (II)	Jeu (III)
$\epsilon_s^{(C)}$ (eV)	-10.290	-5.16331	-10.290
$\epsilon_p^{(C)}$ (eV)	0.0	2.2887	0.0
$\epsilon_s^{(H)}$ (eV)	-0.50	0.42583	-0.50
U (eV)	3.0	0.0	3.0
Interaction carbone-carbone			
$r_0^{(C-C)}$ (Å)	1.312	1.536	1.312
$t_{ss\sigma}^{(C-C)}$ (eV)	-8.42256	-4.43338	-8.77254
$t_{sp\sigma}^{(C-C)}$ (eV)	8.08162	3.78614	8.20162
$t_{pp\sigma}^{(C-C)}$ (eV)	7.75792	5.65984	7.75792
$t_{pp\pi}^{(C-C)}$ (eV)	-3.67510	-1.82861	-3.87510
$V_{core}^{(C-C)}$ (eV)	22.68939	10.92	22.58939
$n_a^{(C-C)}$ pour $t_{ss\sigma}^{(C-C)}$	1.29827	2.796	1.29827
$n_a^{(C-C)}$ pour $t_{sp\sigma}^{(C-C)}$	0.99055	2.796	0.99055
$n_a^{(C-C)}$ pour $t_{pp\sigma}^{(C-C)}$	1.01545	2.796	1.01545
$n_a^{(C-C)}$ pour $t_{sp\pi}^{(C-C)}$	1.82460	2.796	1.82460
$m_a^{(C-C)}$	2.72405	4.455	2.62405
$r_t^{(C-C)}$ (Å)	2.00	2.32	2.02
$n_c^{(C-C)}$ pour $t_{ss\sigma}^{(C-C)}$, $t_{sp\sigma}^{(C-C)}$, $t_{pp\sigma}^{(C-C)}$, et $t_{pp\pi}^{(C-C)}$	5.0	22.0	5.0
$n_b^{(C-C)}$ pour $t_{ss\sigma}^{(C-C)}$, $t_{sp\sigma}^{(C-C)}$, $t_{pp\sigma}^{(C-C)}$, et $t_{pp\pi}^{(C-C)}$	1.0	2.796	1.0
$r_c^{(C-C)}$ (Å)	1.9	2.32	1.9
$m_c^{(C-C)}$	7.0	22.0	7.0
$m_b^{(C-C)}$	1.0	4.455	1.0

TAB. 1.1: Les paramètres du potentiel Tight-Binding pour les interactions carbone-carbone.

Jeu (I) est tiré de Wang et Mak (1995).

Jeu (II) est tiré de Winn et al. (1997).

Jeu (III) est proposé par nous pour les systèmes aromatiques.

Paramètres du Tight-Binding	Jeu (I)	Jeu (II)	Jeu (III)
Interaction carbone-hydrogène			
$r_0^{(\text{C-H})}$ (Å)	1.09	1.094	1.047
$t_{\text{ss}\sigma}^{(\text{C-H})}$ (eV)	-6.9986	-4.81	-6.6989
$t_{\text{sp}\sigma}^{(\text{C-H})}$ (eV)	7.390	5.32	7.37
$V_{\text{core}}^{(\text{C-H})}$ (eV)	10.8647	7.923	11.1294
$n_a^{(\text{C-H})}$ pour $t_{\text{ss}\sigma}^{(\text{C-H})}$	1.970	1.949	1.971
$n_a^{(\text{C-H})}$ pour $t_{\text{sp}\sigma}^{(\text{C-H})}$	1.603	1.949	1.603
$m_a^{(\text{C-H})}$	3.100	3.372	3.100
$r_t^{(\text{C-H})}$ (Å)	2.0	2.0	1.98
$n_c^{(\text{C-H})}$	9.0	22.0	9.0
$n_b^{(\text{C-H})}$ pour $t_{\text{ss}\sigma}^{(\text{C-H})}$	1.970	1.949	1.970
$n_b^{(\text{C-H})}$ pour $t_{\text{sp}\sigma}^{(\text{C-H})}$	1.603	1.949	1.603
$r_c^{(\text{C-H})}$ (Å)	1.90	2.0	1.87
$m_c^{(\text{C-H})}$	10.0	22.0	10.0
$m_b^{(\text{C-H})}$	3.100	3.372	3.100

TAB. 1.2: Les paramètres du potentiel Tight-Binding pour les interactions carbone-hydrogène.

Jeu (I) est tiré de Wang et Mak (1995).

Jeu (II) est tiré de Winn et al. (1997).

Jeu (III) est proposé par nous pour les systèmes aromatiques.

(pour la maille cubique simple) sur les observables telles que les énergies électroniques, l'énergie d'atomisation, etc...). Pour les interactions hydrogène-hydrogène, les paramètres sont ajustés à partir d'un calcul ab-initio sur la courbe d'énergie de la molécule H_2 dans l'état électronique fondamental et pour les interactions hydrogène-carbone, à partir des données expérimentales sur l'énergie d'atomisation, la géométrie et les fréquences à l'équilibre de CH_4 .

Paramètres Tight-Binding	Jeu (I)	Jeu (II)	Jeu(III)
Interaction hydrogène-hydrogène			
$r_0^{(H-H)}$ (Å)		0.742	0.742
$t_{ss\sigma}^{(H-H)}$ (eV)		-6.374	-6.374
$V_{core}^{(H-H)}$ (eV)		8.0	8.0
$n_a^{(H-H)}$ pour $t_{ss\sigma}^{(H-H)}$		1.59	1.59
$m_a^{(H-H)}$		2.52	2.52
$r_t^{(H-H)}$ (Å)		1.5	1.5
$n_c^{(H-H)}$		8.0	8.0
$n_b^{(H-H)}$ pour $t_{ss\sigma}^{(H-H)}$		1.59	1.59
$r_c^{(H-H)}$ (Å)		1.5	1.5
$m_c^{(H-H)}$		8.0	8.0
$m_b^{(H-H)}$		2.52	2.52

TAB. 1.3: Les paramètres du potentiel Tight-Binding pour les interactions hydrogène-hydrogène. Il n'y a pas d'interaction H-H dans le travail de Wang et Mak (1995). Le jeu (II) est tiré du travail de Winn et al. (1997). Notre jeu (III) reprend simplement les paramètres du jeu (II).

On remarque que les formules du modèle de Winn et al. (1997) sont proches de celles du modèle de Wang et Mak (1995). Nous avons donc pu tester deux jeux de paramètres à partir du même code de programmation. Les distances d'équilibre et les énergies d'atomisation obtenues à partir de ces deux modèles sur les petits hydrocarbures sont en bon accord avec l'expérience. Ces résultats sont reproduits dans la table 1.4. Nous notons jeu (I) la paramétrisation de Wang et Mak (1995), et jeu (II) la paramétrisation de Winn et al. (1997). Ces deux paramétrisations sont résumées dans les trois tables 1.1, 1.2 et 1.3. Le présent travail nous a conduit à proposer une nouvelle paramétrisation notée jeu (III) mieux adaptée aux systèmes aromatiques. La comparaison entre les deux paramétrisations existantes et notre nouvelle paramétrisation sera discutée dans le chapitre 8, page 105.

Hydrocarbure	Jeu (I)	Jeu (II)	Exp.
CH ₃ $r(\text{C} - \text{H})$	1.079		
CH ₄ $r(\text{C} - \text{H})$	1.094		
E	18.13		18.22
C ₂ H ₂ $r(\text{C} - \text{H})$	1.066		
C ₂ H ₄ $r(\text{C} - \text{C})$	1.341	1.345	1.339
$r(\text{C} - \text{H})$	1.094	1.089	1.087
$\angle \text{CCC}$	122.8	120.4	121.
E		24.16	
C ₂ H ₆ $r(\text{C} - \text{C})$	1.546	1.506	1.535
$r(\text{C} - \text{H})$	1.104	1.098	1.094
$\angle \text{CCH}$	110.8	109.5	111.2
E	31.03	39.985	30.90
C ₃ H ₈ $r(\text{C} - \text{C})$		1.514	1.632
$r(\text{C} - \text{H})$		1.092 et 1.102	1.107
$\angle \text{CCC}$		109.6	112
E	43.90	43.76	43.3
C ₆ H ₆ $r(\text{C} - \text{C})$	1.428	1.407	1.399
$r(\text{C} - \text{H})$	1.095	1.088	1.100
E	59.72	58.161	59.56

TAB. 1.4: Géométries et énergies d'atomisation E des petits hydrocarbures test pour deux jeux de paramètres tirés de Wang et Mak (1995) et Winn et al. (1997). Les distances sont exprimées en Å et les énergies sont données en eV.

Chapitre 2

Dynamique moléculaire classique

Comme nous l'avions mentionné dans l'introduction de la partie Méthodes Théoriques, la Dynamique Moléculaire (MD) est l'une des techniques usuelles de simulation pour étudier les systèmes à N-corps. Elle consiste à intégrer les équations de Hamilton pour l'ensemble des atomes afin de déduire la trajectoire du système dans l'espace des phases (des vecteurs coordonnées et moments généralisés associés pour l'ensemble des N atomes). Les applications les plus fréquentes de la dynamique moléculaire classique sont :

- la recherche de la structure moléculaire,
- la génération des ensembles statistiques pour en déduire les propriétés énergétiques, thermodynamiques, structurales et dynamiques,
- l'étude des mouvements des molécules

Les deux méthodes principales que nous allons décrire ci-dessous, seront utilisées au cours de cette thèse pour calculer des variables physiques dans l'ensemble microcanonique ainsi que dans l'ensemble canonique.

2.1 Equations du mouvement

Les équations du mouvement s'expriment tout d'abord par les équations de Hamilton, qui font intervenir l'Hamiltonien classique Tight-Binding H_{TB} :

$$\frac{dq_j}{dt} = \frac{\partial H_{\text{TB}}}{\partial p_j} \quad (2.1)$$

$$\frac{dp_j}{dt} = -\frac{\partial H_{\text{TB}}}{\partial q_j} \quad (2.2)$$

avec $j \in [1, 3N]$,

q_j représente une des coordonnées généralisées décrivant le système et p_j le moment généralisé associé à q_j , défini par :

$$p_j = \frac{\partial H_{\text{TB}}}{\partial \dot{q}_j} \quad (2.3)$$

où \dot{q}_j est la $j^{\text{ième}}$ vitesse généralisée ($\dot{q}_j = dq_j/dt$). De façon équivalente, le mouvement des atomes est également décrit au moyen des équations de Newton :

$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad \text{pour } i \in [1, N] \quad (2.4)$$

avec \mathbf{F}_i la force vectorielle agissant sur l'atome i . Cette équation possède les propriétés suivantes :

- Elle conserve l'énergie mécanique.
- Elle est réversible (invariante par renversement du temps).

Pour résoudre ces équations différentielles, nous allons utiliser un propagateur qui est basé sur un algorithme du type Adams Moulton prédicteur-correcteur (voir paragraphe 2.3). La section suivante est consacrée à la description du calcul de ces forces à partir du potentiel d'interaction Tight-Binding V_{TB} .

2.2 Forces interatomiques

La connaissance des forces interatomiques est nécessaire pour le calcul de la dynamique moléculaire. Dans le formalisme Tight-Binding, la force agissant sur l'atome i est exprimée comme une somme de deux contributions :

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_{\text{val}}^{(i)} + \mathbf{F}_{\text{rep}}^{(i)} \quad (2.5)$$

Le premier et le second terme du membre de droite sont respectivement les contributions de l'énergie potentielle attractive E_{val} et de l'énergie répulsive E_{rep} .

Calcul du terme $\mathbf{F}_{\text{val}}^{(i)}$

Comme nous l'avons montré dans la section précédente, les éléments *hopping* de l'Hamiltonien h_{TB} [voir l'équation (1.6)] peuvent être calculés en utilisant l'approximation des deux centres. Il est donc possible de calculer analytiquement les forces interatomiques que nous exprimons en coordonnées cartésiennes, à partir du théorème Hellmann-Feynman (Cohen-Tannoudji et al., 1977). La contribution venant de h_{TB} à la force agissant sur l'atome i , suivant l'axe x , est donnée par :

$$\begin{aligned}
\left(F_{\text{val}}^{(i)}\right)_x &= -\frac{\partial}{\partial x_i} \sum_l n_l \langle \Psi_l | h_{\text{TB}} | \Psi_l \rangle \\
&= -\sum_l n_l \langle \Psi_l | \frac{\partial h_{\text{TB}}}{\partial x_i} | \Psi_l \rangle
\end{aligned} \tag{2.6}$$

où x_i correspond à la coordonnée de l'atome i suivant l'axe x . La somme porte sur l'ensemble des états moléculaires d'énergie ϵ_l et de vecteur propre $|\Psi_l\rangle$.

En utilisant la décomposition des états moléculaires dans la base atomique de taille minimale (voir équation (1.1)), on obtient :

$$\begin{aligned}
\left(F_{\text{val}}^{(i)}\right)_x &= -\sum_j \sum_l n_l \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{i,\alpha}^{(l)*} c_{j,\beta}^{(l)} \langle \varphi_{\alpha}^{(i)} | \frac{\partial h_{\text{TB}}}{\partial x_i} | \varphi_{\beta}^{(j)} \rangle \\
&= -\sum_j \sum_l n_l \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{i,\alpha}^{(l)*} c_{j,\beta}^{(l)} \frac{\partial t_{\alpha,\beta}^{(i,j)}(r_{ij})}{\partial x_i} \langle \varphi_{\alpha}^{(i)} | \varphi_{\beta}^{(j)} \rangle
\end{aligned} \tag{2.7}$$

$$= \sum_l \left(F_{\text{val}}^{(ij)}\right)_x . \tag{2.8}$$

Cette dernière somme porte sur l'ensemble des atomes de la molécule. Les indices α et β correspondent aux orbitales atomiques des atomes i et j . Le terme $\left(F_{\text{val}}^{(ij)}\right)_x$ dans l'équation (2.8) est celui d'une force à deux corps, définie naturellement par :

$$\left(F_{\text{val}}^{(ij)}\right)_x = -\sum_j n_l \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{i,\alpha}^{(l)*} c_{j,\beta}^{(l)} \frac{\partial t_{\alpha,\beta}^{(i,j)}(r_{ij})}{\partial x_i} \langle \varphi_{\alpha}^{(i)} | \varphi_{\beta}^{(j)} \rangle \tag{2.9}$$

A chaque pas d'intégration, nous pouvons construire analytiquement la matrice dont les éléments sont $\langle \varphi_{\alpha}^{(i)} | \partial h_{\text{TB}} / \partial x_i | \varphi_{\beta}^{(j)} \rangle$. Finalement, les forces agissant sur chaque atome sont calculées par la diagonalisation de cette matrice.

Les deux autres composantes de la force $\left(F_{\text{val}}^{(i)}\right)_y$ et $\left(F_{\text{val}}^{(i)}\right)_z$ sont calculées de la même manière.

Calcul du terme $\mathbf{F}_{\text{rep}}^{(i)}$

L'énergie répulsive ne prenant en compte que les interactions binaires ion-ion, les forces répulsives agissant sur chaque ion sont faciles à calculer. La composante suivant l'axe (Ox) de la force qui s'exerce sur atome i est donnée par :

$$\left(F_{\text{rep}}^{(i)}\right)_x = -\sum_j \frac{\partial}{\partial x_i} V_{\text{core}}^{(i,j)}(r_{ij}) \tag{2.10}$$

2.3 Intégration de l'équation de mouvement

Il existe plusieurs méthodes pour propager numériquement les positions et les vitesses en fonction du temps (méthode Verlet/Velocity Verlet, Beeman, Adam-Moulton/Gear prédicteur-correcteur, par exemple). Le choix d'une méthode est basé sur des critères tels que sa rapidité, la taille des pas d'intégration, la conservation de l'énergie totale, la réversibilité en fonction du temps, etc... Nous avons testé la stabilité de deux méthodes (Verlet et Adams-Moulton prédicteur-correcteur) en analysant les critères suivants :

- la conservation de l'énergie.
- la conservation du moment cinétique.
- la réversibilité du temps.

Pour le type de système que nous avons étudié, l'algorithme Adams-Moulton Prédicteur-Correcteur donne un résultat légèrement meilleur. Cet algorithme a déjà été mis en application dans la thèse de Pascal Parneix (1993) pour étudier les phénomènes d'isomérisation et d'évaporation des agrégats de van der Waals aniline-(argon)_n. Nous l'avons utilisé afin de simuler la dynamique classique des noyaux des molécules aromatiques polycycliques. Cette méthode permet de propager les équations classiques de Newton au cours du temps selon un schéma multi-pas¹ explicite à partir du calcul des forces agissant sur chaque atome. C'est une méthode très rapide et tout à fait adaptée à notre système car nos fonctions intégrées sont très lisses et ne présentent pas de discontinuités.

A chaque instant t (dans le système étudié, le pas d'intégration est de l'ordre de 0.15 fs), toutes les positions dans l'espace ainsi que tous les vecteurs vitesses sont connus. L'algorithme Adams-Moulton Prédicteur-Correcteur d'ordre 5 contient 3 étapes distinctes :

Initialisation :

Au début de la trajectoire quasi-classique, les variables doivent être initialisées. Nous notons $\mathbf{R}_{i,q}^{(n)}(t)$ les dérivées d'ordre n ($n = 0, 1, \dots, 5$) du vecteur position du $i^{\text{ème}}$ atome ($i = 1, \dots, N$ où N le est nombre d'atomes dans la molécule) selon les 3 coordonnées cartésiennes ($q \equiv x, y, z$). A l'instant initial $t = 0$, nous avons :

$$\begin{aligned}\mathbf{R}_{i,q}^{(0)}(0) &= \mathbf{r}_{i,q} \\ \mathbf{R}_{i,q}^{(1)}(0) &= \mathbf{v}_{i,q} \\ \mathbf{R}_{i,q}^{(2)}(0) &= \mathbf{a}_{i,q}\end{aligned}$$

¹Le nombre de pas donne l'ordre de la méthode.

$$\begin{aligned}\mathbf{R}_{i,q}^{(3)}(0) &= \mathbf{0} \\ \mathbf{R}_{i,q}^{(4)}(0) &= \mathbf{0} \\ \mathbf{R}_{i,q}^{(5)}(0) &= \mathbf{0}\end{aligned}$$

Prédiction :

L'idée générale pour résoudre numériquement des équations différentielles est de discrétiser le temps t ($t \in [t_0, T]$) :

$$t_n = t_0 + n\Delta t \text{ avec } \Delta t = \frac{T - t_0}{n}. \quad (2.11)$$

Comme le pas d'intégration Δt est choisi très petit, on peut utiliser le développement en série de Taylor des fonctions $\mathbf{R}_{i,q}^{(n)}$:

$$\tilde{\mathbf{R}}_{i,q}^{(n)}(t + \Delta t) = \sum_{k=n}^5 \frac{\Delta t^{k-n}}{(k-n)!} \mathbf{R}_{i,q}^{(k)}(t). \quad (2.12)$$

On remarque que cette première approximation des fonctions $\mathbf{R}_{i,q}^{(n)}$ au temps $(t + \Delta t)$ est obtenue en n'utilisant que les valeurs de $\mathbf{R}_{i,q}^{(n)}$ à l'instant t . C'est pourquoi l'on appelle "prédiction" cette première étape.

Une fois que l'on connaît les grandeurs prédites $\tilde{\mathbf{R}}_{i,q}^{(n)}(t + \Delta t)$, on peut calculer les forces $\mathbf{F}_i(t + \Delta t)$ comme décrit dans la section (2.2), page 34.

Correction :

L'étape finale consiste à corriger les valeurs prédites en utilisant l'algorithme proposé par Adams-Moulton (Press et al., 1986).

$$\mathbf{R}_{i,q}^{(n)}(t + \Delta t) = \tilde{\mathbf{R}}_{i,q}^{(n)}(t + \Delta t) - \sum_{k=n}^5 \left(\tilde{\mathbf{R}}_{i,q}^{(k)}(t + \Delta t) - \mathbf{F}_i(t + \Delta t) \right) \frac{E_n n! \Delta t^{2-n}}{2!}, \quad (2.13)$$

où \mathbf{F}_i est la force agissant sur l'atome i , calculée dans l'étape précédente. Les valeurs des coefficients E_n se trouvent dans la table 2.1.

Pour continuer à propager les variables à l'instant $t + 2\Delta t$, on reprend le processus à l'étape prédiction.

Comment choisir le pas d'intégration ?

Le choix des pas d'intégration joue un rôle important dans la simulation de la dynamique moléculaire. Les théoriciens doivent le choisir avec soin. Un pas d'intégration approprié permet d'obtenir des résultats fiables sans que le programme ne dépense de

Coefficient	Valeur
E_0	3/16
E_1	251/360
E_2	1
E_3	11/18
E_4	1/6
E_5	1/60

TAB. 2.1: Coefficients pour l'intégration du type Adams-Moulton Prédicteur-Correcteur d'ordre 5 dans l'équation (2.13).

temps de simulation inutile. Ce pas d'intégration doit permettre que la conservation de l'énergie et la réversibilité de temps soient satisfaites avec une certaine précision (typiquement $\frac{\Delta E}{E}$ de l'ordre de 10^{-5}). Le pas d'intégration doit être plus court dans certains cas, par exemple lorsque :

- la température est élevée (les vitesses des atomes sont grandes),
- la surface de potentiel présente un fort gradient,
- la masse des atomes est petite.

Un pas d'intégration plus grand a l'avantage de donner un temps de simulation plus court mais risque de générer des instabilités numériques dans le processus d'intégration et de rendre inefficace l'étape de correction.

Dans les deux méthodes présentées ci-dessus, les vecteurs vitesse et accélération des atomes sont supposés constants pendant le temps Δt . Il en résulte que le pas d'intégration Δt est limité par la période du mode de vibration de plus grande fréquence. Le pas d'intégration approprié est choisi de sorte qu'il soit *au plus* égal à *un dixième de la période vibrationnelle la plus petite du système* pour que soit satisfaite l'hypothèse que les vecteurs vitesse et accélération varient suffisamment peu durant Δt .

Dans les systèmes hydrocarbures aromatiques, le mode de plus grande fréquence est généralement autour de 3000 cm^{-1} (mode d'élongation C-H, la période est de l'ordre de 10^{-14} s). Le pas d'intégration conseillé est donc inférieur à 1 fs. Nous avons choisi, pour notre étude, Δt égal à 0.15 fs.

2.4 Ensemble microcanonique : TBMD

La dynamique moléculaire classique couplée avec la surface de potentiel Tight-Binding (TBMD²) peut être résolue en utilisant le chemin standard dans l'ensemble microcano-

²Tight-Binding Molecular Dynamics

nique. Les étapes principales du processus d'intégration sont illustrées dans le schéma 2.1.

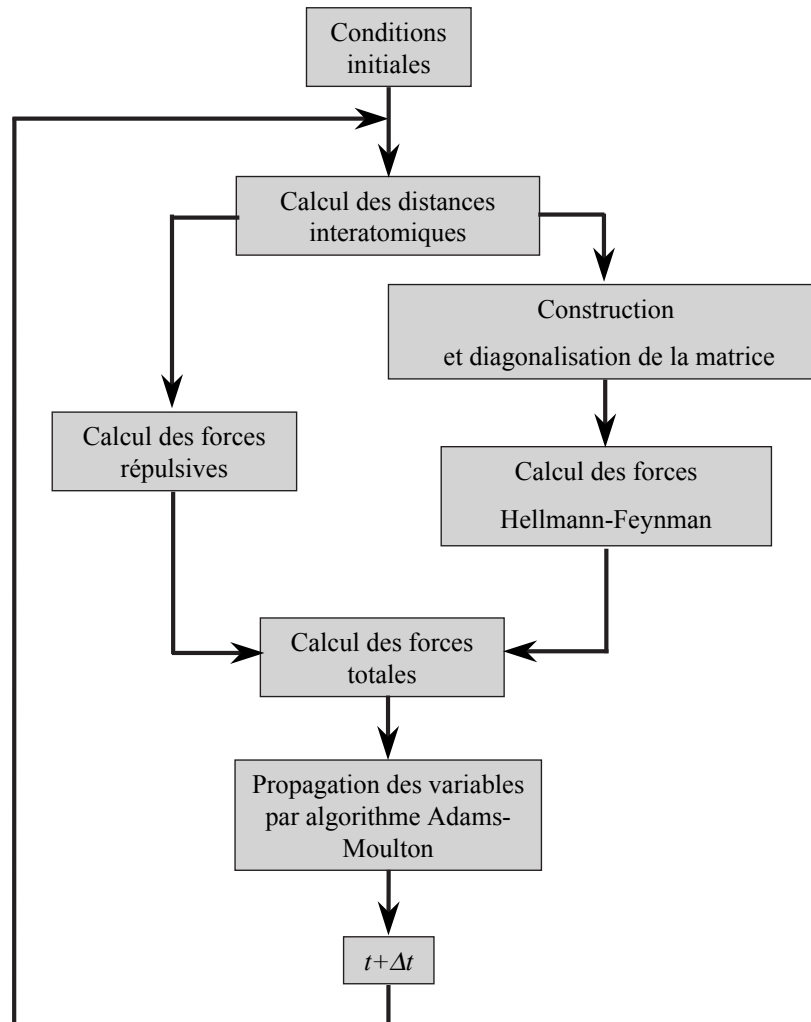


FIG. 2.1: Schéma de la dynamique moléculaire dans le formalisme Tight-Binding .

2.5 Ensemble canonique : Méthode de Nosé-Hoover

La simulation dans l'ensemble canonique (température fixée) est nécessaire pour calculer les propriétés thermodynamiques telles que l'énergie moyenne, la densité d'états, etc..., du système. La méthode traditionnellement utilisée est basée sur l'algorithme Monte Carlo dans l'espace des configurations (Metropolis et al., 1953). Cependant, des techniques de simulation canonique basées sur des simulations de l'évolution du système au cours du

temps (type dynamique moléculaire) ont été proposées au cours des années 80. On peut citer les méthodes proposées par Andersen (1980) et par Nosé (1984a,b).

Dans la méthode proposée par Andersen (1980), on remplace de manière périodique tous les vecteurs vitesse par des nouveaux vecteurs déduits de la distribution de Boltzmann à la température désirée. Cette méthode simule la dynamique du système dans l'ensemble canonique mais les changements brutaux de vitesses risquent de générer des trajectoires discontinues.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé la méthode de Nosé (1984a,b) d'une part pour sa simplicité de programmation à partir d'un code de dynamique moléculaire et, d'autre part, parce qu'elle produit un vrai ensemble canonique (dans l'espace des coordonnées ainsi que dans l'espace des impulsions). De plus, les trajectoires générées ne présentent pas de discontinuités et sont réversibles. Comme nous le verrons plus tard, ce type de simulation nous permettra d'analyser l'anharmonicité classique du système physique considéré. On pourra, par exemple, calculer l'énergie moyenne anharmonique classique en fonction de la température. Cette information sera utile pour obtenir la densité d'états anharmonique quantique (voir chapitre 5, page 61).

La méthode de Nosé peut être brièvement décrite de la manière suivante :

- Cette méthode consiste à introduire une variable non physique s associée au bain de chaleur.
- L'Hamiltonien de Nosé béit aux équations de Hamilton par rapport à des coordonnées dites *virtuelles* qui constituent un jeu de variables canoniques : $\{\mathbf{q}'_i, \mathbf{p}'_i\}$, $\{s', p'_s\}$ et t' , voir détails ci-dessous.
- La seule difficulté de cette approche est que les résultats peuvent être dépendants d'un paramètre Q quand le temps de simulation n'est pas suffisamment long (voir figure (2.2)). Le choix de ce paramètre, qui gouverne l'échange d'énergie entre le système physique et le bain de chaleur, sera discuté plus tard.

Dans le formalisme de Nosé-Hoover , la fonction de Hamilton du système, dit étendu, en fonction des variables virtuelles , s'écrit sous la forme suivante :

$$H_{\text{Nosé}}(\mathbf{q}'_i, \mathbf{p}'_i, s', p'_s, t') = \sum \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{2m_i s} + \phi(\mathbf{q}'_i) + g k_B T_{\text{th}} \ln(s') + \frac{p'_s{}^2}{2Q} \quad (2.14)$$

avec

ϕ	le potentiel du système physique décrit dans les coordonnées virtuelles .
g	le nombre de degrés de liberté dans le système physique ($g = 3N - 6$ avec N le nombre d'atomes dans la molécule).
k_B	la constante de Boltzmann.
T_{th}	la température du bain de chaleur.
s'	la nouvelle coordonnée.
p'_s	le moment conjugué associé à cette nouvelle coordonnée s' .
Q	le paramètre qui joue un rôle important sur le flux d'énergie entre des degrés de liberté du système physique et la variable s' . Il influe sur l'amplitude des fluctuations des énergies cinétique et potentielle. Il peut être vu comme la masse associée à la nouvelle coordonnée s .

Les relations entre les coordonnées virtuelles $(\mathbf{q}'_i, \mathbf{p}'_i, s', p'_s, t')$ et les coordonnées *réelles* $(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i, s, p_s, t)$ sont :

$$\mathbf{q}_i = \mathbf{q}'_i \quad (2.15)$$

$$\mathbf{p}_i = \frac{\mathbf{p}'_i}{s'} \quad (2.16)$$

$$s = s' \quad (2.17)$$

$$p_s = \frac{p'_s}{s'} \quad (2.18)$$

$$t = \int \frac{dt'}{s'} \quad (2.19)$$

On peut maintenant écrire l'Hamiltonien de Nosé en fonction des coordonnées réelles :

$$H_{\text{Nosé}}(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i, s, p_s, t) = H + g k_B T_{\text{th}} \ln(s) + \frac{s^2 p_s^2}{2Q} \quad (2.20)$$

où H est l'Hamiltonien du système physique (voir l'équation 1.3).

Les dimensions de ces variables sont les suivantes :

$$[p_s] = \text{ML}^2\text{T}^{-1}$$

$$[s] = 1$$

$$[Q] = \text{ML}^2 \text{ (} Q \text{ est donc une énergie multipliée par un temps au carré)}$$

Les nouvelles équations du mouvement par rapport aux coordonnées réelles s'écrivent sous la forme suivante :

$$\frac{d^2 \mathbf{q}_i}{dt^2} = -\frac{1}{m_i} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{q}_i} - \frac{s p_s \mathbf{p}_i}{m_i Q} \quad (2.21)$$

$$\frac{d^2 s}{dt^2} = \frac{s}{Q} (2E_{\text{cin}} - gk_{\text{B}}T_{\text{th}}) + \frac{s^3 p_s^2}{Q^2} \quad (2.22)$$

où

$$p_s = \frac{Q}{s^2} \frac{ds}{dt} \quad (2.23)$$

$$\mathbf{p}_i = m_i \frac{d\mathbf{q}_i}{dt} \quad (2.24)$$

$$E_{\text{cin}} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} \quad (2.25)$$

et V est l'énergie potentielle du système.

On voit ainsi qu'une dynamique canonique peut facilement être programmée en modifiant légèrement un code de simulation de dynamique moléculaire dans l'ensemble microcanonique (on ajoute simplement le deuxième terme de droite de l'équation (2.21) et une nouvelle équation différentielle (2.22) satisfaite par la nouvelle coordonnée s).

Dans cette dynamique de Nosé, l'énergie totale du système étendu et l'énergie cinétique du système physique sont conservées au cours du temps. Par contre, l'énergie potentielle du système physique varie en fonction du temps. Il en résulte que l'énergie totale présente une distribution canonique³. La figure (2.3) montre l'influence de la température sur la fonction de distribution de l'énergie $P(E)$ dans le cas de la molécule naphthalène.

La valeur de Q

Le paramètre Q est un paramètre arbitraire dont la valeur doit être choisie avec soin. Une valeur de Q trop petite entraîne que la fréquence caractéristique associée aux oscillations de s en fonction du temps devient trop grande. Il est alors nécessaire de diminuer le pas d'intégration (puisque'il doit être petit devant la plus petite période du problème). Par contre, si la valeur de Q est trop grande, le processus de thermalisation devient inefficace car l'échange d'énergie n'est pas suffisant entre le système réel et le bain de chaleur. Généralement, la valeur de Q est choisie de sorte que le temps caractéristique des fluctuations d'énergie dans le système physique soit de l'ordre de la période moyenne (quelques dizaines de femtosecondes) de vibration de la molécule.

Finalement, la température moyenne cinétique du système est calculée par la formule suivante :

³On peut calculer la densité d'états anharmonique classique à partir de ces distributions en combinant avec la méthode des histogrammes multiples (voir détails dans l'article de Labastie et Whetten (1990), dans la thèse de Pascal Parneix (1993)).

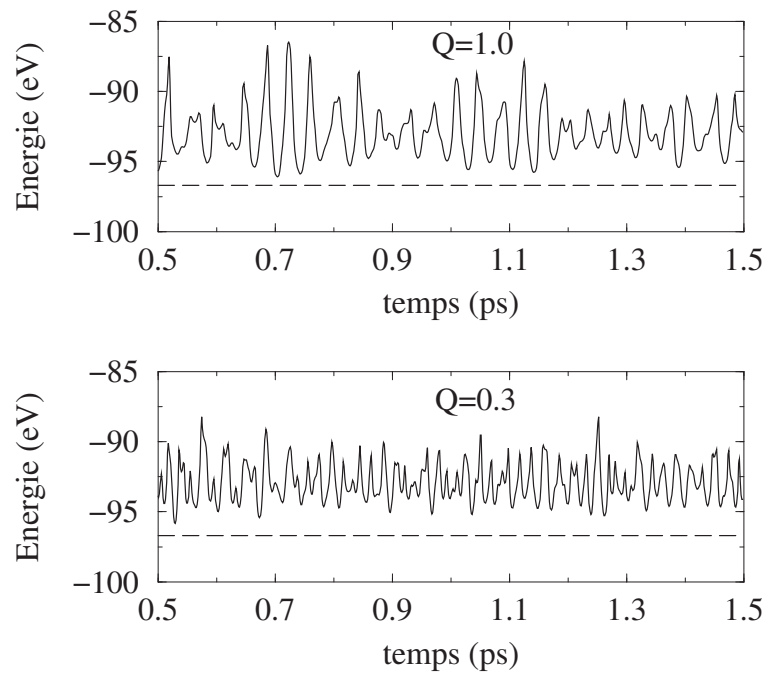


FIG. 2.2: Ces figures montrent l'influence du paramètre Q (en $\text{uma } \text{\AA}^2$) dans la simulation canonique de Nosé à 1000 K de la molécule de naphthalène. Les courbes pointillées représentent la conservation de l'énergie totale du système étendu ($H_{\text{Nosé}}$). Les courbes continues représentent la fluctuation de l'énergie totale dans le système physique (H). On note les fluctuations plus importantes lorsque la valeur de Q est augmentée et l'effet sur la période caractéristique des fluctuations.

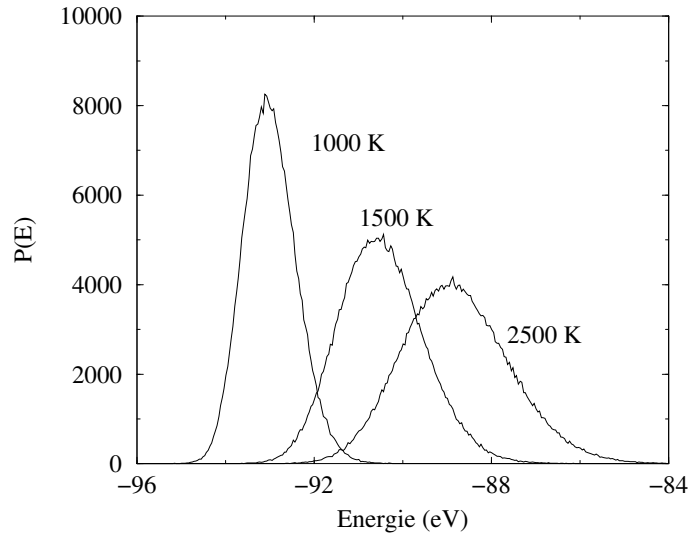


FIG. 2.3: Cette figure présente les distributions de l'énergie totale de la molécule de naphthalène pour 3 valeurs de la température classique (1000 K, 1500 K et 2500 K). La valeur moyenne et la largeur des distributions d'énergie sont croissantes avec la température. A basse température, on remarque que la distribution a une forme à peu près gaussienne alors que, à haute température, elle présente une asymétrie positive.

$$k_B T_{\text{th}} \approx k_B T_{\text{cin}} = \frac{2 \langle E_{\text{cin}} \rangle}{g}$$

où $\langle E_{\text{cin}} \rangle$ est l'énergie moyenne cinétique (voir l'équation (2.25)).

Au cours de la simulation, il est important de vérifier la conservation de l'énergie totale du système étendu et la non-dissociation du système physique. Pour cela, le test de la structure moléculaire doit être effectué régulièrement au cours de la simulation (ou au moins à la fin). Le temps d'une simulation (pour une valeur de température fixée) pour des systèmes PAHs est généralement de l'ordre de 300 ps. La valeur de Q est choisie égale à $0.25 \text{ uma}\text{\AA}^2$.

2.6 Conditions initiales

Comme nous l'avons mentionné, les PAHs dans le milieu interstellaire sont isolés, froids rotationnellement ($T_{\text{rot}} \approx 100 \text{ K}$ (Rouan et al., 1992; Coupanec et al., 1998, 1999)) mais peuvent être chauds vibrationnellement ($T_{\text{vib}} \approx 1000 \text{ K}$) suite à l'absorption de photons visible ou ultra-violet. Les conditions initiales de la simulation doivent satisfaire à ces mêmes contraintes.

Dans les deux sections suivantes, nous allons décrire la préparation des conditions

initiales pour la simulation spectrale infrarouge de ces PAHs, afin que le moment cinétique total soit nul et que l'énergie interne prenne une valeur donnée. Ces deux grandeurs seront ensuite conservées au cours de la simulation microcanonique de trajectoires.

2.6.1 Méthode de contrainte du moment cinétique

Nous allons décrire brièvement ci-dessous la méthode utilisée pour générer des conditions initiales à moment cinétique total nul.

On note \mathbf{J} , le moment cinétique total initial. Il est calculé à partir de conditions initiales $\{\mathbf{r}_j, \mathbf{v}_j\}$ générées aléatoirement. Il est a priori non nul. On a :

$$\mathbf{J} = \sum_j m_j \mathbf{r}_j \wedge \mathbf{v}_j \quad (2.26)$$

On cherche \mathbf{v}'_j tel que :

$$\mathbf{0} = \sum_j m_j \mathbf{r}_j \wedge \mathbf{v}'_j \quad (2.27)$$

où \mathbf{v}'_j représente le nouveau vecteur vitesse de la particule j pour que le moment cinétique total soit égal à zéro. On peut toujours écrire ce nouveau vecteur sous la forme :

$$\mathbf{v}'_j = \mathbf{v}_j - \Delta\boldsymbol{\omega} \wedge \mathbf{r}_j \quad (2.28)$$

Le problème est maintenant de calculer la quantité $\Delta\boldsymbol{\omega}$. Reportons l'équation (2.28) dans l'équation (2.27), on obtient :

$$\mathbf{0} = \sum_j m_j \mathbf{r}_j \wedge (\mathbf{v}_j - \Delta\boldsymbol{\omega} \wedge \mathbf{r}_j) \quad (2.29)$$

$$= \sum_j m_j \mathbf{r}_j \wedge \mathbf{v}_j - \sum_j m_j \mathbf{r}_j \wedge \Delta\boldsymbol{\omega} \wedge \mathbf{r}_j \quad (2.30)$$

$$= \mathbf{J} - \sum_j m_j \mathbf{r}_j \wedge (\Delta\boldsymbol{\omega} \wedge \mathbf{r}_j) \quad (2.31)$$

Après avoir transformé le double produit vectoriel qui apparaît dans le deuxième terme de l'équation (2.31), on peut en déduire :

$$\mathbf{J} = \mathcal{I} \Delta\boldsymbol{\omega} \quad (2.32)$$

où \mathcal{I} est une matrice de dimensions 3×3 :

$$\mathcal{I} = \sum_j m_j \begin{pmatrix} (y_j^2 + z_j^2) & -y_j x_j & -z_j x_j \\ -x_j y_j & (x_j^2 + z_j^2) & -z_j y_j \\ -x_j z_j & -y_j z_j & (x_j^2 + y_j^2) \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

Ainsi :

$$\Delta\boldsymbol{\omega} = \mathcal{I}^{-1}\mathbf{J} \quad (2.34)$$

avec \mathcal{I}^{-1} la matrice inverse de \mathcal{I} .

Une fois que le vecteur $\Delta\boldsymbol{\omega}$ est calculé, nous en déduisons des nouvelles vitesses par l'intermédiaire de l'équation (2.28). Finalement, nous obtenons un jeu de conditions initiales qui satisfait à cette contrainte du moment cinétique total nul (voir figure 2.4).

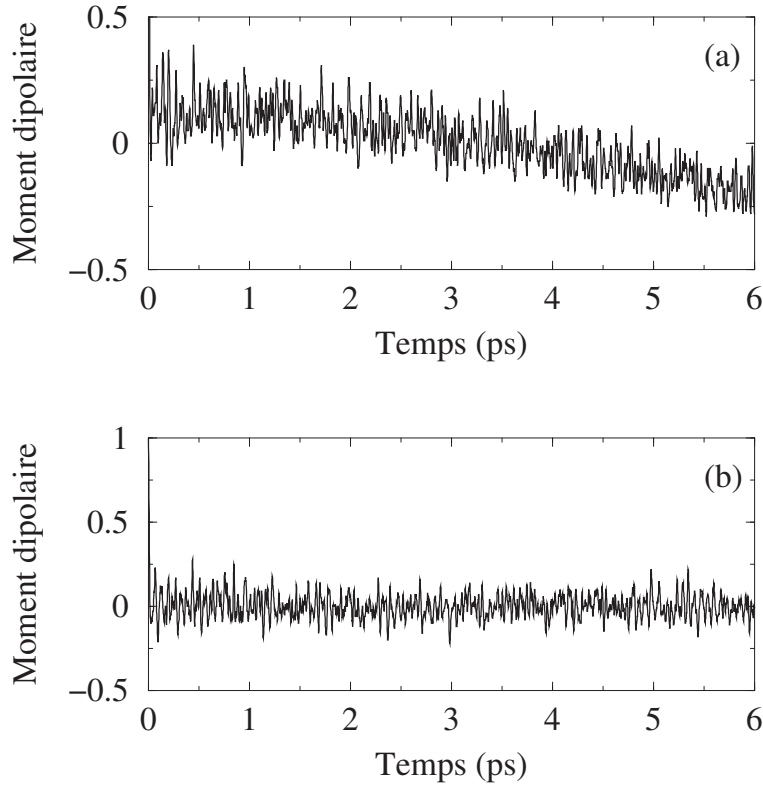


FIG. 2.4: Ces figures représentent l'influence des conditions initiales sur la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire au cours d'une trajectoire quasi-classique (voir la définition de cette fonction dans la section 4.2, page 58) : a) avec moment cinétique non nul. b) avec moment cinétique nul. Des conditions initiales avec moment cinétique non nul ajouteront au spectre infrarouge un fond continu lors de la transformée de Fourier.

2.6.2 Dépôt dans le système de l'énergie interne désirée

Les conditions initiales ont été choisies non seulement de sorte que le moment cinétique de la molécule soit nul mais aussi de sorte que la molécule puisse se trouver dans un état vibrationnel excité. Des informations spectrales pourront ainsi être déduites du calcul en fonction du degré d'excitation vibrationnelle afin d'expliquer le comportement de ces molécules aromatiques dans le milieu interstellaire. Pour cela, la molécule sera préparée avec une énergie interne initiale correspondant à un jeu donné de nombres quantiques vibrationnels à l'aide d'une méthode semi-classique appelée *Adiabatic Switching*. Cette méthode sera décrite dans le chapitre suivant. Les résultats obtenus (le décalage de position des bandes et le changement de leur intensité en fonction de l'énergie interne) seront discutés dans le chapitre 11, page 167.

Chapitre 3

La méthode "Adiabatic Switching"

La méthode semi-classique, appelée *Adiabatic Switching* (AS), a été proposée initialement par Solov'ev (1978) et ensuite reprise par Johnson (1985). Elle est basée sur la méthode d'*intégration thermodynamique* (voir la section 6.1.2, page 75). Le domaine d'application d'une telle méthode est large. Elle a été utilisée, par exemple, pour calculer précisément l'évolution de l'énergie libre en fonction de la température (Watanabe et Reinhardt, 1990; de Koning et Antonelli, 1997), l'énergie vibrationnelle des systèmes triatomiques de D_3^+ et T_3^+ (Johnson, 1987), de la molécule OCS (Aubanel et Wardlaw, 1988), des molécules HCO, H₂O et H₂CO (Sun et al., 1988), l'énergie de point zéro de la molécule polyatomique CD₄ (Huang et al., 1995). Dans ce travail de thèse, deux raisons nous ont poussé à utiliser la méthode AS. D'une part nous voulions estimer directement l'anharmonicité du système (les fréquences fondamentales et l'énergie de point zéro) à partir de notre surface de potentiel Tight-Binding. D'autre part, nous voulions préparer les conditions initiales pour les simulations spectrales infrarouges pour une énergie interne donnée, correspondant à un jeu de nombres quantiques vibrationnels. Nous allons maintenant décrire en détail cette méthode semi-classique.

La méthode AS est une méthode générale pour la simulation semi-classique de la dynamique des systèmes moléculaires quelle que soit leur taille (le nombre d'atomes n'est pas limité). Elle est également valable pour n'importe quelle forme de surface de potentiel¹. Le processus AS est similaire aux calculs de trajectoires de dynamique moléculaire à l'exception du fait que l'Hamiltonien AS dépend maintenant explicitement du temps. Cet Hamiltonien total AS peut être séparable ou non séparable. Le processus AS demande de connaître la solution d'un système de référence qui a les mêmes caractéristiques que le système étudié (en règle générale on choisit un système harmonique et séparable).

¹Huang et al. (1995) ont mis en œuvre la méthode AS pour les systèmes CH₄, CH₅ et CD₄. Ces auteurs indiquent que cette méthode s'applique mieux aux potentiels séparables (potentiel de Morse) qu'aux potentiels de type Valencich-Bunker-Chapman.

3.1 L'Hamiltonien Adiabatic Switching

L'idée principale de la méthode AS repose sur l'invariance de l'intégrale d'action (et donc des nombres quantiques vibrationnels semi-classiques associés, notés v_i) au cours d'une transformation adiabatique (lente) de l'Hamiltonien. Une transformation entre un Hamiltonien de référence (noté H_0 : harmonique et séparable) et l'Hamiltonien réel du système H_{TB} est établie à partir d'un Hamiltonien $H(t)$ dépendant explicitement du temps :

$$H(t) = (1 - g(t))H_0 + g(t)H_{\text{TB}} \quad (3.1)$$

La fonction $g(t)$ est appelée la *fonction adiabatic switching*. Les valeurs de $g(t)$ varient entre 0 et 1 (on a ainsi $H(0) = H_0$ et $H(t_{\text{AS}}) = H_{\text{TB}}$ avec t_{AS} le temps total d'une simulation du type Adiabatic Switching). La forme de cette fonction sera discutée plus tard.

On écrit H_0 l'Hamiltonien associé à un système de $3N - 6$ oscillateurs harmoniques séparables en fonction des coordonnées normales Q_i et des moments généralisés associés P_i avec $i \in [1, 3N - 6]$:

$$H_0 = \sum_i \left(\frac{P_i^2}{2} + \frac{1}{2}\omega_i^2 Q_i^2 \right) \quad (3.2)$$

L'intégrale d'action classique (les nombres quantiques semi-classiques v_i sont proportionnels linéairement aux actions J_i) s'écrit :

$$J_i = \int P_i dQ_i = \left(v_i + \frac{1}{2} \right) h \quad i = 1, 2, \dots, 3N - 6 \quad (3.3)$$

où $v_i = 0, 1, 2, \dots$ correspond à la valeur du nombre quantique semi-classique associé au $i^{\text{ième}}$ mode vibrationnel et h est la constante de Planck. Afin de satisfaire ces relations, les conditions initiales dans H_0 s'écrivent sous la forme :

$$Q_i = \left(\frac{(2v_i + 1)\hbar}{\omega_i} \right)^{1/2} \sin \varphi_i \quad (3.4)$$

$$P_i = \left((2v_i + 1)\hbar\omega_i \right)^{1/2} \cos \varphi_i \quad (3.5)$$

où φ_i ($0 \leq \varphi_i \leq 2\pi$) est la phase associée au $i^{\text{ième}}$ mode. On remarquera que les conditions initiales (Q_i, P_i) dépendent des phases initiales.

Replaçons les expressions de Q_i et P_i (équations (3.4) et (3.5)) dans l'équation de H_0 (équation (3.2)). On obtient la formule habituelle de l'énergie totale de $3N - 6$ oscillateurs harmoniques :

$$H_0(v_1, v_2, \dots, v_{3N-6}) = \sum_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i \quad (3.6)$$

Au cours de la transformation adiabatique, l'énergie du système est progressivement modifiée car l'Hamiltonien Adiabatic-Switching dépend explicitement du temps (voir équation (3.1)). L'énergie finale obtenue correspond alors à l'énergie de l'état vibrationnel considéré initialement pour le nouvel Hamiltonien H_{TB} . Il est évident que l'énergie finale dans H_{TB} n'est pas exactement la même que celle dans H_0 lorsque le système réel est anharmonique. De plus, les conditions initiales dans H_0 harmonique sont modifiées. A la fin de la transformation, les vecteurs position et vitesse pourront être utilisés comme de nouvelles conditions initiales pour des simulations microcanoniques (énergie constante) de H_{TB} . Le jeu de nombres quantiques vibrationnels choisi initialement reste donc le même.

3.2 La fonction $g(t)$

Il existe plusieurs formules possibles de la fonction adiabatic switching dans la littérature, certaines simples d'autres plus complexes. Voici les différentes fonctions $g(t)$ (voir figure 3.1) proposées dans l'article de Watanabe et Reinhardt (1990) :

$$\begin{aligned} g_0(t) &= \left(\frac{t}{t_{\text{AS}}} \right) \\ g_1(t) &= \left(\frac{t}{t_{\text{AS}}} \right)^2 \left[2 \left(\frac{t}{t_{\text{AS}}} \right) - 3 \right] \\ g_2(t) &= \left(\frac{t}{t_{\text{AS}}} \right) - \frac{\sin \left[2\pi \left(\frac{t}{t_{\text{AS}}} \right) \right]}{2\pi} \\ g_3(t) &= \left(\frac{t}{t_{\text{AS}}} \right)^4 \left[20 \left(\frac{t}{t_{\text{AS}}} \right)^3 - 70 \left(\frac{t}{t_{\text{AS}}} \right)^2 + 84 \left(\frac{t}{t_{\text{AS}}} \right) - 35 \right] \\ g_4(t) &= \left(\frac{t}{t_{\text{AS}}} \right)^5 \left[70 \left(\frac{t}{t_{\text{AS}}} \right)^4 - 315 \left(\frac{t}{t_{\text{AS}}} \right)^3 + 540 \left(\frac{t}{t_{\text{AS}}} \right)^2 - 420 \left(\frac{t}{t_{\text{AS}}} \right) + 126 \right] \\ g_\infty(t) &= \exp \left[-\frac{A}{t} \exp \left(\frac{B}{t - t_{\text{AS}}} \right) \right] \end{aligned}$$

où :

$$B = \left(\frac{t_{\text{AS}}^2}{2 \ln 2} \right) \left(1 - \frac{\ln 2}{t_{\text{AS}}} \right)$$

$$A = \frac{T \ln 2}{2} \exp \left(\frac{2B}{t_{\text{AS}}} \right)$$

avec $0 \leq t \leq t_{\text{AS}}$.

Du choix des fonctions adiabatic switching dépend la rapidité de convergence vers le résultat final. Les deux fonctions les plus utilisées dans la littérature sont les fonctions $g_2(t)$ et $g_3(t)$. Le temps de simulation t_{AS} est généralement choisi très grand devant le temps caractéristique de vibration du système étudié (de l'ordre de 0.3 ps). D'après Sun et al. (1988) le temps t_{AS} doit être au minimum de 8 à 13 fois plus grand que la période la plus longue du système². Nous avons effectué deux simulations pour les deux fonctions $g_2(t)$ et $g_3(t)$ avec t_{AS} égal à 8 ps pour la molécule de naphthalène. Les conditions initiales sont préparées de sorte que l'énergie déposée dans le système correspond à l'énergie de point zéro harmonique du naphthalène (le jeu de nombres quantiques est $(v_1, v_2, \dots, v_{3N-6}) = (0, 0, \dots, 0)$). L'énergie finale obtenue correspond alors à l'énergie de point zéro anharmonique de cette molécule³ (voir figure 3.2). Nous avons constaté que les résultats obtenus en utilisant la fonction $g_3(t)$ sont légèrement plus précis que ceux donnés par $g_2(t)$ (c'est-à-dire que la dispersion des énergies finales est moins grande). Par la suite, nous n'utiliserons que la fonction $g_3(t)$ avec laquelle un temps de simulation de 6 ps est suffisant pour ces systèmes aromatiques.

²Par contre, dans l'article de Huang et al. (1995), le temps de simulation AS peut atteindre 100 fois la période la plus longue pour que l'énergie du système converge.

³Une façon de tester la méthode est d'effectuer une simulation très proche du fond du puits de potentiel. L'énergie doit alors être la même au début et à la fin de la simulation. Pour cela, on fixe le jeu de nombres quantiques à $(v_1, v_2, \dots, v_{3N-6}) = (-0.499, -0.499, \dots, -0.499)$.

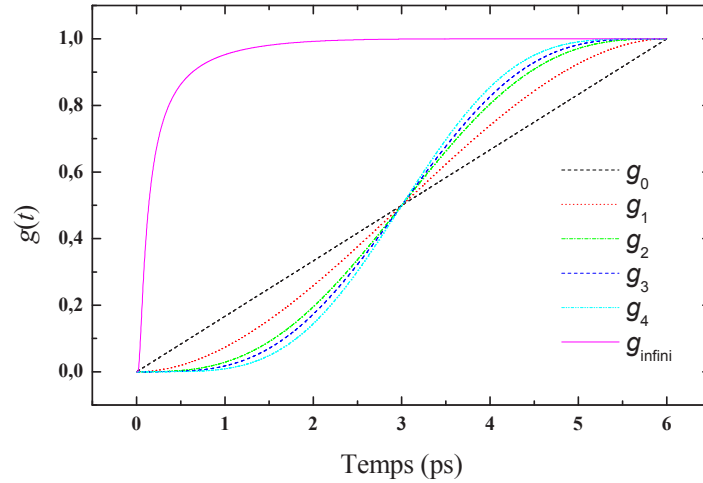


FIG. 3.1: Les 6 fonctions adiabatic switching $g(t)$ tirées de Watanabe et Reinhardt (1990). Nous avons testé les deux fonctions $g_2(t)$ et $g_3(t)$.

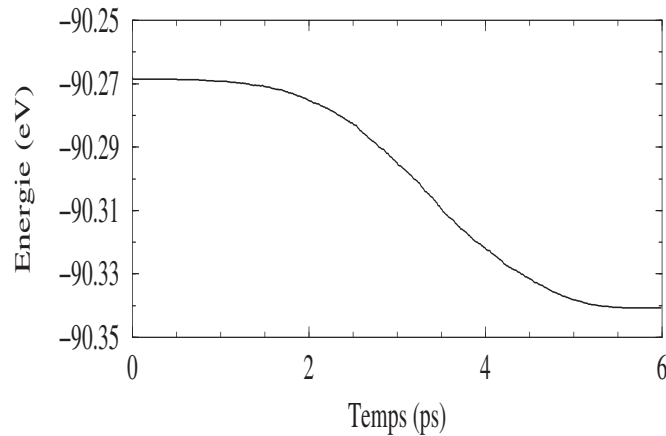


FIG. 3.2: Evolution de l'énergie totale $H(t)$ en fonction du temps pendant une simulation adiabatic switching. On remarquera que la valeur finale de l'énergie est la valeur de l'énergie de point zéro du système anharmonique alors que la valeur initiale correspond à l'énergie de point zéro du système harmonique associé.

Chapitre 4

Simulation du spectre d'absorption infrarouge

L'absorption infrarouge est l'absorption, par un échantillon moléculaire, de photons d'énergie comprise entre typiquement 10 cm^{-1} et 10000 cm^{-1} . Elle se produit pour tous les états de la matière, solide, liquide ou gazeux (les gaz monoatomiques et les molécules diatomiques symétriques sont une exception car leurs moments dipolaires permanents et/ou leurs dérivées sont nuls). Elle correspond en général à des transitions entre différents états vibrationnels de la molécule dans un même état électronique. Par la suite, nous nous limiterons à ce cas.

Dans le spectre infrarouge, la position des bandes est caractéristique du type de vibration. Leur intensité est calculée à partir de la connaissance du moment dipolaire qui est une fonction dépendant de la position et de la charge des noyaux. Dans une première partie, seront présentés les principes de calcul ainsi que les propriétés vibrationnelles caractéristiques de la molécule. Nous présenterons ensuite les principes de base de notre simulation numérique du spectre infrarouge des hydrocarbures indexAromatique!spectre infragoure aromatiques, effectuée sur la surface de potentiel de type Tight-Binding .

4.1 Principe

Mathématiquement, le mouvement d'un oscillateur harmonique autour de sa position d'équilibre ($x = r - r_{\text{eq}}$) s'écrit :

$$x = A_0 \cos(2\pi\nu t + \varphi),$$

où A_0 est l'amplitude et ν est la fréquence harmonique. L'origine des temps sera choisie de sorte que $\varphi = 0$.

Dans le cas d'un oscillateur anharmonique, le mouvement peut être présenté comme une superposition d'harmoniques ($\nu, 2\nu, 3\nu, \dots$) sous forme d'un développement en série de Fourier (Herzberg, 1950) :

$$x = A_0 \cos(2\pi\nu t) + A_{01} [3 + \sin(2\pi 2\nu t)] + A_{02} \cos(2\pi 3\nu t) + \dots$$

Le moment dipolaire $\boldsymbol{\mu}$ d'une molécule varie lors des mouvements de vibration de la molécule. Dans le cas général, il peut se décomposer de la manière suivante :

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_0 + \boldsymbol{\mu}_1 x + \boldsymbol{\mu}_2 x^2 + \dots \quad (4.1)$$

L'amplitude du mouvement étant petite devant les distances interatomiques, on se limite à un développement au premier ordre :

– Cas harmonique :

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_0 + \sum_{i=1}^{3N-6} \boldsymbol{\mu}_{1i} A_{i0} \cos(2\pi\nu_i t) \quad (4.2)$$

– Cas anharmonique :

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_0 + \sum_{i=1}^{3N-6} \boldsymbol{\mu}_{1i} \left(A_{i0} \cos(2\pi\nu_i t) + A_{i01} [3 + \sin(2\pi 2\nu_i t)] + A_{i02} \cos(2\pi 3\nu_i t) + \dots \right) \quad (4.3)$$

Dans ces dernières expressions, $\boldsymbol{\mu}_0$ est le moment dipolaire permanent.

On peut montrer que pour qu'une vibration soit active en infrarouge, il faut :

- qu'elle corresponde à une *bande fondamentale* (sa fréquence correspond donc à une fréquence de vibration de la molécule),
- qu'une des composantes du moment dipolaire (μ_x, μ_y, μ_z) ne soit pas nulle.

Pour les molécules appartenant, par exemple, au groupe de symétrie D_{2h} (naphtalène, pyrène etc...), les modes actifs sont des modes de symétrie b_u .

Dans une molécule non linéaire composée de N atomes, il y a $(3N - 6)$ bandes fondamentales. Cependant, lorsque l'on mesure un spectre infrarouge, on obtient généralement un nombre de bandes plus important. Ceci est dû en premier lieu à l'existence de bandes dites *harmoniques* (bien qu'induites par l'anharmonicité du potentiel) qui sont des transitions entre l'état fondamental et les états énergétiques supérieurs de l'oscillateur¹ (voir figure 4.1). L'oscillateur harmonique qui peut être considéré en première approximation

¹On voit donc, dans le cas anharmonique, des bandes harmoniques dès le premier ordre du moment dipolaire alors que pour un oscillateur harmonique, il faut aller au deuxième ordre pour les voir apparaître.

pour le calcul des bandes fondamentales, ne peut rendre compte de ces bandes harmoniques, car dans ce modèle seules les transitions $\Delta v = \pm 1$ sont autorisées. En pratique les vibrations moléculaires sont plus ou moins anharmoniques (voir, par exemple, le potentiel de Morse, chapitre 7). La position de ces bandes harmoniques est généralement légèrement inférieure à un multiple entier de la fréquence fondamentale en raison de l'anharmonicité de la surface de potentiel.

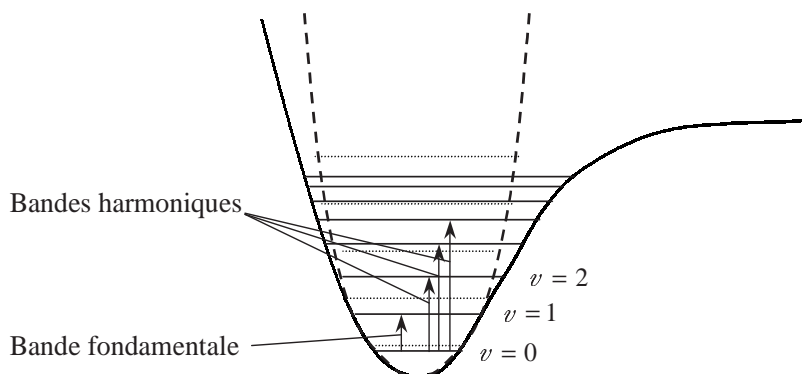


FIG. 4.1: Définitions des bandes observables (possibles) dans le spectre infrarouge d'une molécule. La courbe de potentiel d'un oscillateur harmonique est notée en pointillés et celle d'un oscillateur anharmonique est en trait continu. On ne peut illustrer ici (cette figure est relative à un seul oscillateur) les bandes de combinaison.

D'autres bandes supplémentaires apparaissent : les *bandes de combinaison*, résultant de l'interaction de deux ou plusieurs modes de vibration. Elles donnent lieu à une absorption dans le proche infrarouge. Au cours de ces transitions, un photon excite deux ou plusieurs vibrations quelconques simultanément et, ce faisant, augmente le nombre quantique de chaque mode. Le photon d'énergie adéquate induira une transition à une fréquence approximativement égale à la somme des fréquences des transitions. Pour la même raison que dans le cas des bandes harmoniques, les bandes de combinaison sont généralement d'énergie un peu plus basse que celles résultant de la simple somme des bandes fondamentales de la molécule.

On parle enfin de *bandes chaudes* lorsque le niveau de départ n'est pas le niveau fondamental. Les intensités des bandes chaudes sont régies, en première approximation, par la statistique de Boltzmann (King, 1965).

Il faut noter que l'intensité des bandes harmoniques ainsi que celle des bandes de combinaison sont en général faibles par rapport à celle des bandes fondamentales, puisque leur intensité provient uniquement du caractère anharmonique des fonctions d'onde vibrationnelles.

4.2 Simulation du spectre d'absorption infrarouge

Afin de simuler le spectre d'absorption, il est nécessaire de construire la fonction d'autocorrélation du dipôle $I(t)$, calculée au cours de la trajectoire microcanonique par :

$$\begin{aligned} I(t) &= \langle \boldsymbol{\mu}(0) \cdot \boldsymbol{\mu}(t) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}^{(i)}(t_0) \cdot \boldsymbol{\mu}^{(i)}(t + t_0) \end{aligned} \quad (4.4)$$

Au cours de l'intégration numérique, les charges atomiques q_i nécessaires pour calculer le dipôle $\boldsymbol{\mu}^{(i)}(t)$ sont obtenues directement à partir de l'expression suivante (Rivail, 1999) :

$$\begin{aligned} q_i &= q_{\text{core}}^{(i)} - \sum_l n_l \sum_{i,\alpha} \sum_{j,\beta} c_{i,\alpha}^{(l)*} c_{j,\beta}^{(l)} \langle \varphi_\alpha^{(i)} | \varphi_\beta^{(j)} \rangle \\ &= q_{\text{core}}^{(i)} - \sum_l n_l \sum_{i,\alpha} |c_{i,\alpha}^{(l)}|^2 \end{aligned} \quad (4.5)$$

où $q_{\text{core}}^{(i)}$ est le nombre d'électrons du $i^{\text{ième}}$ atome. (voir chapitre 1 pour la définition des autres variables).

La section efficace d'absorption $\sigma(\omega)$ peut s'exprimer en fonction de la puissance spectrale d'absorption $I(\omega)$ (McQuarrie, 1976) comme :

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi^2\omega [1 - e^{-\beta\hbar\omega}]}{3\hbar cn} I(\omega) \quad (4.6)$$

Dans cette expression, \hbar est la constante de Planck, c est la vitesse de la lumière et n est l'indice de réfraction du milieu diélectrique. Finalement, $I(\omega)$ est défini par :

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (4.7)$$

D'après Noid et al. (1977), $I(\omega)$ peut être calculé par une autre formule mathématique équivalente à celle-ci (théorèmes de Parseval et de Wiener-Khintchine), ce qui permet d'utiliser la transformée de Fourier du type FFT² :

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \left[\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \sum_{j=x,y,z} \left| \int_{-t}^t \mu_j(t) \exp(-i\omega t) dt \right|^2 \right] \quad (4.8)$$

La procédure que nous avons suivie pour simuler le spectre IR des PAHs, peut être résumée ainsi :

²Fast Fourier Transform

- Les conditions initiales, pour la simulation spectrale, sont préparées à une énergie interne donnée (voir chapitre 3).
- Pour chaque pas d'intégration, la matrice H_{TB} de dimension $(4N_{\text{C}} + N_{\text{H}}) \times (4N_{\text{C}} + N_{\text{H}})$ (où N_{C} et N_{H} sont respectivement le nombre de carbones et d'hydrogènes dans la molécule) sera diagonalisée et donc la fonction d'autocorrélation $I(t)$ du moment dipolaire du système pourra être calculée à partir des vecteurs propres. L'évolution de la fonction $I(t)$ en fonction du temps au cours d'une trajectoire sera obtenue en utilisant la dynamique moléculaire Tight-Binding microcanonique (voir schéma 2.1).
- Avant d'effectuer la transformée de Fourier FFT, il est nécessaire de convoluer la fonction $I(t)$ avec une fonction de filtre, notée $f(t)$ couramment utilisée pour éviter des problèmes d'effets de bord lors de la transformée de Fourier rapide (Press et al., 1986). Cette fonction est définie par :

$$f(t) = A_0 - A_1 \cos\left(\frac{2\pi t}{T}\right) + A_2 \cos\left(\frac{4\pi t}{T}\right) - A_3 \cos\left(\frac{6\pi t}{T}\right) \quad (4.9)$$

avec $A_0 = 0.40217$, $A_1 = 0.49703$, $A_2 = 0.09392$, $A_3 = 0.00183$ et T la durée d'une trajectoire.

Le temps de simulation pour chaque trajectoire est égal à 6 ps, le nombre de trajectoires pour un spectre correspondant à un jeu de conditions initiales est égal à 400. Le temps total d'une telle simulation est égal à 245.4 ps³. Les résultats obtenus possèdent donc les caractéristiques suivantes :

- La fenêtre spectrale d'observation s'étale entre 0 et 11 000 cm⁻¹.
- La résolution spectrale est de $\Delta\omega = 6$ cm⁻¹.

Il est à noter que notre fonction $I(\omega)$ est obtenue à partir de la dynamique moléculaire classique ($I(\omega) = I(\omega)^{\text{(cl)}}$). Dans la littérature, il existe plusieurs formules pour évaluer les corrections quantiques :

- Guillot (1991) a utilisé la formule $\sigma(\omega)$ suivante pour simuler le spectre IR de l'eau liquide :

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi\omega \tanh(\beta\hbar\omega/2)}{3\hbar c n} I(\omega)^{\text{(cl)}} \quad (4.10)$$

- Berens et Wilson (1981) écrivent, pour le système diatomique, $\sigma(\omega)$ sous la forme :

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi^2\omega [1 - e^{-\beta\hbar\omega}]}{3\hbar c n} I(\omega)^{\text{(q)}} \quad (4.11)$$

³Les conditions initiales de la $(n + 1)^{\text{ième}}$ trajectoire correspondent à la $n^{\text{ième}}$ trajectoire à l'instant $t = t_0 + 0.6$ ps

avec $I(\omega)^q = \exp(\beta\hbar\omega/2)I(\omega)^{cl}$. Par contre, Mukamel (1982a,b) propose $I(\omega)^q = [1 + \tanh(\beta\hbar\omega/2)]I(\omega)^{cl}$

Nous n'avons effectué aucune correction quantique car cette dernière a pour but de prendre en compte les effets dus à l'anharmonicité de la surface de potentiel et au caractère non linéaire de la fonction du moment dipolaire (Berens et Wilson, 1981). Or, ces effets ont été pris en compte dans notre cas à travers le choix des conditions initiales de notre simulation, préparées à partir de la méthode semi-classique Adiabatic Switching, comme nous le verrons dans la partie IV.

Chapitre 5

Densité d'états anharmonique quantique

La densité d'états (DOS¹) vibrationnels est une fonction clé dans le domaine de la thermodynamique. La connaissance de cette fonction permet de calculer par exemple l'entropie, l'énergie libre ou la capacité calorifique qui sont des fonctions dépendantes de la température. Elle est entre autres très importante pour analyser par des approches statistiques les processus de fragmentation, les transitions radiatives, le transfert d'énergie, etc...

Dans notre étude, la densité d'états pourra être utilisée dans les deux situations suivantes :

- Comme les spectres d'absorption infrarouge simulés par la dynamique moléculaire sont obtenus à une énergie interne donnée et que les données expérimentales sont obtenues à une température donnée, il est nécessaire de relier la distribution d'énergie interne avec la température par l'intermédiaire de la densité d'états.
- La densité d'états est également utilisée pour déterminer la constante de dissociation de la molécule dans le cadre des théories statistiques.

Dans une première approximation très souvent utilisée, la densité d'états *harmonique* classique/quantique est utilisée car sa formulation est analytique. Cependant, l'évolution de cette fonction en fonction de l'énergie peut être affectée par l'anharmonicité de la surface de potentiel, en particulier à haute énergie. L'approximation harmonique pourrait donner des résultats erronés. Le problème du calcul de la densité d'états anharmonique classique/quantique qui ne se fait qu'à partir des simulations numériques n'est abordé que depuis le début des années 80.

En ce qui concerne notre étude des PAHs froids rotationnellement ($T_{\text{rot}} \approx 100$ K (Rouan et al., 1992; Coupanec et al., 1998, 1999)) dans le milieu interstellaire, nous

¹ Density Of States.

n'allons nous intéresser qu'à la densité d'états purement vibrationnelle (système sans rotation). Puisque notre système moléculaire est intrinsèquement anharmonique, il est nécessaire de prendre en compte l'effet de cette anharmonicité qui pourrait jouer un rôle non négligeable. De plus, nous voulons essayer d'obtenir des résultats de manière aussi rigoureuse que possible (en prenant en compte les effets quantiques). Nous avons donc besoin de la densité d'états *anharmonique quantique*.

Dans ce chapitre, nous allons d'abord décrire les méthodes existant dans la littérature pour calculer la densité d'états harmonique classique/quantique ainsi que la densité d'états anharmonique classique/quantique. Ensuite, nous présenterons l'hypothèse qui nous a permis d'estimer quantitativement la densité d'états anharmonique quantique à partir d'un développement de la méthode de Borjesson et al. (1991). Finalement, nous présenterons, dans le chapitre 7, les résultats sur le test de notre hypothèse dans les systèmes dont la solution était exacte (système à une dimension, à deux dimensions et à plusieurs dimensions).

5.1 Travaux antérieurs

5.1.1 Densité d'états classique/semi-classique

Cas harmonique :

a) Pour un seul oscillateur harmonique de fréquence ω_0 :

$$\rho(E) = \frac{1}{\hbar\omega_0}, \quad E > 0$$

Pour g oscillateurs harmoniques indépendants (Forst, 1973) :

$$\rho^{(h,cl)}(E) = \frac{E^{g-1}}{(g-1)! \prod_{i=1}^g \hbar\omega_{0,i}} \quad (5.1)$$

Dans cette expression, l'énergie E est l'énergie classique (y compris l'énergie de point zéro)

b) La méthode de Marcus et Rice (1951) consiste à corriger l'effet de l'énergie de point zéro (approximation semi-classique) :

$$\rho^{(h,cl)}(E) = \frac{(E + E_{\text{ZPE}}^{(h)})^{g-1}}{(g-1)! \prod_{i=1}^g \hbar\omega_{0,i}}$$

avec $E_{\text{ZPE}}^{(h)}$ l'énergie de point zéro.

- c) L'expression de Whitten et Rabinovitch (1963) consiste à généraliser les deux expressions précédentes :

$$\rho_g(E) = \frac{(E + aE_{\text{ZPE}}^{(h)})^{g-1}}{(g-1)! \prod_{i=1}^g \hbar\omega_{0,i}} \quad (5.2)$$

Ici, a est un paramètre. Si $a = 0$, nous retrouverons l'expression classique (5.1). Si $a = 1$, nous nous trouverons dans le cas semi-classique. La formule pour calculer le paramètre a est la suivante :

$$a = 1 - \beta w(E/E_{\text{ZPE}}^{(h)})$$

avec

$$\begin{aligned} w(E/E_{\text{ZPE}}^{(h)}) &= 10^{-1.0506}(E/E_{\text{ZPE}}^{(h)})^{0.25} \quad (E > E_{\text{ZPE}}^{(h)}) \\ &= \left[5(E/E_{\text{ZPE}}^{(h)}) + 2.73(E/E_{\text{ZPE}}^{(h)})^{1/2} + 3.51 \right]^{-1} \quad (E < E_{\text{ZPE}}^{(h)}) \\ \beta &= \omega_d \frac{g-1}{g} \\ \omega_d &= \frac{\langle \omega_0^2 \rangle}{\langle \omega_0 \rangle^2} \text{ fréquence de dispersion} \end{aligned}$$

Cette expression est déterminée empiriquement par comparaison avec des procédures de comptage direct (voir page 64). Dans la pratique, cette procédure n'est pas toujours facile à mettre en œuvre.

Cas anharmonique :

- a) La densité d'états anharmonique classique absolue peut être calculée directement par deux méthodes :
- Méthode Monte Carlo classique (Farantos et al., 1984; Berblinger et Schlier, 1992; Peslherbe et Hase, 1996). Cependant, cette méthode nécessite des temps de simulation relativement longs pour les gros systèmes.
 - Méthode Adiabatic Switching (applicable pour les gros systèmes, voir référence Reinhardt (1990)).
- b) Méthode des histogrammes multiples (Bichara et al., 1987; Ferrenberg et Swendsen, 1988; Labastie et Whetten, 1990). Cette méthode nécessite de connaître la distribution de l'énergie anharmonique classique ou de l'énergie potentielle en fonction de la température. Elle peut être obtenue par deux méthodes différentes de simulation numérique :

- Méthode Metropolis Monte Carlo (Metropolis et al., 1953).
- Méthode de Nosé-Hoover (Nosé, 1984a,b; Hoover, 1985).

L'ensemble de ces méthodes ne permet que de connaître la DOS anharmonique classique à une constante multiplicative près. Un calcul de la densité d'états absolue à une valeur de l'énergie par une des deux méthodes citées plus haut est nécessaire pour obtenir la densité d'états absolue en fonction de l'énergie.

5.1.2 Densité d'états quantique

Cas harmonique

1. Méthode du comptage (Stein et Rabinovitch, 1973).

Pour un oscillateur harmonique de fréquence ω_0 . Les niveaux énergétiques vibrationnels sont donnés par :

$$E_n = \hbar\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, \dots, \infty \quad (5.3)$$

La densité d'états correspondante est :

$$\rho(E) = \sum_{n=0}^{\infty} \delta(E - E_n) \quad (5.4)$$

Considérons un système de g oscillateurs harmoniques de fréquence $\omega_{0,1}, \omega_{0,2}, \dots, \omega_{0,g}$. La densité d'états s'écrit sous la forme :

$$\rho(E)_g^{(h,q)} = \sum_{n_1=0}^{\infty} \dots \sum_{n_g=0}^{\infty} \delta\left(E - \sum_{j=1}^g E_{n_j}\right) \quad (5.5)$$

Il n'est pas facile de calculer directement cette somme sur les fonctions δ . La méthode de Stein et Rabinovitch (1973) est basée sur le théorème de convolution (la fonction de convolution est une fonction δ) :

$$\rho(E)_j^{(h,q)} = \int_0^E d\epsilon \rho_{j-1}(\epsilon) \rho_j(E - \epsilon) \quad (5.6)$$

Cette méthode est considérée comme exacte. Elle ne peut être résolue que numériquement avec l'algorithme de Bayer et Swinehart (Bayer et Swinehart, 1973).

2. Borjesson et al. (1991) ont proposé une formule empirique pour la densité d'états harmonique quantique :

$$\rho^{(h,q)}(E) = a (E - b)^c. \quad (5.7)$$

avec a, b, c des paramètres ajustables qui peuvent être calculés analytiquement grâce aux trois fonctions thermodynamiques harmoniques quantiques. Cette méthode va être décrite en détail par la suite.

Cas anharmonique :

- a) Si le système considéré est une somme de g oscillateurs anharmoniques séparables, on peut toujours utiliser la méthode de comptage de Stein et Rabinovitch (1973).
- b) Comme la fonction de partition est une transformée de Laplace de la densité d'états, la fonction de partition correspondant à la densité d'états quantique peut être calculée par la méthode de simulation Monte Carlo *quantique* développée récemment.
- c) La densité d'états anharmonique quantique peut être estimée à partir de la DOS anharmonique classique par l'équation suivante (Peslherbe et Hase, 1996) :

$$\rho^{(a,q)}(E) = \rho^{(a,cl)} \left(E - (1 - \alpha) E_{ZPE}^{(h)} \right)$$

avec $E_{ZPE}^{(h)}$ l'énergie de point zéro harmonique.

Deux manières de déterminer la valeur du paramètre α sont envisagées :

- Par la méthode Adiabatic Switching (Johnson, 1985).
- Par l'équation reliant les densités d'états *analytiques* quantiques et classique dans l'approche harmonique (Peslherbe et Hase, 1996).

$$\rho^{(h,q)}(E) = \rho^{(h,cl)} \left(E - (1 - \alpha) E_{ZPE}^{(h)} \right)$$

La densité d'états anharmonique classique $\rho^{(a,cl)}$ peut être obtenue par la méthode des histogrammes multiples (voir ci-dessus).

- d) Une nouvelle méthode a été récemment proposée par Wadi et Pollak (1999). La densité d'états anharmonique microcanonique quantique peut être calculée par une approximation aux temps courts (expansion de la fonction d'Airy à l'ordre 3) de la fonction de partition quantique (quantité complexe).
- e) Une autre méthode indirecte proposée par Calvo et al. (2001) consiste à estimer la dépendance des fréquences anharmoniques en fonction de la température T par un polynôme en T (en considérant que tous les modes vibrationnels sont affectés de la même manière)

$$\omega_i(T) = \omega_{i,0} \left(1 - \gamma_1 T + \frac{\gamma_2}{2} T^2 - \frac{\gamma_3}{6} T^3 + \dots \right) \quad (5.8)$$

Les coefficients $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3 \dots$ sont calculés à partir de la connaissance de l'évolution de l'énergie libre en fonction de la température (voir section 7.4).

f) Dans la section suivante, nous proposons notre modèle pour calculer la densité d'états anharmonique quantique pour des systèmes possédant un grand nombre de degrés de liberté. Notre modèle est une extension directe du modèle de Borjesson et al. (1991).

5.2 Notre modèle

Le modèle de Borjesson est parfaitement adapté aux systèmes de grande taille dont la densité d'états est une fonction *continue* de l'énergie. Dans l'hypothèse de Borjesson et al. (1991), la densité d'états harmonique quantique $\rho^{(h,q)}(E)$ est basée sur la connaissance de trois fonctions thermodynamiques. Sa forme peut être écrite au moyen de :

$$\rho^{(h,q)}(E) = a (E - b)^c. \quad (5.9)$$

Dans cette expression a , b et c sont des paramètres. Ils sont déterminés à partir de trois fonctions analytiques $\langle E^{(h,q)} \rangle_\beta$, $C_\beta^{(h,q)}$ et $Q_\beta^{(h,q)}$. Il est évident que cette fonction $\rho^{(h,q)}(E)$ n'est définie que lorsque l'énergie vibrationnelle est plus grande que b (b est équivalent à l'énergie de point zéro harmonique).

La fonction de partition quantique de la molécule à la température T ($k_B T = 1/\beta$) est donnée par :

$$Q_\beta^{(h,q)} = \sum_i \exp(-\beta E_i) \quad (5.10)$$

Si l'on calcule cette fonction de partition en utilisant la forme fonctionnelle de la densité d'états microcanonique établie dans la relation (5.9), on a :

$$\begin{aligned} Q_\beta^{(h,q)} &= \int_b^\infty dE \rho^{(h,q)}(E) \exp(-\beta E) \\ &= a \Gamma(c + 1) \beta^{-(c+1)} \exp(-\beta b). \end{aligned} \quad (5.11)$$

(lorsque c est un entier, $\Gamma(c + 1) = c!$).

A partir de cette dernière équation, l'énergie moyenne peut être déterminée en utilisant sa relation avec la fonction de partition. On obtient alors :

$$\langle E^{(h,q)} \rangle_\beta = -\frac{\partial \ln Q_\beta^{(h,q)}}{\partial \beta} = b + \frac{c + 1}{\beta}. \quad (5.12)$$

Finalement, la capacité calorifique est facilement calculée en considérant la dérivée de l'énergie moyenne en fonction de la température :

$$C^{(h,q)} = \frac{\partial \langle E^{(h,q)} \rangle_\beta}{\partial T} = (c + 1)k_B. \quad (5.13)$$

Dans le système comprenant g oscillateurs harmoniques, l'énergie moyenne quantique à la température β , notée $\langle E^{(h,q)} \rangle_\beta$, est calculée analytiquement sous la forme suivante :

$$\langle E^{(h,q)} \rangle_\beta = \sum_{i=1}^g \hbar\omega_{0,i} \left[\frac{1}{2} + \frac{\exp(-\beta\hbar\omega_{0,i})}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega_{0,i})} \right], \quad (5.14)$$

Dans cette approche harmonique, la capacité calorifique $C_\beta^{(h,q)}$ quantique est égale à :

$$C_\beta^{(h,q)} = k_B \sum_{i=1}^g (\beta\hbar\omega_{0,i})^2 \frac{\exp(-\beta\hbar\omega_{0,i})}{[1 - \exp(-\beta\hbar\omega_{0,i})]^2}. \quad (5.15)$$

Finalement, en utilisant la relation entre la fonction de partition et l'énergie moyenne :

$$-\frac{\partial \ln Q_\beta^{(h,q)}}{\partial \beta} = \langle E^{(h,q)} \rangle_\beta,$$

La fonction de partition $Q_\beta^{(h,q)}$ est exprimée comme :

$$Q_\beta^{(h,q)} = \prod_{i=1}^g \frac{\exp(-\beta\hbar\omega_{0,i}/2)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega_{0,i})}. \quad (5.16)$$

Par conséquent, les trois fonctions thermodynamiques à température donnée β sont définies exactement par la connaissance des modes normaux (fréquences harmoniques). On déduit finalement les valeurs de a , b et c grâce à ces trois dernières relations :

$$c = -1 + \sum_{i=1}^g (\beta\hbar\omega_{0,i})^2 \frac{\exp(-\beta\hbar\omega_{0,i})}{[1 - \exp(-\beta\hbar\omega_{0,i})]^2}, \quad (5.17)$$

$$b = \sum_{i=1}^g \hbar\omega_{0,i} \left(\frac{1}{2} + \frac{\exp(-\beta\hbar\omega_{0,i})}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega_{0,i})} \right) - \frac{c + 1}{\beta}, \quad (5.18)$$

et,

$$a = \frac{\exp(\beta b) \beta^{c+1}}{\Gamma(c + 1)} \prod_{i=1}^g \frac{\exp(-\beta\hbar\omega_{0,i}/2)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega_{0,i})}. \quad (5.19)$$

Ces trois paramètres dépendent explicitement de la température et sont calculés dans la gamme de température d'intérêt. L'estimation de la densité d'états microcanonique à l'énergie E est effectuée à travers le calcul de a , b et c à la température β telle que $\langle E^{(h,q)} \rangle_\beta = E$.

Nous allons maintenant considérer un système anharmonique. Notre modèle est une extension directe du modèle de Borjesson et al. (1991) pour les gros systèmes dont l'anharmonicité peut modifier fortement la densité d'états par rapport à la description harmonique.

Nous notons désormais a' , b' et c' les trois nouveaux paramètres qui apparaissent dans l'expression de la densité d'états quantique anharmonique correspondant au système en question :

$$\rho^{(a,q)}(E) = a' (E - b')^{c'}. \quad (5.20)$$

Nous notons également que $C_\beta^{(a,q)}$, $\langle E^{(a,q)} \rangle_\beta$ et $Q_\beta^{(a,q)}$ sont trois nouvelles fonctions thermodynamiques associées au système anharmonique. Les relations (5.11), (5.12) et (5.13) peuvent être utilisées à nouveau et donnent :

$$c' = \frac{C_\beta^{(a,q)}}{k_B} - 1, \quad (5.21)$$

$$b' = \langle E^{(a,q)} \rangle_\beta - \frac{c' + 1}{\beta}, \quad (5.22)$$

et,

$$a' = Q_\beta^{(a,q)} \frac{\exp(\beta b') \beta^{c'+1}}{\Gamma(c' + 1)}. \quad (5.23)$$

La seule difficulté dans l'utilisation de ces trois relations vient du fait que les trois nouvelles fonctions thermodynamiques $\langle E^{(a,q)} \rangle_\beta$, $C_\beta^{(a,q)}$ et $Q_\beta^{(a,q)}$ ne sont pas connues.

Dans cette section, nous voulons proposer une hypothèse qui permet de prendre en compte l'effet d'anharmonicité pour évaluer ces trois nouvelles fonctions thermodynamiques anharmoniques quantiques qui permettront de calculer les nouveaux coefficients a' , b' et c' . Il est pour cela nécessaire de connaître une des trois fonctions thermodynamiques, par exemple, l'énergie moyenne anharmonique quantique. Nous postulons que la différence entre les énergies moyennes harmonique et anharmonique, à une température β donnée, sont les mêmes dans le cas classique et dans le cas quantique. L'hypothèse s'écrit donc :

$$\left(\langle E^{(a,q)} \rangle_\beta - E_{\text{ZPE}}^{(a)} \right) - \left(\langle E^{(h,q)} \rangle_\beta - E_{\text{ZPE}}^{(h)} \right) = \langle E^{(a,cl)} \rangle_\beta - \langle E^{(h,cl)} \rangle_\beta, \quad (5.24)$$

où $E_{\text{ZPE}}^{(h)}$ et $E_{\text{ZPE}}^{(a)}$ sont les énergies de point zéro dans les cas harmonique et anharmonique respectivement.

Nous noterons $g(\beta)$ la fonction d'anharmonicité classique, définie par :

$$g(\beta) = \frac{\langle E^{(a,cl)} \rangle_\beta - \langle E^{(h,cl)} \rangle_\beta}{\langle E^{(h,cl)} \rangle_\beta}. \quad (5.25)$$

D'après ces deux dernières équations, l'énergie moyenne anharmonique peut se ré-écrire :

$$\langle E^{(a,q)} \rangle_\beta = \langle E^{(h,q)} \rangle_\beta + g(\beta) \langle E^{(h,cl)} \rangle_\beta + \left(E_{\text{ZPE}}^{(a)} - E_{\text{ZPE}}^{(h)} \right). \quad (5.26)$$

En notant que :

$$\langle E^{(h,cl)} \rangle_\beta = g\beta \quad (5.27)$$

et en utilisant les équations (5.21) et (5.26), le coefficient c' est donné par :

$$\begin{aligned} c' &= \frac{1}{k_B} \frac{\partial \langle E^{(a,q)} \rangle_\beta}{\partial T} - 1 \\ &= -\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ \langle E^{(h,q)} \rangle_\beta + g(\beta) \langle E^{(h,cl)} \rangle_\beta + \left[E_{\text{ZPE}}^{(a)} - E_{\text{ZPE}}^{(h)} \right] \right\} - 1 \\ &= c + g [g(\beta) - \beta g'(\beta)], \end{aligned} \quad (5.28)$$

où $g'(\beta)$ est la dérivée de $g(\beta)$ par rapport à β . Il ne faut pas confondre la variable g , nombre de degrés de liberté, et la fonction $g(\beta)$ qui est définie par l'équation (5.25).

L'expression du paramètre b' est déduite des équations (5.26) et (5.28) :

$$b' = b + g g'(\beta) + \left[E_{\text{ZPE}}^{(a)} - E_{\text{ZPE}}^{(h)} \right]. \quad (5.29)$$

L'équation (5.23) permet de trouver une première relation liant le paramètre a' et la fonction de partition harmonique :

$$a' = \frac{Q_\beta^{(a,q)}}{Q_\beta^{(h,q)}} \frac{\exp(\beta b') \beta^{c'+1}}{\Gamma(c'+1)} Q_\beta^{(h,q)}. \quad (5.30)$$

Dans cette équation, l'expression du terme $Q_\beta^{(h,q)}$ est connue analytiquement (voir équation 5.16) et les expressions de b' and c' peuvent être évalués si l'on connaît la fonction $g(\beta)$ ainsi que l'énergie de point zéro anharmonique. Par contre, le rapport des fonctions de partition quantiques $Q_\beta^{(a,q)}/Q_\beta^{(h,q)}$ doit être estimé pour pouvoir en déduire le paramètre a' . En utilisant la relation qui lie l'énergie moyenne à la fonction de partition, on obtient l'expression simple suivante :

$$\langle E^{(h,q)} \rangle_\beta - \langle E^{(a,q)} \rangle_\beta = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\frac{Q_\beta^{(a,q)}}{Q_\beta^{(h,q)}} \right). \quad (5.31)$$

D'où :

$$\ln \left(\frac{Q_{\beta}^{(a,q)}}{Q_{\beta}^{(h,q)}} \right) = \int_{\beta_0}^{\beta} d\beta' \left(\langle E^{(h,q)} \rangle_{\beta} - \langle E^{(a,q)} \rangle_{\beta} \right) \quad (5.32)$$

Après intégration par rapport à β et en tenant compte de l'approximation de l'équation (5.24), on obtient :

$$\ln \left(\frac{Q_{\beta}^{(a,q)}}{Q_{\beta}^{(h,q)}} \right) = \ln \left(\frac{Q_{\beta_0}^{(a,q)}}{Q_{\beta_0}^{(h,q)}} \right) + \int_{\beta_0}^{\beta} \left\{ -g(\beta') \frac{g}{\beta'} + \left[E_{\text{ZPE}}^{(h)} - E_{\text{ZPE}}^{(a)} \right] \right\} d\beta'. \quad (5.33)$$

On est alors face à deux difficultés : d'une part choisir une valeur adéquate pour β_0 et, d'autre part, déterminer la constante $\ln \left(\frac{Q_{\beta_0}^{(a,q)}}{Q_{\beta_0}^{(h,q)}} \right)$. Si la valeur de β_0 est choisie suffisamment grande (basse température), la fonction de partition ne dépendra que des états vibrationnels les plus bas. L'approximation harmonique pourra donc être utilisée. Par conséquent, la valeur de $k_b T_0$ ($= 1/\beta_0$) doit être largement inférieure au quantum de vibration du mode de vibration de plus basse fréquence.

Dans les grosses molécules, l'énergie de point zéro est plus grande. L'anharmonicité de la surface de potentiel a pour conséquence que l'énergie vibrationnelle du $i^{\text{ième}}$ mode n'est plus forcément égale à la fréquence harmonique $\omega_{0,i}$ calculée à l'équilibre. Nous définissons donc le paramètre α qui relie les énergies de point zéro harmonique et anharmonique par $E_{\text{ZPE}}^{(a)} = \alpha E_{\text{ZPE}}^{(h)}$. Si l'on considère que tous les modes sont perturbés de la même manière, les nouvelles fréquences $\omega_i = \alpha \omega_{0,i}$ peuvent être évaluées. Finalement, le rapport $\frac{Q_{\beta_0}^{(a,q)}}{Q_{\beta_0}^{(h,q)}}$ est donné par :

$$\begin{aligned} \frac{Q_{\beta_0}^{(a,q)}}{Q_{\beta_0}^{(h,q)}} &= \prod_{i=1}^g \frac{\exp(-\beta_0 \hbar \omega_i / 2) [1 - \exp(-\beta_0 \hbar \omega_{0,i})]}{[1 - \exp(-\beta_0 \hbar \omega_i)] \exp(-\beta_0 \hbar \omega_{0,i} / 2)} \\ &= \prod_{i=1}^s \exp[-\beta_0 (\alpha - 1) \hbar \omega_{0,i} / 2] \frac{1 - \exp(-\beta_0 \hbar \omega_{0,i})}{1 - \exp(-\beta_0 \alpha \hbar \omega_{0,i})}. \end{aligned} \quad (5.34)$$

Par conséquent, l'équation (5.33) donne :

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{Q_{\beta}^{(a,q)}}{Q_{\beta}^{(h,q)}} \right) &= \beta_0 (1 - \alpha) E_{\text{ZPE}} + \sum_{i=1}^g \ln \left[\frac{1 - \exp(-\beta_0 \hbar \omega_{0,i})}{1 - \exp(-\beta_0 \alpha \hbar \omega_{0,i})} \right] \\ &\quad + \int_{\beta_0}^{\beta} [(1 - \alpha) E_{\text{ZPE}}^{(h)} - g(\beta') \frac{g}{\beta'}] d\beta'. \end{aligned} \quad (5.35)$$

On peut d'abord remarquer que le second terme de droite est négligeable car $\beta_0 h\nu_i \gg 1, \forall i$. L'équation précédente se simplifie donc de la manière suivante :

$$\ln \left(\frac{Q_\beta^{(a,q)}}{Q_\beta^{(h,q)}} \right) = (1 - \alpha)\beta E_{\text{ZPE}}^{(h)} + g \int_\beta^{\beta_0} \frac{g(\beta')}{\beta'} d\beta'. \quad (5.36)$$

Nous allons maintenant étudier la dépendance éventuelle de $\ln \left(\frac{Q_\beta^{(a,q)}}{Q_\beta^{(h,q)}} \right)$ avec β_0 . Pour simplifier les notations, le terme $\ln \left(\frac{Q_\beta^{(a,q)}}{Q_\beta^{(h,q)}} \right)$ de l'équation (5.36) sera noté $A(\beta; \beta_0)$. On voit immédiatement que :

$$A(\beta; \beta_0) = A(\beta; \beta'_0) + g \int_{\beta'_0}^{\beta_0} \frac{g(\beta')}{\beta'} d\beta'. \quad (5.37)$$

Nous avons vu que les températures $T_0 (\propto 1/\beta_0)$ et $T'_0 (\propto 1/\beta'_0)$ sont choisies suffisamment faibles de sorte que $g(\beta')/\beta' \rightarrow 0$. Par conséquent, on a $A(\beta; \beta_0) = A(\beta; \beta'_0)$. Cela signifie que $A(\beta; \beta_0)$ ne dépend pas du choix de β_0 . La seule condition sur β_0 est que $1/\beta_0$ doit être très petit devant l'énergie du mode de plus basse fréquence du système.

Une dernière remarque est que, dans le cas de molécules pour lesquelles l'anharmonicité de la surface de potentiel ne modifie pas l'énergie de point zéro par rapport à sa valeur harmonique, l'équation (5.36) devient :

$$\ln \left(\frac{Q_\beta^{(a,q)}}{Q_\beta^{(h,q)}} \right) = g \int_\beta^{\beta_0} \frac{g(\beta')}{\beta'} d\beta'. \quad (5.38)$$

Les expressions de a' , b' and c' nécessitent de calculer dans un premier temps la fonction $g(\beta)$ ainsi que le paramètre α . Notre modèle peut donc se résumer en deux étapes :

- La fonction $g(\beta)$ est calculée grâce à une simulation classique de Nosé dans l'ensemble *canonique* (Nosé, 1984a,b).
- Le paramètre α peut ensuite être estimé grâce à la méthode adiabatic-switching semi-classique (Johnson, 1985).

Nous avons effectué ces calculs pour trois types de systèmes modèles (système à une et à deux dimensions et système à plusieurs potentiels de Morse indépendants). Ces résultats vont être présentés dans le chapitre 7, page 85. L'application de cette méthode aux grosses molécules telles que le naphthalène sera discutée en page 97.

Chapitre 6

La méthode "Reversible Scaling"

Cette méthode a pour but d'extraire classiquement l'anharmonicité dans le système étudié à partir du calcul de l'évolution de l'énergie libre en fonction du temps, en appliquant une technique de simulation élégante proposée récemment par de Koning et al. (1999). Dans cet article, la méthode a été testée sur deux systèmes modèles : un cristal de Si à pression nulle et le modèle d'Ising. Cette méthode a été également récemment mise en application pour des agrégats de Lennard-Jones composés de 55 atomes en phases liquide et solide (Amon et Reinhardt, 2000), pour caractériser l'anharmonicité (calcul de la capacité calorifique quantique) dans l'agrégat Ne_{13} (Calvo et al., 2001).

Depuis à peu près deux décennies, l'anharmonicité des systèmes atomiques ou moléculaires complexes peut être estimée à partir des fonctions thermodynamiques grâce à la méthode d'intégration thermodynamique (méthode Adiabatic Switching, voir page 49 du chapitre 3,). Les résultats obtenus par cette méthode semi-classique sont en bon accord d'une part avec des méthodes plus sophistiquées et d'autre part avec des résultats obtenus directement dans le cadre de la mécanique quantique. Un des inconvénients majeurs de la méthode d'intégration thermodynamique est qu'elle nécessite un temps de simulation assez long¹, pour obtenir au final une valeur (l'énergie, par exemple) à une température donnée. Le calcul de l'évolution des fonctions thermodynamiques avec la température nécessite alors un nombre considérable de telles simulations. Cette approche devient donc vite irréalisable pour des systèmes possédant un grand nombre de degrés de liberté. Par contre, grâce à la méthode alternative Reversible Scaling (RS), nous pouvons obtenir l'évolution de l'énergie libre en fonction de la température à partir d'*une seule simulation*. Dans la suite de ce chapitre, nous allons exposer les grandes lignes de cette nouvelle approche théorique après avoir rappelé les méthodes générales utilisées pour extraire des

¹Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 3, tous les processus de transformation adiabatique dépendent du temps de simulation, la précision de la méthode dépendant de ce temps. Récemment, une nouvelle méthode a été proposée par Jarzynski (1997), appelée méthode *fast growth*, par laquelle l'énergie libre est obtenue avec une bonne précision en un temps de simulation plus court.

informations sur l'évolution de l'énergie libre en fonction de la température.

6.1 Calcul de la différence d'énergie libre

Dans l'ensemble canonique (N, V, T) , le potentiel thermodynamique approprié est l'énergie libre de Helmholtz, notée F , dont l'expression est :

$$F = -k_B T \ln Q \quad (6.1)$$

où Q est la fonction de partition dans l'ensemble canonique à la température T . Pour un système physique défini par la fonction de Hamilton $H(\mathbf{r}, \mathbf{p})$, la fonction de partition Q se calcule par intégration dans l'espace des phases comme :

$$Q = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{p} \exp(-H(\mathbf{r}, \mathbf{p})/k_B T) \quad (6.2)$$

où V correspond au volume de l'espace des phases $\Gamma \equiv (\mathbf{r}, \mathbf{p})$.

On note Q_1 et Q_2 respectivement les fonctions de partition associées à deux états 1 et 2. La différence d'énergie libre entre ces deux états est :

$$\Delta F = F_2 - F_1 = -k_B T \ln \left(\frac{Q_2}{Q_1} \right) \quad (6.3)$$

On note H_1 et H_2 , les Hamiltoniens associés respectivement aux états 1 et 2. Le rapport Q_1/Q_2 peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{p} P_1 \exp(-(H_2 - H_1)/k_B T) \quad (6.4)$$

où P_1 est la probabilité de Boltzmann pour l'état 1 :

$$P_1 = \frac{\exp(-H_1/k_B T)}{Q_1} \quad (6.5)$$

On peut alors écrire :

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \langle \exp(-(\Delta H)/k_B T) \rangle_1 \quad (6.6)$$

Le bracket avec l'indice 1 signifie ici que la quantité $\Delta H = H_2 - H_1$ est calculée dans l'ensemble de l'état 1.

Finalement, la différence d'énergie libre peut s'écrire comme :

$$\Delta F = -k_B T \ln \langle (\exp(-\Delta H/k_B T)) \rangle_1 \quad (6.7)$$

Dans cette équation, la différence d'énergie libre ne peut être calculée avec une bonne précision que si ΔH est suffisamment petit (de l'ordre de $k_B T$).

Nous allons maintenant décrire quelques méthodes usuelles pour calculer la différence d'énergie libre dans la mesure où la variation d'énergie libre entre deux états est importante. Pour cela, on définit un Hamiltonien $H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \lambda)$ dépendant explicitement d'un paramètre λ :

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \lambda) = (1 - \lambda)H_{\text{ref}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + \lambda H_{\text{sys}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \quad (6.8)$$

où λ varie de 0 à 1. Ici on redéfinit $H_{\text{ref}} \equiv H_1$ et $H_{\text{sys}} \equiv H_2$ (l'Hamiltonien du système étudié, noté H_{sys} , et l'Hamiltonien du système de référence, noté H_{ref}). Remarquons que cet Hamiltonien a la même forme que l'Hamiltonien Adiabatic Switching (voir chapitre 3, page 49). Par un calcul itératif, l'Hamiltonien H , initialement égal à l'Hamiltonien de référence, se rapproche de l'Hamiltonien du système étudié. Ce calcul peut être mené grâce à deux méthodes différentes² :

6.1.1 Méthode perturbative

Cette méthode consiste à diviser la gamme d'énergie (de H_{ref} vers H_{sys}) en N fenêtres contiguës de largeur $\Delta\lambda = 1/N$ suffisamment petite pour permettre de calculer l'énergie libre avec une bonne précision. On a alors :

$$\lambda_i = \frac{i - 1}{N - 1} \quad (6.9)$$

La différence d'énergie libre ΔF s'écrit donc sous la forme :

$$\Delta F = \sum_{\beta=1}^N -k_B T \ln \left(\exp(-\Delta H'_{\lambda_i} / k_B T) \right) \quad (6.10)$$

où $\Delta H'_{\lambda_i} = H_{\lambda_i + d\lambda} - H_{\lambda_i}$. Cette méthode nécessite un grand nombre d'étapes pour que l'énergie libre soit obtenue avec une précision suffisante. Si la variation de l'énergie libre est grande, cette méthode devient trop coûteuse en temps de calcul (Pearlman et Kollman, 1989; Daggette et al., 1991).

6.1.2 Méthode d'intégration thermodynamique

Cette seconde méthode (Straatsma et McCammon, 1991) consiste à remplacer l'équation (6.10) par une intégration numérique. Son expression peut être explicitement écrite sous la forme :

²Pour en savoir plus sur d'autres méthodes, voir référence (Kollman, 1993)

$$\begin{aligned}
F(\lambda) &= -k_B T \ln Q(\lambda) \\
&= -k_B T \ln \left[\frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{p} \exp \left(-\frac{H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \lambda)}{k_B T} \right) \right]
\end{aligned}$$

La dérivée de $F(\lambda)$ par rapport à λ est donnée par :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} &= \frac{\int d\mathbf{r} \int d\mathbf{p} \frac{\partial H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \lambda)}{\partial \lambda} \exp \left(-\frac{H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \lambda)}{k_B T} \right)}{\int d\mathbf{r} \int d\mathbf{p} \exp \left(-\frac{H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \lambda)}{k_B T} \right)} \\
&= \left\langle \frac{\partial H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda
\end{aligned}$$

La différence d'énergie libre entre le système étudié et le système de référence peut être calculée à partir du travail W fourni par un *processus quasi-statique* (indice qs) :

$$\Delta F = \int_0^1 d\lambda \left\langle \frac{\partial H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda \equiv W_{\text{qs}}$$

Soulignons que la dérivée de $H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \lambda)$ par rapport à λ doit être calculée analytiquement. La différence d'énergie libre est donc égale au travail total W_{qs} d'un processus quasi-statique, défini comme l'intégration de la moyenne thermodynamique de la force en fonction de la coordonnée λ . Cette façon de calculer la différence d'énergie libre n'est pas toujours aisée car elle demande également beaucoup de temps de calcul. Pour en savoir plus sur les applications de ces méthodes dans le domaine biologique, voir référence (Kollman, 1993).

Afin de réduire le temps de calcul, une méthode alternative, appelée *slow growth* a été proposée. Elle consiste à remplacer le processus quasi-statique par un *processus dynamique* (Jorgensen et Ravimohan, 1985; de Koning et al., 2000). Pour ce faire, on introduit une dépendance temporelle du paramètre λ pour obtenir $H(\lambda) = H(\lambda(t))$. Il est à noter que le temps t n'est pas forcément interprété comme le temps réel. Cette évolution peut donc être déterminée grâce à une simulation de trajectoire (par exemple, méthode du type Nosé-Hoover : (Nosé, 1984a,b; Hoover, 1985)) ou bien grâce à une simulation Monte Carlo à pas discrets séquentiels (méthode Metropolis Monte Carlo (Metropolis et al., 1953)).

Supposons que l'on choisisse $\lambda(t)$ tel qu'à $t = 0$ on ait $H(\lambda(0)) = H_{\text{ref}}$ et à $t = t_{\text{sim}}$ on ait $H(\lambda(t_{\text{sim}})) = H_{\text{sys}}$ avec t_{sim} la durée totale d'une simulation. Nous pouvons définir le travail dynamique W_{dyn} comme :

$$W_{\text{dyn}} = \int_0^{t_{\text{sim}}} dt \frac{d\lambda}{dt} \frac{\partial H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \lambda)}{\partial \lambda} \quad (6.11)$$

En règle générale, le travail dynamique n'est pas égal au travail quasi-statique. Cette différence vient du fait de la nature non-équilibrée et irréversible du processus dynamique. Ce n'est plus le cas si t_{sim} tend vers l'infini : la transformation du système de référence vers le système étudié devient très lente. Le processus dynamique est alors quasi-statique et réversible (figure 6.1).

$$W_{\text{dyn}} = W_{\text{qs}} \text{ si } t_{\text{sim}} \rightarrow \infty$$

L'application de cette méthode nécessite que la fonction $\lambda(t)$ évolue lentement par rapport au temps caractéristique du système.

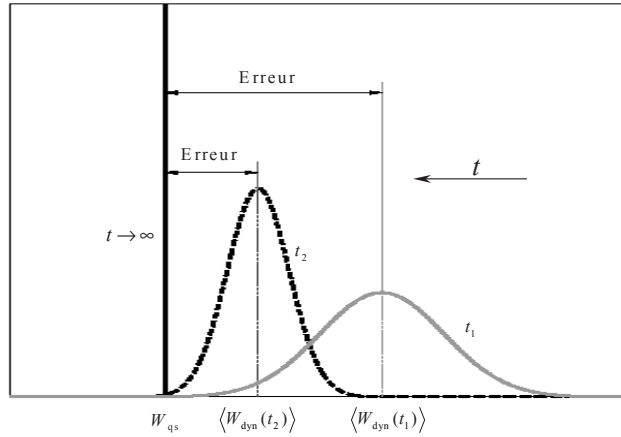


FIG. 6.1: Influence du temps total de simulation sur l'estimation W_{dyn} du travail W_{qs} . Cette figure illustre l'évolution de la distribution de W_{dyn} avec le temps de simulation (le temps de simulation est croissant de la droite vers la gauche). Pour un temps de simulation infini, le biais (erreur) est nul. Cette figure est tirée de l'article de de Koning et al. (2000).

6.2 L'Hamiltonien Reversible Scaling

La méthode Reversible Scaling consiste à calculer l'évolution de l'énergie libre en fonction de la température dans l'approximation où le processus dynamique tend vers le processus quasi-statique. Les "ingrédients" de cette méthode sont :

- la valeur de l'énergie libre à une température fixée (T_0) qui définit le système de référence,
- l'Hamiltonien couplé $H(\lambda(t))$ entre le système étudié et le système de référence. Il est construit en décalant simplement le système étudié par un facteur dépendant du temps $\lambda(t)$, on le note H_{RS} (voir équation ci-dessous).

Rappelons que notre système étudié constitué de N atomes est décrit, dans le formalisme de Tight-Binding, par l'Hamiltonien H_{TB} suivant :

$$H_{\text{TB}} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + V_{\text{TB}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (6.12)$$

On suppose maintenant que le système étudié se trouve dans un état thermodynamique équilibré à la température T_0 . L'énergie libre totale (configuration + cinétique) s'écrit :

$$F_{\text{TB}}(T_0) = -k_B T_0 \ln \left[\frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \exp \left(-\frac{V_{\text{TB}}}{k_B T_0} \right) \right] + (3N - 6)k_B T_0 \ln \Lambda(T_0) \quad (6.13)$$

où

$$\Lambda(T_0) = \sqrt{h^2/2\pi m k_B T_0} \quad (6.14)$$

Considérons ensuite le système décalé dont l'Hamiltonien, noté H_{RS} , peut s'écrire comme :

$$H_{\text{RS}}(\lambda(t)) = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \lambda(t)V_{\text{TB}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (6.15)$$

où la fonction $\lambda(t)$ est une fonction continue, à *valeurs positives*, dont la forme sera discutée plus tard.

De la même manière, l'énergie libre du système décalé est alors donnée par :

$$F_{\text{RS}}(T_0, \lambda(t)) = -k_B T_0 \ln \left[\frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \exp \left(-\frac{V_{\text{TB}}}{k_B T} \right) \right] + (3N - 6)k_B T_0 \ln \Lambda(T_0) \quad (6.16)$$

où le facteur de Boltzmann $\exp(-\lambda(t)V_{\text{TB}}/k_B T_0)$ a été écrit sous la forme $\exp(-V_{\text{TB}}/k_B T)$ en introduisant une température effective T définie par :

$$T = \frac{T_0}{\lambda(t)} \quad (6.17)$$

Remarquons que si l'on remplace T_0 par T dans l'équation (6.13), la partie configurationnelle de ces deux équations est la même que celle de l'équation (6.16). On peut donc obtenir la relation entre F_{TB} et F_{RS} :

$$F_{\text{TB}}(T) = -k_B T \ln \left[\frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \exp \left(-\frac{V_{\text{TB}}}{k_B T} \right) \right] + (3N - 6) k_B T \ln \Lambda(T) \quad (6.18)$$

$$= T \frac{F_{\text{RS}}(T_0, \lambda(t))}{T_0} - (3N - 6) k_B T (\ln \Lambda(T_0) - \ln \Lambda(T)) \quad (6.19)$$

On remplace $\Lambda(T)$ par l'équation (6.14) et on obtient le rapport :

$$F_{\text{TB}}(T) = T \left(\frac{F_{\text{RS}}(T_0, \lambda(t))}{T_0} + \frac{(3N-6)}{2} k_B \ln \frac{T_0}{T} \right) \quad (6.20)$$

Dans cette équation, rappelons que la variable T *dépend du temps*. Si on connaît l'énergie libre dans le système décalé à une valeur donnée de la température (T_0), cette équation nous donne l'énergie libre pour toutes les températures.

Si le temps de simulation est suffisamment long, la transformation est donc adiabatique. Le travail (positif) cumulatif est donc égal à la différence d'énergie libre entre l'instant final et l'instant initial. Ce travail est donné par :

$$\begin{aligned} W_{\text{dyn}}(t) &\equiv F_{\text{RS}}(T_0, \lambda(t)) - F_{\text{RS}}(T_0, \lambda(0)) \\ &\equiv \int_0^t dt' \frac{d\lambda}{dt'} V_{\text{TB}}(\mathbf{r}_1(t'), \dots, \mathbf{r}_N(t')) \end{aligned} \quad (6.21)$$

On en déduit :

$$\frac{F_{\text{RS}}(T_0, \lambda(t))}{T_0} = \frac{F_{\text{RS}}(T_0, \lambda(0))}{T_0} + \frac{W(t)}{T_0} \quad (6.22)$$

En utilisant la relation (6.17), on remarque que le calcul de $F_{\text{TB}}(T(t))$ à $t = 0$ donne :

$$F_{\text{TB}}(T(0)) = -k_B \frac{T_0}{\lambda(0)} \ln \left[\frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \exp \left(-\frac{\lambda(0)V_{\text{TB}}}{k_B T_0} \right) \right] + (3N-6) k_B \frac{T_0}{\lambda(0)} \ln \Lambda \left(\frac{T_0}{\lambda(0)} \right)$$

On peut donc écrire $F_{\text{RS}}(T_0, \lambda(0))$ sous la forme :

$$\begin{aligned} F_{\text{RS}}(T_0, \lambda(0)) &= -k_B T_0 \ln \left[\frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \exp \left(-\frac{\lambda(0)V_{\text{TB}}}{k_B T_0} \right) \right] + (3N-6) k_B T_0 \ln \Lambda(T_0) \\ &= \lambda(0) F_{\text{TB}}(T(0)) - (3N-6) k_B T_0 \ln \Lambda \left(\frac{T_0}{\lambda(0)} \right) + (3N-6) k_B T_0 \ln \Lambda(T_0) \end{aligned}$$

Finalement, l'expression de l'évolution de l'énergie libre en fonction de la température est donnée par :

$$\frac{F_{\text{TB}}(T(t))}{T(t)} = \frac{F_{\text{TB}}(T(0))}{T(0)} + \frac{W(t)}{T_0} - \frac{(3N-6)}{2} k_B \ln \frac{T(t)}{T(0)} \quad (6.23)$$

où $T(t)$ est donnée par l'équation (6.17). En notant t_{RS} la durée de la simulation Reversible Scaling, on obtient l'énergie libre entre T_0 et $\frac{T_0}{\lambda(t_{\text{RS}})}$.

La difficulté dans la dernière expression est que l'on doit connaître la valeur de $F_{\text{TB}}(T(0))$ dans la simulation RS. En pratique, il suffit de choisir une température pour laquelle l'énergie libre peut être calculée par des techniques usuelles. Généralement, on choisit une température suffisamment basse pour pouvoir utiliser l'approximation harmonique. Nous avons effectivement pris $F_{\text{TB}}(T(0))$ comme l'énergie libre harmonique.

6.3 La fonction $\lambda(t)$

On peut à priori choisir n'importe quelle forme pour la fonction $\lambda(t)$. Néanmoins, comme pour la méthode Adiabatic Switching, cette fonction doit être une fonction lisse et varier lentement pour s'adapter aux processus dynamiques non équilibrés. Dans le formalisme Reversible Scaling, la fonction $\lambda(t)$ est choisie de sorte que $\lambda(t) \geq 0$. Elle peut commencer soit à 0 soit à 1. En cela, elle diffère de la méthode Adiabatic Switching. Deux fonctions sont proposées dans l'article de de Koning et al. (2000) et illustrées dans la figure 6.2 :

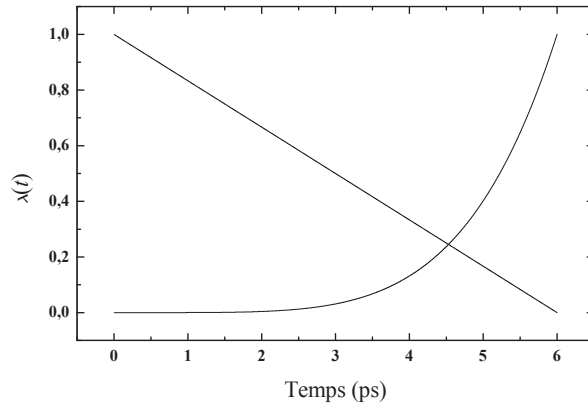


FIG. 6.2: Deux formes différentes proposées par de Koning et al. (2000) pour la fonction $\lambda(t)$, utilisée au cours d'une simulation Reversible Scaling (6 ps). La forme fonctionnelle associée à la figure du-haut est donnée par l'équation (6.24) et celle de la figure du-bas correspond à l'équation (6.25). Dans notre cas, nous avons toujours utilisé la fonction linéaire (6.24).

- Pour un processus RS fonctionnant dans le sens inverse ($\lambda(0) = 1$)

$$\lambda(t) = 1 - \frac{t}{t_{\text{RS}}} \quad (6.24)$$

où t_{RS} est le temps total de simulation RS ($t_{\text{RS}} \equiv t_{\text{sim}}$).

– Par contre, lorsque $\lambda(0) = 0$, la fonction choisie a la forme :

$$\lambda(t) = \left(\frac{t}{t_{\text{RS}}} \right)^5 \quad (6.25)$$

Nous avons choisi la forme fonctionnelle de $\lambda(t)$ donnée par l'équation (6.25). Cette fonction a été également utilisée dans le travail de Calvo et al. (2001). Comme dans la méthode Adiabatic Switching, le temps de simulation doit être très grand devant le temps caractéristique du système étudié. Le temps pour une simulation RS est également choisi égal à 6 ps.

Troisième partie

Test méthodologique et optimisation des paramètres de simulation

Chapitre 7

Test du modèle de DOS anharmonique quantique

Cette partie est consacrée d'une part à la validation de notre hypothèse (décrite dans l'équation (5.24)) qui postule que la différence entre les énergies moyennes harmonique et anharmonique à une température donnée est la même dans les cas classique et quantique. D'autre part, nous vérifions la validité de l'extension de la méthode de Borjesson et al. (1991) au cas anharmonique. Pour cela, nous avons testé notre approche théorique pour trois modèles différents, en l'occurrence des systèmes à une, deux dimensions et un système à plusieurs potentiels de Morse pour lesquels la solution exacte est calculable algébriquement. Dans un premier temps, nous comparerons la distribution d'énergie moyenne anharmonique quantique en fonction de la température puis, lorsque cela est possible, les densités d'états.

7.1 Système à une dimension

Nous allons tout d'abord étudier un oscillateur anharmonique à une dimension soumis à un potentiel perturbateur en \widehat{X}^4 :

$$H_{1D} = \frac{P^2}{2m} + A \widehat{X}^2 + B \widehat{X}^4. \quad (7.1)$$

où $A = \frac{1}{2}m\omega_0^2$, $B = \hbar\omega_0(m\omega_0/\hbar)^2$, et où $B\widehat{X}^4$ noté H'_{1D} par la suite est considéré comme un terme de perturbation. Ce potentiel anharmonique est symétrique et plus courbé (étroit) que le potentiel harmonique. L'énergie moyenne anharmonique est donc moins grande que dans le cas harmonique à la même température (voir le résultat présenté ci-dessous et la figure 7.1).

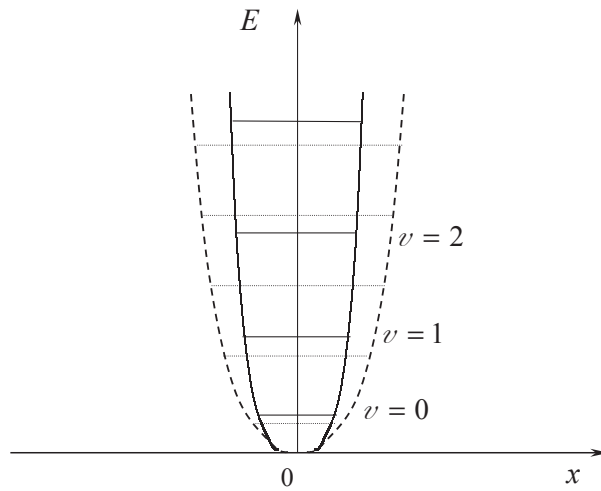


FIG. 7.1: Potentiel anharmonique (courbe continue) et potentiel harmonique associé (courbe discontinue) à une dimension.

Solution exacte

Dans un oscillateur harmonique, les vecteurs propres $|\varphi_v\rangle$ s'écrivent sous la forme d'un polynôme d'Hermite. Les valeurs propres $\varepsilon_v^{(h)}$ associées aux $|\varphi_v\rangle$ sont données par :

$$\varepsilon_v^{(h)} = (v + 1/2)\hbar\omega_0 \quad (7.2)$$

avec v le nombre quantique vibrationnel.

Dans le cas d'un système anharmonique à une dimension, les valeurs propres, notées $\varepsilon_v^{(a)}$, sont calculées à partir de la diagonalisation de la matrice du Hamiltonien H_{1D} [Eq. (7.1)]. Cette matrice est développée dans la base des vecteurs propres $\{|\varphi_v\rangle\}$ de l'opérateur harmonique associé.

Pour simplifier considérablement la construction de cette matrice, l'opérateur \hat{X} dans l'équation (7.1) peut être écrit comme la somme des opérateurs de création a^+ et d'annihilation a :

$$\hat{X} = \frac{1}{\sqrt{2}} (a^+ + a)$$

En utilisant les relations entre a^+ , a et \hat{N} (\hat{N} défini par $\hat{N} = a^+a$) :

$$\begin{aligned} [a, a^+] &= 1 \\ [\widehat{N}, a^+] &= a^+ \\ [\widehat{N}, a] &= -a \end{aligned}$$

On déduit immédiatement les seuls éléments non-nuls de H'_{1D} associés à $|\varphi_v\rangle$:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{v+4} | H'_{1D} | \varphi_v \rangle &= \frac{1}{4} B \left(\frac{\hbar}{m\omega_0} \right)^2 \sqrt{(v+1)(v+2)(v+3)(v+4)} \\ \langle \varphi_{v-4} | H'_{1D} | \varphi_v \rangle &= \frac{1}{4} B \left(\frac{\hbar}{m\omega_0} \right)^2 \sqrt{v(v-1)(v-2)(v-3)} \\ \langle \varphi_{v+2} | H'_{1D} | \varphi_v \rangle &= \frac{1}{2} B \left(\frac{\hbar}{m\omega_0} \right)^2 (2v+3) \sqrt{(v+1)(v+2)} \\ \langle \varphi_{v-2} | H'_{1D} | \varphi_v \rangle &= \frac{1}{2} B \left(\frac{\hbar}{m\omega_0} \right)^2 (2v-1) \sqrt{v(v-1)} \\ \langle \varphi_v | H'_{1D} | \varphi_v \rangle &= \frac{1}{4} B \left(\frac{\hbar}{m\omega_0} \right)^2 \left[6 \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{3}{2} \right] \end{aligned}$$

Il faut noter que la matrice de cet Hamiltonien est une matrice symétrique carrée.

Une fois la matrice H_{1D} (dont la taille est égale au nombre total d'états vibrationnels) construite, on peut en déduire les valeurs propres, par diagonalisation. Le nombre quantique vibrationnel pourrait a priori prendre des valeurs allant jusqu'à l'infini (voir figure 7.1). Cependant, pour pouvoir diagonaliser cette matrice, nous devons choisir une valeur limite pour v (nous avons choisi v égal à 50 après avoir analysé la convergence des résultats).

Lorsque les valeurs propres $\varepsilon_v^{(a)}$ sont obtenues, l'énergie moyenne quantique $\langle E^{(a,q)} \rangle_\beta$ de ce système est analytiquement calculée comme la moyenne des valeurs propres pondérées par la distribution de Boltzmann à une valeur de β donnée (température fixée) :

$$\langle E^{(a,q)} \rangle_\beta = \frac{\sum_v \varepsilon_v^{(a)} \exp(-\beta \varepsilon_v^{(a)})}{\sum_v \exp(-\beta \varepsilon_v^{(a)})} \quad (7.3)$$

Pour calculer cette moyenne de manière fiable, il est donc nécessaire que les facteurs de Boltzmann soient négligeables pour les indices v supérieurs à 50 ($\exp(-\beta \varepsilon_v) \ll 1$, ce qui fixe notre limite en température).

Résultat obtenu avec notre modèle

Dans l'approximation harmonique ($B = 0$), l'énergie moyenne classique $\langle E^{(h,cl)} \rangle_\beta$ est :

$$\langle E^{(h,cl)} \rangle_\beta = g/\beta \quad (7.4)$$

et l'énergie moyenne quantique est calculée directement à partir de l'équation (5.14) :

$$\langle E^{(h,q)} \rangle_\beta = \sum_{i=1}^g \hbar\omega_{0,i} \left(\frac{1}{2} + \frac{\exp(-\beta\hbar\omega_{0,i})}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega_{0,i})} \right) \quad (7.5)$$

ici $g = 1$.

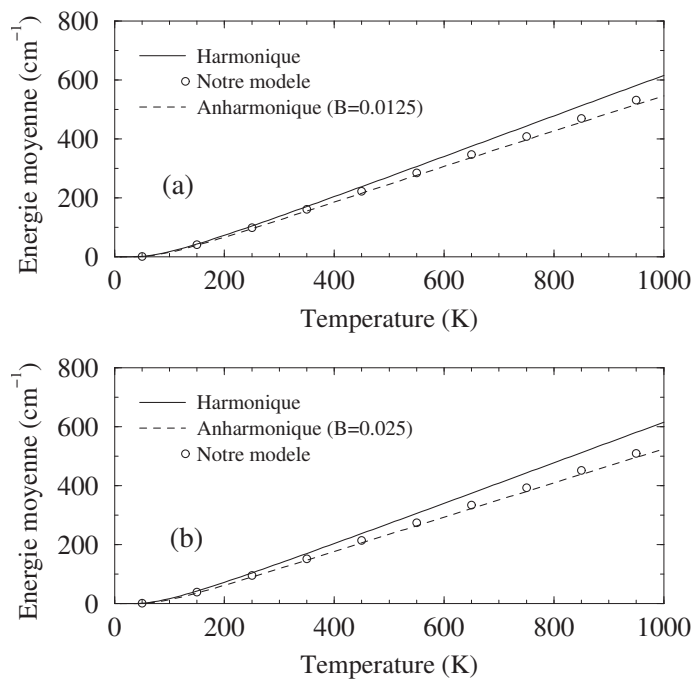


FIG. 7.2: Comparaison de l'énergie moyenne quantique anharmonique exacte (courbe pointillée) avec l'énergie moyenne quantique anharmonique calculée par notre modèle (cercles) en fonction de la température pour deux valeurs du degré d'anharmonicité. La courbe continue dans les deux figures représente l'énergie moyenne harmonique ($A = 0.10 \text{ eV} \cdot \text{Å}^{-2}$). Le coefficient B vaut $0.0125 \text{ eV} \cdot \text{Å}^{-4}$ pour la figure (a) et $0.0250 \text{ eV} \cdot \text{Å}^{-4}$ pour la figure (b). On voit que les énergies moyennes anharmoniques quantiques résultant de notre modèle sont en très bon accord avec le calcul exact. Notons que l'anharmonicité atteint des valeurs assez importantes dans ces cas tests (de l'ordre de 10 % à 1000 K).

Dans le cas anharmonique, nous avons effectué des simulations de dynamique moléculaire classique à différentes énergies internes. La température cinétique moyenne est

également calculée tout au long de la trajectoire microcanonique de chaque simulation de 400 ps (le pas d'intégration est choisi égal à 0.2 fs) :

$$T_{\text{cin}} = \frac{2E_{\text{cin}}}{k_{\text{B}}} \quad (7.6)$$

Nous avons ainsi obtenu l'évolution de l'énergie moyenne anharmonique classique en fonction de la température. La courbe $g(\beta)$ est obtenue directement grâce à sa définition donnée par l'équation (5.25)

Finalement, nous calculons l'énergie moyenne anharmonique quantique par notre hypothèse (5.26). La comparaison entre l'énergie anharmonique quantique exacte et l'énergie anharmonique quantique déduite par notre approche est montrée dans les figures 7.2a et (7.2b) pour deux valeurs différentes du paramètre B ($B = 0.025 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-4}$ et $B = 0.05 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-4}$) avec $A = 0.10 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$. La masse m est égale à 1 amu. Pour cette valeur de A , la fréquence harmonique vaut 164.4 cm^{-1} , la fréquence fondamentale anharmonique vaut 170.1 cm^{-1} pour $B = 0.0125 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-4}$ et 175.2 cm^{-1} pour $B = 0.0250 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-4}$. Dans ces figures, on voit que l'énergie moyenne quantique anharmonique obtenue à partir du modèle (cercles) est en très bon accord avec la solution exacte (courbe pointillée).

7.2 Système à deux dimensions

Nous allons maintenant tester notre hypothèse dans le cas d'un potentiel anharmonique décrivant le couplage entre deux oscillateurs harmoniques ($\omega_{0,1} = \omega_{0,2} = \omega_0$) :

$$H_{2\text{D}} = \frac{1}{2m}(P_x^2 + P_y^2) + C(X^2 + Y^2) + D X^2 Y^2. \quad (7.7)$$

où $C = \frac{1}{2}m\omega_0^2$ et $D = \hbar\omega_0 (m\omega_0/\hbar)^2$

Les seuls éléments de matrice non-nuls de $H'_{2\text{D}} = D X^2 Y^2$ associés à $|\varphi_v\rangle$ sont :

$$\langle \varphi_{v_i, v_j+2} | H'_{2\text{D}} | \varphi_{v_i, v_j} \rangle = \frac{1}{4} D \left(\frac{\hbar}{m\omega_0} \right)^2 (2v_i + 1) \sqrt{(v_j + 1)(v_j + 2)}$$

$$\langle \varphi_{v_i, v_j-2} | H'_{2\text{D}} | \varphi_{v_i, v_j} \rangle = \frac{1}{4} D \left(\frac{\hbar}{m\omega_0} \right)^2 (2v_i + 1) \sqrt{(v_j - 1)(v_j - 2)}$$

$$\langle \varphi_{v_i+2, v_j} | H'_{2\text{D}} | \varphi_{v_i, v_j} \rangle = \frac{1}{4} D \left(\frac{\hbar}{m\omega_0} \right)^2 (2v_j + 1) \sqrt{(v_i + 1)(v_i + 2)}$$

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{v_i-2, v_j} | H'_{2D} | \varphi_{v_i, v_j} \rangle &= \frac{1}{4} D \left(\frac{\hbar}{m\omega_0} \right)^2 (2v_j + 1) \sqrt{(v_i - 1)(v_i - 2)} \\ \langle \varphi_{v_i+2, v_j+2} | H'_{2D} | \varphi_{v_i, v_j} \rangle &= \frac{1}{4} D \left(\frac{\hbar}{m\omega_0} \right)^2 \sqrt{(v_i + 1)(v_i + 2)(v_j + 1)(v_j + 2)} \\ \langle \varphi_{v_i-2, v_j-2} | H'_{2D} | \varphi_{v_i, v_j} \rangle &= \frac{1}{4} D \left(\frac{\hbar}{m\omega_0} \right)^2 \sqrt{(v_i - 1)(v_i - 2)(v_j - 1)(v_j - 2)} \\ \langle \varphi_{v_i, v_j} | H'_{2D} | \varphi_{v_i, v_j} \rangle &= \frac{1}{4} D \left(\frac{\hbar}{m\omega_0} \right)^2 (2v_i + 1)(2v_j + 1) \end{aligned}$$

L'énergie moyenne anharmonique est obtenue de la même manière dans le cas du potentiel à deux dimensions et dans le cas du potentiel à une dimension. Les paramètres C et D pour ce potentiel sont choisis égaux à $0.075 \text{ eV} \cdot \text{Å}^{-2}$ et $0.050 \text{ eV} \cdot \text{Å}^{-4}$ respectivement. La masse est égale à 1 uma. Les fréquences harmoniques sont identiques et sont égales à 201.2 cm^{-1} . L'énergie de point zéro anharmonique est égale à 203.9 cm^{-1} .

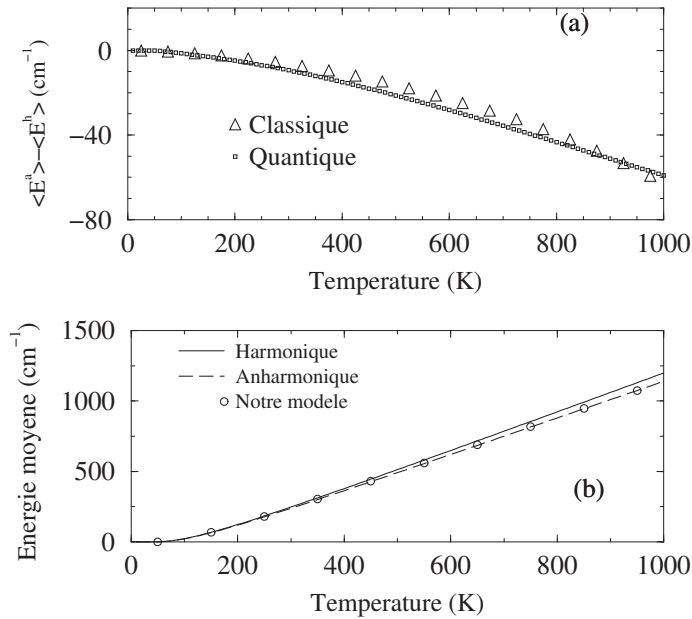


FIG. 7.3: a) Evolution, en fonction de la température, de la différence entre l'énergie moyenne anharmonique et l'énergie moyenne harmonique dans le cas classique (triangles) et dans le cas quantique (cercles). b) L'énergie moyenne harmonique quantique (courbe continue), l'énergie moyenne anharmonique quantique exacte (courbe pointillée) et l'énergie moyenne anharmonique quantique déduite à partir de notre modèle (cercles) en fonction de la température.

La diagonalisation de la matrice de H_{2D} de taille $(v_i * v_j \times v_i * v_j)$ avec $v_i = v_j = 50$ est effectuée pour obtenir les valeurs propres, dont on en déduit l'énergie moyenne anhar-

nique quantique exacte en fonction de la température par la formule (7.3). La dynamique moléculaire est également utilisée pour calculer l'énergie moyenne anharmonique classique en fonction de la température. Un nombre important de jeux de conditions initiales (X, Y, P_x et P_y) doit être pris en compte pour bien explorer l'espace des phases. Pour chaque jeu de conditions initiales, nous effectuons une simulation de 200 ps ($\Delta t = 0.2$ fs). Les résultats finaux sont obtenus en moyennant sur les $5 \cdot 10^5$ simulations.

Ces résultats, présentés dans la figure 7.3, permettent de vérifier notre hypothèse pour un potentiel anharmonique couplé. La figure 7.3a montre que les différences entre l'énergie moyenne anharmonique et l'énergie moyenne harmonique suivent le même comportement dans le cas quantique que dans le cas classique. A partir de l'équation (7.3), nous déduisons l'énergie moyenne anharmonique quantique et nous la comparons avec le calcul exact. Un bon accord est obtenu.

Nous avons ensuite calculé la densité d'états par la méthode du comptage (Stein et Rabinovitch, 1973) à partir de la connaissance des valeurs propres. Grâce à la méthode de Borjesson et al. (1991), nous calculons des coefficients a , b et c (voir équations (5.19), (5.18) et (5.17)). Finalement, à partir de notre modèle, nous déduisons également la densité d'états (voir équation (5.9)) en calculant les coefficients a' , b' et c' (voir équations (5.30), (5.29) et (5.28)) grâce à la connaissance de trois fonctions thermodynamiques anharmoniques quantiques. Les résultats sont reportés dans la figure 7.4. La densité d'états obtenue par cette approche est une fonction continue versus la température bien que ce système soit de basse dimensionalité.

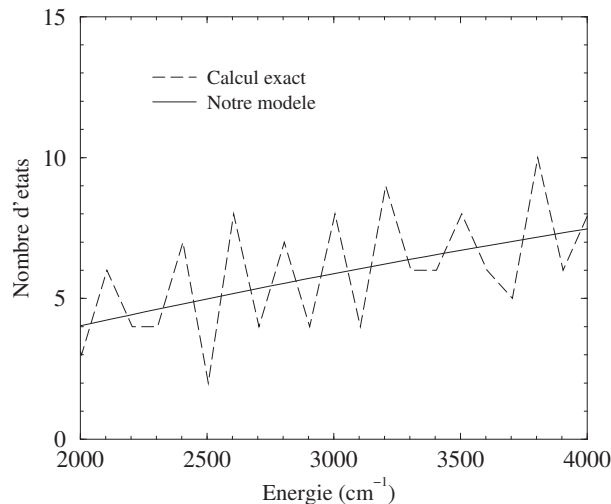


FIG. 7.4: Nombre d'états vibrationnels dans un potentiel anharmonique à deux dimensions en fonction de l'énergie interne pour un intervalle en énergie égal à 100 cm^{-1} . Le résultat obtenu par notre modèle (courbe continue) suit la même évolution que le résultat obtenu par le calcul exact (courbe discontinue).

7.3 Système de N potentiels de Morse indépendants

Le potentiel de Morse (voir figure 7.5) est une expression purement empirique dont la forme mathématique est la suivante :

$$V_M(r) = D_e(1 - \exp[-\gamma(r - r_{eq})])^2 \quad (7.8)$$

où D_e est l'énergie de dissociation (comprenant l'énergie de point zéro), et r_{eq} la position d'équilibre.

Un défaut du potentiel de Morse apparaît lorsque r tend vers 0, V_M tend alors vers une valeur finie (ce qui n'est pas le cas pour le potentiel d'interaction réel des molécules).

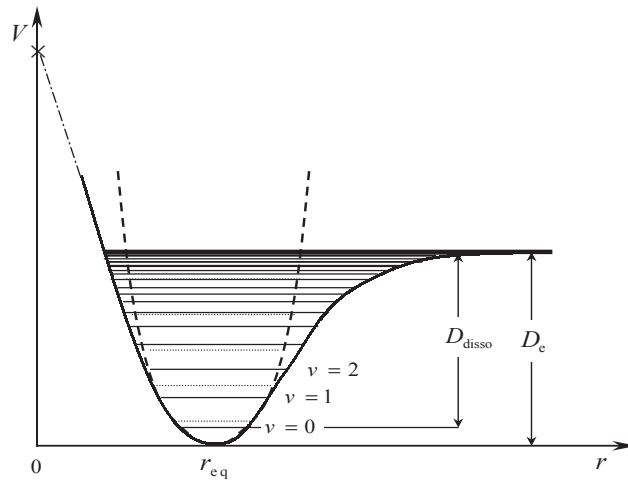


FIG. 7.5: Schéma représentant la courbe du potentiel de Morse.

Ce potentiel est souvent utilisé pour décrire approximativement la courbe d'énergie potentielle dans les systèmes diatomiques. Il est pratique car il permet de résoudre les équations de Hamilton de façon analytique par différentes approximations (pour les détails voir la théorie des perturbations (Morse, 1929), la théorie des factorisations (Infeld et Hull, 1951), la mécanique quantique exacte (Wallace, 1976)). Les énergies propres sont connues sous la forme suivante (en se limitant au terme d'ordre 2) :

$$E(v) = \hbar\omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) - \text{const} \hbar\omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

où v est le *nombre quantique vibrationnel* ($v = 1, 2, 3, \dots$), ω_0 est la fréquence harmonique et

$$\text{const} = \frac{\hbar\omega_0}{4D_e}$$

ω_0 (cm ⁻¹)	D_e (eV)	r_{eq} (Å)	γ (Å ⁻¹)
3000	4	1.4	0.34023
1600	4	1.4	0.54436
1200	4	1.4	0.81654
800	4	1.4	1.0887
500	4	1.4	2.0414

TAB. 7.1: Les paramètres caractéristiques d'un système de 5 potentiels de Morse. Les valeurs D_e et r_{eq} sont valables pour tous les oscillateurs. Les fréquences sont choisies volontairement très proches de celles caractéristiques des modes de vibration des PAHs.

Cette quantité, généralement très petite devant 1, à valeur positive est connue sous le nom de *constante anharmonique*. Les études précédentes montrent que la contribution des termes d'ordre supérieur dans l'expression de l'énergie est très petite. Nous les négligerons donc. Il s'ensuit que les niveaux énergétiques vont converger vers une valeur limite qui correspond à la dissociation de la molécule.

Supposons que nous connaissions la valeur de deux paramètres ω_0 et D_e . La portée, notée γ , de ce potentiel (équation (7.8)) est dépendante de ces deux paramètres :

$$\begin{aligned} \gamma &= \sqrt{\frac{2\pi^2 c m}{D_e h}} \hbar \omega_0 \\ &= 1360.9 \times 10^{-6} \frac{\hbar \omega_0}{\sqrt{D_e}} \end{aligned} \quad (7.9)$$

Dans cette dernière expression, D_e est en eV, ω_0 est en cm⁻¹, m est en uma et γ est en Å⁻¹.

Nous considérons maintenant un système contenant 5 oscillateurs du type Morse de fréquences harmoniques ($\omega_{0,1}, \dots, \omega_{0,5}$). On en déduit alors les portées de Morse correspondantes ($\gamma_1, \dots, \gamma_5$). Ces valeurs sont tabulées dans la table 7.1.

Comme les potentiels de Morse ne sont pas couplés, on effectue sur chacun d'eux la même procédure que dans le cas du système à une dimension. Nous sommes étonnés par le désaccord entre notre résultat et le calcul exact. La raison peut venir du fait que les températures ne sont pas bien déterminées à chaque simulation microcanonique car les potentiels ne sont pas couplés entre eux.

Nous allons ensuite utiliser la théorie des perturbations pour calculer la fonction de partition anharmonique classique !classique !anharmonique (Fayette, 2002). En appliquant le développement de Taylor pour un seul potentiel de Morse exprimé dans les coordonnées

normales :

$$V_M(Q) = V_M(0) + \left. \frac{\partial V_M}{\partial Q} \right|_{Q_{\text{eq}}} Q + \frac{1}{2!} \left. \frac{\partial^2 V_M}{\partial Q^2} \right|_{Q_{\text{eq}}} Q^2 + \frac{1}{3!} \left. \frac{\partial^3 V_M}{\partial Q^3} \right|_{Q_{\text{eq}}} Q^3 + \dots \quad (7.10)$$

Les premier et deuxième termes sont égaux à zéro. L'Hamiltonien de Morse peut donc s'écrire sous la forme :

$$H_M = \left(\frac{P^2}{2} + \frac{1}{2} \omega_0^2 Q^2 \right) + V_{a,M}(Q) \quad (7.11)$$

avec

$$V_{a,M}(Q) = \sum_{k \geq 3} \frac{\Gamma^{(k)}}{k!} Q^k \quad (7.12)$$

où

$$\begin{aligned} \Gamma^{(k)} &= \left(\frac{\partial^k V_M}{\partial Q^k} \right)_{Q_{\text{eq}}} \\ &= (-1)^k \frac{D_e a^k}{m^{\frac{k}{2}}} [(2)^k - 2] \end{aligned} \quad (7.13)$$

L'expression de la fonction de partition anharmonique classique dans un volume V à l'équilibre thermodynamique T ($k_B T = 1/\beta$) est donnée par :

$$Z^{\text{a,cl}}(\beta) = \frac{1}{V} \int dP \exp(-\beta P^2/2) \times \quad (7.14)$$

$$\int dQ \exp(-\beta \omega_0^2 Q^2/2) \exp(-\beta V_{a,M}(Q)) \quad (7.15)$$

Comme $V_{a,M}(Q)$ est petit, on effectue alors le développement limité de la seconde exponentielle :

$$Z^{\text{a,cl}}(\beta) = \frac{1}{V} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta}} \times \quad (7.16)$$

$$\int dQ \exp(-\beta \omega_0^2 Q^2/2) \left\{ 1 + \sum_{n>0} \frac{(-\beta)^n}{n!} \left(\sum_{k \geq 3} \frac{\Gamma^{(k)}}{k!} Q^k \right)^n \right\} \quad (7.17)$$

Cette intégrale étant une somme d'intégrales du type de Gauss dont la formule est donnée par :

$$\begin{aligned} I_m &= \int_{-\infty}^{+\infty} dQ Q^m \exp(-aQ^2/2) \\ &= I_0 \frac{(m-1) \times \dots \times 5 \times 3 \times 1}{a^{m/2}} \text{ pour } m = 2\ell \ (\ell = 1, 2, 3, \dots) \\ &= 0 \text{ pour } m = 2\ell + 1 \end{aligned}$$

avec

$$I_0 = \sqrt{\frac{2\pi}{a}}$$

En mettant le résultat de l'intégrale dans la dernière équation de $Z^{\text{a,cl}}(\beta)$, nous remarquons que la fonction de partition est proportionnelle à un polynôme en $1/\beta$ d'ordre infini. En se limitant à l'ordre 2, on peut écrire cette fonction de partition sous la forme suivante :

$$Z^{\text{(a,cl)}}(\beta) = Z^{\text{(h,cl)}}(\beta) \left[1 + \frac{A}{\beta} + \frac{B}{\beta^2} \right] \quad (7.18)$$

où $Z^{\text{(h,cl)}}(\beta)$ est la fonction de partition harmonique classique :

$$Z^{\text{(h,cl)}}(\beta) = \frac{2\pi}{V} \frac{1}{\beta\omega_0}$$

et les coefficients A et B sont donc donnés par :

$$\begin{aligned} A &= \frac{5 \times 3}{2\omega_0^6} \left(\frac{\Gamma^{(3)}}{3!} \right)^2 - \frac{3}{\omega_0^4} \frac{\Gamma^{(4)}}{4!} \\ B &= -\frac{5 \times 3}{\omega_0^6} \frac{\Gamma^{(6)}}{6!} + \frac{7 \times 5 \times 3}{\omega_0^8} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\Gamma^{(4)}}{4!} \right)^2 + \frac{\Gamma^{(3)}\Gamma^{(5)}}{3!5!} \right] \\ &\quad - \frac{9 \times 7 \times 5 \times 3}{2\omega_0^{10}} \left(\frac{\Gamma^{(3)}}{3!} \right)^2 \frac{\Gamma^{(4)}}{4!} + \frac{11 \times 9 \times 7 \times 5 \times 3}{\omega_0^{12}} \left(\frac{\Gamma^{(3)}}{3!} \right)^4 \end{aligned}$$

En utilisant les deux équations (7.13) et (7.9), ces coefficients s'écrivent sous une forme simple :

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{2D_e} \\ B &= \frac{3}{4D_e^2} \end{aligned}$$

On remarque que ces deux coefficients dépendent seulement de l'énergie de dissociation D_e . A partir de l'équation (7.18), on déduit immédiatement l'énergie moyenne anharmonique classique $\langle E^{\text{(a,cl)}} \rangle_\beta$:

$$\langle E^{(a,cl)} \rangle_\beta = -\frac{\partial \ln Z^{(a,cl)}(\beta)}{\partial \beta} \quad (7.19)$$

$$= -\frac{\partial \ln Z^{(h,cl)}(\beta)}{\partial \beta} - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[1 + \frac{1}{2D_e\beta} + \frac{3}{4(D_e\beta)^2} \right] \quad (7.20)$$

$$= \frac{1}{\beta} \left(1 + \frac{6 + 2D_e\beta}{3 + 2D_e\beta + 4(D_e\beta)^2} \right) \quad (7.21)$$

où nous avons remplacé $\langle E^{(h,cl)} \rangle_\beta$ par $1/\beta$. On peut donc calculer la fonction $g(\beta)$:

$$g(\beta) = \frac{\langle E^{(a,cl)} \rangle_\beta - \langle E^{(h,cl)} \rangle_\beta}{\langle E^{(h,cl)} \rangle_\beta} \quad (7.22)$$

$$= \frac{6 + 2D_e\beta}{3 + D_e\beta + 4(D_e\beta)^2} \quad (7.23)$$

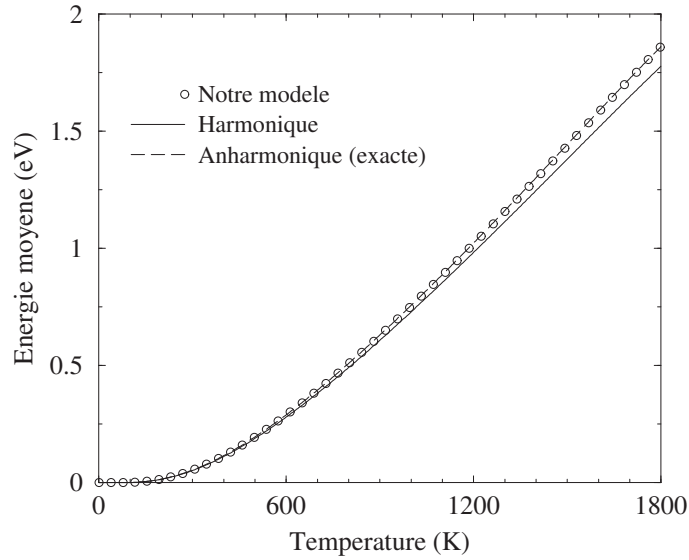


FIG. 7.6: Evolution, en fonction de la température du système de 5 potentiels de Morse indépendants, de l'énergie moyenne anharmonique quantique exacte (courbe pointillée) et de l'énergie moyenne anharmonique quantique déduite à partir de notre modèle (cercles).

Il faut mentionner ici que, l'énergie moyenne anharmonique classique pour le potentiel de Morse peut être obtenue à partir de la connaissance de la densité d'états anharmonique classique $\rho^{(a,cl)}(E)$ développée par Troë et al. (1967) :

$$\rho^{(a,cl)}(E) = \sqrt{\left(1 - \frac{E}{D_e}\right)} \frac{1}{\hbar\omega_0} \quad (7.24)$$

Dans la figure 7.6, nous présentons l'énergie moyenne anharmonique quantique calculée en sommant les énergies moyennes anharmoniques quantiques des 5 potentiels de Morse (voir table 7.1). Le résultat obtenu est en très bon accord avec le calcul exact correspondant.

La densité d'états anharmonique quantique (le nombre d'états) est représentée dans la figure 7.7. L'accord est également très bon même lorsque le nombre d'états anharmonique quantique est de 50% supérieur au nombre d'états harmonique quantique.

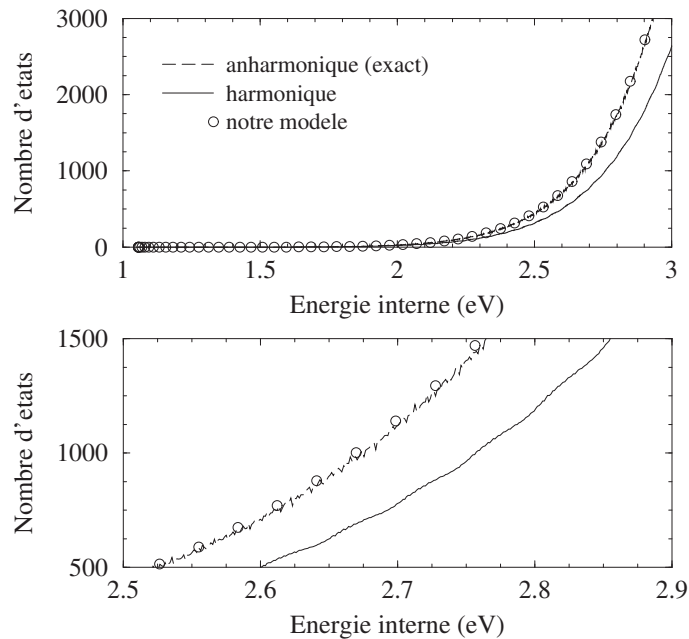


FIG. 7.7: Nombre d'états vibrationnels dans un système à 5 potentiels de Morse indépendants en fonction de l'énergie interne pour un intervalle en énergie égal à 10 cm^{-1} . Le nombre d'états harmoniques quantiques (courbe continue) et le nombre d'états anharmoniques quantiques (courbe pointillée) sont calculés par la méthode de comptage (Stein et Rabinovitch, 1973). Le nombre d'états anharmoniques quantiques résultant de notre modèle (cercles) est en bon accord avec ce calcul exact. La figure du bas présente un agrandissement de la partie droite de la figure du haut.

7.4 Application à la molécule de naphthalène

Comme nous l'avons développé dans la section précédente, le calcul de la densité d'états anharmonique quantique nécessite la connaissance du paramètre α et de la fonction anharmonique classique $g(\beta)$, qui peuvent toutes deux être estimées grâce à la méthode AS et à des simulations canoniques respectivement.

- A partir de la surface d'énergie potentielle, calculée par la méthode TB , les fréquences harmoniques de tous les modes de la molécule de naphthalène ont été déterminées par diagonalisation de la matrice Hessien , évaluée à la géométrie d'équilibre. L'énergie de point zéro harmonique obtenue est $E_{ZPE}^{(h)} = 4.174$ eV. Grâce à la méthode AS, la nouvelle énergie de point zéro en a été déduite. Finalement la valeur obtenue pour $\alpha = E_{ZPE}^{(a)}/E_{ZPE}^{(h)}$ est de 0.983.
- Dans ce travail, l'énergie anharmonique classique moyenne a été déterminée par des simulations de Nosé-Hoover à différentes températures s'étendant jusqu'à 3000 K (par intervalles réguliers de 200 K). Dans le cas de la molécule de naphthalène, cette fonction $g(\beta)$ a été tracée en fonction de la température dans la figure 7.8. Sur une telle surface d'énergie potentielle, à toutes les températures simulées (jusqu'à 2400 K), le paramètre d'anharmonicité est toujours positif. De plus, la dépendance en température du paramètre g est approximativement linéaire. Cependant, vers $T = 1200$ K une tendance à croître moins vite avec la température peut être caractérisée.

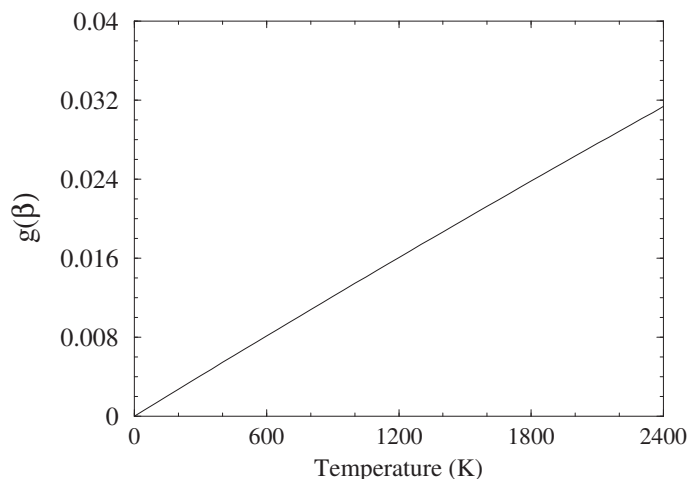


FIG. 7.8: Evolution du paramètre d'anharmonicité classique $g(\beta)$, en fonction de la température, donnée par l'équation (5.25) pour la molécule de naphthalène. L'allure de cette courbe est très proche d'une droite sur une large gamme de température.

La méthode proposée par Borjesson et al. (1991) pour obtenir la densité d'état harmonique a été appliquée en calculant les paramètres a , b et c en fonction de la température. L'équation (5.9) a été alors utilisée pour calculer la densité d'états quantique harmonique qui a ensuite été comparée à la méthode de comptage exacte proposée par Stein et Rabinovitch (1973). Les deux courbes sont présentées dans la figure 7.9. Nous nous focaliserons sur un petit domaine en énergie (entre 4 et 6 eV) pour analyser plus précisément les différences entre les deux approches théoriques. On peut observer qu'un très bon accord entre les deux méthodes est obtenu. La différence pour $\ln(\rho(E)\Delta E)$ entre les deux méthodes est toujours inférieure à 10^{-2} (deux chiffres significatifs corrects).

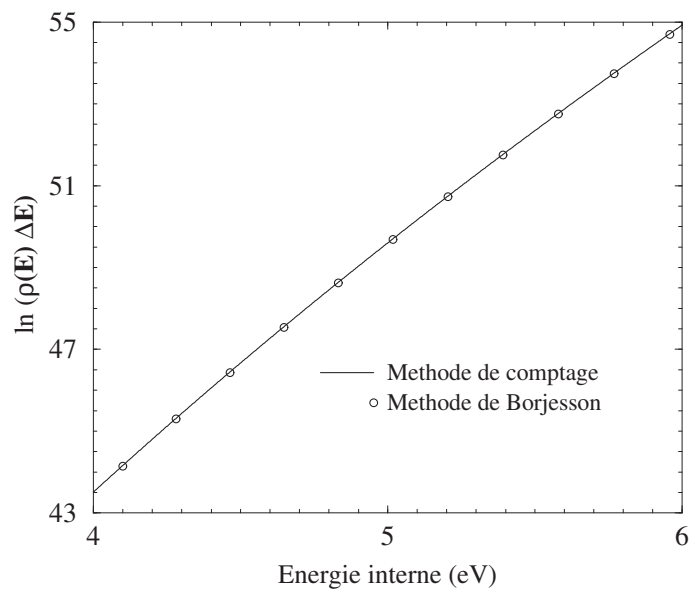


FIG. 7.9: Logarithme de la densité d'états harmonique quantique $\ln [\rho^{(h,q)}(E)\Delta E]$ en fonction de l'énergie interne pour la molécule de naphthalène. Les cercles correspondent au modèle de Borjesson et al. (1991). Les valeurs des paramètres a , b et c sont respectivement données par les relations (5.19), (5.18) et (5.17). La courbe continue a été obtenue par la méthode de comptage de Stein et Rabinovitch (1973). Le pas d'intégration pour le calcul de la densité d'états est $\Delta E = 0.0124$ eV (100 cm^{-1}). L'accord entre les deux méthodes est parfait jusqu'à trois chiffres après la virgule.

Connaissant la valeur de α et la fonction $g(\beta)$, les paramètres a' , b' and c' sont évalués grâce aux équations (5.23), (5.22) et (5.21). Ils sont ensuite comparés aux paramètres harmoniques a , b et c (équations (5.19), (5.18) et (5.17)). Ainsi les effets de l'anharmonicité de la surface d'énergie potentielle peuvent être étudiés. Ces paramètres ont été tracés en fonction de la température dans la figure 7.10 dans les cas harmonique et anharmonique.

A basse température, on constate que $b' < b$, ce qui est une conséquence directe du fait que l'énergie de point zéro anharmonique calculée $E_{ZPE}^{(a)}$ est plus petite que l'énergie de point zéro harmonique $E_{ZPE}^{(h)}$ puisque le coefficient α ($=0.983$) est inférieur à l'unité. En effet, dans l'équation (5.22), la plus grande contribution à basse température est la différence entre les énergies de point zéro puisque la dérivée $g'(\beta)$ est très faible. Par contre, à partir d'environ 1000 K, b' devient plus grand que b car l'évolution de b' est de plus en plus dictée par $g'(\beta)$ (voir équation (5.29)) qui est toujours négatif (c.f. l'évolution de $g(\beta)$ en fonction de T). Ainsi, de manière globale, le paramètre b' décroît plus rapidement que b à cause de l'anharmonicité.

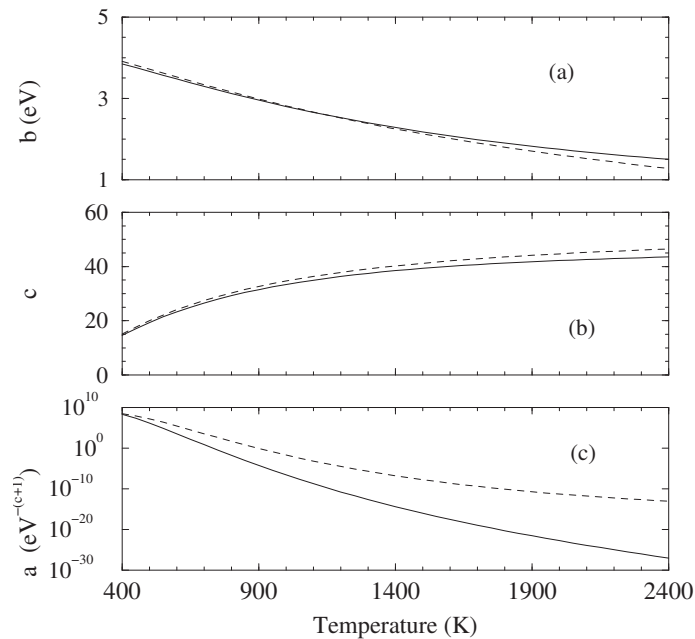


FIG. 7.10: Variation, en fonction de la température, des paramètres a , b et c du modèle de Borjesson et al. (1991) (harmonique quantique) ainsi que des paramètres a' , b' et c' de notre modèle (généralisation du modèle de Borjesson et al. (1991) au cas anharmonique quantique) en fonction de la température. Les courbes en trait plein et en trait pointillé représentent respectivement les cas harmonique (modèle de Borjesson et al. (1991)) et anharmonique (notre modèle). La figure du haut présente les paramètres b et b' , celle du milieu, les paramètres c et c' et celle du bas, les paramètres a et a' . Ces valeurs ont été calculées pour la molécule de naphthalène.

L'évolution de la différence entre c et c' en fonction de la température s'explique facilement en considérant l'équation (5.28). A basse température, les fonctions $g(\beta)$ et $g'(\beta)$ tendent vers zéro. Ceci qui implique que c' tend vers c dans la région des basses températures. A plus haute température, la forme de la surface d'énergie potentielle est telle que la fonction d'anharmonicité classique est toujours positive et que $g'(\beta)$ est négatif. Par conséquent c' est toujours plus grand que c car le terme $g(\beta) - \beta g'(\beta)$ est positif.

Finalement, nous pouvons tracer l'évolution des paramètres a et a' (figure 7.10). Comme ces paramètres dépendent des deux précédents, l'influence de l'anharmonicité de la surface d'énergie potentielle sur a et a' est indirecte. Globalement, a' décroît moins vite que a en fonction de la température.

La densité d'états anharmonique quantique a été déduite de la dépendance en température de ces trois paramètres. Dans la figure 7.11 sont tracées les densités d'états anharmonique et harmonique jusqu'à une énergie interne de 6 eV. Il faut noter que ces courbes n'ont pas pu être calculées pour une énergie interne inférieure à 0.2 eV car, à basse énergie, la densité d'états ne peut être ajustée par une fonction lisse (ce qui est une condition nécessaire à l'emploi de cette méthode). On voit sur la figure 7.11 que l'influence de l'anharmonicité sur la densité d'états est relativement importante. Dans les systèmes PAH, l'énergie nécessaire pour briser une liaison C-H est typiquement de $E^* = 4$ eV. Pour cette valeur de l'énergie interne, le rapport entre les densités d'états anharmonique et harmonique est de 3.065. Ce rapport devient égal à 4.221 quand l'énergie interne vaut 6 eV. L'évolution de ce rapport des densités d'états peut induire des effets relativement importants sur la dynamique et le bilan énergétique du processus de fragmentation.

La densité d'états anharmonique quantique dans un système possédant un grand nombre de degrés de liberté a pu être obtenue en faisant l'hypothèse que l'énergie quantique moyenne en fonction de T est donnée par l'équation (5.24). Les tests de validité de cette hypothèse ont été présentés dans les sections précédentes pour des systèmes à une dimension et deux dimensions pour lesquels des solutions analytiques exactes existent. Dans de grosses molécules comme $C_{10}H_8$, une telle comparaison n'est pas possible. Par contre, cette méthode semi-classique peut être comparée à la description théorique récente proposée par Calvo et al. (2001), Cette méthode alternative sera décrite dans la partie (11.2.2). Nous allons comparer les résultats obtenues par notre modèle avec ceux obtenus par Calvo et al. (2001)

La fonction de partition anharmonique $Q(T)$ a été déterminée en considérant le développement en température des fréquences $\omega_i(T)$ ($i = 1, \dots, g$) (voir équation (5.8)). Le résultat est le suivant :

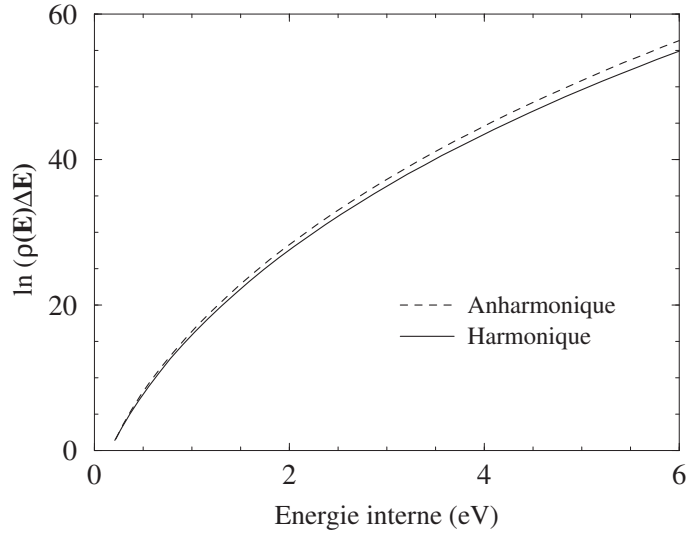


FIG. 7.11: Logarithme des densités d'états harmonique quantique ($\ln [\rho^{(h,q)}(E)\Delta E]$) et anharmonique quantique ($\ln [\rho^{(a,q)}(E)]$) en fonction de l'énergie interne pour la molécule de naphthalène. ΔE est égal à 0.0124 eV (100 cm^{-1}). La courbe en trait plein correspond au cas harmonique (modèle de Borjesson et al. (1991)), celle en trait pointillé au cas anharmonique (notre modèle).

$$Q(T) = \prod_{i=1}^g \frac{\exp(-\beta\hbar\omega_i(T)/2)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega_i(T))}$$

L'énergie moyenne anharmonique quantique a été calculée à partir de :

$$\langle E^{(a,q)} \rangle = -k_B T^2 \frac{\partial \ln Q(T)}{\partial T}$$

La figure 7.12 permet de comparer l'énergie quantique anharmonique moyenne donnée par les deux approches entre 1200 K et 2400 K. L'énergie moyenne harmonique a également été tracée sur cette figure pour visualiser les effets de l'anharmonicité. Il est évident que l'accord entre la méthode proposée par Calvo et al. (2001) et notre méthode est très satisfaisant. Comme les évolutions des énergies anharmoniques quantiques moyennes sont identiques, les deux méthodes vont donner des résultats équivalents pour les capacités calorifiques.

Sur la figure 7.13 est représentée l'évolution de la capacité calorifique en fonction de la température pour visualiser l'influence des anharmonicités sur les PAHs. Par exemple la capacité calorifique dans la description anharmonique est environ 7% plus haute que dans le cas harmonique autour de $T = 2000 \text{ K}$. Ces résultats devront être pris en compte en particulier dans les modèles astrophysiques portant sur le mécanisme de chauffage par le rayonnement UV des PAHs dans le milieu interstellaire (le Page et al., 2001).

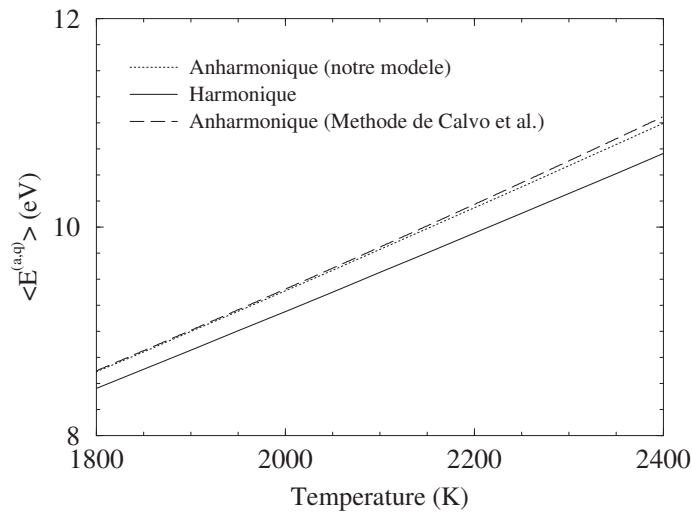


FIG. 7.12: Evolution de l'énergie moyenne quantique en fonction de la température pour la molécule de naphthalène. La courbe en trait plein correspond au cas harmonique. Elle a été calculée à partir de l'équation (5.12). Les courbes en tiretés correspondent au cas anharmonique. Celle en tirets longs a été obtenue par notre modèle. Celle en tirets courts par une méthode alternative proposée par Calvo et al. (2001). L'accord entre les deux modèles est parfait jusqu'à des valeurs élevées de la température.

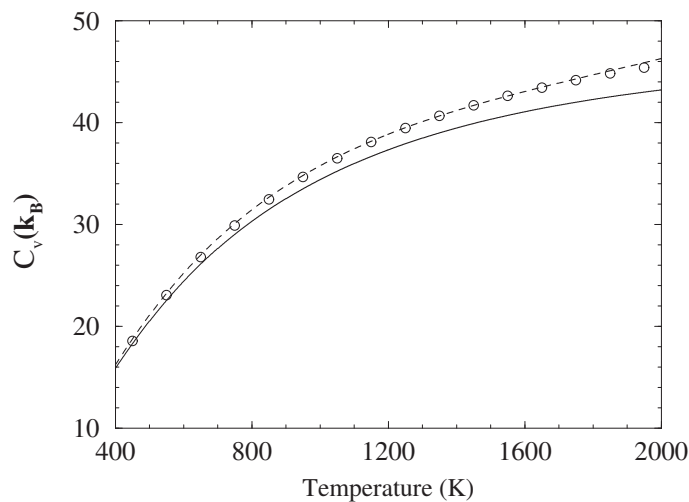


FIG. 7.13: Evolution de la capacité calorifique quantique de la molécule de naphthalène dans son état électronique fondamental en fonction de la température. La courbe en trait plein correspond au cas harmonique. Elle a été obtenue par équation (5.13). La courbe en pointillés et les cercles correspondent au cas anharmonique. Cette courbe en pointillés est donnée par le modèle de Calvo et al. (2001). Les cercles sont obtenus par notre modèle. L'accord est très bon jusqu'à des valeurs élevées de la température.

Chapitre 8

Optimisation des paramètres du potentiel

Ce chapitre a pour but de choisir un jeu de paramètres du potentiel Tight-Binding qui décrit mieux les systèmes aromatiques. Nous allons présenter nos résultats, notamment la géométrie et les fréquences de la molécule de naphthalène ($C_{10}H_8$) appartenant au groupe de symétrie D_{2h} . Cette molécule est utilisée comme molécule test dans notre étude sur les PAHs. D'une part, il s'agit de la plus petite molécule hydrocarbure aromatique polycyclique, d'autre part les données spectrales sont accessibles expérimentalement en matrice ainsi qu'en phase gazeuse. Dans les deux sections qui suivent, nous décrivons rapidement sur les outils de minimisation et de calcul des fréquences harmoniques que nous avons utilisés.

8.1 Méthode des trempes

Parmi les méthodes de minimisation usuelles (Press et al., 1986), nous avons choisi la méthode des "trempes" plutôt que d'autres méthodes déjà utilisées en physique moléculaire comme les méthodes Newton-Raphson par Wales et al. (1995), gradient conjugué, plus grande pente ("steepest descent") par Stillinger et Weber (1982), etc... pour les raisons suivantes :

- Nous pouvons facilement utiliser la simulation de dynamique moléculaire pour effectuer la minimisation.
- Ce processus "imite" le processus naturel de refroidissement. La température dans le système diminue graduellement pendant la simulation.
- Ce processus nous permet de ne pas être bloqué par les maxima de la surface de potentiel. Le système peut surmonter les petites barrières au cours de la relaxation.

Avec cette méthode, la probabilité d'être piégé dans les minima locaux est donc très faible.

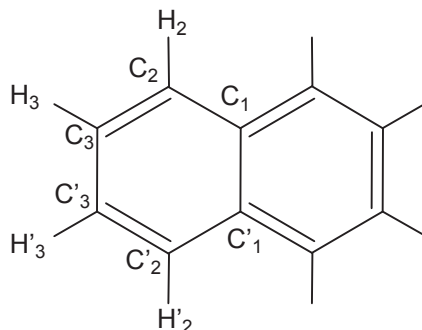


FIG. 8.1: La molécule naphthalène contenant dix atomes de carbone et huit atomes d'hydrogène ($C_{10}H_8$) est utilisée comme molécule test dans nos études. La figure représente le squelette de cette molécule avec les étiquettes qui seront utilisées dans les deux tables 8.1 et 10.1.

Nous avons utilisé la méthode des trempes (voir figure 8.2) pour déterminer les structures d'énergie minimale dans l'état électronique fondamental. Cette méthode consiste à ajouter une force de frottement (proportionnelle à la vitesse) à la force totale afin que le système perde progressivement de l'énergie pour finalement atteindre un minimum local de l'hyper-surface de potentiel. Cette force de frottement peut s'écrire sous la forme :

$$\mathbf{F}_{\text{frott}} = - \sum_{i=1}^N k \mathbf{v}_i$$

où \mathbf{v}_i est le vecteur vitesse de l'atome i , $\mathbf{F}_{\text{frott}}$ est la force de type visqueux additionnée à la force d'origine potentielle et k est le paramètre qui va influencer sur la rapidité de l'amortissement du mouvement. k est choisi pour que le système se trouve approximativement dans le régime dit critique (déterminant de l'équation caractéristique égal à zéro dans le cas de l'oscillateur harmonique amorti à une dimension).

Dans notre étude sur les molécules aromatiques polycycliques, la surface de potentiel présente quelques minima. La recherche du minimum global ne nous pose pas de problèmes. Par contre, dans les études sur les agrégats (thèse de Parneix (1993)), lorsque la taille augmente, le nombre d'isomères augmente typiquement exponentiellement. Pour renforcer la probabilité de trouver l'isomère le plus stable, la surface de potentiel est explorée initialement par la simulation de dynamique moléculaire (ou Metropolis Monte Carlo) à une énergie totale (ou température) élevée. Les processus de trempe sont introduits de temps en temps, ils vont réduire l'énergie totale (ou température) du système

jusqu'à ce que l'énergie totale atteigne la valeur de l'énergie potentielle (ou jusqu'à ce que la température descende à zéro). A très faible température, il y a toujours une chance (même très faible) pour que le système soit dans un état d'énergie élevée (distribution de Boltzmann). Il est donc possible que le système puisse sortir du minimum local pour aller vers le minimum le plus profond.

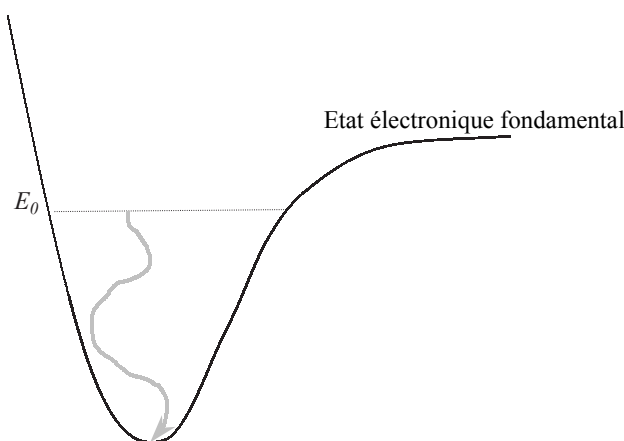


FIG. 8.2: Cette figure illustre la méthode dite *méthode des trempes*. La minimisation est effectuée à partir de la dynamique moléculaire à une valeur de l'énergie potentielle assez élevée pour éviter de rester bloqué dans un minimum local. Au cours de la simulation, le système perd progressivement à la fois de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique pour refroidir. Finalement, la molécule se trouve dans l'état fondamental électronique avec la structure à la position d'équilibre.

8.2 Fréquences harmoniques (modes normaux)

La détermination des fréquences vibrationnelles harmoniques revient à analyser la surface de potentiel en développant l'énergie potentielle en séries de Taylor à l'ordre deux autour de la position d'équilibre (en considérant des déplacements infinitésimaux). La connaissance de ces fréquences (le signe et la valeur) nous permet non seulement de déterminer les points caractéristiques (minima, point de selle, etc...) mais aussi de les comparer avec l'expérience à moindre coût.

Dans un système moléculaire composé de N atomes, les déplacements des noyaux sont définis par $3N$ coordonnées cartésiennes :

$$x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N$$

Dans la pratique, nous utiliserons les coordonnées cartésiennes pondérées par les masses, que l'on note :

$$\xi_1, \xi_2, \xi_3 \dots, \xi_{3N}$$

avec $\xi_1 = m_1^{-1/2} x_1$, $\xi_2 = m_1^{-1/2} y_1$, $\xi_3 = m_1^{-1/2} z_1, \dots$

Le mouvement des atomes peut être décrit par les équations Lagrangiennes :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\xi}_i} - \frac{\partial L}{\partial \xi_i} = 0 \quad (i = 1, \dots, 3N) \quad (8.1)$$

où L est le Lagrangien de la molécule, défini comme la différence entre l'énergie cinétique T et l'énergie potentielle V :

$$L = T - V$$

L'énergie cinétique s'écrit simplement :

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \dot{\xi}_i^2 \quad (8.2)$$

En utilisant le développement de Taylor en fonction des ξ_i du potentiel V , et en se limitant à l'ordre deux, l'énergie potentielle s'écrit :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0 \xi_i \xi_j \quad (8.3)$$

Remplaçons les équations (8.2) et (8.3) dans l'équation Lagrangienne, on obtient alors :

$$\ddot{\xi}_i + \sum_j b_{ij} \xi_j = 0 \quad (i = 1, \dots, 3N) \quad (8.4)$$

On peut également écrire cette équation sous forme matricielle :

$$\ddot{\boldsymbol{\xi}} + \mathcal{B} \boldsymbol{\xi} = 0 \quad (8.5)$$

où b_{ij} les éléments de la matrice Hessian (notée \mathcal{B}), sont définis par la dérivée seconde de l'énergie potentielle par rapport aux coordonnées généralisées à la position d'équilibre :

$$b_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0 \quad (8.6)$$

La matrice Hessian est une matrice carrée symétrique de $3N$ éléments. La solution sinusoïdale de l'équation (8.4) est :

$$\xi_i = \xi_i^0 \sin(t\sqrt{\lambda} + \delta) \quad (8.7)$$

où ξ_i^0 , λ , et δ sont les constantes à évaluer par la suite.

Pour calculer λ , on remplace l'expression de l'équation (8.7) dans l'équation (8.4). On obtient une équation séculaire pour $3N$ valeurs de λ s'écrivant sous forme d'un déterminant :

$$|\mathcal{B} - \lambda\mathcal{E}| = 0 \quad (8.8)$$

où \mathcal{E} est la matrice unité. On diagonalise la matrice Hessian \mathcal{B} , dont les valeurs propres sont les $3N$ racines de λ . Chaque racine (positive) représente un mode de vibration harmonique pour lequel tous les atomes vibrent avec la même fréquence ν qui est définie par la relation suivante :

$$\lambda = 4\pi^2\nu^2 \quad (8.9)$$

Les valeurs de ν sont appelées les fréquences des modes normaux de la molécule. Lorsque n racines ont la même valeur, on a un mode de vibration dégénéré d'ordre n .

Pour ces $3N$ valeurs de ν , on obtient généralement :

- 6 valeurs égales à zéro (pour une molécule non linéaire). Elles correspondent aux 3 mouvements translationnels et 3 mouvements rotationnels.
- Comme on effectue ce calcul à la position d'équilibre, les $3N - 6$ autres valeurs correspondent aux fréquences vibrationnelles harmoniques de la molécule.

Les vecteurs propres constituent la matrice de passage \mathcal{P} de dimension $(3N \times 3N)$ dont les éléments sont notés p_{ji} . La $i^{\text{ème}}$ colonne correspond au déplacement (relatif) des $3N$ coordonnées cartésiennes pondérées des noyaux associé au mode de vibration de fréquence ν_i . Comme la matrice Hessian est symétrique, les vecteurs propres sont donc orthonormés, c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} \sum_j p_{ji}p_{j' i'} &= \delta_{ii'} \\ \sum_j p_{ji}^2 &= 1 \end{aligned}$$

Les coordonnées normales Q_i peuvent être obtenues facilement par transformation linéaire des coordonnées cartésiennes pondérées ξ_i :

$$\xi = \mathcal{P}Q \quad (8.10)$$

La transformation inverse donne alors :

$$Q = \mathcal{P}^{-1}\xi = \mathcal{P}^t\xi \quad (8.11)$$

La procédure suivie dans cette thèse pour calculer les fréquences harmoniques est la suivante :

- Trouver la structure minimale (le gradient du potentiel doit être égal à zéro) par la méthode des trempes.
- Construire la matrice Hessian dans les coordonnées cartésiennes .
- Pondérer chaque élément de cette matrice par la masse correspondante.
- Diagonaliser cette matrice pour obtenir les valeurs et vecteurs propres.
- Convertir les valeurs propres en fréquences vibrationnelles (exprimées traditionnellement en unité de nombre d'onde).
- Visualiser, dans les coordonnées cartésiennes , les déplacements des atomes correspondant à chaque mode de vibration par rapport à leur position d'équilibre grâce à la matrice de passage \mathcal{P} . A partir de cela, déterminer la symétrie de chaque mode de vibration.

Dans le cas où toutes les fréquences sont positives, la géométrie obtenue correspond alors à un minimum de la surface de potentiel. Un point de selle serait caractérisé par (au moins) une fréquence négative.

Dans une approche classique, l'intensité infrarouge du mode normal i sera proportionnelle à l'expression suivante :

$$I_i = \sum_{k=1}^3 \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial Q_i} \right)^2 \quad (8.12)$$

$$= \sum_{k=1}^3 \left(\sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial \mu_k}{\partial \xi_j} \frac{\partial \xi_j}{\partial Q_i} \right)^2 \quad (8.13)$$

où $\partial \mu_k / \partial Q_i$ est la $k^{\text{ième}}$ composante de la dérivée du moment dipolaire par rapport à la coordonnée normale Q_i avec $k = 1, 2, 3$ correspondant respectivement aux coordonnées x, y, z .

8.3 Résultats et commentaires

8.3.1 Résultats obtenus avec deux paramétrisations existantes : comparaison

L'objectif de cette partie est de choisir un jeu de paramètres parmi deux jeux de paramètres proposés dans la littérature (Wang et Mak, 1995; Winn et al., 1997). Rappelons

que l'on note jeu (I) pour celui tiré de Wang et Mak (1995) et jeu (II) pour celui tiré de Winn et al. (1997). Ces deux jeux de paramètres sont reproduits dans les trois tables 1.1, 1.2, et 1.3 dans la page 28 du chapitre 1. Nous allons maintenant comparer les résultats donnés par ces deux jeux de paramètres pour les distances entre les atomes et les fréquences à l'équilibre de la molécule de naphthalène neutre.

Géométrie d'équilibre

Les résultats obtenus par la méthode des trempes sur la géométrie à l'équilibre du naphthalène $C_{10}H_8$ neutre avec deux jeux de paramètres TB sont reportés dans la table 8.1. Les résultats de calculs *ab-initio* cités ici sont obtenus par la méthode de Hartree Fock (HF) avec les bases 6-31G* (Pauzat et al., 1992) et 4-21G (Sellers et al., 1985), mais également par la méthode de la fonctionnelle de densité (DFT) avec la base cc-pVDZ (Martin et al., 1996). Des valeurs expérimentales sont également reportées dans cette table : mesures en phase gazeuse par spectre de photoélectrons (Ketkar et al., 1981; Almenningen et al., 1961) ou en phase solide par diffraction de rayon X (Brock et Dunitz, 1982; Cruickshank et Spacks, 1960; Ponornarev et al., 1976). Les indices utilisés pour numéroter les atomes de carbone et d'hydrogène sont notés dans la figure 8.1. Le résultat du jeu (III) est reporté dans la même table et sera discuté plus tard.

Pour les distances C-H, nous avons obtenu un résultat remarquable : les deux jeux de paramètres reproduisent parfaitement bien les résultats expérimentaux. Dans certains cas, nos résultats sont même meilleurs que ceux obtenus par les calculs *ab initio* de Pauzat et al. (1992) et de Martin et al. (1996) (voir table 8.1). On peut noter également que le jeu (I) donne un résultat légèrement meilleur que le jeu (II) : les écarts relatifs par rapport aux valeurs expérimentales sont égaux à 0.37% pour le jeu (I) et à 0.55% pour le jeu (II).

Pour les distances C-C, le jeu (II) présente globalement un meilleur accord à la fois par rapport aux valeurs *ab-initio* et expérimentales (inférieures à 1%). Le jeu (I) a tendance à surestimer toutes les longueurs des liaisons C-C (environ 3 à 5 %). Cet effet était d'ailleurs déjà visible dans le travail de Wang et Mak (1995) dans lequel les liaisons C-C de la molécule de benzène était également surestimées de l'ordre de 2% (voir table 1.4 reproduite de leur article). Par contre, les distances obtenues par le calcul de Martin et al. (1996) et de Sellers et al. (1985) sont en très bon accord avec l'expérience.

Quant aux angles entre les liaisons, les résultats obtenus avec les deux jeux de paramètres coïncident parfaitement avec les résultats expérimentaux. Un très bon accord expérience/théorie est également obtenu par Pauzat et al. (1992). Finalement, parmi ces deux paramétrisations, le jeu (II) reproduit de façon plus satisfaisante la géométrie d'équilibre de la molécule de naphthalène. Les énergies de liaison de la molécule de naphthalène neutre sont reportées dans la table 8.3.

$C_{10}H_8$	Théorie						Expérience				
	Jeu (I) ^(a)	Jeu (II) ^(b)	Jeu (III) ^(c)	RHF ^(d)	DFT ^(e)	SQM ^(f)	e ⁻ - diffraction		X-ray		
							(g)	(h)	(i)	(j)	(k)
$C_1C'_1$	1.458	1.432	1.441	1.409	1.426	1.412	1.426	1.420	1.424	1.421	1.418
C_1C_2	1.471	1.433	1.468	1.421	1.414	1.424	1.422	1.422	1.425	1.421	1.424
C_2C_3	1.406	1.392	1.374	1.358	1.370	1.373	1.381	1.371	1.377	1.364	1.377
$C_3C'_3$	1.447	1.423	1.427	1.417	1.410	1.417	1.417	1.412	1.417	1.415	1.411
C_2H_2	1.096	1.087	1.099	1.076	1.080		1.092				1.095
C_3H_3	1.096	1.088	1.099	1.075	1.079		1.092				1.098
$\angle C_2C_1C_1$	118.833	119.632	118.071	118.969			119.5				119.0
$\angle C_2C_1C'_1$	120.777	119.777	121.569	120.778							120.2
$\angle C_3C_2C_1$	120.572	120.774	120.543	120.253							120.5
$\angle H_2C_2C_1$	118.835	120.027	118.224	118.838							117.0
$\angle H_3C_3C_2$	120.473	120.006	120.612	120.253							119.9

TAB. 8.1: Géométrie de la molécule de naphthalène neutre. Les distances sont en Å et les angles en degrés.

(a) Le jeu (I) est tiré de Wang et Mak (1995).

(b) Le jeu (II) est tiré de Winn et al. (1997).

(c) Le jeu (III) est proposé par nous pour les systèmes aromatiques.

(d) Référence de Pauzat et al. (1992).

(e) Référence de Martin et al. (1996).

(f) Référence de Sellers et al. (1985).

(g) Référence de Ketkar et al. (1981).

(h) Référence de Almenningen et al. (1961).

(i) Référence de Brock et Dunitz (1982).

(j) Référence de Cruickshank et Spacks (1960).

(k) Référence de Ponornarev et al. (1976).

Modes normaux

Les fréquences des modes normaux obtenues à partir des deux jeux de paramètres sont maintenant reportées dans la table 8.2. Elles peuvent être comparées directement aux valeurs *ab-initio* de Pauzat et al. (1992) (Hartree-Fock dans une base 6-31G*), de Langhoff (1996), de Martin et al. (1996) (calcul DFT utilisant une base 4-31G et la fonctionnelle B3LYP) et de Bauschlicher et Langhoff (1997). Tout d'abord, notons que les jeux (I) et (II) donnent des résultats très différents. Les fréquences obtenues avec le jeu (II) sont systématiquement inférieures à celles calculées à partir du jeu (I). Avant de comparer nos résultats TB avec les valeurs obtenues par des méthodes *ab-initio*, il est important de noter qu'un facteur d'échelle (inférieur à 1) a été appliqué par les auteurs à leurs résultats *ab-initio* afin d'améliorer leur accord avec les données expérimentales. Les fréquences brutes et corrigées de ces calculs *ab-initio* sont données dans la table 8.2. Langhoff (1996) a appliqué un facteur correctif constant (=0.958) alors que différents facteurs ont été utilisés par Pauzat et al. (1992) selon la nature du mode vibrationnel (un facteur 0.89 pour le mode d'élongation C-H, 0.82 pour le mode de torsion C-H hors-plan et 0.955 pour les modes de vibration angulaire CCC).

Nous comparons maintenant les fréquences des modes normaux obtenues à partir des jeux (I) et (II) avec les fréquences *ab-initio non corrigées* de Pauzat et al. (1992) et de Langhoff (1996). Nous remarquons que les fréquences données par l'utilisation du jeu (I) sont légèrement supérieures à celles obtenues par les calculs *ab-initio* (les différences relatives moyennes arithmétique et géométrique sont de 0.2% par rapport au résultat de Pauzat et al. (1992) et de 5% pour celui de Langhoff (1996), voir table 8.5) alors que le jeu (II) donne systématiquement des valeurs inférieures aux prédictions *ab-initio non corrigées* de Pauzat et al. (1992) et de Langhoff (1996), et donc les différences relatives moyennes sont encore plus grandes.

Il est à noter que les fréquences expérimentales sont systématiquement inférieures aux fréquences non corrigées (voir table 8.2). Dans l'étude de Langhoff (1996) par la méthode de la fonctionnelle de densité, l'auteur montre que les fréquences obtenues sont dépendantes de la base choisie. Plus on augmente la taille de la base, plus les fréquences diminuent. Il est donc nécessaire d'utiliser un facteur d'échelle pour prendre en compte l'effet de la base réduite.

Comme l'anharmonicité de la surface de potentiel pourrait être parfois invoquée pour justifier la nécessité d'un facteur d'échelle (Martin et al., 1996), nous allons analyser *quantitativement* l'anharmonicité de la surface de potentiel calculée à partir du jeu (I). Pour cela, les fréquences anharmoniques seront calculées à partir de la méthode Adiabatic-Switching présentée précédemment. La différence relative entre les fréquences harmoniques

(fréquences des modes normaux) et les fréquences anharmoniques sera déterminée pour estimer l'effet de l'anharmonicité sur les fréquences fondamentales. Nous voudrions souligner ici que l'effet de l'anharmonicité ne peut pas être pris en compte dans les calculs *ab initio* car seules les fréquences des modes normaux sont évaluées.

Energie de point zéro anharmonique

La méthode AS a donc été utilisée pour estimer les énergies correspondant à des états vibrationnels bien définis. Nous avons tout d'abord préparé le système dans l'état initial correspondant à l'énergie de point zéro (ZPE). Pour cela, le jeu de nombres quantiques vibrationnels doit être choisi tel que :

$$(v_1, v_2, \dots, v_i, \dots, v_{3N-6}) = (0, 0, \dots, 0, \dots, 0) \quad (8.14)$$

L'évolution typique de l'énergie de point zéro au cours d'une trajectoire AS a été montrée dans le chapitre 3 (figure 3.2). Au cours d'une transformation lente du système, il se trouve que l'énergie du système évolue de manière très lisse en fonction du temps. Cependant, comme la valeur finale peut varier légèrement en fonction de la phase initiale φ_i , nous avons simulé 25 trajectoires AS pour obtenir une valeur fiable de l'énergie de point zéro finale. Dans la figure 3.2 les énergies AS finales sont comparées aux énergies obtenues à partir de la méthode *normal mode sampling* (NMS), qui consiste à prendre les conditions initiales semi-classiques de l'Hamiltonien séparable H_0 comme conditions initiales pour l'Hamiltonien TB (voir équations (3.4) et (3.5)). La figure 8.3 montre directement que la procédure NMS induit une forte dispersion des énergies de point zéro à cause de l'anharmonicité de la surface d'énergie potentielle dans le domaine d'énergie proche de l'état fondamental vibrationnel. Par contre, la méthode AS produit une dispersion en énergie finale très faible (environ 0.005 eV). Cette dispersion donne une limite supérieure pour l'incertitude sur l'énergie finale. En résumé, la valeur moyenne de l'énergie de point zéro par rapport au fond du puits de potentiel est maintenant $E_{ZPE}^{(a)} = 4.206 \pm 0.005$ eV, alors que la valeur harmonique est $E_{ZPE}^{(h)} = 4.280$ eV.

Fréquences fondamentales anharmoniques

Pour calculer la fréquence fondamentale anharmonique du mode i par la méthode AS, nous avons excité seulement ce mode dans l'état vibrationnel $v_i = 1$, alors que tous les autres modes restent dans l'état fondamental vibrationnel. Le jeu des nombres quantiques est donc :

$$(v_1, v_2, \dots, v_i, \dots, v_{3N-6}) = (0, 0, \dots, 1, \dots, 0) \quad (8.15)$$

D _{2h}	Théorie																
	Potentiel TB ^(a)				DFT (B3LYP)											Expérience	
	Jeu (I)		Jeu (II)		HF(6-31G [*]) ^(b)			(6-31G ^{**}) ^(c)			(cc-pVDZ) ^(d)						
	fréq.	int. $\times 4.2 \cdot 10^{-3}$	fréq.	int. $\times 4.2 \cdot 10^{-3}$	fréq.	fréq. ^(*)	int.	fréq.	fréq. ^(*)	int.	fréq.	fréq. ^(*)	int.	fréq.	int.		
b _{3u}	177	16(.02)	133	2(.01)	188	172	2(.02)	179	172	1.9(.02)	176	171	2(.03)	176			
b _{3u}	477	121(.18)	363	17(.07)	535	485	19(.15)	501	480	16.0(.14)	492	477	15(.19)	476	2(.20)		
b _{3u}	858	676(1.0)	573	33(.13)	887	791	125(1.0)	823	788	111.3(1.0)	805	781	77(1.0)	782	10(1.0)		
b _{3u}	1086	19(.03)	918	2(.01)	1098	977	4(.03)	1006	964	4.3(.04)	982	983	2(.03)	958	3(.30)		
b _{1u}	386	0(.00)	297	1(.00)	389	364	2(.02)	376	361	1.3(.01)	365	359	1(.01)	359	0.5(.05)		
b _{1u}	861	4(.01)	714	16(.06)	859	781	2(.02)	832	797	...	805	791	0.2(.00)	753	0(.00)		
b _{1u}	1271	22(.03)	1035	177(.70)	1245	1130	3(.02)	1182	1132	3.2(.03)	1144	1125	5(.06)	1125	2(.20)		
b _{1u}	1447	59(.09)	1199	83(.33)	1390	1261	7(.06)	1326	1270	8.2(.07)	1277	1255	7(.09)	1265	2(.20)		
b _{1u}	1620	178(.26)	1373	16(.06)	1543	1364	4(.03)	1461	1400	3.2(.03)	1408	1384	4(.05)	1389	2(.20)		
b _{1u}	1749	256(.38)	1719	1(.00)	1806	1654	8(.06)	1663	1593	6.3(.06)	1648	1599	4(.05)	1595	0(.00)		
b _{1u}	3313	206(.30)	3047	12(.05)	3353	3047	3(.02)	3177	3044	8.7(.08)	3166	3039	6(.08)	3058	4(.40)		
b _{1u}	3314	24(.04)	3067	5(.02)	3374	3071	88(.70)	3197	3063	78.7(.71)	3184	3057	59(.77)	3065	4(.40)		
b _{2u}	645	13(.02)	523	8(.03)	674	596	5(.04)	660	632	3.2(.03)	631	620	3(.04)	618	0.5(.05)		
b _{2u}	1196	19(.03)	1011	253(1.0)	1075	988	2(.02)	1054	1010	4.1(.04)	1039	1008	7(.09)	1008	3(.30)		
b _{2u}	1317	4(.01)	1039	73(.29)	1193	1091	3(.02)	1221	1170	1.2(.01)	1162	1142	0.7(.01)	1138	0.5(.05)		
b _{2u}	1365	4(.01)	1218	43(.17)	1311	1165	0.1(.00)	1262	1209	1.2(.01)	1233	1196	1(.01)	1209	1(.10)		
b _{2u}	1464	251(.37)	1489	92(.36)	1476	1321	2(.02)	1418	1358	1.5(.01)	1403	1361	1(.01)	1361	0(.00)		
b _{2u}	1706	495(.73)	1617	36(.14)	1683	1539	12(.10)	1574	1508	9.1(.08)	1552	1505	8(.10)	1506	2(.20)		
b _{2u}	3312	506(.75)	3037	7(.03)	3355	3052	2(.02)	3179	3045	1.4(.01)	3168	3041	1(.01)	3027	w		
b _{2u}	3318	382(.57)	3063	6(.02)	3385	3083	73(.58)	3211	3077	71.3(.64)	3196	3068	44(.57)	3090	1(.10)		

TAB. 8.2: Fréquences harmoniques (matrice Hessian) et intensité des modes actifs en infrarouge de la molécule de naphthalène neutre. Les fréquences sont exprimées en cm^{-1} et les intensités sont en km mol^{-1} . Les valeurs entre parenthèses correspondent aux intensités relatives. (a) les valeurs déduites à partir du potentiel TB pour les deux jeux (I) et (II). (b) (c) et (d) correspondent aux calculs *ab initio* de Pauzat et al. (1992), Langhoff (1996) et Martin et al. (1996). (*) les fréquences sont multipliées par un facteur d'échelle empirique inférieur à 1. Les valeurs expérimentales pour les fréquences et les intensités sont tirées respectivement du travail de Krainov (1964) et de Sverdlow et al. (1968).

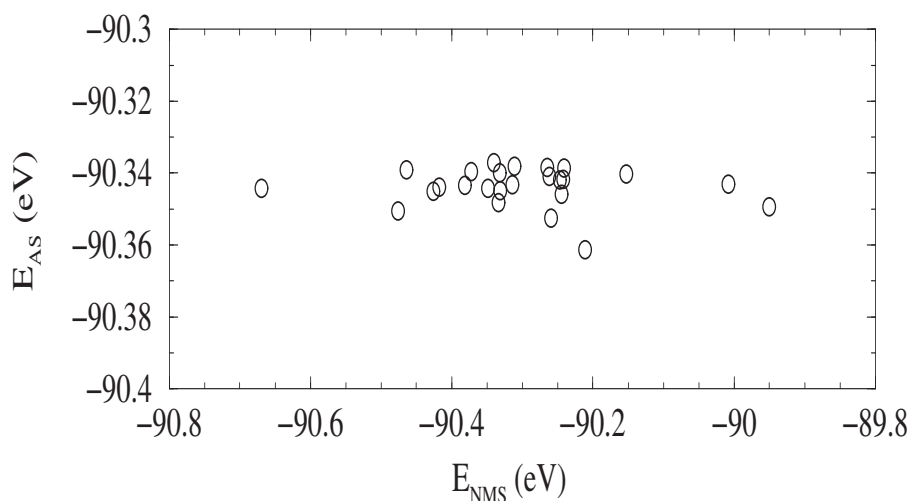


FIG. 8.3: Cette figure illustre la dépendance aux conditions initiales pour les 25 jeux de phase initiales (voir texte) tirées aléatoirement entre 0 et 2π . Chaque cercle représente un échantillon.

En suivant la même procédure, les énergies d'états vibrationnels particuliers du jeu (I) ont été calculées. Les fréquences vibrationnelles harmoniques sont donc déduites en déduisant l'énergie de point zéro obtenue ci-dessus. Par exemple, nous nous intéressons aux modes 1 et 9 (les modes sont numérotés par fréquences décroissantes). Les valeurs anharmoniques sont $\omega_1 = 3178 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega_9 = 1702 \text{ cm}^{-1}$ alors que les fréquences harmoniques sont $\omega_1 = 3318 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega_9 = 1749 \text{ cm}^{-1}$ (voir la première colonne de la table 8.2). Cette anharmonicité relativement forte a également été observée avec le jeu (II). Par conséquent, puisque les modes extraits du jeu (II) sont quasi systématiquement plus petits que les valeurs *ab-initio* corrigées et les valeurs expérimentales, et puisque le désaccord est amplifié par les anharmonicités, le jeu (I) reproduit mieux les fréquences vibrationnelles.

8.3.2 Nouvelle paramétrisation (jeu (III))

Par une analyse de l'anharmonicité de la surface de potentiel, nous avons conclu que le jeu (I) donne le meilleur accord à la fois pour les fréquences et l'intensité des bandes vibrationnelles. Cependant, comme cela a déjà été signalé plus haut, la géométrie à l'équilibre (et particulièrement les distances C-C) est mal reproduite lorsqu'elle est calculée à partir du jeu (I) (voir table 8.1). C'est pour cela que nous avons défini une *nouvelle paramétrisation*, notée jeu (III), que nous considérons comme optimale pour les molécules aromatiques. Ces nouveaux paramètres, qui ont été déterminés par ajustement des fréquences obtenues par expérience en matrice pour la molécule de naphthalène, sont donnés dans les tables 1.1, 1.2 et 1.3. Ce jeu est très semblable au jeu (I) pour ne pas altérer la

	Jeu(I)	Jeu(II)	Jeu(III)	B3LYP/cc-pvdz
C ₁₀ H ₈	-94.55	-91.58	-97.08	106.72

TAB. 8.3: Energie d'atomisation donnée par le modèle TB pour la molécule de naphthalène neutre pour les trois jeux de paramètres. La quatrième colonne donne la valeur que nous avons obtenue à l'aide du programme GAUSSIAN 98.

signification physique des paramètres. On peut noter que les paramètres de l'interaction H-H du jeu (II) ont été conservés car le jeu (I) ne prend pas en compte cette interaction. Cette interaction H-H n'a aucun effet sur les propriétés extraites du comportement à basse énergie des PAHs. En fait, cette interaction a été prise en compte pour permettre de simuler la dissociation des PAHs pour lesquels la molécule H₂ peut être un produit de fragmentation.

La géométrie à l'équilibre du naphthalène neutre (distances entre atomes ainsi que les angles entre les liaisons) est reportée dans la table 8.1. Notre résultat est en très bon accord avec un autre calcul Hartree Fock de (Pauzat et al., 1992) mais également avec les données expérimentales. Seules les liaisons C-C sont un peu moins bien reproduites dans notre calcul, avec environ 5% de différence par rapport aux valeurs expérimentales. La géométrie est en meilleur accord avec les données expérimentale par rapport aux jeu (I) et jeu (II) comme on peut le voir dans la table 8.1. Ceci est particulièrement vrai pour les longueurs des liaisons C-C. Le plus gros désaccord concerne toujours la liaison C₁C₂ mais les autres distances C-C on été réduites par rapport au jeu (I). Grâce à cette nouvelle paramétrisation, les distances C-H sont maintenant en très bon accord avec l'expérience.

Les nouvelles fréquences harmoniques sont tabulées dans la table 8.4. Les fréquences d'élongation C-C (environ 1600 cm⁻¹) et les fréquences de torsion C-H dans le plan (environ 1200 cm⁻¹) sont maintenant légèrement plus faibles que celles du jeu (I), comme on pouvait s'y attendre. Pour réaliser une comparaison pertinente entre les fréquences expérimentales et les fréquences obtenues avec la nouvelle paramétrisation, nous avons simulé de manière systématique les trajectoires AS pour en déduire les fréquences anharmoniques exactes de tous les modes IR actifs. La table 8.5 donne une comparaison globale sur l'ensemble des modes obtenus avec le calcul de Pauzat et al. (1992) et de Langhoff (1996) en calculant la fréquence moyenne à la fois arithmétique et géométrique de la molécule. Les valeurs données par le jeu (III) sont plus proches des valeurs non "scalées" des calculs ab initio.

L'énergie de point zéro est maintenant égale à 4.100 ± 0.003 eV (la valeur harmonique est de 4.174 eV). Les fréquences actives IR anharmoniques sont données dans la table 8.4 et peuvent être directement comparées aux données expérimentales pour le naphthalène neutre piégé dans une matrice solide de gaz rare froid, obtenues par Szczepanski et al.

D _{2h}	Potentiel TB			Expérience						Description
	Jeu (III)			matrice Ar				fréq. ^(f)	int. ^(g)	
	fréq. ^(a)	fréq. ^(b)	int. ^(c) × 4.2 10 ⁻³	fréq. ^(d)	int. ^(d)	fréq. ^(e)	int. ^(e)			
b _{3u}	186	169	18(.03)					176		CC torsion hors plan
b _{3u}	507	484	130(.21)	472-483	(0.15)			476	2	CC torsion hors plan
b _{3u}	862	823	624(1.0)	780-790	(1.0)	783,788	(1.00)	782	10	CH torsion hors plan
b _{3u}	1119	1057	20(.03)	956-963	(0.02)	958,960	(0.03)	958	3	CH torsion hors plan
b _{1u}	386	379	14(.02)					359	0.5	CCC vibration angulaire
b _{1u}	892	863	1(.00)					753	0	CCC vibration angulaire
b _{1u}	1258	1202	45(.07)	1127-1142	(0.07)	1129,1131	(0.05)	1125	2	CH torsion dans le plan
b _{1u}	1413	1355	34(.05)	1267-1275	(0.07)	1269,1272	(0.05)	1265	2	CH torsion dans le plan
b _{1u}	1603	1532	86(.14)	1388-1395	(0.06)	1391,1394	(0.05)	1389	2	CC élongation
b _{1u}	1707	1645	215(.34)	1599-1604	(0.04)	1601	(0.05)	1595	0	CC élongation
b _{1u}	3125	2960	612(.98)					3058	4	CH élongation
b _{1u}	3140	2976	1(.00)	3050-3071	(0.21)	3028-3112	(0.37)	3065	4	CH élongation
b _{2u}	683	653	11(.02)	617-622	(0.04)			618	0.5	CCC vibration angulaire
b _{2u}	1164	1108	42(.07)	1009-1018	(0.07)	1012,1016	(0.06)	1008	3	CC élongation
b _{2u}	1200	1145	29(.05)					1138	0.5	CC élongation
b _{2u}	1338	1250	1(.00)	1209-1216	(0.03)	1212,1214	(0.02)	1209	1	CH torsion dans le plan
b _{2u}	1428	1371	204(.33)	1360-1363	(0.02)	1361	(0.02)	1361	0	CC élongation
b _{2u}	1664	1589	374(.60)	1506-1520	(0.12)	1513,1515	(0.07)	1506	2	CC élongation
b _{2u}	3126	2976	27(.04)					3027	w	CH élongation
b _{2u}	3136	2984	585(.94)	3071-3083	(0.09)			3090	1	CH élongation

TAB. 8.4: Comparaison entre les fréquences fondamentales anharmoniques et les fréquences mesurées expérimentalement de la molécule de naphthalène. Les fréquences sont exprimées en cm⁻¹ et les intensités sont en km mol⁻¹. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux intensités relatives.

- (a) Fréquence harmonique. (d) Hudgins et al. (1994).
 (b) Fréquence *anharmonique*. (e) Szczepanski et al. (1992).
 (c) Intensité. (f) Krainov (1964) et (g) Sverdlow et al. (1968).

	Jeu(I)	Jeu(II)	Jeu(III)	HF ^a	DFT ^b
$\langle \nu_u \rangle$ (cm ⁻¹)	1544	1372	1497	1541	1465
				<i>1397</i>	<i>1403</i>
$\sqrt[n]{\prod_i h\nu_i}$ (cm ⁻¹)	1224	1040	1209	1224	1167
				<i>1109</i>	<i>1118</i>

TAB. 8.5: Fréquence moyenne arithmétique et fréquence moyenne géométrique de la molécule de naphthalène comparées avec les calculs *ab initio* ((a) : travail de Pauzat et al. (1992), (b) : travail de Langhoff (1996)). Les valeurs *en italique* correspondent aux fréquences "scalées" arithmétique et géométrique respectivement.

(1992) et par Hudgins et al. (1994). Dans le cas du mode d'élongation C-H (environ 3050 cm⁻¹), le calcul sous-estime la valeur expérimentale d'à peu près 80 cm⁻¹, ce qui correspond à une erreur de l'ordre de 3%. Par contre les fréquences calculées pour le mode d'élongation C-C (environ 1500–1600 cm⁻¹) sont légèrement supérieures (d'environ 3 – 5%) aux valeurs expérimentales. Pour ce qui est des modes de torsion C-C et C-H dans le plan et hors-plan (1200 cm⁻¹ et 800 cm⁻¹ respectivement), les désaccords sont inférieurs à 50 cm⁻¹. Par conséquent un bon accord global est maintenant obtenu.

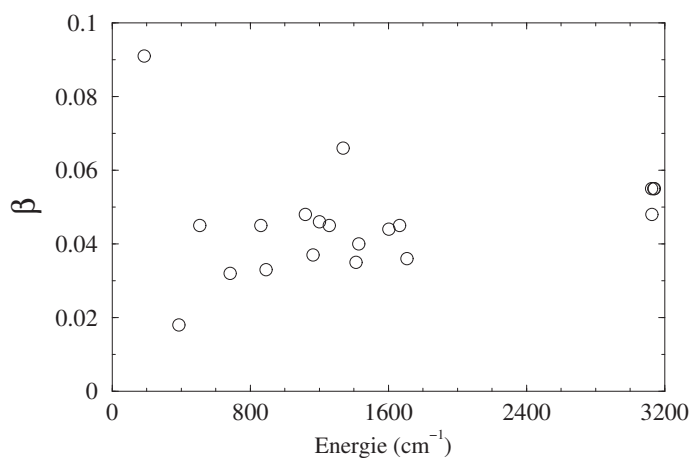


FIG. 8.4: La différence relative entre l'énergie harmonique et l'énergie anharmonique de tous les modes actifs en infrarouge de la molécule de naphthalène.

Pour résumer l'importance de l'anharmonicité dans la surface de potentiel, nous montrons dans la figure 8.4 les valeurs du paramètre β défini par

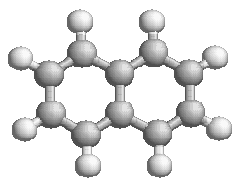
$$\beta = \frac{E^{(h)} - E^{(a)}}{E^{(h)}},$$

pour tous ces modes. L'ordre de grandeur de β est 0.04 et on ne peut observer aucun effet d'anharmonicité propre à un mode. Il est intéressant de noter que le coefficient

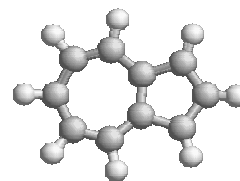
d'anharmonicité $(1 - \beta)$ est pratiquement égal au facteur correctif utilisé par Langhoff (1996) pour reproduire au mieux les fréquences expérimentales avec le calcul DFT.

Quatrième partie

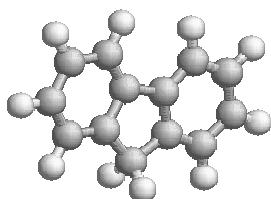
Spectroscopie infrarouge des PAHs



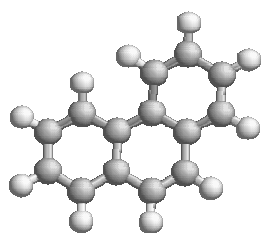
Naphtalène
 $C_{10}H_8$



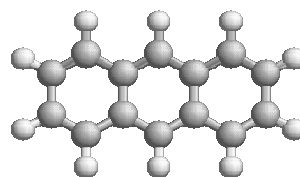
Azulène
 $C_{10}H_8$



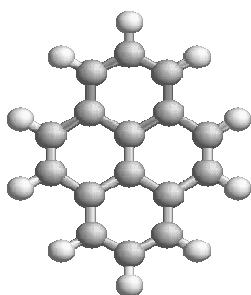
Fluorène
 $C_{13}H_{10}$



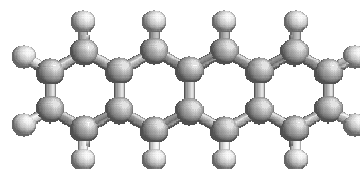
Phénanthrène
 $C_{14}H_{10}$



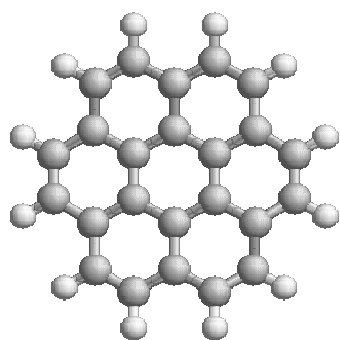
Anthracène
 $C_{14}H_{10}$



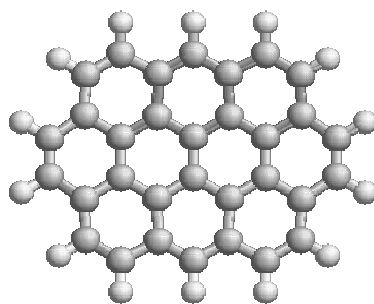
Pyrène
 $C_{16}H_{10}$



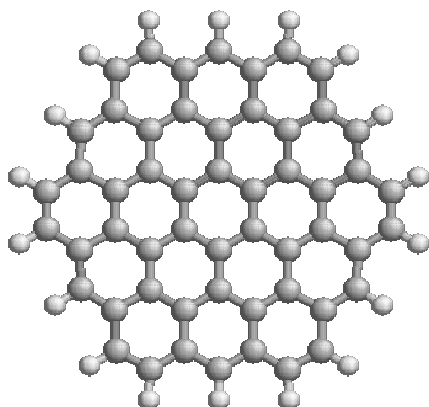
Tetracène
 $C_{18}H_{12}$



Coronène
 $C_{24}H_{12}$



Ovalène
 $C_{32}H_{14}$



Circumcoronène
 $C_{54}H_{18}$

FIG. 8.5: Présentation des PAHs ayant été étudiés en spectroscopie infrarouge au cours de cette thèse.

Chapitre 9

Spectre infrarouge des PAHs neutres et froids

9.1 Dépendance à la phase initiale

Pour chaque jeu de conditions initiales, une simulation de 300 ps a été effectuée pour obtenir la fonction d'autocorrélation du dipôle $I(t)$ (équation (4.4)). La fonction $I(\omega)$ est calculée par transformée de Fourier de cette fonction d'autocorrélation (voir équation (4.7)). Finalement, le spectre d'absorption infrarouge est obtenu, dans le formalisme quantique, à l'aide de la relation (4.6).

Dans le chapitre 3, nous avons indiqué que les conditions initiales de la simulation spectrale par dynamique moléculaire dépendaient de la phase initiale. Ces conditions initiales sont préparées par la méthode AS. La figure 9.1 représente dix spectres d'absorption pour la molécule de naphthalène. Chaque spectre résulte d'un jeu de conditions initiales (préparées dans l'état fondamental vibrationnel) correspondant à une phase tirée au hasard entre 0 et 2π . On constate qu'il n'y a pas de décalage des positions de bandes entre les 10 spectres. Les fréquences ne sont donc pas affectées par les conditions initiales, seule l'intensité des bandes est sensible à la phase initiale.

Nous présenterons dorénavant des spectres de PAHs moyennés sur 10 jeux de conditions initiales pour bien explorer l'espace des phases. Le spectre moyen du naphthalène dans l'état fondamental vibrationnel est présenté dans la figure 9.2c.

9.2 Comparaison des méthodes statique et dynamique

Deux méthodes ont été utilisées pour obtenir les informations spectrales (fréquences et intensités) :

a) La première est une méthode statique : elle consiste d'abord à diagonaliser la matrice

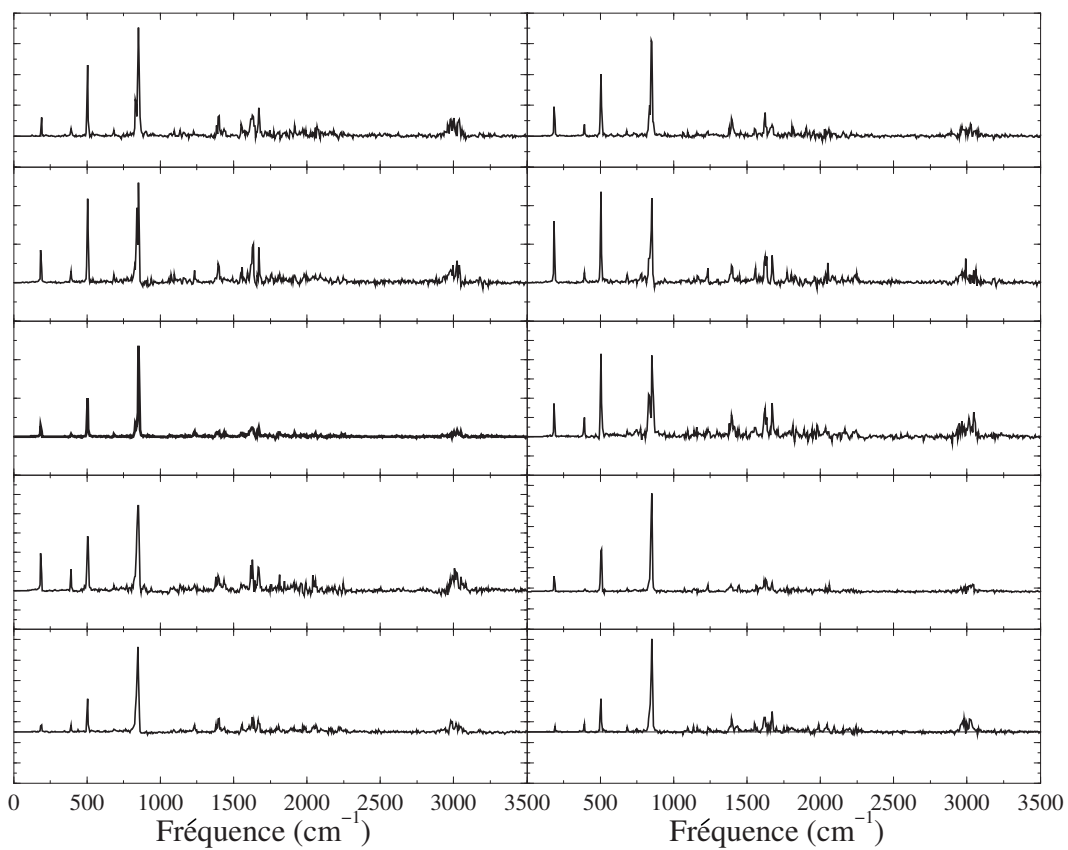


FIG. 9.1: Influence de la phase initiale sur le spectre simulé. Ces dix spectres simulés de la molécule de naphthalène correspondent aux dix jeux de conditions initiales tirées au hasard entre 0 et 2π .

Hessian pour obtenir les fréquences des modes puis à calculer le module au carré de la dérivée du moment dipolaire par rapport à la coordonnée normale à la position d'équilibre, qui est proportionnel à l'intensité du mode correspondant. Les fréquences obtenues par cette méthode sont les fréquences harmoniques.

- b) La seconde, appelée simulation spectrale, utilise la dynamique moléculaire telle que nous l'avons présentée dans le chapitre 4 et qui a été évoquée ci-dessus. Cette méthode possède de nombreux avantages par rapport à la précédente. Elle fournit notamment des résultats intéressants pour les astrophysiciens comme l'effet de l'énergie interne déposée dans la molécule sur les caractéristiques spectrales. Ce sont ces résultats qui seront présentés dans la suite de cette partie.

Tout d'abord, nous allons comparer les résultats (fréquences et intensités) obtenus par ces deux méthodes. Comme la première approche n'est valable que dans le cas d'un potentiel harmonique, nous avons, pour la seconde méthode, effectué une simulation spectrale à un endroit spécifique de la surface de potentiel choisi de sorte que cette approximation soit valable (à la position d'équilibre). Pour cela, nous préparons les jeux de conditions initiales à température (classique) quasi-nulle avec un jeu de nombres quantiques *artificiels* adéquatement choisis :

$$(v_1, v_2, \dots, v_i, \dots, v_{3N-6}) = (-0.49, -0.49, \dots, -0.49, \dots, -0.49) \quad (9.1)$$

Dans la figure 9.2, sont reportées les fréquences harmoniques des modes normaux de la molécule de naphthalène ainsi que leurs intensités (9.2a). Ces valeurs sont reportées dans la table 8.4. Nous présentons également sur cette figure le spectre obtenu par la simulation de dynamique moléculaire au fond du puits de potentiel (figure 9.2b). La comparaison de ces deux spectres montre que le nombre de modes actifs en infrarouge ainsi que les positions de ces bandes sont parfaitement identiques. Les bandes du spectre (b) sont extrêmement fines (la largeur spectrale que l'on distingue dans le spectre (b) est due à la résolution spectrale de notre simulation qui est de l'ordre de 6 cm^{-1}). Les intensités relatives sont également les mêmes pour les spectres (a) et (b). Les deux exceptions sont les deux bandes à 892 cm^{-1} et à 1428 cm^{-1} . Notre spectre simulé par TBMD a tendance à sous-estimer les intensités relatives de ces deux bandes (de l'ordre de 50% dans les deux cas). La bande la plus intense (composée de deux bandes à 3126 cm^{-1} et 3136 cm^{-1}) se situe autour de 3100 cm^{-1} pour les deux spectres. L'accord obtenu entre le spectre simulé et les fréquences et les intensités des modes normaux n'est pas surprenant car cette information peut être obtenue grâce à la réponse de la fonction d'auto-corrélation du moment dipolaire.

Nous comparons ensuite le spectre simulé dans l'état fondamental vibrationnel (à l'énergie de point de zéro, figure 9.2c) avec le spectre simulé au fond du puits de potentiel (figure 9.2b). On remarque, tout d'abord, qu'il y a de grandes différences d'intensité

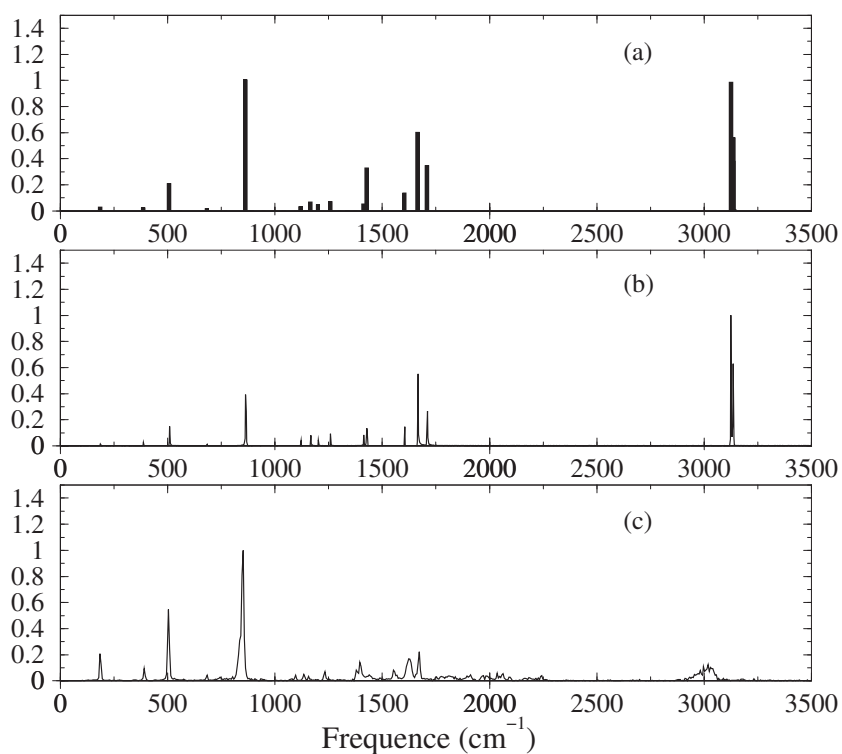


FIG. 9.2: Spectre des modes normaux (a) obtenu par la première méthode (méthode statique, voir texte). Spectre simulé au fond du puits de la surface de potentiel (b) obtenu par la seconde méthode (méthode dynamique). Le spectre (c), simulé à l'état fondamental vibrationnel, est également obtenu par la seconde méthode.

relative entre les spectres (b) et (c). La bande dominante dans le spectre (c) se situe maintenant dans la région autour de 800 cm^{-1} . Chaque bande du spectre (c) se trouve élargie spectralement. C'est notamment le cas de la bande proche de 3000 cm^{-1} . Les positions des bandes sont légèrement décalées vers le rouge. Une telle différence entre les deux spectres ne peut s'expliquer que par le fait que l'anharmonicité de la surface de potentiel commence à se faire sentir, comme nous l'avons déjà mentionné page 114, même à l'énergie de point zéro. Le décalage observé entre les calculs *ab initio* et les expériences pour les fréquences et les intensités est en premier lieu gouverné par l'effet de l'énergie de point de zéro.

En conclusion, l'influence de l'anharmonicité porte non seulement sur les positions des bandes, mais également sur leur intensité et leur largeur spectrale. Ces effets seront discutés plus en détails dans le chapitre 11 relatif aux spectres IR des PAHs en fonction de la température.

9.3 Spectres IR des PAHs dans leur état fondamental vibrationnel

Dans cette section, nous allons comparer avec l'expérience les fréquences et leurs intensités intégrées relatives (en général par rapport à la bande la plus intense de la molécule considérée) obtenues par notre simulation pour deux molécules : le naphthalène (C_{10}H_8) et le pyrène ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}$). Nous allons discuter en même temps la nature des modes de vibration actifs en IR pour les PAHs neutres. Finalement les tendances principales en fonction de la taille des PAHs et en fonction du type de système (compact ou linéaire) seront analysées.

Les PAHs étudiés seront les molécules de naphthalène (C_{10}H_8), anthracène ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$), tétracène ($\text{C}_{18}\text{H}_{12}$), pyrène ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}$), coronène ($\text{C}_{24}\text{H}_{12}$) et ovalène ($\text{C}_{32}\text{H}_{14}$).

9.3.1 Domaine de $400\text{ à }3000\text{ cm}^{-1}$

La molécule de naphthalène :

Nous reportons, sur la figure 9.3, la fréquence moyenne pondérée (centre de gravité de la bande) et l'intensité intégrée relative des bandes spectrales pour le naphthalène neutre, obtenues à partir de notre simulation (spectre du haut, figure 9.3) et celles obtenues dans l'expérience de Hudgins et al. (1994) en matrice d'argon (spectre du bas, figure 9.3). Nos calculs reproduisent globalement l'ensemble de ces résultats expérimentaux. En particulier, nous parvenons à bien reproduire la plupart des bandes les plus intenses : la plus intense est obtenue à 846 cm^{-1} (mode de torsion hors-plan des liaisons C-H, voir figure 9.4) alors qu'expérimentalement elle est observée à 783 cm^{-1} (Hudgins et al., 1994). La

deuxième bande la plus intense de fréquence moyenne à 3067 cm^{-1} (modes d'élongation des liaisons C-H, voir figure 9.5) et possédant une large distribution spectrale a été observée expérimentalement ((Hudgins et al., 1994)). Cette bande élargie est également observée dans notre spectre simulé à 3005 cm^{-1} (voir figure 9.2c). La troisième bande la plus intense dans notre spectre calculé se situe à 505 cm^{-1} (mode de torsion hors-plan des liaisons C-C, voir figure 9.6). Elle est observée expérimentalement à 474 cm^{-1} . De plus, les intensités intégrées relatives par rapport à la bande la plus intense de ces deux bandes sont parfaitement reproduites. Ces valeurs de 51% pour la bande à 3005 cm^{-1} et de 37% pour la bande à 505 cm^{-1} déduites de notre modèle sont tout à fait comparables aux valeurs expérimentales de 44 % et 15% respectivement (Hudgins et al., 1994). Seules les bandes autour de $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ (modes d'élongation des liaisons C-C) ont une intensité trop forte dans notre calcul. Ceci est dû en particulier au fait que deux des trois liaisons C-C sont mal reproduites par notre modèle Tight-Binding (voir table 8.1). Il est à noter que les résultats en matrice donnent systématiquement une intensité intégrée plus faible pour la bande à 3067 cm^{-1} par rapport aux résultats expérimentaux obtenus en phase gazeuse. Par exemple, les intensités intégrées relatives expérimentales (normalisées à la bande autour de 800 cm^{-1}) valent, en matrice et en phase gazeuse, respectivement 44 et 70% (Hudgins et al., 1994; Joblin, 2001).

La molécule de pyrène :

Pour la molécule de pyrène, le spectre théorique brut est présenté en figure 9.7. Les fréquences moyennes et les intensités intégrées relatives, reportées dans la figure 10.6, sont comparées avec les expériences en matrice d'Ar de Vala et al. (1994) (les deux figures de gauche) et en phase gazeuse de Joblin et al. (1994) (voir table 9.1). Nous avons trouvé la bande la plus intense à 923 cm^{-1} , correspondant à la valeur expérimentale en matrice de Vala et al. (1994) à 843 cm^{-1} (mode de torsion hors-plan des liaisons C-H). Deux bandes assez intenses (très proches l'une de l'autre), décalées d'une centaine de cm^{-1} vers le rouge par rapport à la bande la plus intense, sont observées expérimentalement avec des intensités relatives de l'ordre de 20-40% (exp. en matrice à 712 et 745 cm^{-1} (Vala et al., 1994)); exp. en phase gazeuse 710 et 740 cm^{-1} (Joblin et al., 1994)) (modes de torsion hors-plan des liaisons C-H et C-C). Ces deux bandes (à 736 et 792 cm^{-1}) sont également présentes dans notre spectre (int. relative 25-30 %). De plus, trois autres bandes qui apparaissent autour de 500 cm^{-1} (542 cm^{-1} : mode de torsion hors-plan des liaisons C-H, 498 et 488 cm^{-1} : modes de vibration angulaire CCC) sont observées avec une intensité très faibles (3%) dans le spectre en matrice. Ces bandes sont également présentes dans notre simulation. Comme dans le cas de la molécule de naphthalène, la bande la plus large est toujours celle autour de 3000 cm^{-1} . Notre modèle donne une intensité relative de 59 % pour cette bande, ce qui coïncide parfaitement à la valeur expérimentale. Comme dans

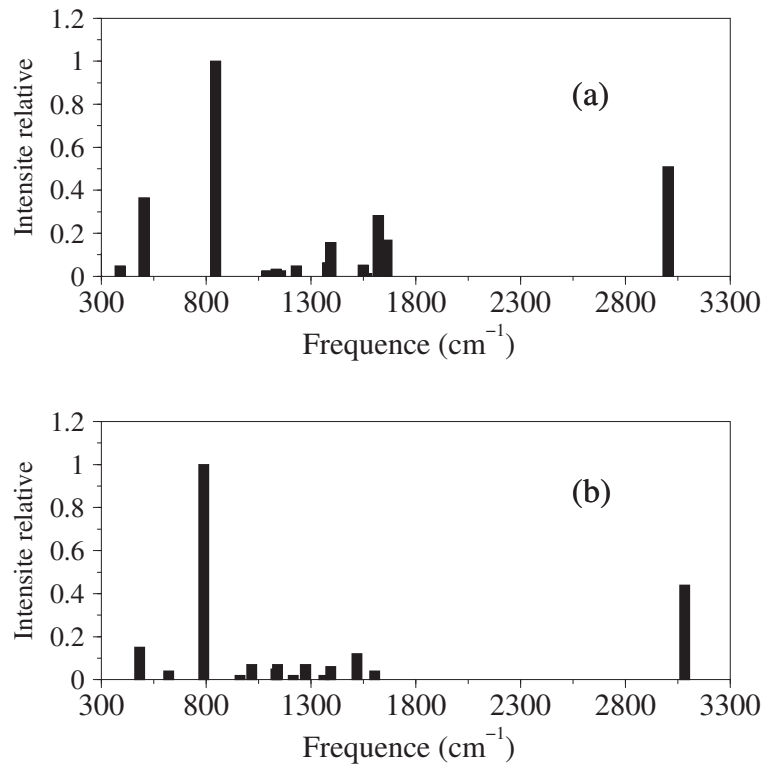


FIG. 9.3: L'intensité intégrée des bandes dans le spectre simulé de la molécule de naphthalène neutre dans l'état fondamental vibrationnel ($T = 0K$) comparée avec l'expérience en matrice d'Ar à quelques Kelvins de Hudgins et al. (1994).

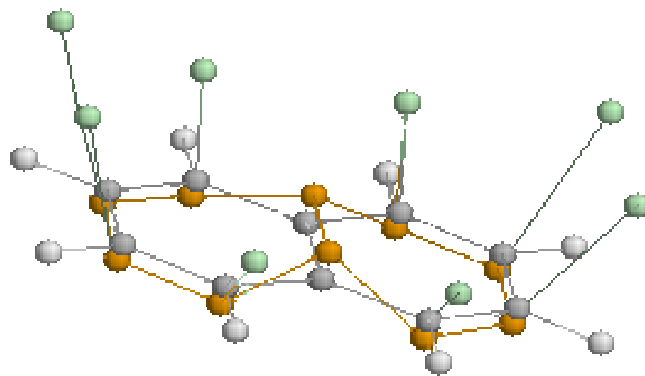


FIG. 9.4: Visualisation du mode de torsion hors-plan des liaisons C-H de la molécule naphthalène neutre. Les mêmes conventions de couleur seront utilisées dans les figures suivantes : Les positions à l'équilibre des atomes de carbone et d'hydrogène sont données respectivement en gris foncé et gris clair. Les positions extrêmes des mêmes atomes, dues à la vibration, sont données en orange et vert.

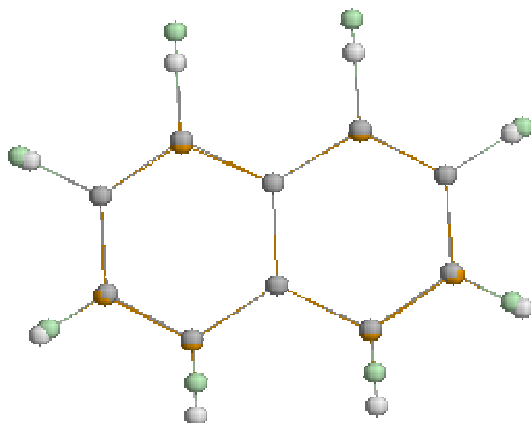


FIG. 9.5: Visualisation du mode de d'élongation C-H de la molécule naphatalène neutre.

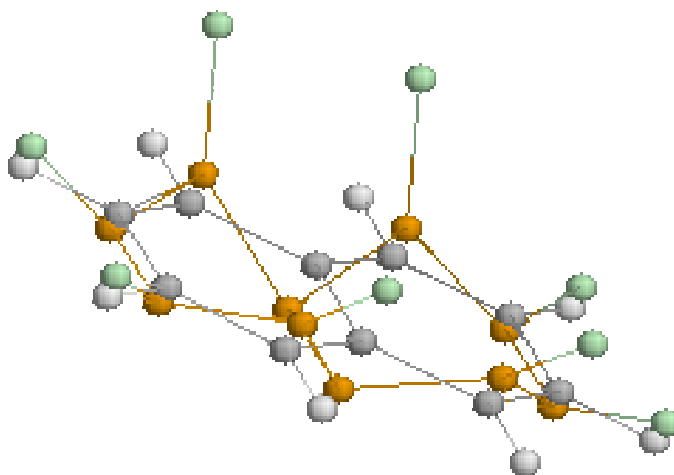


FIG. 9.6: Visualisation du mode de torsion hors-plan des liaisons C-C de la molécule naphthalène neutre.

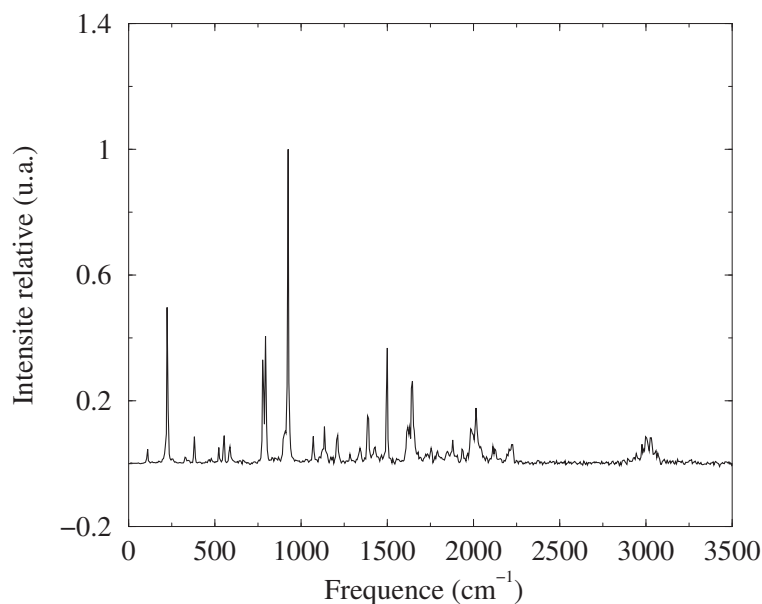


FIG. 9.7: Spectre d'absorption IR simulé de la molécule de pyrène dans son état fondamental vibrationnel.

le cas de la molécule de naphthalène, notre modèle ne reproduit pas bien l'intensité des bandes autour de $1200\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ pour cette molécule (voir figure 9.7). Il est à noter que, dans le spectre en phase gazeuse, la bande à 843 cm^{-1} a été également observée mais n'est plus la bande la plus intense (bande la plus intense observée à 3052 cm^{-1} , voir table 9.1). Si l'on normalise le spectre expérimental obtenu en phase gazeuse par rapport à la bande la plus intense, l'intensité relative de la bande à 843 cm^{-1} ne vaut que 77%. Nous remarquons de nouveau que la bande observée expérimentalement autour de 3000 cm^{-1} est trouvée plus intense en phase gazeuse qu'en matrice.

On peut remarquer encore que les fréquences moyennes autour de 3000 cm^{-1} , données ci-dessus, résultent parfois de la contribution de plusieurs bandes. De plus, les modes individuels dans cette région spectrale ont des fréquences plus basses que les fréquences harmoniques reportées dans la table 8.4. Ceci confirme l'effet de l'anharmonicité de la surface de potentiel qui a déjà été mentionné dans les parties précédentes.

9.3.2 Les caractéristiques du spectre des PAHs dans cette région

Lorsque l'on connaît la constante de force d'une liaison dans une molécule, notée f_{ij} ($= (\partial^2 V / \partial q_i \partial q_j)$), on peut remonter à la fréquence de sa *vibration d'élongation*, en assimilant cette liaison à deux masses (m_1 et m_2) reliées par un ressort. La fréquence

D _{2h}	Théorie						Exp			
	TB ^(a)		DFT ^(b)		HF ^(c)		matrice Ar ^(d)		phase gazeuse ^(e)	
	fréq.	int. × 4.2 10 ⁻³	fréq.	int.	fréq.	int.	fréq.	int.	fréq.	int.
b _{3u}	222	68(.12)	210	7.3(.06)	213	6(.06)
b _{2u}	377	17(.03)	354	1.4(.01)	349	1(.01)
b _{3u}	524	9(.02)	491	1.5(.01)	488	1(.01)	488	4.6(.03)
b _{1u}	548	37(.06)	500	2.5(.02)	492	2.4(.20)	498	4.6(.03)
b _{2u}	581	21(.04)	549	2.5(.02)	539	3(.03)	542	7.8(.05)	541	3.9(.03)
b _{3u}	789	172(.29)	711	32(.27)	709	25(.26)	712	74.6(.48)	710	45(.36)
b _{3u}	807	130(.22)	747	9.9(.08)	743	10(.10)	745	18.6(.12)	740	19(.16)
b _{1u}	902	27(.05)	820	3.1(.03)	813	3(.03)	822	14.0(.09)
b _{3u}	935	585(1.0)	848	120.5(1.0)	843	97(1.0)	843	155.4(1.0)	840	94(.77)
b _{3u}	1074	61(.10)	977	2.4(.02)	947	2(.02)	964	2.0(.01)
...	1004	2.9(.02)
b _{1u}	1132	9(.02)	1092	4.8(.04)	1093	5(.05)	1097	7.0(.05)	1095	4.4(.03)
b _{2u}	1140	136(.23)	1160	1.7(.01)
b _{2u}	1232	100(.17)	1188	10.3(.09)	1182	13(.13)	1184	31.1(.20)	1183	9.2(.07)
...	1208	1(.01)
b _{1u}	1375	36(.06)	1253	3.6(.03)	1243	3(.03)	1243;1245	6.9(.05)	1240	...
b _{2u}	1410	186(.32)	1315	6.5(.05)	1324	5(.05)	1312;1315	7.8(.05)	1305	...
b _{2u}	1472	23(.04)	1427	11.8(.10)	1433	2(.02)	1435;1436	26.4(.17)	1432	9.3(.07)
b _{2u}	1527	384(.66)	1476	4.0(.03)	1491	3(.03)	1493	2.0(.01)
b _{1u}	1654	80(.14)	1586	12.8(.11)	1598	6.2(.04)	1597	10.2(.08)
b _{2u}	1675	535(.91)	1597	5.5(.05)	1618	4(.04)	1603	14.0(.09)
b _{2u}	3108	274(.47)	3054	23.2(.19)	3061	19(.20)	3008-3067	87.0(.56)	3052	122(1.0)
b _{2u}	3127	546(.93)	3063	94.7(.79)	3069	84(.87)	"	"	"	"
b _{1u}	3135	475(.81)	3050	3(.03)	"	"	"	"
b _{1u}	3138	52(.09)	3074	95.8(.79)	3079	81(.84)	"	"	"	"

TAB. 9.1: Fréquence et intensité de la molécule de pyrène neutre. Les fréquences sont exprimées en cm^{-1} et les intensités sont en km mol^{-1} . Les valeurs entre parenthèses correspondent aux intensités relatives. (a) calculé à partir de jeu (III) (fréquences harmoniques), (b) Langhoff (1996) (fréquences corrigées), (c) Ellinger et al. (1999) (idem), (d) Vala et al. (1994) et (e) Joblin et al. (1994).

typique de cette vibration peut être calculée directement grâce à la formule suivante :

$$\omega = 2\pi\sqrt{\frac{f_{12}}{\mu}}, \quad (9.2)$$

où μ est la masse réduite $\mu = m_1m_2/(m_1 + m_2)$.

Pour les liaisons entre les atomes de carbone, on constate que la constante de force est environ deux fois plus élevée pour une liaison double que pour une liaison simple et trois fois pour une liaison triple. On observe donc un facteur $\sqrt{2}$ et $\sqrt{3}$ sur les fréquences selon le type de liaison mise en jeu (voir table 9.2).

liaison	fréquence typique (cm ⁻¹)
– C – H	2960
= C – H	3050
≡ C – H	3300
– C – C–	1110
– C = C–	1600
– C ≡ C–	2050

TAB. 9.2: Fréquence typique des modes d'élongation C-H et C-C.

La variation de la fréquence de vibration dépend également de la masse des atomes. La masse réduite μ associée au mouvement le long de la coordonnée normale va produire un fort effet sur la fréquence. Par exemple, le remplacement d'un atome d'hydrogène par un atome de deutérium aura un impact très important (voir équation (9.2)). On retrouve le rapport de masse dans la variation des fréquences, typiquement égale à $\sqrt{2}$ (dans le cas des modes d'élongation non-couplés) :

$$\hbar\omega(\text{C-H}) \simeq \sqrt{2}\hbar\omega(\text{C-D}) \quad (9.3)$$

Dans le cas des molécules PAHs neutres, la bande la plus intense se situe généralement soit environ à 800 cm⁻¹, soit autour de 950 cm⁻¹, ce qui correspond à des modes de torsion C-H hors-plan. Par contre, les modes de torsion des liaison C-H dans le plan et C-C hors-plan donneront des fréquences caractéristiques autour de 1200 cm⁻¹ et autour de 500 cm⁻¹ respectivement.

9.3.3 Domaine IR lointain

Il existe très peu de données expérimentales pour les PAHs dans le domaine IR lointain compris entre 10 cm⁻¹ et 450 cm⁻¹. Des spectres d'émission thermique en phase gazeuse

ont été obtenus par Zhang et al. (1996) pour les molécules de naphthalène, chrysène et pyrène et dernièrement par Pirali et Vervloet (2002) pour les molécules de naphthalène, phénantrène et pyrène. Nous allons comparer avec l'expérience les spectres d'absorption obtenus par notre méthode pour ces trois dernières molécules.

Dans la figure 9.10, nous avons reporté les spectres expérimentaux obtenus par Pirali et Vervloet (2002) pour ces trois molécules ainsi que nos spectres calculés dans leur état fondamental vibrationnel. Toutes les bandes observées expérimentalement ont été trouvées dans nos spectres simulés pour ces trois molécules. Les positions des bandes obtenues par notre modèle sont en bon accord avec les valeurs expérimentales de Pirali et Vervloet (2002), et de Zhang et al. (1996). Les bandes sont bien séparées mode par mode dans cette région. Les fréquences calculées pour chaque molécule peuvent être comparées directement avec les données expérimentales :

- Pour la molécule de naphthalène, nous obtenons deux bandes à 186 cm^{-1} et 390 cm^{-1} . Les valeurs expérimentales correspondantes sont 167 cm^{-1} et 361 cm^{-1} (Zhang et al., 1996).
- Pour la molécule de phénantrène, nous obtenons quatre bandes à 108 cm^{-1} , 234 cm^{-1} , 452 cm^{-1} et 538 cm^{-1} (voir spectre obtenu par Pirali et Vervloet (2002), figure 9.10).
- Pour la molécule de pyrène, nous obtenons trois bandes à 108 cm^{-1} , 223 cm^{-1} et 379 cm^{-1} , ce qui correspond aux valeurs expérimentales observées à 95 cm^{-1} , à 214 cm^{-1} et à 350 cm^{-1} (Zhang et al., 1996).

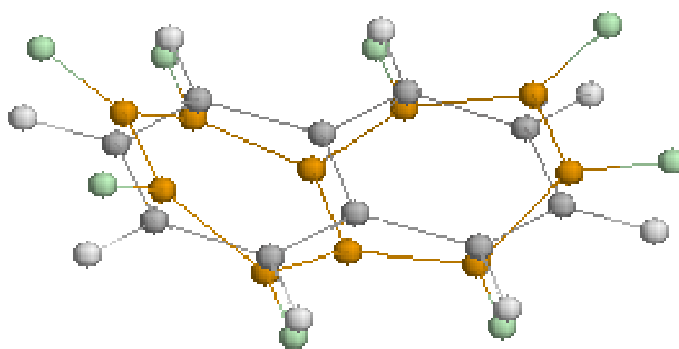


FIG. 9.8: Visualisation du mode de squelette hors-plan C-C-C de la molécule naphthalène neutre

On remarque que nos fréquences théoriques sont systématiquement plus grandes que celles obtenues par ces deux expériences, la différence relative étant de l'ordre de 10%.

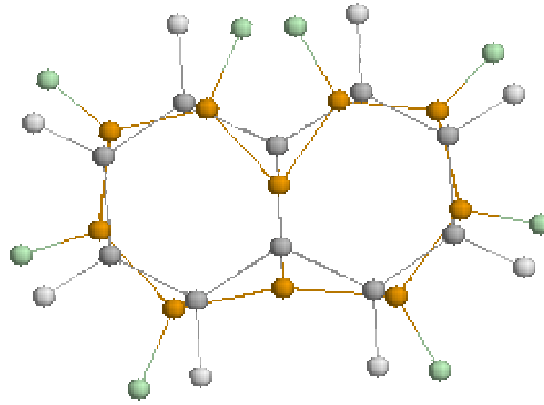


FIG. 9.9: Visualisation du mode de squelette dans le plan C-C-C de la molécule naphthalène neutre

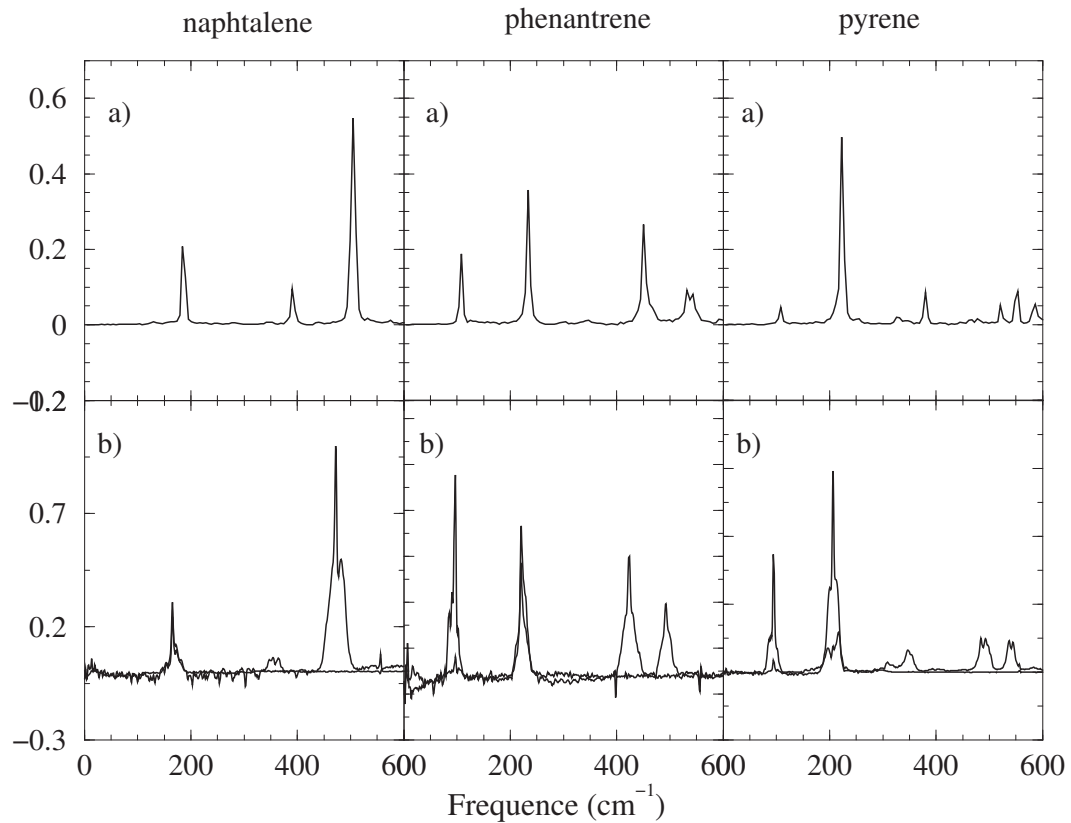


FIG. 9.10: Comparaison des spectres simulés (a) des PAHs neutres dans leur état fondamental vibrationnel (0 K) avec les spectres expérimentaux (b) en émission thermique de Pirali et Vervloet (2002) à température élevée reproduits avec l'aimable autorisation des auteurs, de gauche à droite : naphthalène ($C_{10}H_8$), phénanthrène ($C_{14}H_{10}$) et pyrène ($C_{16}H_{10}$). Les deux spectres superposés dans les courbes du bas correspondent respectivement à des filtres $0-300\text{ cm}^{-1}$ et $300-600\text{ cm}^{-1}$.

Il faut mentionner ici que les résultats obtenus (fréquences harmoniques) par le calcul *ab-initio* de Langhoff (1996) et de Martin et al. (1996) sont en bon accord avec l'expérience (voir table 9.3). Il est également à noter que, dans le calcul *ab-initio*, le facteur correctif a été appliqué à l'ensemble des fréquences de la molécule. L'accord est encore meilleur entre ces fréquences corrigées (y compris pour les basses fréquences) et les données expérimentales.

Nous avons ensuite comparé les fréquences obtenues par la dynamique moléculaire (voir figure 9.10) aux fréquences harmoniques des modes normaux (matrice Hessian). Nous avons remarqué que, contrairement aux bandes comprises entre 500 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} , les deux approches théoriques donnent des résultats presque identiques (voir table 9.3) dans cette région de l'infrarouge lointain. Dans ce cas, le facteur correctif serait extrêmement proche de 1. Pour l'instant, ce résultat ne peut pas être confirmé par l'expérience puisque les spectres expérimentaux sont mesurés à température assez élevée (la température n'est pas bien contrôlée dans l'expérience de Pirali et Vervloet (2002), elle est d'environ 300 K dans celle de Zhang et al. (1996)). Cette signature sera discutée en détail dans la section 11.2.2.

La comparaison expérience/théorie des intensités des bandes dans cette région est délicate. Tout d'abord, cette information n'est pas donnée dans l'article de Zhang et al. (1996). D'autre part, les spectres expérimentaux fournis par Pirali et Vervloet (2002) sont préliminaires et n'ont pas encore été traités de façon rigoureuse. De plus, de telles comparaisons ne peuvent se faire directement puisque nos spectres sont des spectres d'absorption tandis que les spectres expérimentaux sont obtenus en émission à température assez élevée (de l'ordre de 500 K). D'après nos résultats, l'intensité des bandes observées dans l'infrarouge lointain est relativement faible par rapport aux autres bandes (intensité relative de l'ordre de 10 à 15% par rapport à la bande la plus intense). Par contre, leurs intensités sont beaucoup plus grandes que les intensités calculées à partir de la dérivée du moment dipolaire par rapport à la coordonnée normale (inférieures à 1%).

Contrairement à la région spectrale de $400 - 3000\text{ cm}^{-1}$, ces modes de basses fréquences correspondent à des mouvements hors-plan de l'ensemble du squelette aromatique (modes durs, voir figures ??).

Nous allons résumer enfin les tendances principales des résultats expérimentaux reproduites par notre modèle. Ces remarques portent sur l'ensemble des spectres des PAHs réalisés dans cette thèse.

- Les fréquences des bandes autour de 3000 cm^{-1} sont légèrement sous-estimées et reproduites avec une précision de l'ordre de 5%. L'intensité relative est en très bon accord avec l'expérience.

	Théorie				Expérience ^(d)
	TB		DFT ^(c)		
	fréq. ^(a)	fréq. ^(b)	fréq.		
naphtalène	186	185	179	172	167
	390	386	376	358	361
phénantrène	108	106	102	99	
	234	234	233	226	
	452	451	441	428	
	538	536	515	500	
pyrène	108	103	103	98.6	95
	223	222	219	210	214
	379	377	369	354	350

TAB. 9.3: Fréquences dans la région de l'infrarouge lointain pour les trois molécules de naphtalène, phénantrène et pyrène : (a) fréquences (harmoniques) calculées à partir de la matrice Hessian, (b) Fréquences (anharmoniques) déduites du spectre simulé dans l'état fondamental vibrationnel, (c) Les résultats *ab-initio* par le calcul DFT reportés ici d'une part obtenus par Langhoff (1996) (avec un facteur correctif égal à 0.956) pour le naphtalène et le pyrène, et d'autre part, par Martin et al. (1996) (avec un facteur correctif égal à 0.970) pour le phénantrène. (d) Les valeurs expérimentales (spectre en émission thermique) obtenues par Zhang et al. (1996).

- Les fréquences des bandes autour de 1500-1600 cm^{-1} sont peu surestimées. La différence relative par rapport aux données expérimentales est de l'ordre de 3-4%. Par contre, leurs intensités relatives sont surestimées typiquement de 40%.
- Contrairement aux bandes précédentes, notre modèle surestime beaucoup les fréquences des bandes à 1100 -1200 cm^{-1} ($\approx 10\%$) mais l'intensité est très bien reproduite (de l'ordre de 6%).
- Entre 450 et 1000 cm^{-1} , les fréquences sont surestimées (5%) et les intensités sont relativement en bon accord avec l'expérience (entre 10 et 40% selon les cas).
- Dans le domaine infrarouge lointain, les fréquences vibrationnelles sont surestimées de 10%. Les intensités intégrées sont relativement faibles par rapport aux autres bandes.

Il est à noter que les chimistes quanticiens utilisent toujours un facteur correctif (inférieur à 1) pour prendre en compte l'effet de taille réduite de la base et, d'autre part, pour prendre en compte de manière empirique les effets de l'anharmonicité comme cela a été justifié dans l'article de Martin et al. (1996). La *valeur* et la *justification* de ce facteur ont été validées par notre modèle en utilisant la méthode Adiabatic Switching dans la section 8.3.1 et nos résultats de simulations spectrales présentés ci-dessus pour la région spectrale de 400 à 3000 cm^{-1} .

9.4 Influence de la taille

Pour illustrer les effets de taille, nous présentons dans la figure 9.11 les spectres d'absorption de trois molécules compactes [pyrène ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}$), coronène ($\text{C}_{24}\text{H}_{12}$) et ovalène ($\text{C}_{32}\text{H}_{14}$)], ainsi que dans la figure 9.12 les spectres d'absorption de trois molécules non compactes [naphtalène (C_{10}H_8), anthracène ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) et tétracène ($\text{C}_{18}\text{H}_{12}$)]. Ces molécules sont toutes préparées dans leur état fondamental vibrationnel. Il existe plusieurs données expérimentales telles que des données en matrice (Szczepanski et al., 1993, 1995; Joblin et al., 1994; Vala et al., 1994; Hudgins et al., 1994), en phase gazeuse (Joblin et al., 1994, 1995; Cané et al., 1997a,b; Cook et al., 1998; Piest et al., 1999; Oomens et al., 2000, 2001a; Piest et al., 2001). Quelle que soit la molécule, il apparaît dans nos spectres simulés que la bande autour de 3000 cm^{-1} est toujours plus large que les autres bandes vibrationnelles. Ce résultat est en accord avec les données expérimentales en matrice car plusieurs modes sont résolus (voir les références ci-dessus). Dans les calculs *ab-initio* (Langhoff, 1996; Martin et al., 1996; Bauschlicher et Bakes, 2000; Bauschlicher, 2002), de nombreux modes sont fortement actifs en infrarouge dans cette région spectrale, ce qui explique que le profil spectral soit large.

Molécule compacte

La figure 9.11 regroupe les molécules compactes. Il apparaît que les trois bandes autour de 900 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} sont toujours présentes dans ces spectres. La bande la plus intense est systématiquement celle autour de 900 cm^{-1} (mode de torsion C-H hors-plan). Cette bande a été également observée expérimentalement : à 843 cm^{-1} pour la molécule de pyrène (Vala et al., 1994), à 857 cm^{-1} pour la molécule de coronène (Joblin et al., 1994) et à 877 cm^{-1} pour la molécule d'ovalène (Joblin et al., 1994). Au travers de ces premiers résultats, il apparaît un déplacement (de l'ordre de 20 cm^{-1}) de ces bandes vibrationnelles en fonction de la taille. Cependant, il ne semble pas exister de décalage systématique dans nos spectres en fonction de la taille des molécules tandis qu'un décalage systématique vers le bleu est présent dans les données expérimentales. Pour la bande autour de 3000 cm^{-1} , aucun décalage spectral significatif n'a été observé entre ces trois molécules.

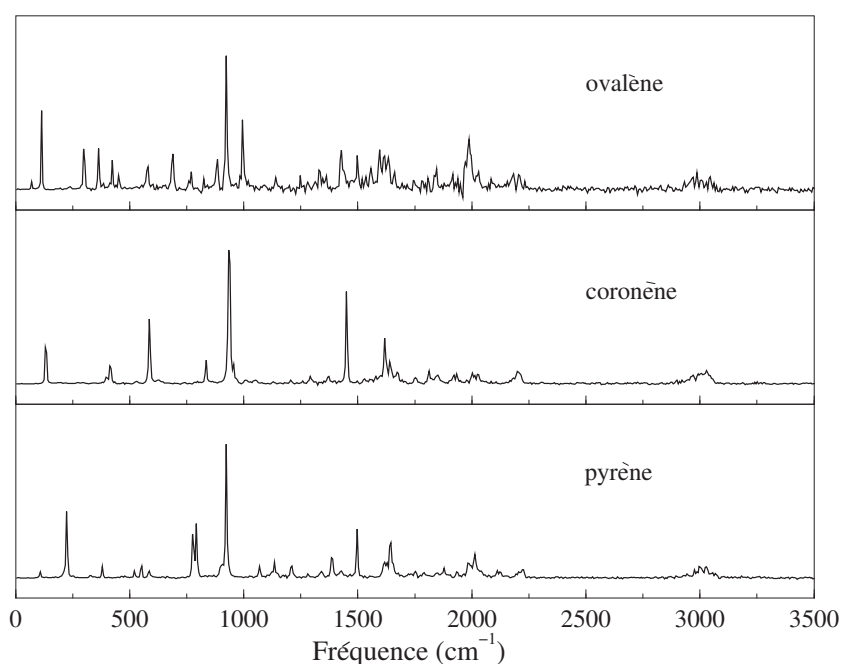


FIG. 9.11: Spectres d'absorption IR simulés pour trois molécules neutres compactes : pyrène ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}$), coronène ($\text{C}_{24}\text{H}_{12}$) et ovalène ($\text{C}_{32}\text{H}_{14}$).

Molécule linéaire

Pour les molécules non compactes (voir figure 9.11), des caractéristiques communes peuvent être dégagées, notamment entre les molécules d'anthracène et de tétracène et, dans une moindre mesure, pour la molécule de naphthalène. Les trois bandes autour de 800

cm^{-1} (mode de torsion C-H hors-plan), $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (mode de torsion C-H hors-plan) et 500 cm^{-1} (mode de torsion C-C hors-plan) sont toujours intenses dans ces spectres. La position exacte des bandes associées au mode de torsion hors-plan C-H dépend du nombre de groupe C-H adjacent (Hony et al., 2001). Aucun décalage spectral n'a été observé entre ces trois molécules pour la bande autour de 3000 cm^{-1} . On constate qu'il y a moins de bandes observées dans la région de l'infrarouge lointain dans ces spectres que dans les spectres des molécules non compactes, ceci étant vrai pour les molécules de grande taille. Comme ces modes sont des modes de squelette (CCC vibration angulaire), cet effet vient principalement du fait que la proportion des liaisons C-C/C-H est plus grande dans une molécule compacte que dans une molécule non compacte de taille comparable. On note également que les deux bandes de plus basse fréquence visibles dans les spectres (voir figure 9.12) se décalent vers le rouge à mesure que la taille augmente et que l'écart entre ces deux bandes diminue.

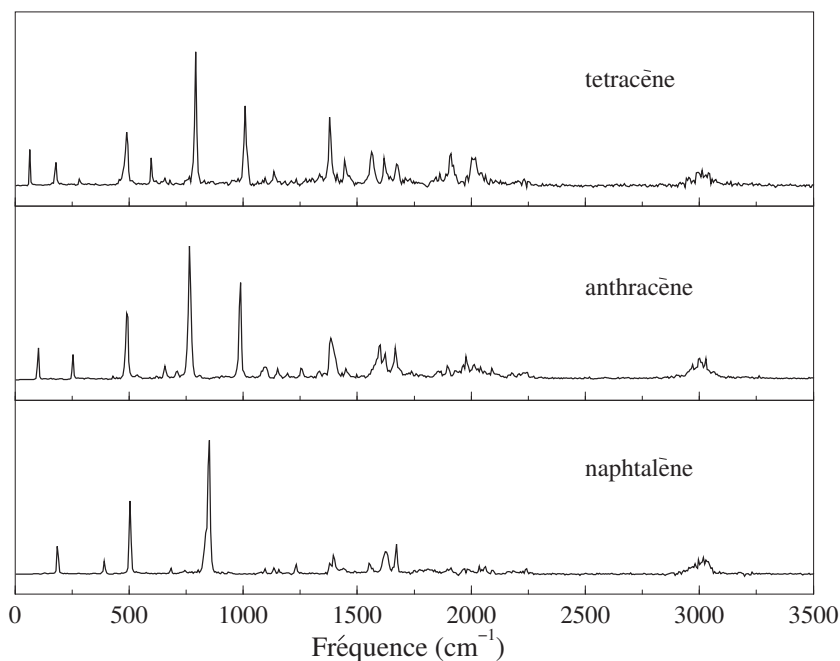


FIG. 9.12: Spectres IR d'absorption simulé pour trois molécules neutres linéaires : naphthalène (C_{10}H_8), anthracène ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) et tétracène ($\text{C}_{18}\text{H}_{12}$).

Comparaison compacte/linéaire

Nous allons maintenant comparer le spectre de deux molécules qui contiennent le même nombre de cycles aromatiques (4 cycles) : l'une linéaire, le tétracène $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$, et l'autre

¹Mode de torsion correspond à des pliages parallèles dans la molécule telles que les couples de carbone non adjacents à l'hydrogène sortent alternativement du plan par le haut et par le bas. Ceci explique le fait que on voit ce mode dans les molécules contenant plus de deux cycles aromatiques.

		Théorie				Expérience			
		TB		DFT		Matrice		Phase gazeuse	
	fréq.	int. $\times 4.2 \cdot 10^{-3}$	fréq.	int.	fréq.	int.	fréq.	int.	
b3u	130	46(0.05)	124	4.9 (0.03)					
eu	409	80(0.09)	379	6.3 (0.04)					
b3u	589	207(0.23)	549	27.9 (0.16)	550	35.1(0.26)	545	45(0.40)	
eu	838	78(0.09)	775	11.7 (0.06)	771	21.6(0.16)	767	27(0.24)	
	926	152(0.17)							
b3u	955	903(1.00)	864	175.8(1.00)	857	135.1(1.00)	848	112(1.00)	
eu	1229	12(0.01)	1140	13.0 (0.07)	1137	12.2(0.09)	1136	15 (0.13)	
	1313	12(0.01)							
	1407	90(0.10)							
eu	1470	682(0.76)	1312	48.1 (0.27)	1317	44.6(0.33)	1308	30(0.26)	
eu	1653	650(0.72)	1495	2.7 (0.02)	1505	4.1(0.03)			
eu	1671	104(0.12)	1603	26.3 (0.15)	1620	9.5(0.07)	1599	14(0.13)	
eu	3116	991(1.10)	3043	15.6 (0.09)	2940-3077	53.6(0.40)	3017,3051	160(1.43)	
eu	3124	662(0.73)	3065	279.8(1.59)					

TAB. 9.4: Fréquence et intensité de la molécule de coronène neutre. Les fréquences sont exprimées en cm^{-1} et les intensités sont en km mol^{-1} . Les valeurs entre parenthèses correspondent aux intensités relatives. (a) calculé à partir du jeu (III) (fréquences harmoniques), (b) Langhoff (1996) (fréquences corrigées) (c) Szczepanski et Vala (1993a) et (d) Joblin et al. (1994).

compacte, le pyrène $C_{16}H_{10}$ (figure 9.13). Les deux spectres sont très différents. La bande la plus intense n'apparaît plus exactement à la même position (environ à 920 cm^{-1} pour la molécule de pyrène et à 840 cm^{-1} pour la molécule de tétracène), pourtant le même type de vibration est associé à ces deux fréquences. Seule la bande autour de 3000 cm^{-1} reste inchangée entre ces deux spectres. Il est à noter que l'intensité relative (par rapport à la bande la plus intense) de cette bande est plus grande dans le spectre du tétracène que dans celui du pyrène. En résumé, l'intensité relative de cette bande est plus forte dans la molécule non compacte que dans la molécule compacte, ce qui est la conséquence directe du plus grand nombre de liaisons C-H dans la molécule non compacte. Il en résulte que cette intensité relative augmentera plus rapidement en fonction de la taille pour les systèmes non compacts.

Pour terminer la partie portant sur la spectroscopie IR des molécules neutres froides, nous pouvons mentionner que les spectres d'absorption IR des isomères de $C_{14}H_{10}$ (anthracène et phénanthrène) ont été calculés (voir figure 9.14). Il apparaît clairement des différences profondes dans les spectres de ces deux isomères. La même tendance a été également observée dans les données expérimentales en phase gazeuse de Cané et al. (1997a,b) ainsi que dans les calculs ab initio de Martin et al. (1996).

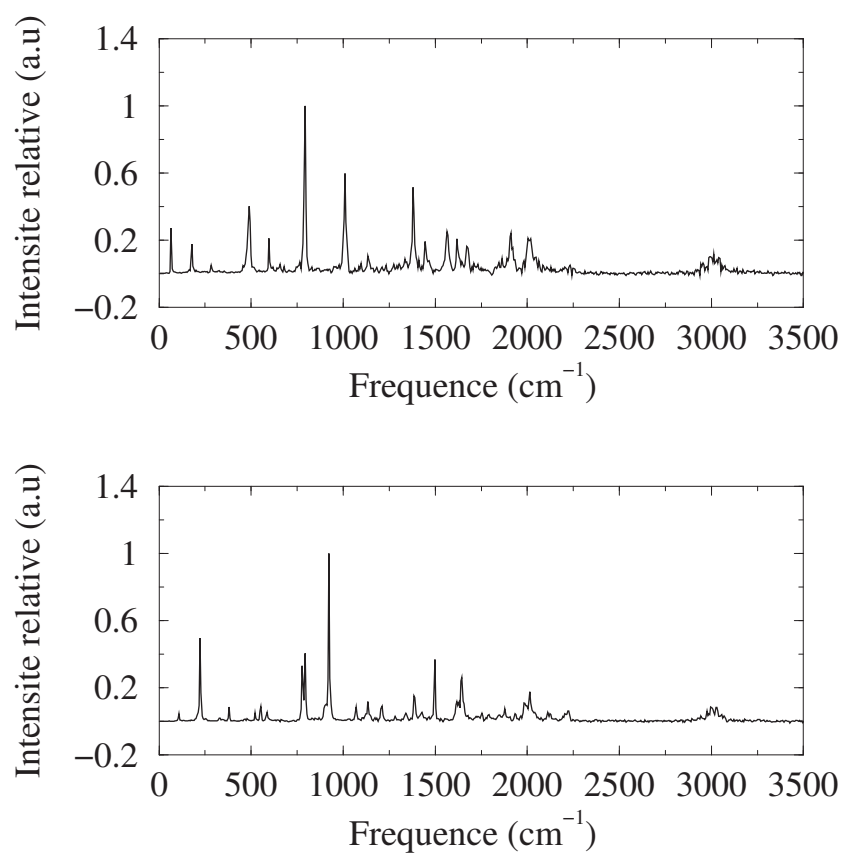


FIG. 9.13: Comparaison entre systèmes aromatiques compacts et noncompacts : Spectre IR simulé de deux molécules contenant 4 cycles : pyrène (C₁₆H₁₀) (figure du bas) et tétracène (C₁₈H₁₂) (figure du haut) dans l'état fondamental vibrationnel.

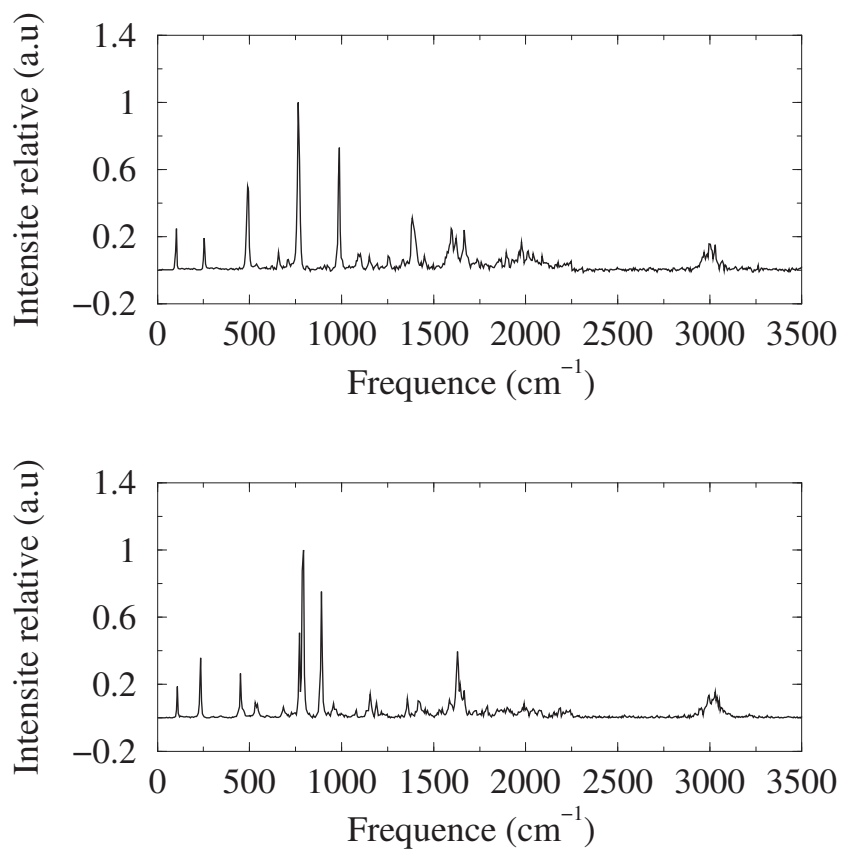


FIG. 9.14: Comparaison entre les deux isomères de $C_{14}H_{10}$: Spectre IR simulé des molécules d'anthracène (figure du bas) et de phénantrène (figure du haut) dans l'état fondamental vibrationnel. On constate que l'allure du spectre est relativement différente.

Chapitre 10

Rôle de l'ionisation

10.1 Géométrie et fréquences des modes normaux

Nous allons tout d'abord étudier l'effet de l'ionisation pour la molécule de naphthalène. La géométrie d'équilibre (distances et angles entre les liaisons des atomes) dans l'état électronique fondamental est décrite dans les tables 8.1 et 10.1 pour les molécules de naphthalène neutre et cation.

Les liaisons C-C des cations sont modifiées par rapport à celles de la molécule neutre (voir table 8.1) : certaines sont allongées ($C_1C'_1$, C_2C_3) et d'autres raccourcies (C_1C_2 , $C_3C'_3$) mais l'allongement (resp. le raccourcissement) reste faible, inférieur à 2% (resp. 3%). Un effet similaire est obtenu dans le calcul de ROHF(6-31G*) de Pauzat et al. (1992). D'après de Frees et al. (1993), ces modifications sont faibles car l'orbitale à partir de laquelle un électron a été éjecté est une orbitale π qui possède des contributions à la fois liantes et antiliantes distribuées sur l'ensemble de la molécule. Selon les caractéristiques de l'orbitale HOMO de la liaison en jeu, les liaisons C-C seront soit plus longues soit plus courtes.

Les liaisons C-H sont également très légèrement diminuées (0.1%) à cause de la perte d'un électron π .

L'ionisation de la molécule de naphthalène n'affecte pratiquement pas les angles entre ses liaisons (les variations sont inférieures au degré (variation relative de l'ordre de 1%), c'est-à-dire incluses dans les barres d'erreur). En conclusion, lorsque l'état de charge d'une molécule est modifié, sa structure globale varie peu et son groupe de symétrie est conservé.

Les fréquences des modes normaux sont reportées dans la table 10.2 pour le cation naphthalène et peuvent être comparées à celles de la molécule neutre associée (voir table 8.2). L'effet d'ionisation modifie très légèrement les fréquences dans notre calcul : certaines sont augmentées et d'autres diminuées (de l'ordre de 1%). La même tendance a été obtenue dans les calculs ab-initio (Pauzat et al., 1992; Langhoff, 1996). Les conséquences

$C_{10}H_8$	TB	ROHF(6-31G*) ^(a)	UMP2(6-31G*) ^(b)	DFT ^(a)
$C_1C'_1$	1.480	1.422	1.423	1.434
C_1C_2	1.428	1.402	1.411	1.419
C_2C_3	1.410	1.400	1.404	1.408
$C_3C'_3$	1.391	1.378	1.395	1.394
C_2H_2	1.097	1.075	1.088	
C_3H_3	1.099	1.074	1.086	
$\angle C_2C_1C_1$	118.1	119.1	119.3	
$\angle C_2C_1C'_1$	121.6	120.7	120.6	
$\angle C_3C_2C_1$	120.6	120.2	120.1	
$\angle H_2C_2C_1$	119.0	119.7	119.4	
$\angle H_3C_3C_2$	119.4	119.5	119.7	

TAB. 10.1: Géométrie du cation naphthalène. Les distances sont en Å et les angles en degrés. (a) référence Pauzat et al. (1992), (b) référence Granucci et al. (1995) et (c) référence Ling et al. (1997).

de l'ionisation apparaîtront néanmoins dans l'intensité des modes infrarouges, ce qui sera discuté par la suite.

10.2 Distribution de charge

Comme l'approche Tight-Binding donne accès à la répartition locale de charge, nous avons analysé l'effet de l'ionisation sur celle-ci. La modification de la répartition des charges dans l'approximation statique (molécule à la géométrie d'équilibre) peut être obtenue en analysant la distribution à la fin des "trempes" (voir section 8.1, page 105). Cependant, cette répartition locale de charge peut être également obtenue au cours de la simulation spectrale dynamique dans l'état fondamental vibrationnel. Ces derniers résultats sur les molécules de naphthalène et pyrène neutre et cation sont reportés dans la figure 10.1. On constate que la distribution de l'excès de charge localisé sur les atomes d'hydrogène n'est pas du tout affectée (voir figure 10.1). Par contre, elle se trouve fortement modifiée par l'ionisation sur les atomes de carbone où la distribution est beaucoup plus large et déplacée vers les valeurs positives. L'excès de charge est utilisé pour construire la fonction d'autocorrélation $I(t)$ du moment dipolaire de la molécule préparée dans un état vibrationnel désiré. Comme l'intensité des modes IR dépend du moment dipolaire, de fortes variations d'intensité peuvent être causées par un changement de la répartition des charges dans la molécule (voir en détail dans Torii et al. (1999); Torii (1999, 2000a,b)).

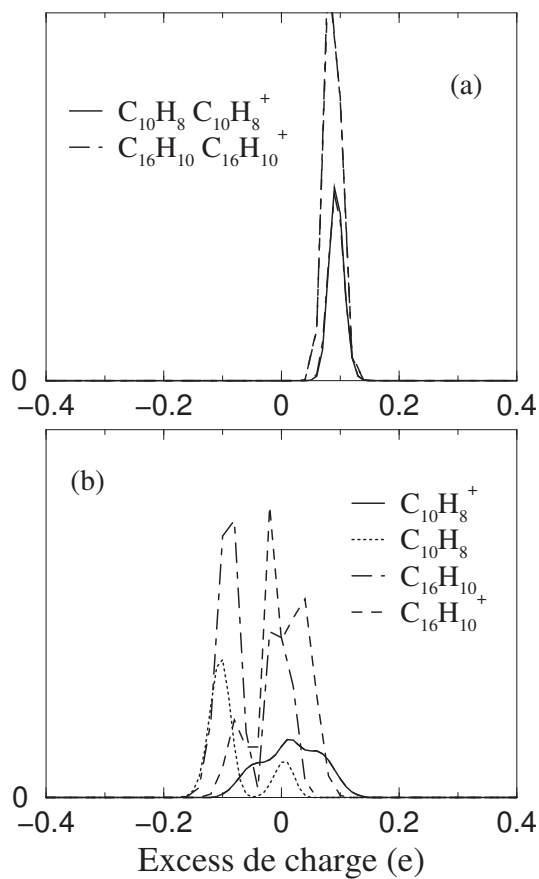


FIG. 10.1: Distribution de probabilité des charges localisées sur les atomes C et H au cours des trajectoires microcanoniques pour les molécules de naphthalène et de pyrène, neutre et cation. Figure (a) atomes d'hydrogène, (b) atomes de carbone.

10.3 Spectres IR

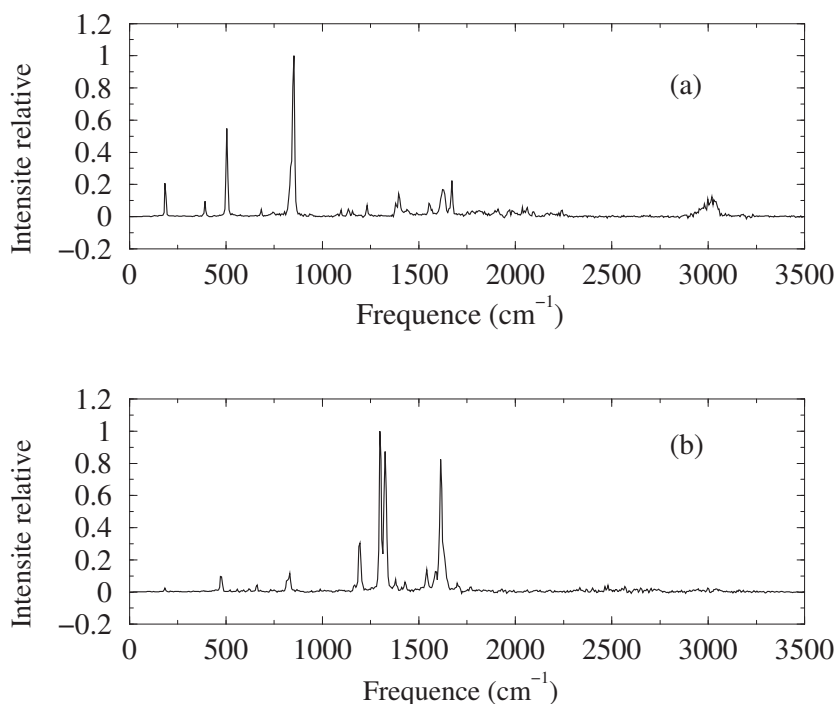


FIG. 10.2: Spectre d'absorption IR simulé de la molécule naphthalène neutre (a) et cation (b) dans l'état fondamental vibrationnel.

Les spectres d'absorption des molécules de naphthalène neutre et cation, initialement préparées dans leur état fondamental vibrationnel, sont présentés dans la figure 10.2. Les intensités intégrées relatives sont reportées dans les figures 9.3 et 10.3. Notre calcul rend parfaitement compte du changement profond de la structure du spectre d'absorption suite à l'ionisation. Les tendances principales obtenues à partir de notre calcul sont les suivantes :

1. La fréquence de la bande la plus intense est égale à $\omega = 846 \text{ cm}^{-1}$ (mode de torsion C-H hors-plan) pour la molécule neutre. Dans le cas du cation, c'est la bande dont la fréquence est égale à $\omega = 1312 \text{ cm}^{-1}$ (mode d'élongation C-C) qui est maintenant la plus intense. Ce résultat est en bon accord à la fois avec les calculs ab-initio (Pauzat et al., 1992; Langhoff, 1996) et avec les résultats expérimentaux pour le cation naphthalène.

Les données expérimentales peuvent globalement se résumer ainsi :

a) Expériences en matrice :

- La bande d'absorption la plus intense est trouvée par Hudgins et al. (1994) à la position : $\omega=1215;1218 \text{ cm}^{-1}$.

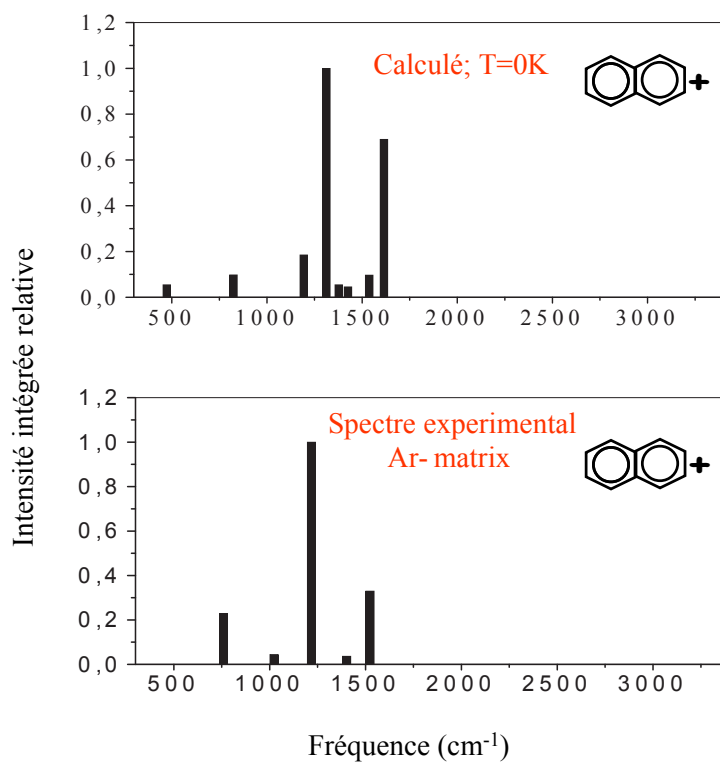


FIG. 10.3: Intensité intégrée des bandes pour le spectre simulé de la molécule de naphthalène cation comparée avec les résultats expérimentaux de Hudgins et al. (1994).

- Szczepanski et al. (1992) trouvent les mêmes positions de bandes : $\omega=1215;1218$ cm^{-1} .
- b) Expériences en phase gazeuse :
- Piest et al. (1999) (spectre mesuré par photodissociation du complexe van der Waals PAH⁺-Ar) confirment que le pic le plus intense est observé à $\omega=1215$ cm^{-1} (les intensités sont publiées dans l'article de Oomens et al. (2000)).
 - Par contre, Oomens et al. (2000) ont observé le pic le plus intense à 1208 cm^{-1} . Cette valeur, obtenue par absorption multiphotonique dans un piège à ions, est conforme à ce que l'on attend d'un décalage vers le rouge dû à l'anharmonicité.
2. Une caractéristique importante du spectre d'absorption du cation est que les modes de vibration autour de 3000 cm^{-1} (élongation C-H) sont totalement absents, contrairement au cas de la molécule neutre. Ceci a été observé par les expériences en matrice (Hudgins et al., 1994; Szczepanski et al., 1992)¹ et trouvé dans les calculs ab-initio (Pauzat et al., 1992; Langhoff, 1996). Cet effet n'a pu être observé en phase gazeuse (Piest et al., 1999; Oomens et al., 2000) à cause de la limitation de la fenêtre spectrale du laser FELIX (les données sont obtenues jusqu'à 1700 cm^{-1}).
 3. Dans le domaine d'énergie inférieure 500 cm^{-1} , seul le mode à 474 cm^{-1} apparaît dans notre spectre du cation avec une intensité relative faible (5% par rapport à la bande la plus intense). Il est à noter que ce mode est également observé dans les calculs ab-initio (Pauzat et al., 1992; Langhoff, 1996) (voir table 10.2). Cependant, cette bande n'a pas été observée dans les spectres en phase gazeuse, ce qui peut être dû au fait que cette bande se trouve peut-être sous le seuil inférieur de la fenêtre spectrale permise. Par contre, une bande mesurée en phase gazeuse apparaît clairement (589 cm^{-1} avec une intensité relative de 4% Piest et al. (1999), 582 cm^{-1} avec une intensité relative de 7% (Oomens et al., 2000)). Dans ce domaine de longueur d'onde, aucune information en matrice n'est disponible dans la littérature. Les spectres en matrice ne peuvent pas non plus fournir d'informations dans ce domaine spectral.
 4. L'intensité relative de la bande la plus intense présentée dans la molécule neutre diminue fortement dans le cation. Son intensité relative, par rapport à la bande la plus intense dans le cation, est d'environ 10%. Cependant, cette bande du cation est observée avec une relativement grande intensité dans les expériences : supérieure à 50% en phase gazeuse et presque 30% en matrice (voir table 10.2).

¹Signalons que dans le cas de l'expérience en matrice, l'élargissement peut être dû à la présence de la molécule neutre.

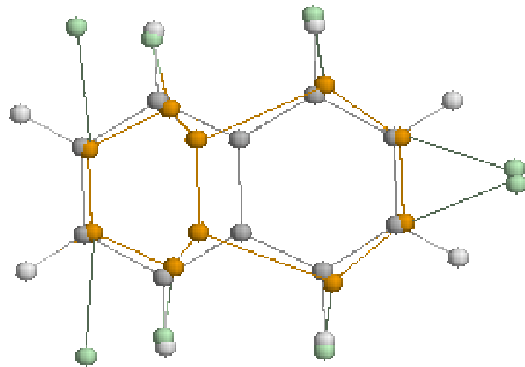


FIG. 10.4: Visualisation du mode d'élongation C-C autour de 1215 cm^{-1} de la molécule naphthalène cation.

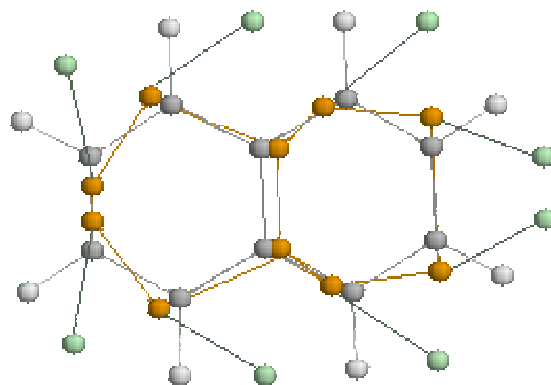


FIG. 10.5: Visualisation du mode d'élongation C-C autour de 1600 cm^{-1} de la molécule naphthalène cation.

Les mêmes tendances générales ont été observées dans notre spectre simulé pour le cation pyrène. Notre modèle reproduit parfaitement le spectre expérimental. La comparaison avec l'expérience peut se faire directement à partir de la figure 10.6 où nous avons reporté l'intensité relative des bandes de notre spectre et celle de l'expérience en matrice d'Ar de Vala et al. (1994).

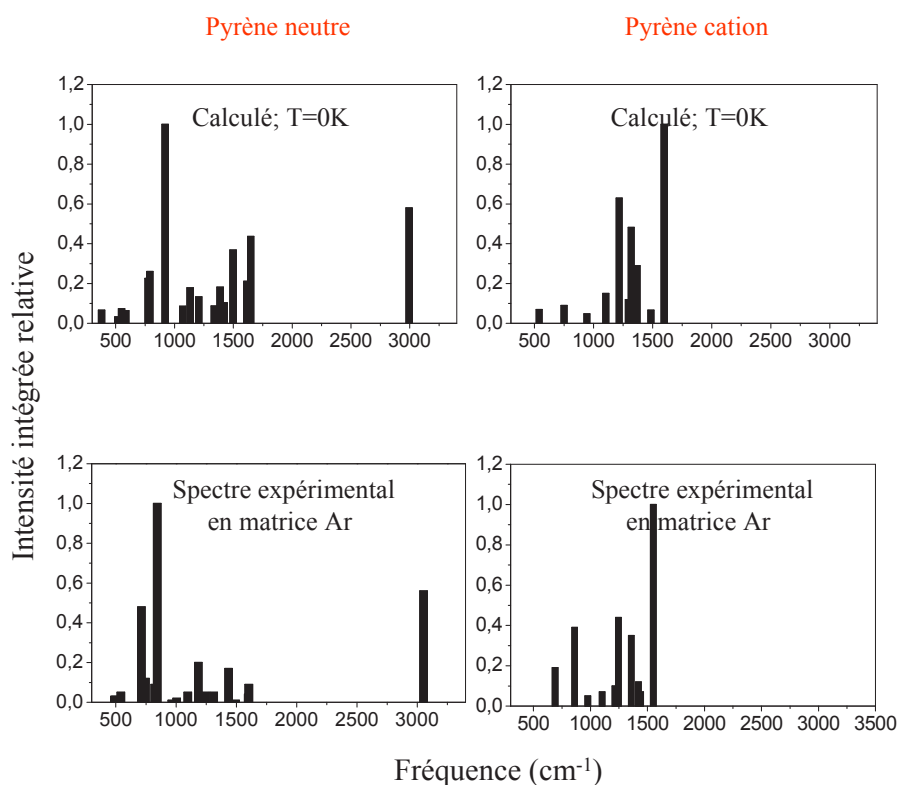


FIG. 10.6: Intensité intégrée des bandes pour les spectres simulés de la molécule de pyrène neutre et cation comparée aux résultats expérimentaux de Vala et al. (1994).

Le changement important du spectre entre les molécules neutre et ionisée suggère que les ions PAHs peuvent être présents dans le MIS et être les principaux responsables des bandes d'émission observées à 6,2, 7,7 et 8,6 μm (Szczepanski et Vala, 1993b; Joblin et al., 1996; Sloan et al., 1999).

Les spectres des cations en fonction de la taille et en fonction du caractère compact/non compact sont présentés dans les deux figures (10.7) et (10.8). Des données expérimentales pour ces cations sont nombreux. On peut en trouver en phase gazeuse par la technique de photodissociation du complexe van der Waals (PAHs⁺) (Piest et al. (1999) : naphthalène, Piest et al. (2001) : phénanthrène) ou par la technique d'absorption multiphotonique (Oomens et al. (2000) : phénanthrène, antracène et pyrène; Oomens et al. (2001b) : coronène) ainsi que les spectres en matrice d'argon (Szczepanski et al. (1992) naphthalène,

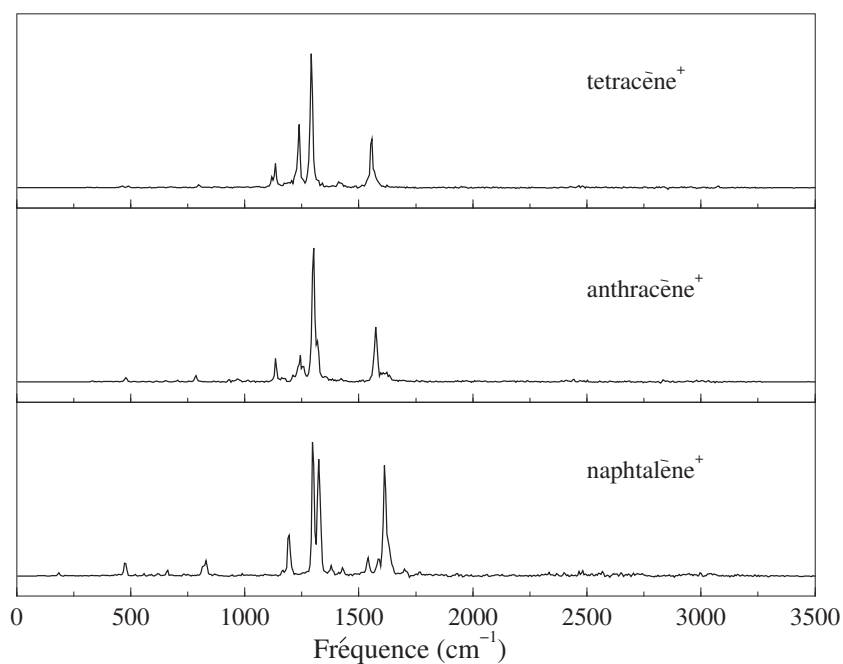


FIG. 10.7: Spectres d'absorption IR simulés pour trois molécules cations linéaires : naphthalène ($\text{C}_{10}\text{H}_8^+$), anthracène ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$) et tétracène ($\text{C}_{18}\text{H}_{12}^+$).

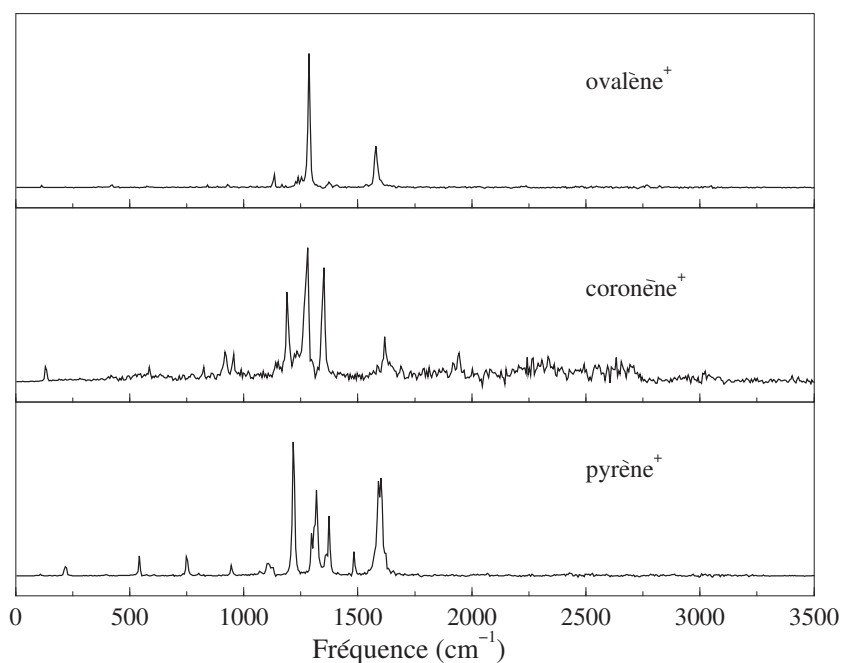


FIG. 10.8: Spectres d'absorption IR simulés pour trois molécules cations compactes : pyrène ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}^+$), coronène ($\text{C}_{24}\text{H}_{12}^+$) et ovalène ($\text{C}_{32}\text{H}_{14}^+$).

Szczepanski et al. (1993) anthracène, Szczepanski et al. (1995) : tétracène, Szczepanski et Vala (1993a) coronène) On observe généralement deux groupes de bandes autour de $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ et de $1200\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$. En principe elles sont liées à des modes de vibration d'élongation C-C (simple ou double liaison, voir figures ??). Hudgins et Allamandola (1999a) ont étudié le déplacement relatif de ces deux bandes en fonction de la taille des molécules cations. Les auteurs ont conclu que l'écart entre ces deux bandes augmente suivant l'accroissement de la taille (il vaut 195 cm^{-1} pour la molécule de pyrène cation et vaut 266 cm^{-1} pour la molécule de dicoronylène ($\text{C}_{48}\text{H}_{20}$)). Dans l'article de Hudgins et Allamandola (1999b), les auteurs ont également observé que les deux bandes dues aux modes de torsion hors-plan C-H dans les molécules neutres ont tendance à se déplacer vers le bleu suite à l'ionisation. De telles tendances n'ont pas très bien été observées dans nos spectres. Cependant, il est à noter que, dans les études de Hudgins et Allamandola (1999a,b), les auteurs mélangent des données expérimentales en matrice et des données *ab-initio*.

En conclusion, nous avons toujours remarqué l'absence totale de la bande autour de 3000 cm^{-1} quelque soit le PAH étudié. Comme dans le cas des molécules neutres, les spectres des cations non compacts sont beaucoup plus stables que ceux des cations compacts. Il est à noter que suite à l'ionisation, l'intensité absolue dans la région de $1200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ est très forte par rapport au spectre neutre correspondant, et elle augmente en fonction de la taille de la molécule selon le système compact ou non compact.

10.4 Absence des bandes autour de 3000 cm^{-1}

Plusieurs études ont montré que le spectre IR des cations est en meilleur accord avec les données d'observation du satellite ISO que les spectres IR des neutres. Cette observation tendrait à prouver l'existence de PAHs ionisés produits par le flux ultraviolet du milieu interstellaire. Cependant, contrairement aux données d'observation, les expériences voient très faible de bandes autour de 3000 cm^{-1} ($3.3\text{ }\mu\text{m}$) dans le spectre des PAHs cations. Un enjeu important pour les physiciens, les chimistes, ainsi que pour les astrophysiciens est de comprendre pourquoi la bande à 3000 cm^{-1} n'est pas visible dans le spectre des cations PAHs alors qu'elle est intense dans le spectre des PAHs neutres correspondants.

Nous avons répertorié les intensités *absolues* de tous les modes dont les fréquences appartiennent à la région spectrale autour de 3000 cm^{-1} (des modes d'élongation C-H) pour les molécules neutres et les cations dans les calculs *ab-initio* existants (Pauzat et al., 1992; Langhoff, 1996; Ellinger et al., 1999; Bauschlicher, 2002). Les rapports des intensités des cations sur celles des molécules neutres sont reportés dans la figure 10.9. On voit que l'intensité de cette bande est fortement diminuée dans le cas des cations de petite taille. Par contre, ce rapport a tendance à augmenter avec la taille pour atteindre une

D _{2h}	Théorie								Exp.					
	(TB) ^(a)		HF ^(b)		DFT				Phase gaz. ^(e)		Matrice Ar ^(f)		Matrice Ar ^(g)	
	fréq.	int. × 4.2 10 ⁻³	fréq.	int.	(4-31G) ^(c)		(cc-pVDZ) ^(d)		fréq.	int.	fréq.	int.	fréq.	int.
					fréq.	int.	fréq.	int.						
b _{3u}	476	191(0.02)	426	27(.02)	422	23.9(.12)	420	19.9(.09)	410		///		///	
b _{2u}	661	72(0.01)	484	563(.50)	590	8.3(.04)	589		
b _{3u}	845	462(0.05)	777	116(.10)	767	115.3(.60)	752	78.3(.36)	759		...		759	(.27)
b _{2u}	1131	11(0.00)	1004	835(.74)	1008	21.5(.11)	1015	11.1(.05)	1019		1016	(.26)	1106	(-)
						1023	(.06)	1023	(.05)
b _{1u}	1175	142(0.02)	1097	19(.02)	1103	77.2(.04)	1092	3.5(.02)	1121		
b _{2u}	1215	1176(0.14)	1140	14(.01)	1182	50.3(.26)	12154	10.2(.05)	1168		
b _{2u}	1300	206(0.02)	1101	1136(1.0)	1218	193.2(1.0)	1201	215.6(1.0)	1215		1218	(1.0)	1218	(1.0)
b _{1u}	1321	8703(1.00)			1284	8.9(.05)	1262	10.7(.05)	1284		1215	(.20)
b _{1u}	1359	2540(0.29)			...		1386	27(.13)	
b _{2u}	1412	381(0.04)			1375	20.1(.10)	1396	23.2(.11)	1393		1401	(.04)	1401	(.04)
b _{1u}	1583	1209(0.14)	1387	33(.03)	1411	16.2(.08)	
b _{1u}	1634	822(0.09)	1519	133(.12)	1501	97.8(.51)	1516	82.2(.38)	1523		1519	(.08)	1519	(.10)
b _{2u}	1657	8412(0.00)	1490	323(.28)	1524	17.5(.09)	1531	30.2(.14)	1539		1525	(.16)	1526	(.29)

TAB. 10.2: Fréquence et intensité de la molécule de naphthalène cation. Les fréquences sont exprimées en cm⁻¹ et les intensités sont en km mol⁻¹. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux intensités relatives. (a) calculé à partir du jeu (III) (fréquences harmoniques), (b) Pauzat et al. (1992)(fréquences corrigées), (c) Langhoff (1996)(idem), (d) Ling et al. (1997) (idem), (e) Piest et al. (1999), (f) Szczepanski et al. (1992) et (g)Hudgins et al. (1994).

valeur de l'ordre de 0.5 pour les molécules contenant une centaine d'atomes de carbone (Bauschlicher, 2002).

Le même traitement a été effectué sur nos données. Les résultats sont également reportés sur la figure 10.9 (cercles pleins). Pour les petites molécules, le résultat est différent de celui des calculs *ab-initio*. Nous trouvons que l'intensité absolue de cette bande dans le cation est certes diminuée par rapport à celle du neutre, mais que le rapport fluctue toujours autour de la valeur 0.5 quelle que soit la taille (voir figure 10.9). Les résultats convergent avec les calculs *ab-initio* uniquement dans le cas des grosses molécules. Il est cependant important de noter que les calculs *ab-initio* ont généralement des difficultés à reproduire les modes d'élongation C-H. En particulier l'intensité absolue pour les modes d'élongation C-H est très souvent surestimée par rapport aux données expérimentales. Il serait donc nécessaire de pouvoir recourir aux observations expérimentales pour départager ces résultats théoriques divergents. Malheureusement, la comparaison directe avec l'expérience ne peut se faire car les données publiées correspondent très souvent à des intensités *relatives*. De plus, les intensités absolues en matrice, quand elles sont publiées, peuvent être entâchées d'erreur par une mauvaise estimation du nombre de molécules piégées dans la matrice ainsi que par la contamination du spectre de la molécule neutre.

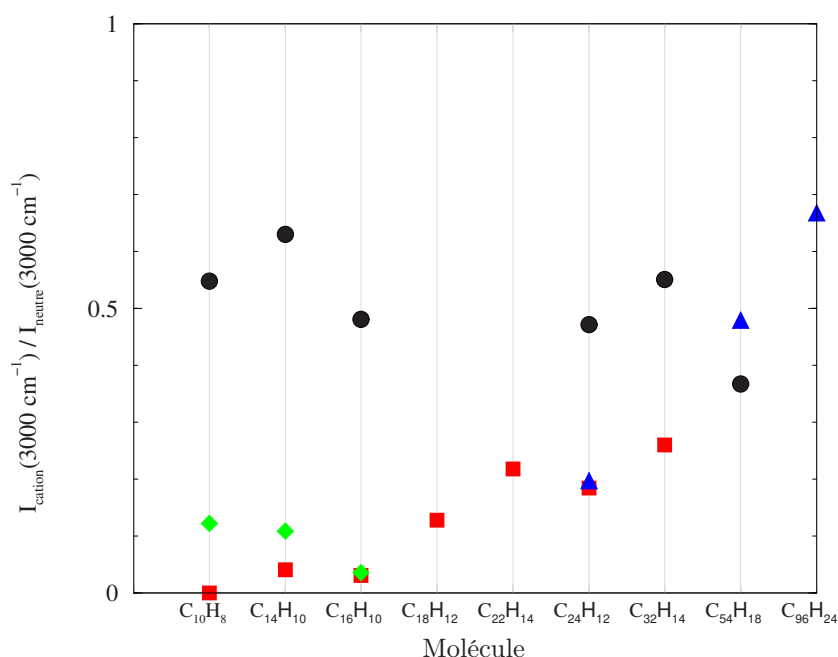


FIG. 10.9: Rapport des intensités absolues des bandes autour de 3000 cm^{-1} entre le cation et le neutre pour différents PAHs en fonction de leur taille. Les carrés sont relatifs aux résultats de Langhoff (1996) (DFT), les losanges aux résultats de Ellinger et al. (1999) (HF), les triangles aux résultats de Bauschlicher (2002) et les cercles à nos résultats (par méthode statique, voir page 125).

L'ionisation a pour conséquence de renforcer énormément l'intensité absolue des modes d'élongation C-C et de torsion dans le plan C-H autour de $1200\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ (c'est dans ce domaine que se trouve la bande la plus intense du spectre cation) et de diminuer l'intensité absolue des modes d'élongation C-H à 3000 cm^{-1} . L'intensité *relative* de cette bande est donc diminuée d'un facteur beaucoup plus important. Elle n'apparaît donc pas dans les spectres expérimentaux des cations.

Il est à noter que l'étude sur les PAHs sur-chargés (de 1 à 3 électrons) ou le contraire PAHs sous-chargés (une fois) menée par Bauschlicher et Bakes (2000), montre que la bande à 3000 cm^{-1} est pratiquement absente lorsque la molécule est sur-chargée contrairement au cas de la molécule sous-chargée.

10.5 Présence du pentagone

Récemment, des données d'observations (Moutou et al., 2000; Kerckhoven et al., 2000) ont montré qu'il existe une bande à $16.4\text{ }\mu\text{m}$ (609 cm^{-1}) dans le milieu interstellaire (voir figure 10.10). En analysant les caractéristiques en fréquence de cette bande très proche de 600 cm^{-1} , les auteurs ont émis l'hypothèse qu'elle pourrait être associée à un mode de vibration de cycles pentagonaux des PAHs. Cette signature spectrale est très intéressante car elle pourrait permettre l'identification de cette classe de PAHs dans le milieu interstellaire.

Nous avons donc tenté de calculer les spectres d'absorption IR des PAHs de ce type. Notre étude s'est concentrée sur deux petites molécules qui contiennent un cycle pentagonal : le fluorène et l'azulène (voir page 125 le schéma de ces molécules). Les études existantes sur ces deux molécules sont très rares. Nous allons les résumer en quelques lignes :

- Pour la molécule azulène neutre, il existe des résultats de calculs ab-initio (Negri et Zgierski, 1993; Martin et al., 1996; Zerbetto et Zgierski, 1986), des résultats de SQM (Kozłowski et al., 1995) ainsi que des résultats expérimentaux (Hochstrasser et Nyi, 1979). Toutes ces études montrent l'existence de ce mode autour de 600 cm^{-1} . Cependant, ce mode est *inactif* en absorption infrarouge. Il n'existe pas de données pour le cation.
- Nous n'avons pas trouvé de données dans la littérature concernant la molécule de fluorène neutre autres que le spectre en matrice d'argon de Szczepanski et al. (2002). Dans ce spectre, la bande autour de 600 cm^{-1} n'est pas présente. Par contre, cette bande apparaît dans le spectre du cation, obtenu par la même technique (Szczepanski et al. (2002)) ainsi que dans le calcul DFT de Oomens et al. (2001a). Cependant, il est à noter que cette bande n'a pas été mise en évidence dans l'expérience

en phase gazeuse de Oomens et al. (2001a) alors que la fenêtre de détection couvre a priori la bonne gamme spectrale.

Notre étude des modes normaux dans le cas des deux molécules neutres confirme l'existence du mode à 600 cm^{-1} et le caractère inactif en IR de ce mode (la dérivée du moment dipolaire par rapport à la coordonnée normale est nulle). Nous observons également ce résultat dans notre simulation du spectre infrarouge puisque cette bande n'apparaît pas non plus dans le spectre des deux molécules neutres. Nos deux calculs sont donc en accord avec les données existantes.

Nous avons également réalisé des analyses des modes normaux dans le cas des cations. Le mode autour de 600 cm^{-1} existe toujours et est très peu décalé en fréquence par rapport à la molécule neutre. Il est effectivement actif en infrarouge, conformément aux observations expérimentales de Szczepanski et al. (2002). Ce mode (de symétrie b_2) correspond à la déformation du cycle pentagonal. Cette déformation est illustrée dans la figure 10.11. Les spectres obtenus à partir de notre simulation spectrale, dans le cas de trois molécules cations de taille proche de celle du cation fluorène, sont présentés dans la figure 10.12. Il est évident que le pic à 600 cm^{-1} n'est présent que dans le cas de la molécule comportant un cycle de cinq carbones (fluorène). Tous les modes normaux actifs en IR de la molécule de cation fluorène sont reportés dans la table 10.3.

Notre simulation reproduit relativement bien les bandes principales du spectre expérimental du cation fluorène. Le résultat de la simulation est reporté sur la figure 10.13, où les positions et les intensités intégrées des bandes sont comparées aux données expérimentales de Szczepanski et al. (2002). La bande la plus intense est à 1575 cm^{-1} , en très bon accord avec l'expérience qui donne une valeur de 1568 cm^{-1} . Le mode inactif proche de 600 cm^{-1} dans le neutre est devenu actif dans le cation à 659 cm^{-1} (l'expérience donne 604 cm^{-1}). La différence relative par rapport à la valeur expérimentale est donc de 9% et l'intensité intégrée relative de cette bande par rapport à la bande la plus intense est égale à 23% (pour l'expérience à 13%). Le calcul DFT, sans facteur correctif, donne une valeur de 610 cm^{-1} (à l'intensité relative de 7%) (Oomens et al., 2001a) et une valeur de 603 cm^{-1} avec la même intensité relative mais la fréquence a été corrigée par un facteur égal à 0.978 (Szczepanski et al., 2002). Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre précédent, notre calcul surestime l'intensité dans la région spectrale autour de 1200 cm^{-1} . Cependant, les données expérimentales en phase gazeuse de Oomens et al. (2001a) donnent beaucoup plus d'intensité que les données en matrice de Szczepanski et al. (2002) dans cette région spectrale. Il est à noter cependant que le spectre de Oomens et al. (2001a) a été obtenu par absorption multiphotonique, et que les intensités peuvent en être affectées.

En conclusion, l'ensemble de ces résultats est globalement satisfaisant. Notre modèle reproduit toutes les valeurs expérimentales de position des bandes à 7% près.

Il faut mentionner ici qu'il existe des résultats expérimentaux portant sur d'autres

molécules contenant un cycle pentagonal telles que l'indane, l'acénaphène, le fluoranthène, etc... Ces résultats ne sont pas convergents en ce sens que le pic à $16.4 \mu\text{m}$ n'apparaît pas systématiquement. Par exemple, cette bande est vue par Hudgins et Sandford (1998) pour la molécule fluoranthène neutre et Oomens et al. (2001a) ne la voit pas dans le cation fluoranthène. Pour en savoir plus, voir les références (Furic et al., 1979; Hudgins et Sandford, 1998; Oomens et al., 2001a) et la page web du groupe d'Allamandola².

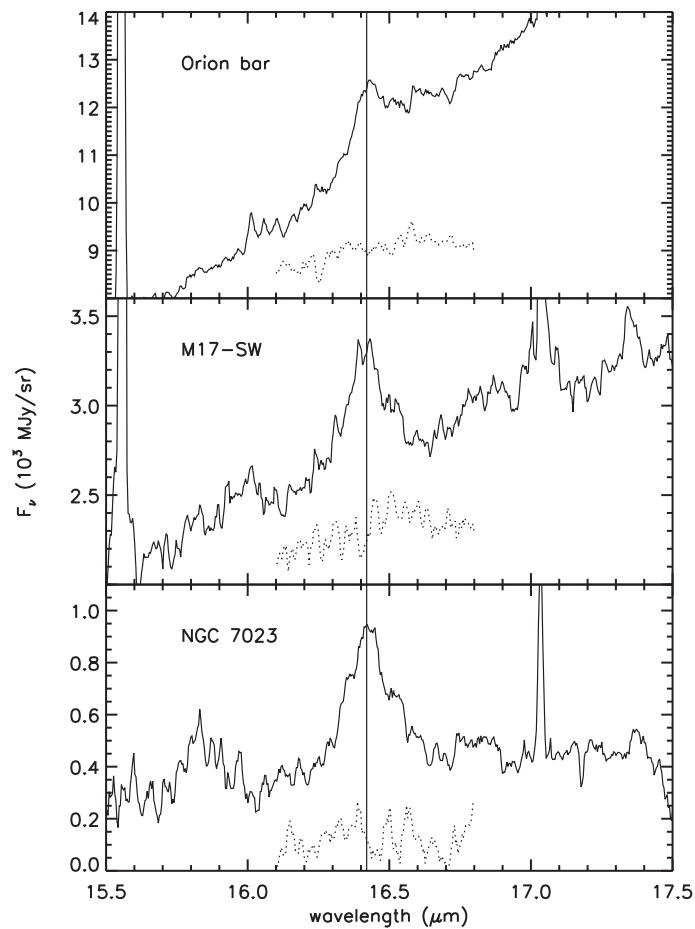


FIG. 10.10: Observation de la bande d'absorption à $16.4 \mu\text{m}$ dans différentes régions (Orion bar, NM17-SW, NGC7023) du milieu interstellaire. Cette figure est tirée de l'article de Moutou et al. (2000), avec l'aimable autorisation des auteurs.

²<http://www.astrochem.org/>

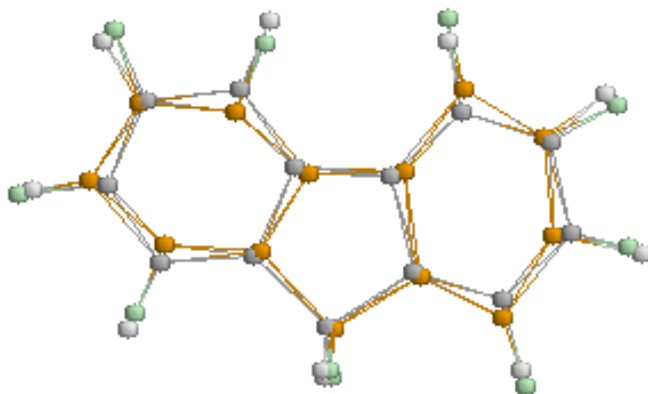


FIG. 10.11: Visualisation du déplacement des atomes dans le mouvement de vibration du mode dont la fréquence est proche de 600 cm^{-1} . Ce mode de vibration est caractérisé par une déformation du pentagone.

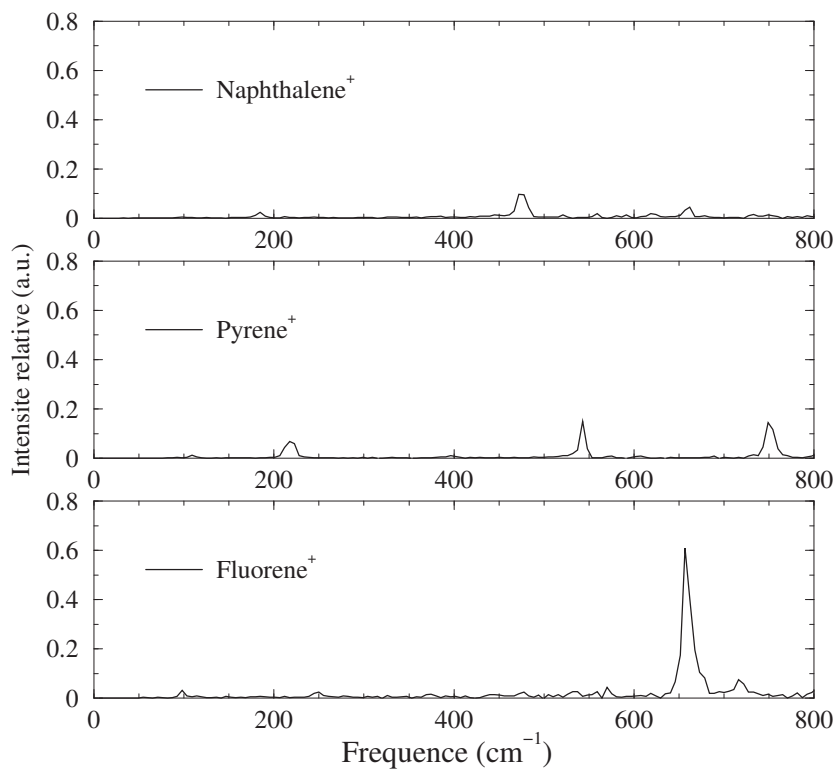


FIG. 10.12: Comparaison de trois spectres de molécules cations de taille comparable (naphtalène, pyrène et fluorène). On remarque qu'il n'y a apparition d'une bande intense autour de 600 cm^{-1} que dans le spectre du fluorène *cation* qui est le seul à contenir un cycle *pentagonal*. Les spectres sont tous normalisés à la bande la plus intense se situant autour de 1200 ou 1600 cm^{-1} selon les cas.

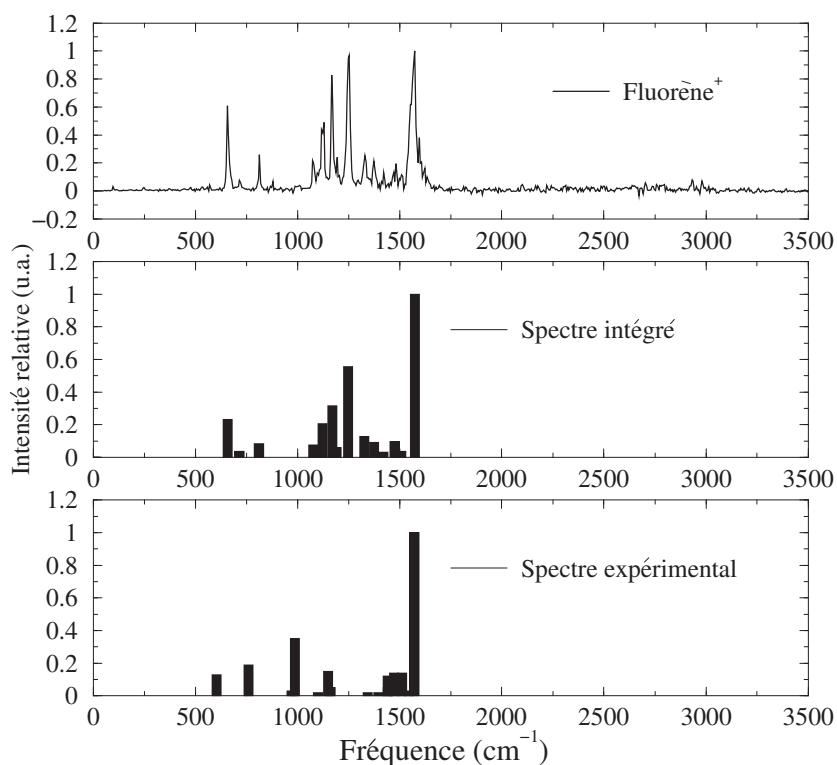


FIG. 10.13: Comparaison globale des fréquences et de leur intensité intégrée relative avec l'expérience dans le spectre IR d'absorption de la molécule fluorène cation. Le spectre du haut est obtenu par notre simulation. Le spectre du milieu représente l'intensité intégrée relative des bandes principales du spectre du haut. Les données expérimentales de Szczepanski et al. (2002) sont reportées dans la figure du bas.

Théorie						Exp.			
TB ^(a)		DFT				Matrice Ar ^(d)		Gase phazeuse ^(e)	
fréq.	int. $\times 4.2 \cdot 10^{-3}$	fréq.	int.	fréq.	int.	fréq.	int.	fréq.	int.
247	13(.00)	225	6(.01)				
481	24(.00)	430	6(.01)	///		///	
658	1761(.10)	604	32(.07)	610	(.07)	604	(.13)
733	215(.01)	650	11(.03)	666	(.04)
828	485(.03)	759	86(.20)	778	(.25)	760	(.19)	746	(.37)
885	269(.02)	972	5(.01)	994	(.16)	971	(.03)	977	(.65)
945	17(.00)	982	74(.17)	987	(.35)
1097	1504(.08)	1007	5(.01)
1125	281(.02)	1058*	(.43)
1134	2695(.15)	1107	9(.02)	1101	(.02)
1192	4456(.25)	1148	57(.13)	1167	(.14)	1150	(.15)	1149	(.61)
1278	2140(.12)	1177	(.04)	1163	(.05)
1293	5514(.31)	1205	6(.01)	1212**	(.21)
1368	2950(.16)
1403	1638(.09)
1454	579(.03)	1438	(.10)	1343	(.02)	1334	(.27)
1474	192(.01)	1471	(.07)	1395	(.02)	1402	(.27)
1518	1773(.10)	1418	44(.10)	1490	(.09)	1441	(.12)	1466	(.55)
1597	17891(1.0)	1445	23(.05)	1442	(.05)
1606	283(.02)	1465	35(.08)	1473	(.14)
1639	1946(.11)	1486	7(.02)
1649	183(.01)	1515	26(.06)	1536	(.05)	1512	(.14)	1504	(.68)
1664	698(.04)	1542	13(.03)	1544	(.03)
1697	112(.01)	1588	430(1.0)	1615	(1.0)	1572_1565	(1.0)	1532	(1.0)

TAB. 10.3: Fréquence et intensité de la molécule cation de fluorène. Les fréquences sont exprimées en cm^{-1} et les intensités sont en km mol^{-1} . Les valeurs entre parenthèses correspondent aux intensités relatives. (a) calculé à partir de jeu (III) (fréquences harmoniques), (b) Szczepanski et al. (2002) (fréquences corrigées), (c) Oomens et al. (2001a) (idem), (d) Szczepanski et al. (2002) et (e) Oomens et al. (2001a).

Chapitre 11

Influence de la température vibrationnelle

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 3, en faisant varier les conditions initiales, il nous est possible d'obtenir les spectres d'absorption en fonction de l'énergie interne déposée dans la molécule. Ceci a une importance toute particulière en vue de la comparaison aux observations astrophysiques car les molécules responsables de l'émission IR sont chaudes vibrationnellement (Léger et Puger, 1984; Sellgren, 1984; Léger et al., 1989a,b; Allamandola et al., 1989; Schutte et al., 1993; Flickinger et Wdowiak, 1990).

D'un point de vue théorique, il n'existe pas de résultat *ab-initio* quantique portant sur l'évolution des bandes avec la température vibrationnelle. Les résultats expérimentaux sont également rares. En effet, on ne peut mesurer l'évolution des bandes avec la température à l'aide d'expériences en matrice puisque ces expériences ne sont possibles qu'à très basse température (quelques Kelvins). Il existe par contre des spectres d'absorption en phase solide (Bernard et al., 1989; Colangeli et al., 1992) et en phase gazeuse (Joblin et al., 1994, 1995; Robinson et al., 1995), ainsi que des spectres d'émission obtenus par photoexcitation (Brenner et Barker, 1992; Williams et Leone, 1995; Cook et al., 1998), par chauffage thermique (Zhang et al., 1996; Pirali et Vervloet, 2002) et par impact électronique (Wagner et al., 2000; Kim et al., 2001). Cependant, les premiers résultats expérimentaux quantitatifs obtenus dans ce domaine l'ont été par Joblin et al. (1995). Leur travail a porté sur l'évolution de plusieurs bandes spectrales dans le spectre d'absorption IR de trois molécules PAHs neutres (naphtalène, pyrène et coronène) en phase gazeuse à différentes températures comprises entre 500 K et 900 K.

Nous allons maintenant discuter en détail la procédure de calcul et les résultats obtenus en utilisant l'ensemble des outils décrits dans la partie II.

11.1 Approche dynamique moléculaire

11.1.1 Dynamique microcanonique/canonique

Nous avons tout d'abord vérifié que les caractéristiques principales des spectres simulés dépendaient uniquement de l'énergie interne et n'étaient pas sensibles, à énergie donnée, au choix des nombres quantiques initiaux. Pour cela, nous avons simulé différents spectres d'absorption pour une énergie interne (par rapport à l'énergie de point zéro) "fixée" à $E^* = 1$ eV dans la molécule de naphthalène neutre en variant les jeux de nombres quantiques vibrationnels initiaux dans la procédure AS. Nous avons excité des jeux de modes du type $(v_1, v_2, \dots, v_{3N-6})$ choisis de sorte que l'énergie vibrationnelle prenne une valeur très proche de 1 eV. Trois jeux différents de nombres quantiques vibrationnels ont été considérés :

- L'excitation uniquement de modes à basse fréquence ($E^* = 0.93$ eV).
- L'excitation uniquement de modes à haute fréquence ($E^* = 0.97$ eV).
- L'excitation d'un ensemble de modes régulièrement répartis en fréquence ($E^* = 1.06$ eV).

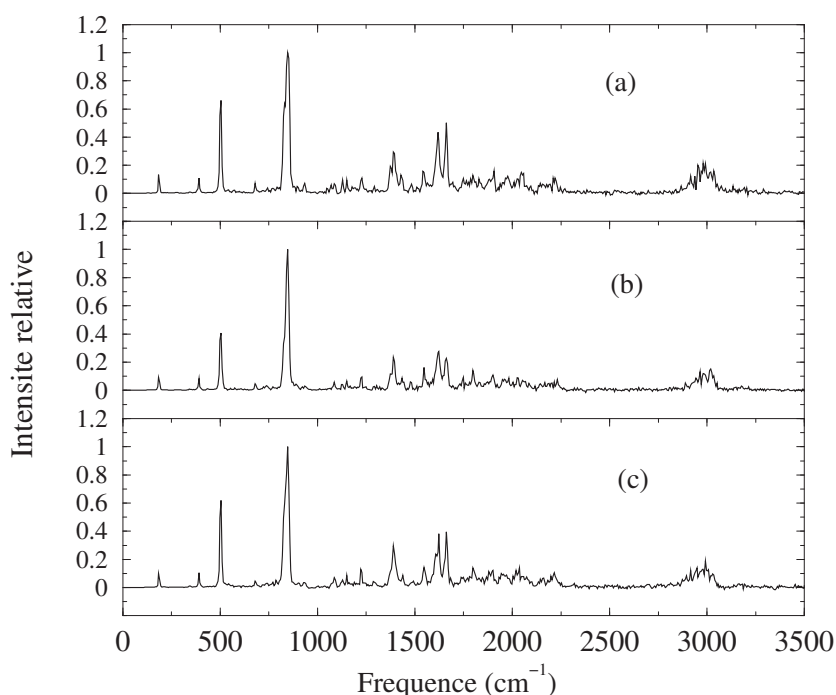


FIG. 11.1: Spectres d'absorption infra-rouge pour le naphthalène neutre préparé avec trois jeux de nombres quantiques différents correspondants à la même énergie interne (1 eV) a) par une somme de modes à basse fréquence, b) modes à haute fréquence, c) ensemble de modes répartis de manière régulière.

Les spectres correspondants sont présentés dans la figure 11.1. On constate que ces spectres sont extrêmement semblables, sinon identiques. Les différences restent confinées aux barres d'erreur. Le fait que l'allure des spectres soit uniquement gouvernée par l'énergie interne (indépendant du jeu de nombres quantiques initiaux pour une énergie interne donnée) indique un fort couplage entre les modes intra-moléculaires. La redistribution vibrationnelle intramoléculaire (IVR) "thermalise" le système même pour cette énergie interne relativement faible (notons que l'énergie de point zéro pour cette molécule vaut approximativement 4 eV).

Jusqu'à présent nos résultats ont toujours été présentés en fonction de l'énergie interne car le cadre théorique utilisé dans ce travail considère des molécules isolées qui sont décrites dans l'ensemble microcanonique. Pour comparer les données théoriques aux spectres expérimentaux obtenus à une température fixée, il existe deux procédures communément utilisées :

- a) Comparer les résultats théoriques obtenus à une valeur donnée de l'énergie aux résultats expérimentaux obtenus à la température correspondant à la même énergie interne moyenne du système.
- b) Pondérer les spectres théoriques par la densité de probabilité de l'énergie interne E^* correspondant à la température des résultats expérimentaux.

La première procédure implique la détermination d'une relation entre l'énergie moyenne $\langle E \rangle$ anharmonique quantique et la température expérimentale. Cette relation nécessite de calculer la capacité calorifique $C_V(T)$ du système anharmonique quantique. Nous avons développé un modèle permettant d'obtenir $C_V(T)$ et donc la relation $\langle E \rangle = f(T)$ (voir chapitre 5). Cependant, faute de temps, nous n'avons pas encore pu mettre en œuvre ce modèle. Nous allons donc nous contenter de rester dans l'approximation harmonique.

Dans l'approximation harmonique, la relation entre la température quantique T_q et l'énergie interne moyenne nécessaire dans le cadre de la procédure (a) s'écrit sous forme analytique :

$$\begin{aligned} \langle E^* \rangle &= \langle E \rangle - E_{\text{ZPE}} \\ &= \sum_{i=1}^g \hbar\omega_{0,i} \left[\frac{\exp(-\beta\hbar\omega_{0,i})}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega_{0,i})} \right] \end{aligned} \quad (11.1)$$

ici $1/k_B\beta = T_q^1$.

Dans cette expression, les fréquences harmoniques étant les fréquences des modes normaux, elles sont calculées à partir de la surface de potentiel TB . La figure 11.2a

¹Il est à noter que la notion de température *classique* et *quantique* est liée en fait à l'expression de l'énergie moyenne classique ou quantique.

montre les variations de l'énergie interne en fonction de la température quantique T_q dans le cas du naphthalène neutre. Sur la même figure, nous avons également tracé la dépendance de l'énergie interne en fonction de la température classique T_{cl} donnée par la relation $E = gk_B T_{cl}$ (ligne pointillée). On observe une différence importante entre les températures classique et quantique à basse énergie interne. Par contre, la température quantique tend vers la température classique lorsque l'énergie est grande.

Dans le cas de la procédure (b) décrite ci-dessus, nous travaillons toujours dans l'approximation harmonique. La densité de probabilité de l'énergie interne E^* a donc été calculée, à partir de la densité d'états vibrationnels harmonique quantique, en prenant en compte la distribution de Boltzmann ($P_{v_i} = \exp(-v_i \hbar \omega_{0,i} / k_B T)$). Cette densité d'états vibrationnels peut être obtenue par la méthode de comptage proposée par Stein et Rabinovitch (1973). Dans la figure 11.2b, les densités de probabilité sont présentées pour trois températures différentes, en l'occurrence $T_q = 500, 750$ et 1000 K. A température relativement faible $T_q = 500$ K, la courbe de la densité de probabilité présente de grandes fluctuations dues aux effets quantiques apparaissant à faible énergie. Par contre, la densité de probabilité devient lisse pour les deux températures supérieures à cause de la grande densité d'états.

Nous comparons maintenant les spectres, à une température vibrationnelle donnée, obtenus en suivant les deux procédures présentées ci-dessus. Ces résultats sont reportés dans la figure 11.3. Le premier spectre (figure du haut) correspond à une énergie interne moyenne $\langle E^* \rangle = 1.5$ eV, c'est-à-dire à une température quantique de 1000 K (voir figure 11.2a). Le second spectre (figure du bas) correspond également à une température quantique de 1000 K mais il a été obtenu en pondérant 5 spectres obtenus à 0.5 eV, 1 eV, 1.5 eV, 2 eV et 2.5 eV par la distribution d'énergie vibrationnelle à 1000 K de la figure 11.2b. Nous constatons que les deux résultats ne sont que très peu différents. Par la suite, nous utiliserons donc la conversion en température à partir de la procédure (a) pour étudier l'influence de la température sur les spectres IR des PAHs.

Une donnée physique importante est l'évolution du spectre IR en fonction de la température, plus précisément l'évolution de la position des bandes, de leur distribution spectrale ainsi que celle des intensités relatives des différentes bandes d'absorption. Nous allons maintenant discuter quantitativement les résultats obtenus à partir de nos simulations et les comparer aux expériences lorsque celles-ci existent.

11.1.2 Décalage spectral en fonction de la température

Dans la figure 11.4, nous présentons tout d'abord les spectres simulés pour la molécule de naphthalène neutre obtenus à partir de trajectoires microcanoniques pour des énergies internes variant de 0 à 4 eV. Le même protocole de simulation a été appliqué pour chaque valeur de l'énergie interne : les conditions initiales de chaque jeu de trajectoires sont

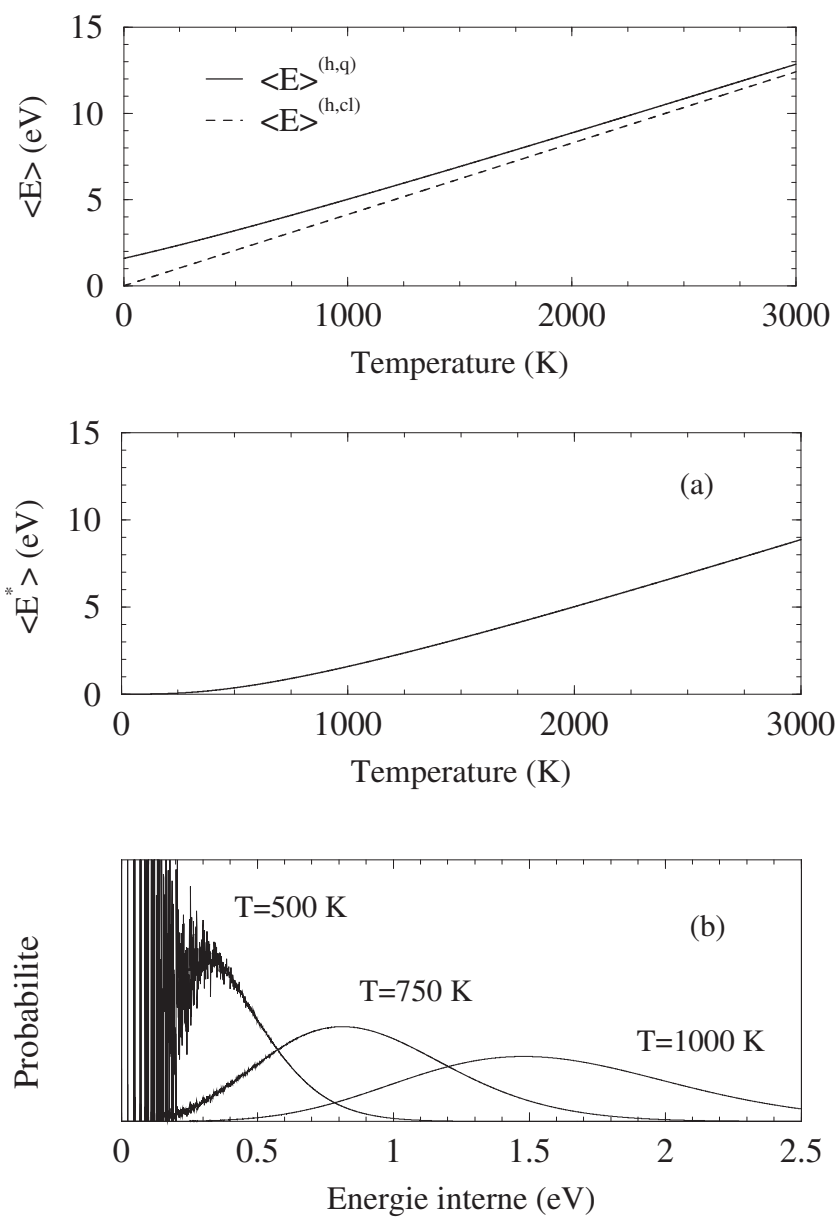


FIG. 11.2: Evolution des énergies classique et quantique en fonction de la température (figure du haut). La figure (a) représente la relation entre l'énergie interne et la température quantique (spectre du milieu) pour le naphthalène neutre et la figure (b) représente la densité de probabilité de l'énergie interne à trois valeurs de la température quantique (spectre du bas, de gauche à droite : 500 K, 750 K et 1000 K) pour la même molécule.

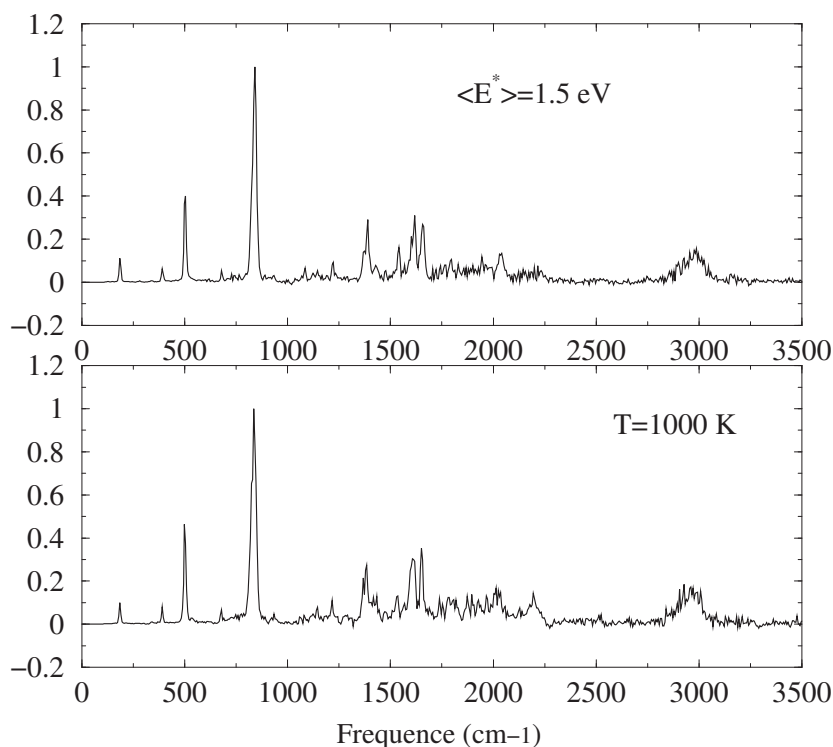


FIG. 11.3: Comparaison des spectres IR obtenus par deux procédures différentes (voir texte page 169) de la molécule de naphthalène à 1000 K .

déterminées par la méthode semi-classique AS et 10 jeux de 400 trajectoires sont générés pour que les résultats soient statistiquement fiables. La gamme d'énergie interne explorée correspond à une variation de température entre 0 K et 1700 K. Il est à noter que la voie de dissociation principale de cette molécule est la perte d'une molécule d'acétylène. L'énergie nécessaire E_0 (déterminer par la loi RRK) à la molécule de naphthalène pour se dissocier par cette voie est de 4.41 eV (Ho et al., 1995).

Les observations tendent à montrer que les PAHs présents dans le milieu interstellaire auraient une température moyenne vibrationnelle d'environ 1000 K. Nos résultats pour cette molécule couvrent donc largement le domaine de température pertinent.

A partir de la figure 11.4, un changement important dans le spectre apparaît en fonction de l'énergie interne de la molécule : à basse énergie, le spectre est bien lisse. Par contre, le spectre se superpose à un fond très fluctuant lorsque l'énergie augmente (apparition de continuum ou de plateaux due au couplage des modes).

Nous allons ensuite regarder plus en détail l'évolution des positions spectrales des trois bandes vibrationnelles les plus intenses dans le spectre du naphthalène neutre en fonction de l'énergie interne (voir figure 11.5) puis en fonction de la température (voir figure 11.6). Il s'agit des bandes dont les fréquences à 0 K sont trouvées à 505 cm^{-1} (mode de torsion hors-plan de la liaison C-C), à 846 cm^{-1} (mode de torsion hors-plan de la liaison C-

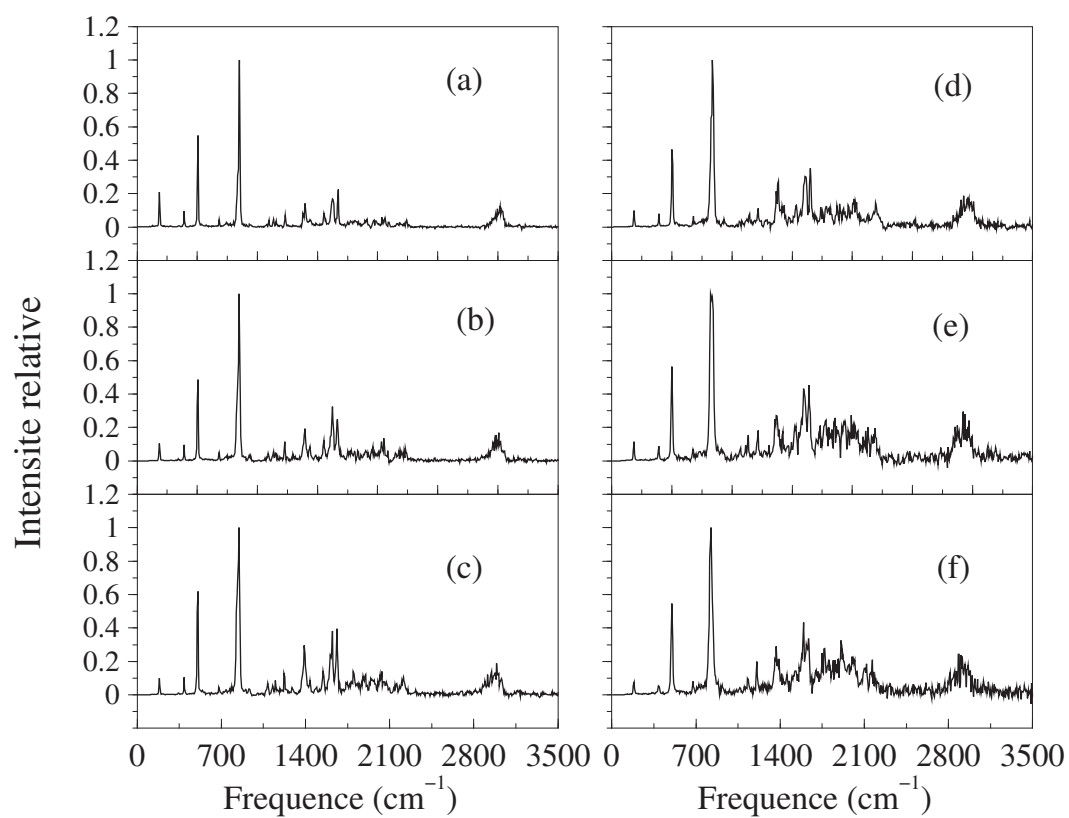


FIG. 11.4: Spectres obtenus par notre calcul pour le naphthalène neutre. De bas en haut les spectres correspondent à des énergies internes de a) 0 eV, b) 0.5 eV, c) 1 eV, d) 2 eV, e) 3 eV et f) 4 eV.

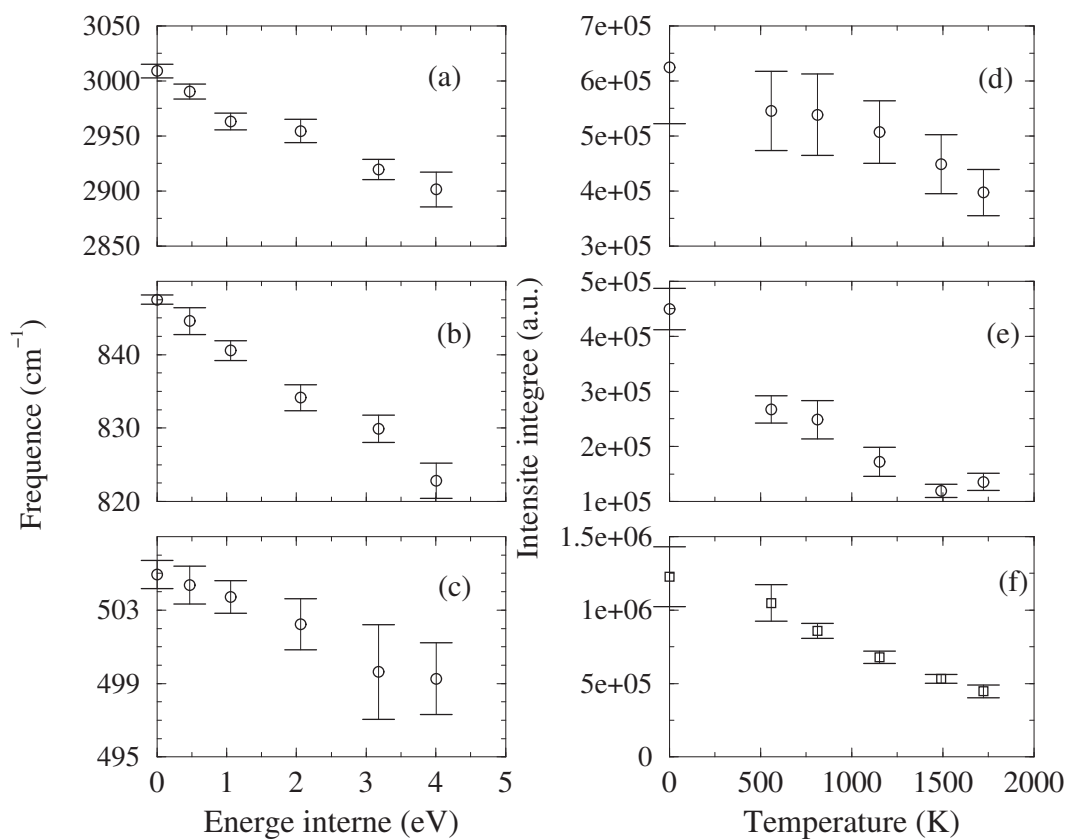


FIG. 11.5: Molécule de naphthalène neutre. Colonne de gauche : variation de la position en fréquence des trois bandes de plus forte intensité en fonction de l'énergie interne. Colonne de droite : variation de l'intensité intégrée avec la température pour les trois mêmes bandes.

H) et à 3005 cm^{-1} (mode d'élongation de la liaison C-H). Elles correspondent aux trois bandes trouvées expérimentalement à 483 cm^{-1} , 790 cm^{-1} et 3083 cm^{-1} respectivement (données en matrice d'argon par Hudgins et al. (1994)). L'évolution des positions et des intensités absolues de ces bandes en fonction de l'énergie interne est résumée dans la figure 11.5. Dans le cas du naphthalène neutre, le seul résultat expérimental disponible est la mesure du déplacement de la position de la bande à 3075 cm^{-1} ($3.3 \mu\text{m}$) obtenue en phase gazeuse par Joblin et al. (1995) pour des températures comprises entre 500 K et 900 K. Il apparaît clairement que ces bandes vibrationnelles se décalent vers le rouge. Cet effet est du à l'anharmonicité de la surface de potentiel (voir explication en détail dans l'article de Joblin et al. (1995)).

Joblin et al. (1995) ont montré que les fréquences des bandes spectrales qu'ils ont mesurées décroissent suivant une relation linéaire en fonction de la température :

$$\omega_i(T) = \omega_i(0) - AT \quad (11.2)$$

Le coefficient A a été obtenu par régression linéaire sur les valeurs expérimentales sur une gamme de température relativement réduite pour la bande proche de 3074 cm^{-1} du naphthalène neutre (voir figure 11.6). Ce coefficient vaut $2.01 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour la gamme de température allant de 500 à 900 K. Ce résultat est reporté sur la figure 11.6 (ligne continue). On constate que la pente obtenue par la simulation est en relativement bon accord avec celle obtenue par Joblin et al. (1995). Cependant, notre surface de potentiel tend à surestimer la décroissance de cette bande par un facteur de l'ordre de 2. On remarque que la bande à 3000 cm^{-1} est très large. Il y a plusieurs modes C-H d'élongation, on observe donc une enveloppe globale (voir figure 11.12). La même tendance a été observée dans le travail de Robinson et al. (1995) pour la gamme de température allant de 300 K à 1000 K, le coefficient étant à peu près trois fois plus faible ($A = 7.89 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Il est à noter que cette dernière valeur est déduite de la position du maximum de la bande. Dans cette gamme de température, le déplacement vibrationnel calculé par notre méthode est en bon accord avec ces valeurs expérimentales. La décroissance linéaire est également observée avec une pente proche de A . Cependant, si nous voulons ajuster l'ensemble des valeurs obtenues par notre simulation entre 0 et 1700 K, nous obtenons une décroissance non linéaire décrite par un polynôme du second degré en T :

$$\omega_i(T) = \omega_i(0) - BT - CT^2 \quad (11.3)$$

avec :

– $B = 3.9 \cdot 10^{-2} \pm 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et $C = 1.4 \cdot 10^{-5} \pm 8.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ pour la bande à 3005 cm^{-1}

- $B = 0.33 \cdot 10^{-2} \pm 0.15 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et $C = 5.4 \cdot 10^{-6} \pm 8.3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ pour la bande à 846 cm^{-1}
- $B = 0.36 \cdot 10^{-2} \pm 0.30 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et $C = 2.5 \cdot 10^{-7} \pm 1.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ pour la bande à 505 cm^{-1}

Ces coefficients sont cependant à considérer avec précaution car les barres d'erreur sur les fréquences étant assez grandes, la courbe du second ordre les traversera pour des valeurs des coefficients inclus dans une assez large plage (voir ajustement sur la figure 11.6).

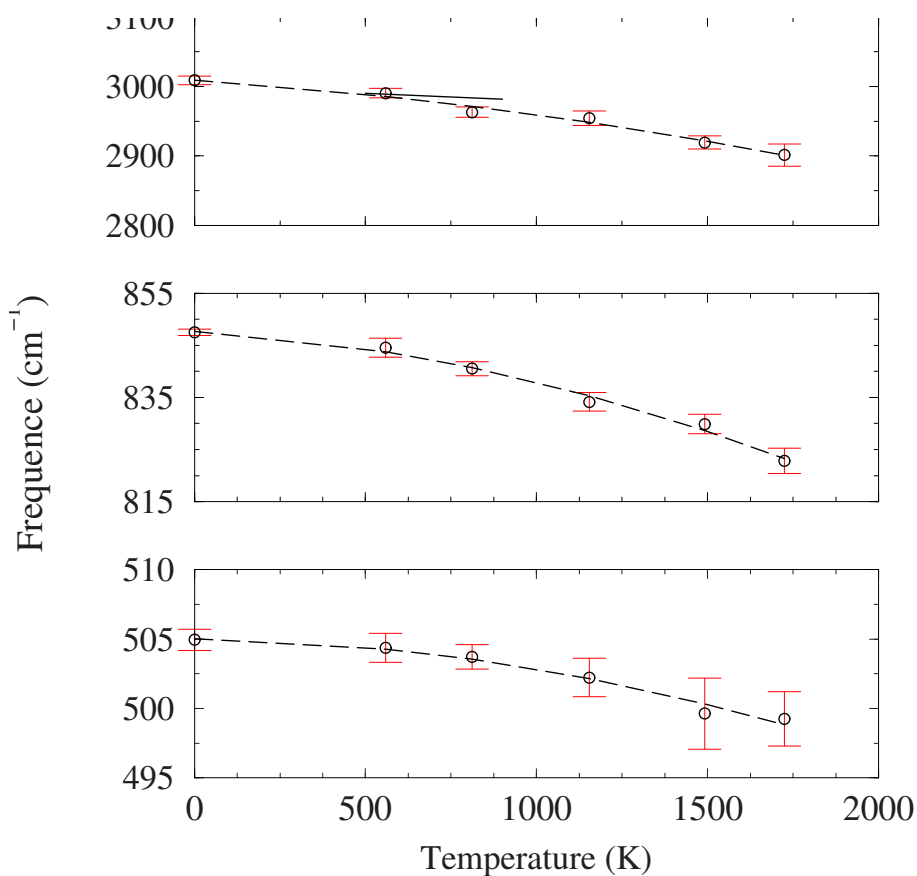


FIG. 11.6: Molécule de naphthalène neutre. Variation de la position en fréquence des trois bandes de plus forte intensité en fonction de la température. Les lignes pointillées représentent les ajustements par la formule (11.3). La ligne continue correspond aux résultats expérimentaux de Joblin et al. (1995).

La même procédure numérique a été suivie pour la molécule de pyrène neutre. Trois bandes principales ont été analysées et comparées aux valeurs expérimentales de Joblin et al. (1995). L'évolution des positions des bandes spectrales suit la même tendance que pour la molécule de naphthalène. Un bon accord avec l'expérience est également obtenu

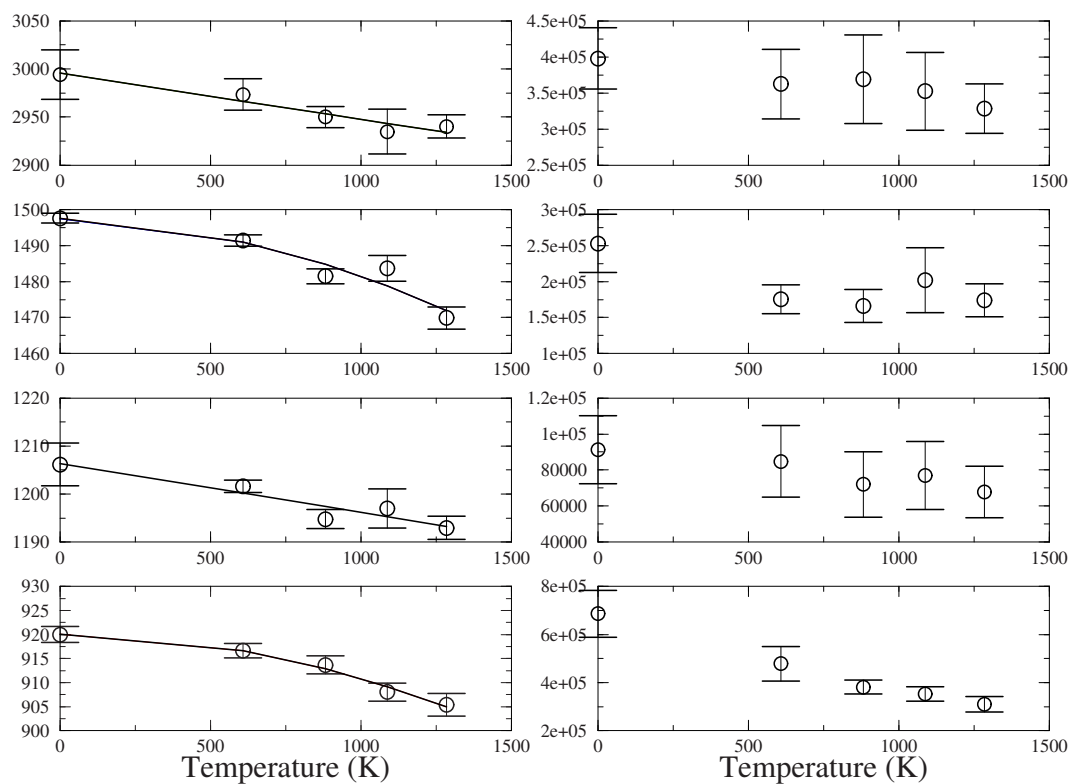


FIG. 11.7: Molécule de pyrène neutre. Colonne de gauche : variation de la position en fréquence des deux bandes de plus forte intensité en fonction de la température. Colonne de droite : variation de l'intensité avec la température pour les trois mêmes bandes.

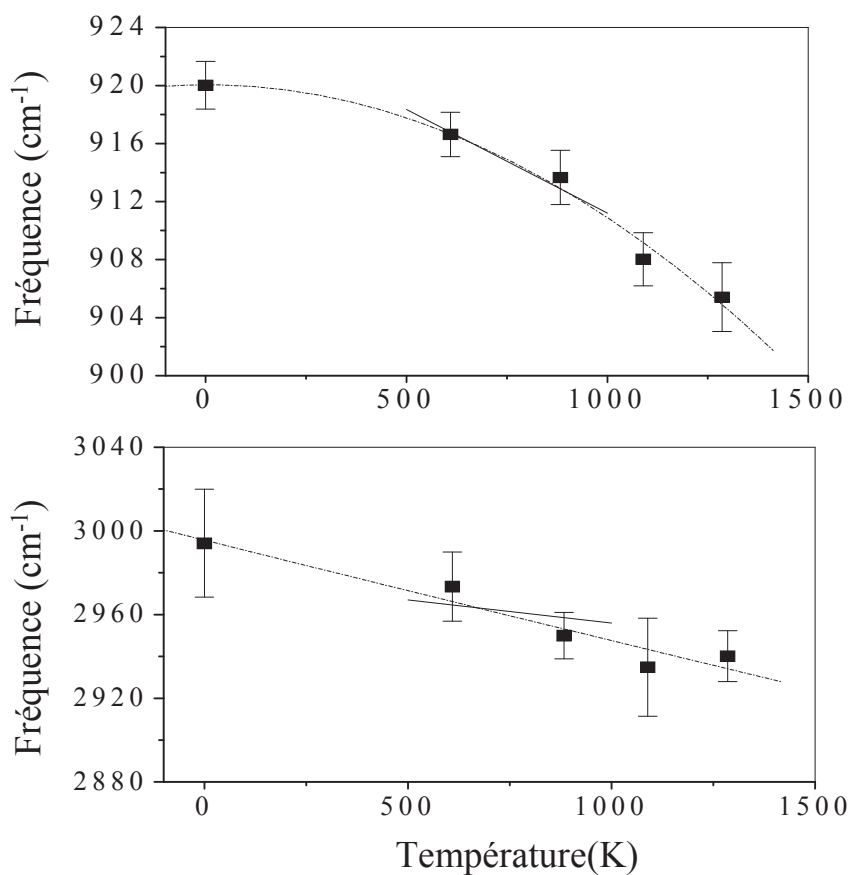


FIG. 11.8: Molécule de pyrène neutre. Variation de la position en fréquence des deux bandes de plus forte intensité en fonction de la température. Les pointillés représentent les ajustements par la formule (11.3). La ligne continue correspond aux résultats expérimentaux de Joblin et al. (1995).

dans la région de température allant de 500 K à 900 K (voir figure 11.8). La dépendance non linéaire est toujours mise en évidence par nos calculs si l'on considère l'ensemble de la gamme en température. Les coefficients déduits par Joblin et al. (1995) et ceux déduits de nos calculs sont présentés dans la table 11.1. Pourtant, il est intéressant de noter que les barres d'erreur sont assez importantes. L'ajustement par la loi linéaire est donc possible et donne des coefficients très proches de ceux obtenus expérimentalement par Joblin et al. (1995).

L'article de Bernard et al. (1989) présente le spectre d'absorption expérimental en phase solide (en matrice CsI) du coronène neutre, obtenu sur une gamme de température également très réduite (de 300 K à 500 K). Aucun décalage des bandes sous l'influence de la température n'est observé. Ce résultat n'est pas surprenant si l'on considère les courbes de la figure 11.6. La variation de fréquence, donnée par la régression quadratique, est très faible ($\Delta\omega = 0.5 \text{ cm}^{-1}$ pour la bande à 505 cm^{-1} , $\Delta\omega = 2.7 \text{ cm}^{-1}$ pour la bande à 845 cm^{-1} , $\Delta\omega = 10 \text{ cm}^{-1}$ pour la bande à 3005 cm^{-1} dans le cas du naphthalène). Cet écart est inférieur aux incertitudes de mesure.

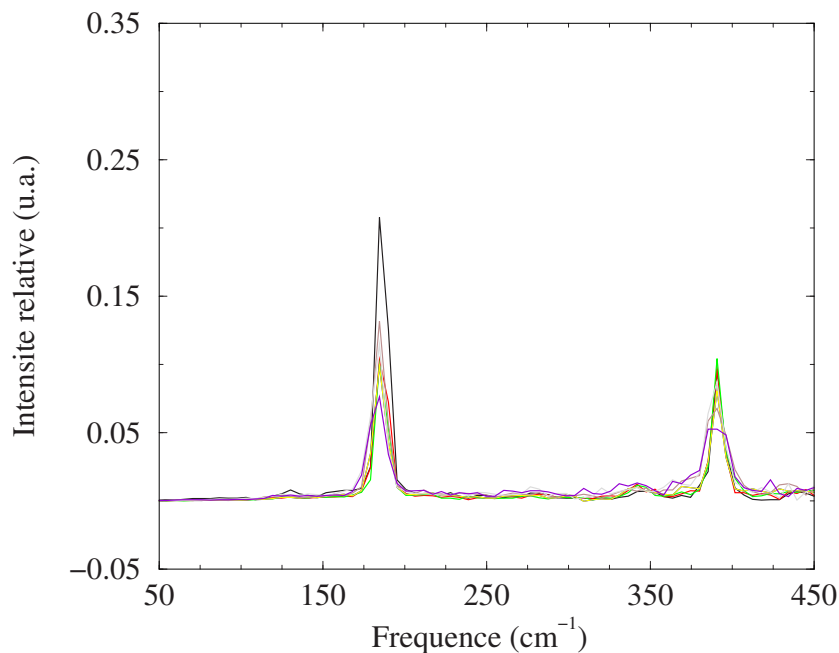


FIG. 11.9: Superposition de 7 spectres de la molécule de naphthalène neutre en fonction de l'énergie interne allant de 0 à 4 eV dans la zone spectrale de 0 à 450 cm^{-1} .

Dans le domaine des basses fréquences (entre 0 et 500 cm^{-1}), nos calculs montrent qu'il n'y a pas de décalage important (parfois aucun décalage) des positions des bandes en fonction de la température. Ce résultat est en très bon accord avec l'expérience puisqu'aucun décalage n'a été observé en comparant les spectres d'émission thermique dans l'infrarouge lointain à deux températures différentes (entre 200 K et 500 K approximativement) par

Théorie			Expérience	
$\omega_i(0)$ (cm ⁻¹)	B (cm ⁻¹ K ⁻¹)	C (cm ⁻¹ K ⁻²)	$\omega_i(0)$ (cm ⁻¹)	A (cm ⁻¹ . K ⁻¹)
920	-4.61×10^{-2}	9.20×10^{-6}	848	1.69×10^{-2}
1206	0.98×10^{-2}	2.60×10^{-7}	1188	1.00×10^{-2}
1497	0.22×10^{-2}	1.37×10^{-5}
2955	4.85×10^{-2}	5.67×10^{-7}	3063	2.22×10^{-2}

TAB. 11.1: Les coefficients B et C de l'équation (11.3) déduits de nos spectres simulés pour la molécule de pyrène neutre. Le coefficient A (voir équation (11.2)) est obtenu expérimentalement par Joblin et al. (1995).

Pirali (2002) pour la molécule de pyrène. La figure 11.9 présente une superposition des 7 spectres simulés à différentes énergies internes (entre 0 et 4 eV). L'effet le plus visible est une évolution de l'intensité de la bande autour de 190 cm⁻¹ sur laquelle nous reviendrons, mais les largeurs et positions des bandes sont très peu affectées. En conclusion, pour les modes de basse fréquence, l'effet d'anharmonicité est beaucoup moins fort. Ceci n'est pas surprenant car les modes impliqués correspondent à la déformation du squelette carboné, donc à des modes "durs" à masse réduite élevée.

11.1.3 Largeur spectrale en fonction de la température

Dans cette section, nous reportons les largeurs spectrales (à mi-hauteur) calculées à partir de nos spectres simulés en fonction de l'énergie interne pour la molécule de naphthalène neutre. Les bandes se décalent et s'élargissent lorsque l'énergie interne (et donc la température) augmente (voir figures 11.10, 11.11 et 11.12). Les largeurs des trois bandes les plus intenses dans la molécule de naphthalène sont résumées dans la table 11.2. On observe que la largeur de la bande à 846 cm⁻¹ (la bande la plus intense) augmente d'un facteur 3 lorsque l'énergie atteint une valeur de 4 eV (1700 K) tandis que pour les deux autres bandes le facteur est de l'ordre de 1.5. Il est à noter que les largeurs spectrales pour la bande à 3005 cm⁻¹ sont estimées avec une plus grande incertitude car les spectres sont très bruités dans cette région (voir figure 11.12). Notre résultat donne une largeur de 90 cm⁻¹ à 600 K pour cette bande tandis que la largeur mesurée par Joblin et al. (1995) est de l'ordre de 18 cm⁻¹ à la même température. Il est également nécessaire de rappeler ici que la résolution spectrale de notre simulation est égale à 6 cm⁻¹. Il est donc impossible de mesurer des largeurs inférieures à 12 cm⁻¹ (le résultat de 10 cm⁻¹ pour la bande 846 cm⁻¹ n'est donc pas fiable). Toutes les largeurs spectrales sont beaucoup surestimées (d'un facteur 10) dans notre calcul par rapport aux données expérimentales de Cook et al. (1998). Cependant, la largeur des bandes croissante en fonction de la fréquence, observée sur nos résultats, a été validée par cette expérience (par exemple, dans nos spectres la

largeur des bandes à 190 cm^{-1} et à 300 cm^{-1} est petite (voir figure 11.9) mais celles des bandes à haute fréquence sont plus fortement affectées (table 11.2). Dans l'expérience de Cook et al. (1998), la largeur spectrale augmente de 4 cm^{-1} (pour la bande autour de 500 cm^{-1}) et de 15 cm^{-1} (pour la bande autour de 3000 cm^{-1}) à la même température. L'élargissement des bandes est dû à l'anharmonicité de la surface de potentiel. En effet, lorsque la température croît, le système va explorer une plus grande région de l'espace des phases et la distribution des spectres sera donc plus grande.

E^* (eV)	846 cm^{-1}	505 cm^{-1}	3005 cm^{-1}
0	13	10	98
0.5	18	12	89
1	30	12	103
2	28	14	119
2.5	33	15	135
3	38	14	130
4	28	15	130

TAB. 11.2: Largeur spectrale en cm^{-1} des trois bandes les plus intenses (846 cm^{-1} , 3005 cm^{-1} et 505 cm^{-1} : ordre décroissant en intensité intégrée) dans nos spectres d'absorption IR de la molécule de naphthalène neutre.

11.1.4 Evolution de l'intensité en fonction de la température

Notre méthode nous permet également d'obtenir des informations sur l'intensité intégrée des bandes en fonction de la température. Expérimentalement de telles mesures sont très délicates. La figure 11.5 présente, dans sa colonne de droite, l'évolution des intensités absolues des trois bandes les plus intenses du naphthalène neutre. Les intensités des deux bandes de plus haute fréquence montrent des décroissances marquées en fonction de l'énergie interne. Par contre, dans le troisième cas, les mesures affectées de leur barre d'erreur sont compatibles avec une quasi-absence de variation.

Nous avons calculé le rapport des intensités intégrées de la bande à 3005 cm^{-1} (mode d'élongation de la liaison C-H) et de la bande à 846 cm^{-1} (la bande la plus intense, mode de torsion hors-plan de la liaison C-H). Sur la figure 11.13, l'évolution de ce rapport est reportée en fonction de la température. Une forte augmentation de cette intensité relative apparaît nettement quand la température du système augmente. Dans la littérature, il n'existe, à notre connaissance, qu'un seul travail expérimental de Robinson et al. (1995) portant sur l'évolution de l'intensité relative. Les résultats de cette étude en phase gazeuse, reportés sur cette même figure, font également apparaître une augmentation de ce rapport en fonction de la température. Nous signalons le fait que la normalisation des bandes n'est

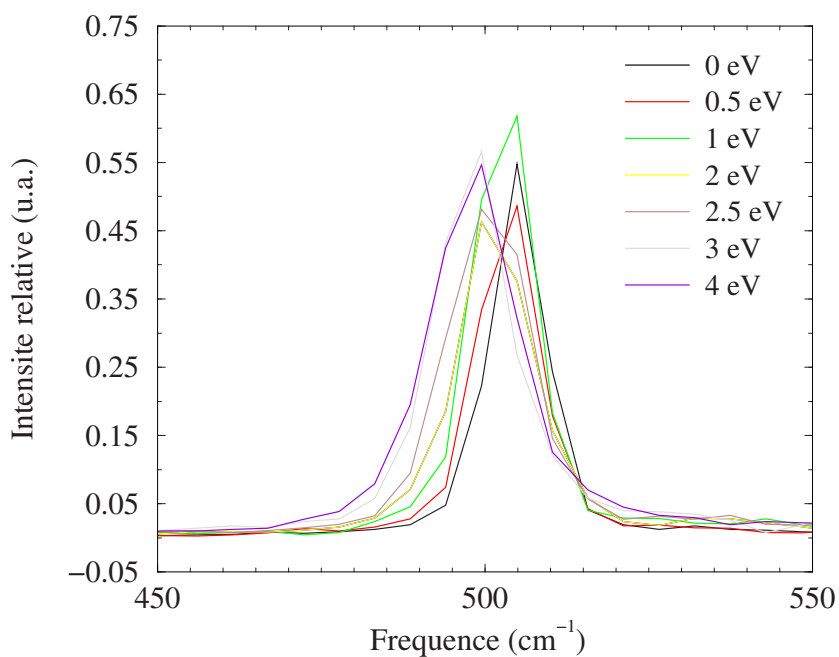


FIG. 11.10: Superposition de 7 spectres de la molécule de naphthalène neutre en fonction de l'énergie interne allant de 0 à 4 eV dans la zone spectrale de 450-550 cm^{-1} .

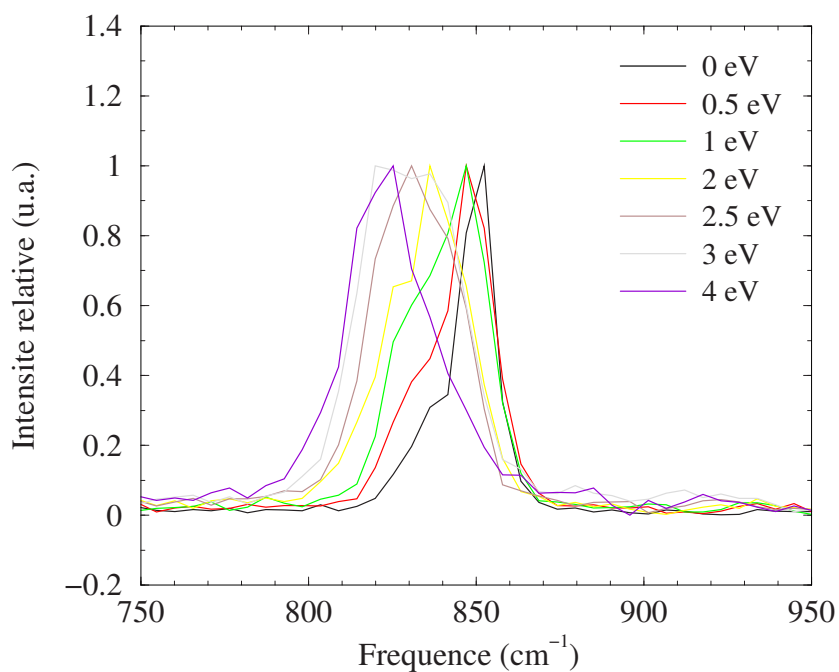


FIG. 11.11: Superposition de 7 spectres de la molécule de naphthalène neutre en fonction de l'énergie interne allant de 0 à 4 eV dans la zone spectrale de 750-950 cm^{-1} .

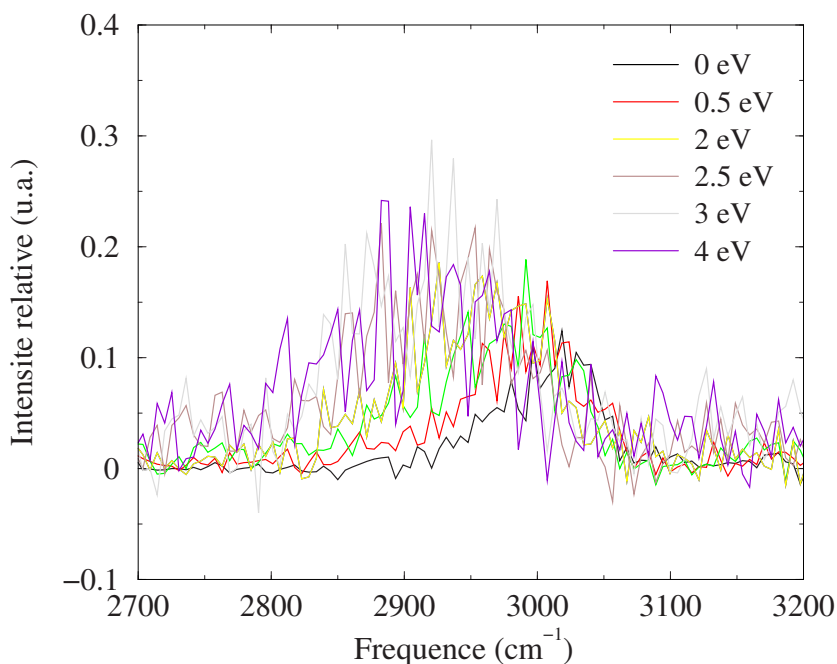


FIG. 11.12: Superposition de 7 spectres de la molécule de naphthalène neutre en fonction de l'énergie interne allant de 0 à 4 eV dans la zone spectrale de 2700-3200 cm^{-1} .

pas effectuée exactement de la même manière que dans notre travail. En effet, dans le travail de Robinson et al. (1995) les rapports sont simplement calculés sur les sommets des bandes plutôt que sur leurs intégrales.

Nous pouvons quand même mentionner qu'il existe un autre travail expérimental (Colangeli et al., 1992) portant sur l'évolution des intensités des bandes en fonction de la température. Ces mesures, réalisées en phase solide, portent sur la molécule de coronène neutre. Dans cette étude, les intensités sont normalisées par rapport à la bande correspondant à une température de 300 K. Les résultats sont reportés sur la figure 11.13. L'intensité de la bande à 3021 cm^{-1} ($3.31 \mu\text{m}$) augmente, mais celle de la bande à 847 cm^{-1} ($11.81 \mu\text{m}$) diminue en fonction de la température. Finalement, un bon accord sur l'augmentation du rapport des intensités des bandes à 3021 et 847 cm^{-1} est donc également obtenu.

11.1.5 Effet de la température sur les cations PAHs

Le même effet de température a été étudié pour le cation naphthalène et le cation pyrène. Seules les quelques bandes les plus intenses sont considérées :

- Pour la molécule de naphthalène cation : 1192 cm^{-1} , 1314 cm^{-1} et 1615 cm^{-1} .
- Pour la molécule de pyrène cation : 1595 cm^{-1} et 1215 cm^{-1} .

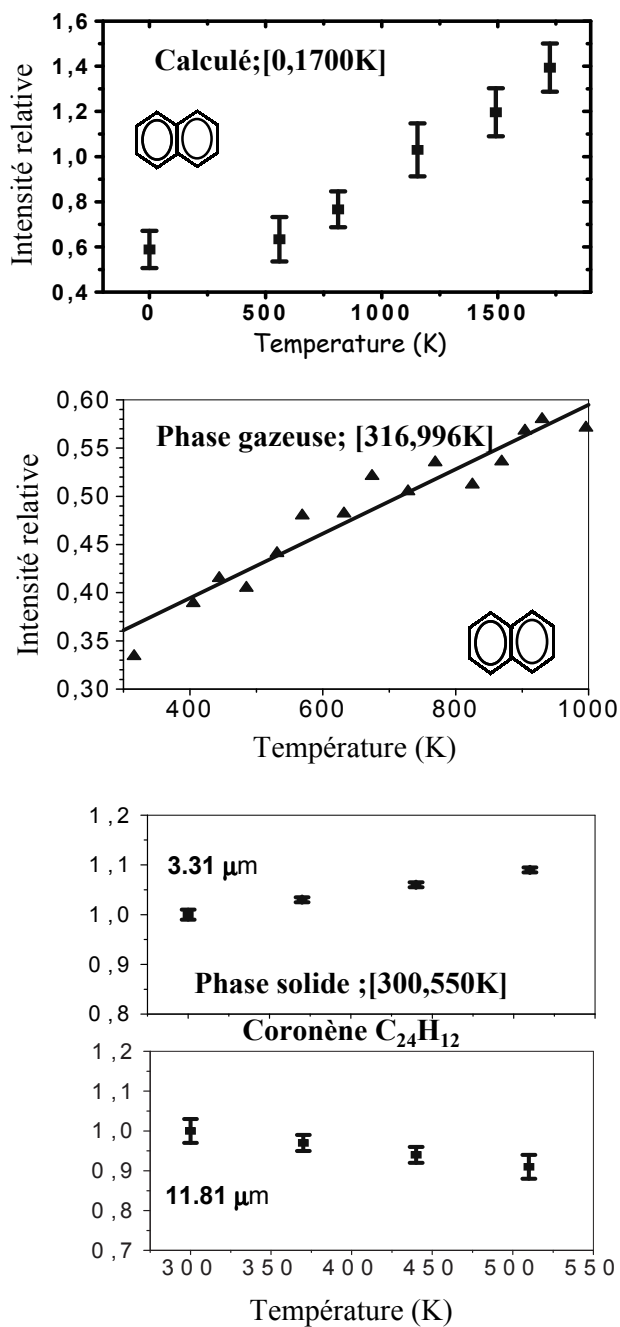


FIG. 11.13: Evolution, en fonction de la température, de l'intensité relative de la bande à 3000 cm^{-1} par rapport à la bande la plus intense (autour de 800 cm^{-1}) de la molécule de naphthalène neutre. Spectre du haut : notre calcul. Spectre du milieu : résultat expérimental de Robinson et al. (1995). Les deux spectres du bas représentent l'évolution en température individuellement de ces deux bandes, mesurées en phase solide par Colangeli et al. (1992) dans le cas de la molécule de coronène.

Les résultats sur l'évolution de leur position spectrale sont reportés dans les figures 11.14 et 11.15 et pour des températures s'étendant jusqu'à environ 1700 K et 1300 K pour les cations naphthalène et pyrène respectivement. Des dépendances non linéaires en température sont également observées. Dans les trois cas les concavités sont négatives. On remarque que, comme c'était déjà le cas des molécules neutres, les barres d'erreur sur la position des fréquences des bandes sont croissantes avec l'énergie. Cet effet est dû à l'élargissement des bandes². Les coefficients résultant de la procédure d'ajustement (11.3) sont fortement modifiés par rapport au cas des molécules neutres :

- Pour la molécule de naphthalène cation :
 - Bande à 1192 cm^{-1} : $B = -0.35 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et $C = 9.64 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$
 - Bande à 1314 cm^{-1} : $B = 0.55 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et $C = 1.67 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$
 - Bande à 1615 cm^{-1} : $B = 1.36 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et $C = 4.99 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$
- Pour la molécule de pyrène cation :
 - Bande à 1215 cm^{-1} : $B = 0.20 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et $C = 6.35 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$
 - Bande à 1595 cm^{-1} : $B = 0.23 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et $C = 1.25 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$

D'un point de vue expérimental, les données spectroscopiques en fonction de la température sont rares pour les cations PAHs. En phase gazeuse, seul le travail expérimental de Kim et al. (2001) a fourni des données sur le spectre d'émission du pyrène cation à haute température (600 K). Dans cet article, la valeur de la fréquence correspondant à 1550 cm^{-1} (valeur obtenue en matrice par Vala et al. (1994)) a été mesurée à 1536 cm^{-1} pour une température de 600 K. Les auteurs en déduisent un décalage vers le rouge ($\Delta\omega = 15$ à 20 cm^{-1}) entre 4 K et 600 K. Par contre, un décalage vers le bleu ($\Delta\omega = -10 \text{ cm}^{-1}$) a été observé pour la bande à 1255 cm^{-1} entre les mêmes valeurs de température. Il faut cependant remarquer que la valeur à basse température a été obtenue par une expérience en matrice dont on sait qu'elle peut induire un biais en fréquence. Cet effet rend difficile la comparaison de ce résultat expérimental avec celui donné par notre calcul. De plus, la mesure de la température dans l'expérience d'émission n'est pas parfaitement contrôlée.

La même tendance sur l'évolution des intensités intégrées absolues peut être observée dans la figure 11.14 pour le cation naphthalène et dans la figure 11.15 pour le cation pyrène. Ces figures montrent également systématiquement une diminution de l'intensité des bandes des deux molécules cations étudiées.

Au moment où nous avons commencé ce travail de thèse, il n'existait pas de méthode permettant d'obtenir des informations spectrales en fonction de la température dans ce type de système moléculaire. Nous avons donc dû développer une méthode originale à

²La variance d'échantillonnage de l'estimateur de la moyenne est proportionnelle à la variance de la distribution.

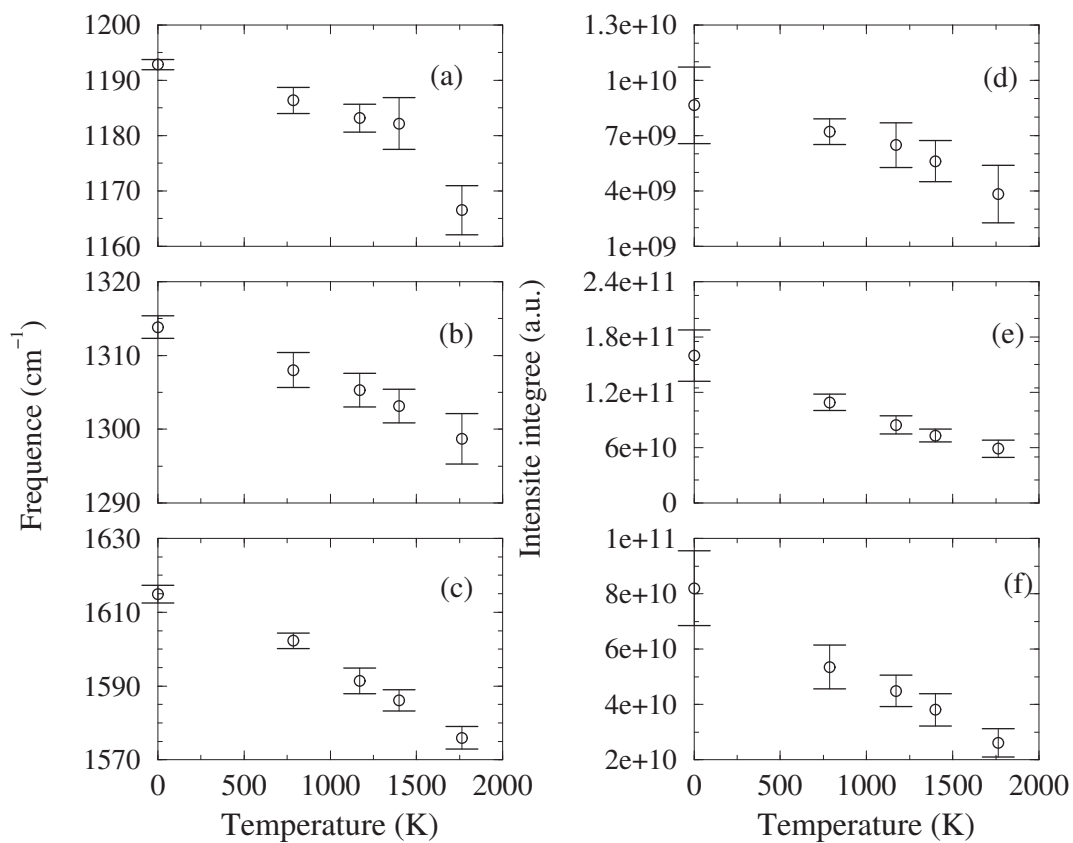


FIG. 11.14: Molécule de naphthalène cation. Colonne de gauche : variation de la position en fréquence des trois bandes de plus forte intensité en fonction de la température. Colonne de droite : variation de l'intensité intégrée avec la température pour les trois mêmes bandes.

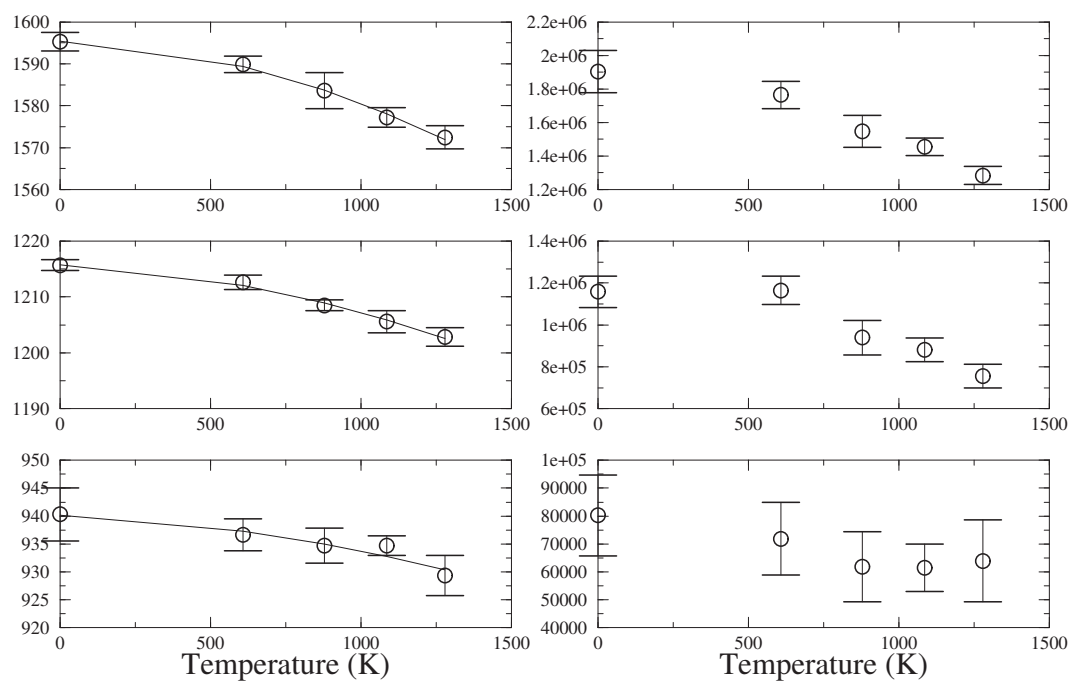


FIG. 11.15: Molécule de pyrène cation. Colonne de gauche : variation de la position en fréquence des trois bandes de plus forte intensité en fonction de la température. Colonne de droite : variation de l'intensité intégrée avec la température pour les trois mêmes bandes.

partir de la simulation par dynamique moléculaire. Depuis, une méthode alternative indirecte a été proposée par Calvo et al. (2001). Cette méthode statistique permet d'obtenir les tendances générales suivies par les fréquences de vibration lorsque la température augmente. Elle repose sur l'hypothèse que l'évolution de tous les modes suit la même loi en température. Plus précisément, l'évolution de la fréquence moyenne géométrique de l'ensemble des modes prend la forme suivante : $\langle \omega \rangle(T) = \langle \omega_0 \rangle (1 - \gamma_1 T + \frac{\gamma_2}{2} T^2 - \frac{\gamma_3}{6} T^3)$. Les mêmes valeurs de γ_1 , γ_2 et γ_3 sont prises pour chacun des modes. Il est à noter que, dans notre calcul de dynamique moléculaire, l'information est obtenue sur chaque bande spectrale individuellement et que les valeurs que nous obtenons pour les coefficients B et C de la formule (11.3) dépendent de la bande spectrale de la molécule.

Nous allons maintenant présenter l'application de cette méthode à la molécule de naphthalène.

11.2 Approche statistique

11.2.1 L'énergie libre du naphthalène

Pour calculer l'énergie libre (chapitre 6) du naphthalène par la méthode Reversible Scaling, nous devons tout d'abord calculer le travail $W(t)$ (voir équation (6.23)). Nous avons effectué une simulation dynamique de Nosé-Hoover dans l'ensemble canonique sur la surface de potentiel Tight-Binding .

Dans le cas particulier de la molécule de naphthalène, la température la plus basse (T_0) a été fixée à 100 K et son énergie libre $F(T(0))$ a été estimée dans l'approximation harmonique. L'intégrale $W(t) = \int_0^t \frac{d\lambda}{dt} |_{t'} V_{TB}(\mathbf{r}) dt'$ est calculée à l'aide d'une simulation Nosé-Hoover à T_0 . Comme dans l'article original de de Koning et al. (1999), nous avons considéré une évolution temporelle du paramètre λ de la forme $\lambda(t) = 1 - \frac{t}{t_0}$ de $t = 0$ à t_{max} . Une telle simulation permet d'extraire l'énergie libre entre T_0 et $\frac{T_0}{1 - \frac{t_{max}}{t_0}}$. La méthode RS a été appliquée jusqu'à la température la plus haute $T_{max} = 4200$ K. Entre ces deux températures extrêmes, huit intervalles de températures ont été définis pour minimiser l'incertitude absolue δF induite par les erreurs résultant du calcul de l'intégrale $W(t)$.

En effet, en désignant δW l'erreur absolue sur le calcul de $W(t)$, l'équation (6.23) donne $\delta F(T) = \frac{T}{T_0} \frac{\delta W}{W} W$. Considérons la simulation RS appliquée directement entre $T_0=100$ K et $T_4=1600$ K. Dans cette simulation $\frac{\delta W}{W}$ est toujours typiquement de l'ordre de 10^{-4} eV et W est égal à environ 80 eV. Nous obtenons donc $\delta F(T) \approx 1500$ K. Par contre si la procédure RS est appliquée successivement sur 4 intervalles en température plus étroits $[T_i; T_{i+1}]$ avec $\frac{T_{i+1}}{T_i} = 2$ ($i = 0$ à 4), le travail W prend alors une valeur plus petite, (environ 40 eV). L'incertitude absolue est alors $\delta F_i(T) = 2 \times 10^{-4} \times 40$ eV ≈ 100 K. Par conséquent, l'incertitude totale δF est réduite à 400 K, ce qui représente une amélioration considérable

par rapport à la première méthode (un facteur 4).

11.2.2 Décalage spectral en fonction de la température

La simulation RS fournit également de manière naturelle la dépendance en température de ΔF , la différence entre les énergies libres anharmonique et harmonique, c'est-à-dire $\Delta F = F^{(a)}(T) - F^{(h)}(T)$. Calvo et al. (2001) ont montré qu'il était possible de relier l'évolution de ΔF en fonction de la température à l'évolution des fréquences $\omega_i(T)$.

D'après leur méthode, la fréquence du $i^{\text{ième}}$ mode peut se développer en fonction de la température :

$$\omega_i(T) = \omega_{i,0} \left(1 - \gamma_1 T + \frac{\gamma_2}{2} T^2 - \frac{\gamma_3}{6} T^3 \right) \quad (11.4)$$

Dans cette expression, $\omega_{i,0}$ correspond à la fréquence harmonique du $i^{\text{ième}}$ mode. En fait, ce développement est directement relié aux caractéristiques de l'anharmonicité de la surface d'énergie potentielle. On en déduit l'expression de la fonction de partition anharmonique :

$$\begin{aligned} Q(T) &= \frac{1}{\prod_{i=1}^g \beta \hbar \omega_i(T)} \\ &= \frac{(1 - \gamma_1 T + \frac{\gamma_2}{2} T^2 - \frac{\gamma_3}{6} T^3)^{-g}}{\prod_{i=1}^g \beta \hbar \omega_{i,0}} \end{aligned}$$

où g correspond au nombre de degrés de liberté. L'énergie libre peut donc s'écrire :

$$F(T) = -k_B T \ln Q(T) \quad (11.5)$$

$$= k_B T \sum_{i=1}^g \ln(\beta \hbar \omega_{i,0}) + g k_B T \ln \left(1 - \gamma_1 T + \frac{\gamma_2}{2} T^2 - \frac{\gamma_3}{6} T^3 \right) \quad (11.6)$$

$$= F_0(T) + g k_B T \ln \left(1 - \gamma_1 T + \frac{\gamma_2}{2} T^2 - \frac{\gamma_3}{6} T^3 \right) \quad (11.7)$$

où $F_0(T)$ correspond à l'énergie libre harmonique dont la formule est simplement donnée par :

$$F_0(T) = k_B T \sum_{i=1}^g \ln(\beta \hbar \omega_{i,0}) \quad (11.8)$$

L'énergie libre obtenue par la méthode RS peut être ajustée sous la forme :

$$F(T) = F_0(T) + k_B \sum_{n=1}^3 \frac{(-1)^n \chi_n}{n!} T^{n+1} \quad (11.9)$$

Par conséquent, la relation entre les paramètres γ_n et χ_n peut être facilement déduite des équations (11.7) et (11.9) :

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= \frac{\chi_1}{g} \\ \gamma_2 &= \frac{1}{g} \left[\chi_2 + \frac{\chi_1^2}{g} \right] \\ \gamma_3 &= \frac{1}{g} \left[\chi_3 + \frac{3\chi_1\chi_2}{g} + \frac{\chi_1^3}{g^2} \right] \end{aligned} \quad (11.10)$$

La méthode RS a été utilisée pour extraire l'énergie libre anharmonique exacte. Dans la figure 11.16 a été tracée la différence $\Delta F = F^{(a)} - F^{(h)}$ entre les énergies libres anharmonique et harmonique en fonction de la température. L'ajustement de ΔF est également montré. La procédure de minimisation fournit les valeurs des coefficients χ_1 , χ_2 et χ_3 et donc des coefficients γ_1 , γ_2 et γ_3 . Les valeurs sont énumérées dans la table 11.3.

Les fréquences moyennes géométriques, notées $\langle \omega \rangle(T)$, sont données par :

$$\langle \omega \rangle(T) = \left(\prod_{i=1}^g \hbar \omega_i(T) \right)^{1/g}, \quad (11.11)$$

où $\omega_i(T)$ se déduit du formalisme de Calvo et al. (2001) (voir équation (11.4)).

La figure 11.17 montre les variations de ce mode effectif en fonction de la température classique. En considérant la relation entre les températures classique et quantique, on peut obtenir la dépendance moyenne de la fréquence en fonction de la température quantique (voir figure 11.18). Sur cette même figure nous avons montré la dépendance linéaire donnée par l'expérience de Joblin et al. (1995) du mode d'élongation C-H entre 500 et 900 K. Nous reportons également les résultats obtenus à partir des simulations spectrales sur le décalage spectral des trois bandes les plus intenses. La pente de l'évolution de la bande à 3000 cm^{-1} en fonction de T semble trop forte. Nous rappelons ici que la fréquence moyenne géométrique a été calculée en utilisant l'hypothèse qui impose que tous les modes de vibration sont affectés (par les effets de l'anharmonicité) par les mêmes coefficients γ_1 , γ_2 et γ_3 .

Il faut noter que cette procédure représente une méthode indépendante pour obtenir la variation en fonction de la température des bandes infra-rouges actives des gros PAHs

$\chi_1 = 1.931 \cdot 10^{-7} \text{ (eV K}^{-2}\text{)}$	$\gamma_1 = 0.467 \cdot 10^{-4} \text{ (K}^{-1}\text{)}$
$\chi_2 = 1.105 \cdot 10^{-10} \text{ (eV K}^{-3}\text{)}$	$\gamma_2 = 0.289 \cdot 10^{-7} \text{ (K}^{-2}\text{)}$
$\chi_3 = 4.036 \cdot 10^{-14} \text{ (eV K}^{-4}\text{)}$	$\gamma_3 = 0.136 \cdot 10^{-9} \text{ (K}^{-3}\text{)}$

TAB. 11.3: Les coefficients χ_1 , χ_2 et χ_3 sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie libre par une fonction polynômiale d'ordre 4 en température (voir figure (11.16)). Les coefficients γ_1 , γ_2 et γ_3 sont ensuite déterminés par les relations (11.10).

par rapport à la simulation spectrale directe à partir d'un code de dynamique moléculaire Tight-Binding . Cette approche statistique a de nombreux avantages lorsque nous voulons obtenir l'ordre de grandeur du décalage spectral en fonction de la température sans que le temps de calcul ne soit trop long. Les variables d'entrée sont uniquement :

- les fréquences harmoniques qui peuvent être obtenues par diagonalisation de la matrice Hessian,
- l'évolution de l'énergie libre en fonction de la température (la gamme de température doit couvrir largement le domaine de température qui nous intéresse).

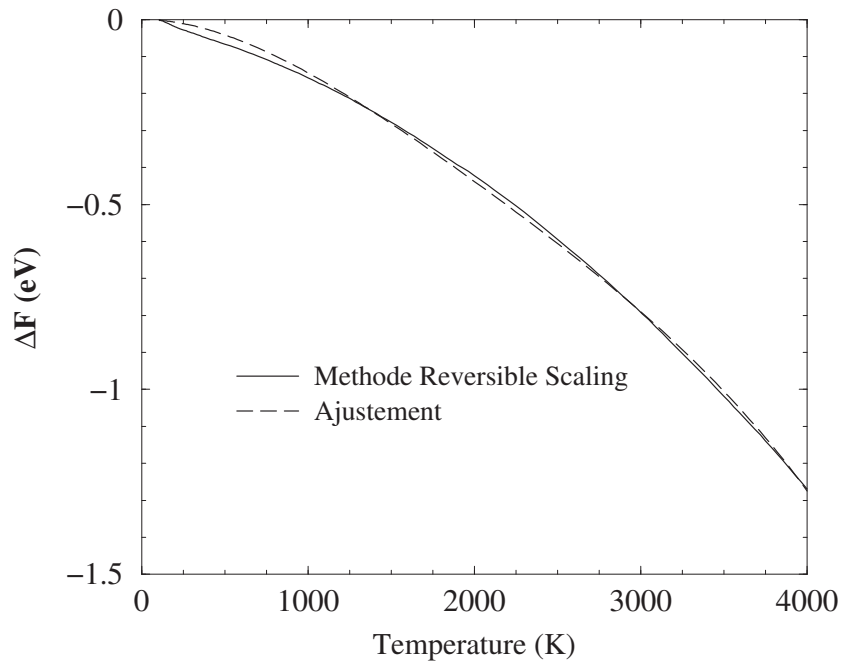


FIG. 11.16: Evolution de la différence ΔF entre l'énergie libre anharmonique et l'énergie libre harmonique en fonction de la température pour la molécule de naphthalène. La courbe en trait continu a été obtenue par la méthode de de Koning et al. (1999). La courbe en trait pointillé correspond à un ajustement par un polynôme du 4^{ième} degré en température d'après Calvo et al. (2001).

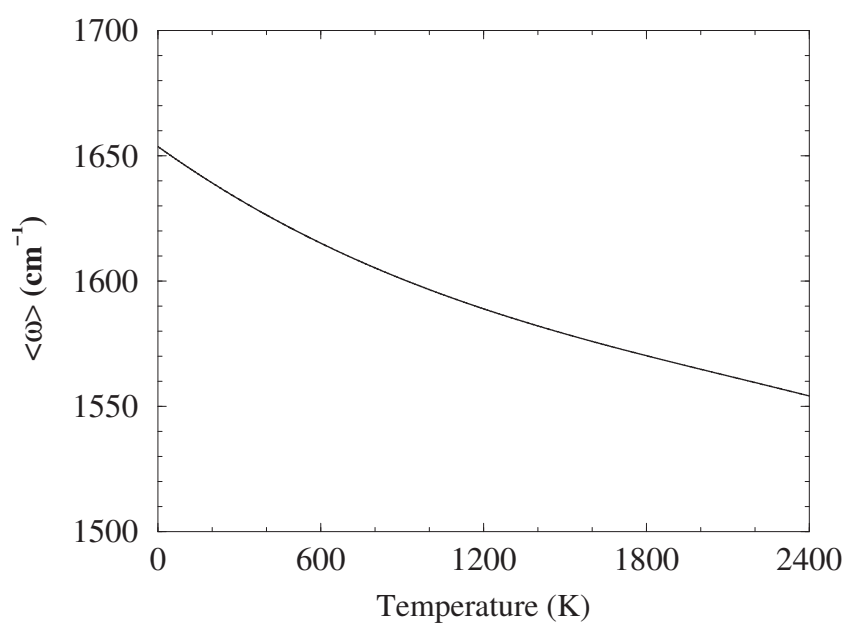


FIG. 11.17: Evolution de la moyenne géométrique $\langle \omega \rangle$ des fréquences en fonction de la température classique pour la molécule de naphthalène. Ce résultat a été obtenu à partir de l'équation (11.4).

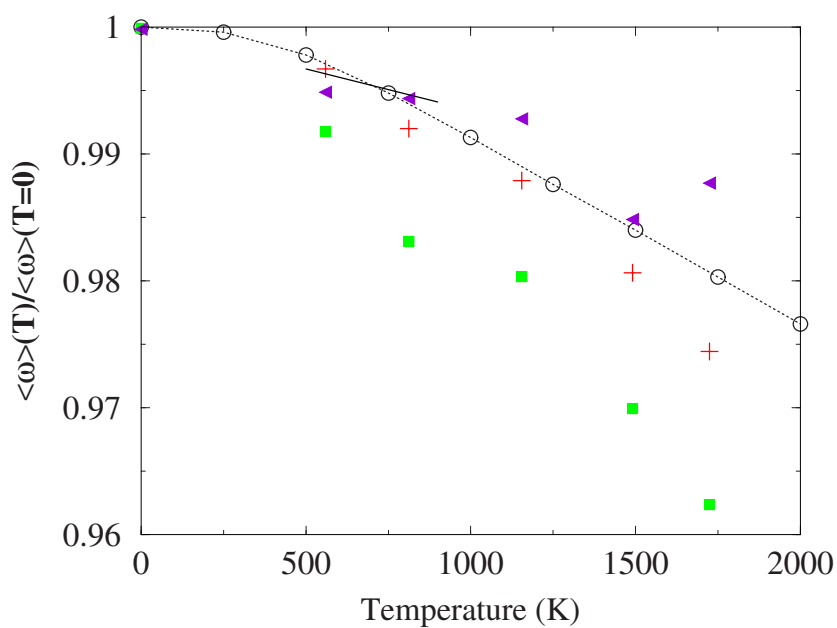


FIG. 11.18: Evolution du rapport entre les moyennes géométriques des fréquences à température T et à température nulle (harmonique) pour la molécule de naphthalène neutre. Le segment de droite correspond aux données expérimentales de Joblin et al. (1995) pour les bandes autour de 3000 cm^{-1} . Les cercles ouverts reliés par des pointillés correspondent à nos résultats (voir texte). Les carrés, les plus et les triangles correspondent respectivement aux résultats obtenus par la simulation spectrale pour les bandes à 3005 cm^{-1} , 846 cm^{-1} et 505 cm^{-1} .

Chapitre 12

Vers les PAHs de grande taille

Les observations astrophysiques et les derniers travaux fondés sur l'hypothèse des PAHs tendent à montrer que ces molécules aromatiques, présentes dans le milieu interstellaire, seraient de grande taille (de l'ordre de la centaine d'atomes de carbone). Malheureusement il est très difficile de produire et d'étudier ces espèces en laboratoire. Il est donc compréhensible d'avoir recours à la simulation et par conséquent de développer des approches théoriques spécifiques à l'étude de ces gros systèmes. En effet des modèles théoriques traditionnels (calculs *ab initio*) peuvent difficilement être mis en œuvre au-delà d'une cinquantaine d'atomes de carbone (Langhoff, 1996) même si les spectres IR (fréquences harmoniques) pour la molécule circumcircumcoronène neutre et cation ($C_{96}H_{24}$) ont été très récemment obtenus par Bauschlicher (2002)) en utilisant la DFT. Nous allons discuter à partir de notre modèle des principaux effets induits sur les fréquences et les intensités dans les spectres des molécules de grande taille, en particulier ceux induits par l'ionisation.

12.1 Décalage spectral

Dans les données observationnelles, les bandes en émission IR, dont on soupçonne les PAHs d'être responsables, possèdent un caractère asymétrique. L'évolution des fréquences vibrationnelles en fonction de la température a été invoquée pour expliquer le profil des bandes lors des émissions en cascade (Pech et al., 2002). Grâce à la méthode statistique que nous avons décrite dans la section (11.2.2), nous pouvons estimer l'influence de la température, à moindre coût, sur les positions des bandes de vibration de la molécule (il aurait également intéressant de calculer le profil spectral grâce à la simulation TBMD mais cela demande un temps de calcul trop long). Nous avons testé sur la molécule de naphthalène que cette méthode est en accord avec des prédictions fournies par la simulation spectrale TBMD . Entre autres, les relations entre les coefficients d'anharmonicité γ_1 , γ_2

et γ_3 et χ_1 , χ_2 et χ_3 ont été obtenues. A partir de ces données nous pouvons obtenir le décalage spectral en fonction de la température non seulement pour le naphthalène mais aussi pour différentes tailles de PAHs (voir équation (11.4)). Cela est rendu possible par l'utilisation d'une hypothèse qui repose sur le fait que les coefficients χ_1 , χ_2 et χ_3 qui reflètent l'anharmonicité dans les systèmes PAHs sont les mêmes quelle que soit la taille. Dans ce cas, les coefficients γ_1 , γ_2 et γ_3 ne dépendent que du nombre de degrés de liberté g . Cette hypothèse a été vérifiée en calculant la fonction de l'énergie libre par la simulation Reversible Scaling pour la molécule de coronène. Les coefficients χ_1 , χ_2 et χ_3 ont été trouvés relativement proches de ceux obtenus pour la molécule de naphthalène. Nous pouvons donc utiliser les coefficients donnés dans la table 11.3.

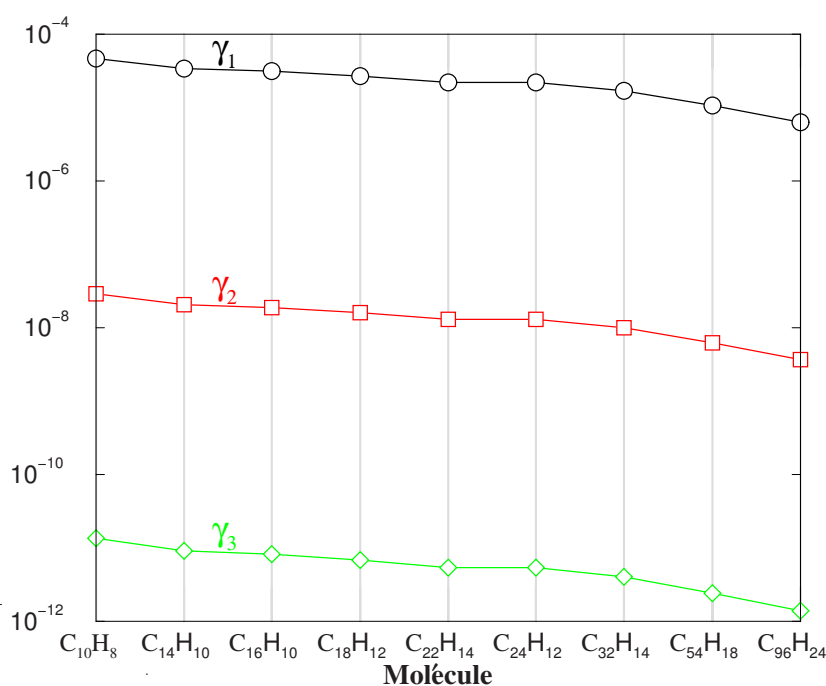


FIG. 12.1: Evolution des trois coefficients γ_1 , γ_2 et γ_3 en fonction de la taille des PAHs.

Dans la figure 12.1, nous avons tracé l'évolution des trois coefficients γ_1 , γ_2 et γ_3 en fonction de la taille des PAHs allant du naphthalène ($g = 48$) jusqu'au circumcircumcoronène ($g = 354$). Nous remarquons que ces trois coefficients diminuent lorsque la taille augmente. Nous observons également sur la figure 12.2 que le rapport entre les fréquences moyennes géométriques anharmoniques $\langle \omega \rangle (T)$ et harmonique $\langle \omega_0 \rangle$ en fonction de la température (classique) évolue fortement en fonction de la taille. A même température, l'effet d'anharmonicité est plus important pour les petites molécules que pour les grosses. La dépendance non linéaire dans la gamme de température considérée n'est valable que pour les petites molécules. A partir de la taille de la molécule de coronène, une dépendance

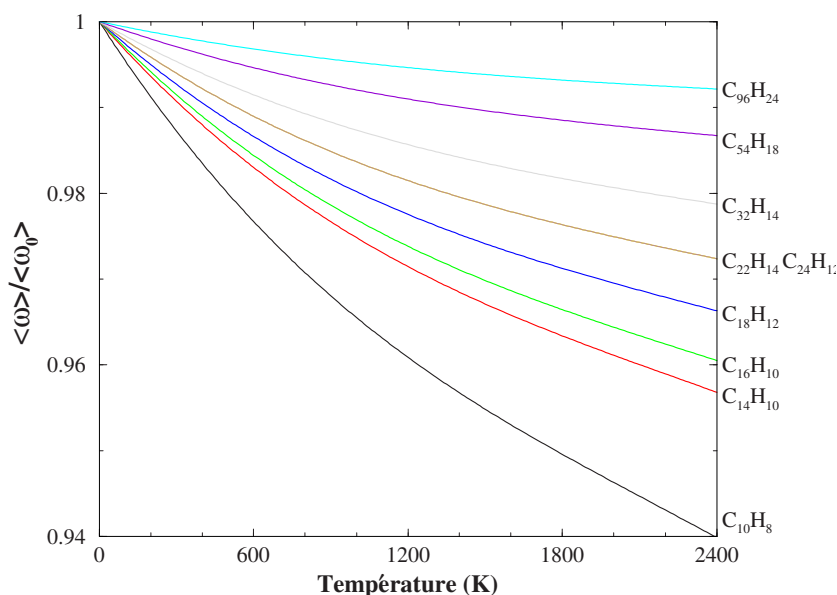


FIG. 12.2: Evolution de la moyenne géométrique $\langle \omega \rangle$ des fréquences en fonction de la température classique et en fonction de la taille des PAHs (du naphthalène ($C_{10}H_8$) au circumcoronène ($C_{96}H_{24}$)).

quasi-linéaire commence à apparaître dans la gamme de température considérée.

12.2 Spectres IR

Il ressort de ce qui précède sur l'évolution avec la taille de la variation spectrale en fonction de la température que l'effet d'anharmonicité affecte moins les PAHs de grande taille que les petits. Les corrections d'anharmonicité deviennent très petites pour les gros PAHs. Ainsi, pour des molécules très lourdes, la molécule circumcoronene ($C_{54}H_{18}$) par exemple, cette correction est inférieure à 1% à une température d'environ 2000 K. On pourra donc les négliger dans ce cas.

Il en résulte que l'approximation harmonique peut être considérée pour obtenir les fréquences ainsi que les intensités associées pour les gros systèmes. Ces informations peuvent être obtenues par notre modèle dont le potentiel a été construit à partir du formalisme Tight-Binding semi-empirique. En simulation classique, la recherche optimale de la géométrie d'équilibre de la molécule peut être réalisée facilement par la méthode des trempes qui demande un temps de calcul relativement court. Par exemple, pour la molécule de naphthalène ($C_{10}H_8$), le temps de calcul est inférieur à une seconde. Pour la molécule de circumcoronène ($C_{54}H_{18}$) que nous allons montrer ci-dessous le spectre convolué est obtenu en quelques heures, ce qui est tout à fait raisonnable d'un point de vue du temps de calcul.

Pour finir cette partie, dans la figure 12.3, nous reportons le spectre d'absorption infrarouge obtenu par cette méthode, et convolué par une fonction "créneau", du circumcoronène neutre et de son cation. Les fréquences harmoniques et leur intensité sont calculées par la méthode statique (voir page 125). Le spectre du haut présente celui du circumcoronène neutre. Dans la figure du bas nous superposons le spectre du neutre à celui du cation. L'échelle d'intensités est "absolue".

On remarque que la majeure partie de l'intensité se concentre sur les bandes à 1300 et 1600 cm^{-1} , en accord avec la tendance observée sur les PAHs plus petits. Il est intéressant également de remarquer que l'intensité intégrée totale est nettement plus forte pour le cation que pour le neutre. L'idée simple selon laquelle l'influence de la charge serait d'autant plus faible que la taille de molécule est grande se révèle donc fautive. Ces résultats doivent à présent être confirmés sur un échantillon plus grand, et leurs conséquences intégrées dans les modèles astrophysiques de la formation des AIBs.

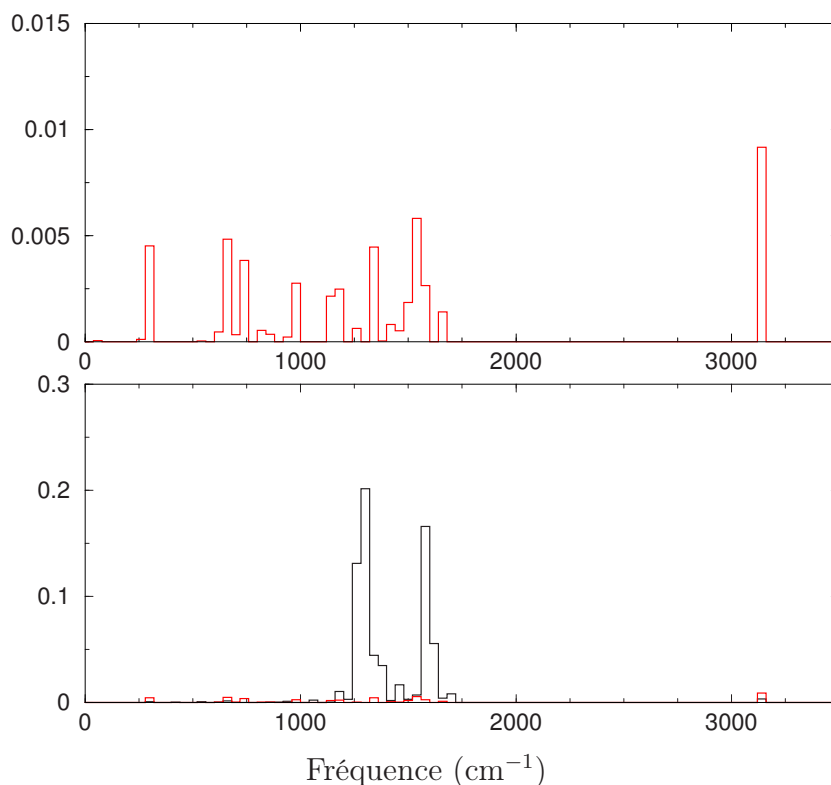


FIG. 12.3: Spectre convolué à partir des fréquences harmoniques (matrice Hessian) et leur intensité la molécule de circumcoronène ($\text{C}_{54}\text{H}_{18}$).

Cinquième partie

Fragmentation des PAHs : cas du cation fluorène

Chapitre 13

Introduction

13.1 Motivation

Dans cette partie, nous allons aborder le processus de fragmentation d'une molécule excitée isolée au cours de sa phase de relaxation. Ce processus, comme nous l'avons vu dans la partie introductive, est très important du point de vue de la dynamique intramoléculaire notamment parce qu'il est en compétition, selon l'énergie absorbée par la molécule, avec le processus d'émission IR. La connaissance quantitative de ce processus (c'est-à-dire la connaissance de la variation de la constante de dissociation en fonction de l'énergie absorbée) est d'autant plus importante pour les astrophysiciens qu'elle permettrait de déterminer la stabilité (durée de vie) des PAHs dans le milieu interstellaire.

La détermination de l'évolution de la constante de dissociation en fonction de l'énergie interne est reconnue comme un tâche complexe. Une telle analyse implique, en général, de combiner un modèle théorique et des données expérimentales. Les résultats sont donc *dépendants du modèle*. Notre motivation ambitieuse pour l'étude de ce processus de fragmentation était, dans un premier temps, de pouvoir déterminer *expérimentalement* la valeur de la constante de dissociation microcanonique pour plusieurs valeurs de l'énergie interne. Dans un second temps, nous souhaitons pouvoir analyser *théoriquement* ce processus de fragmentation par la théorie de l'espace des phases en utilisant les densités d'états anharmoniques quantiques déterminées suivant la méthode présentée dans le chapitre 5. Les résultats expérimentaux étant obtenus indépendamment de cette approche théorique, ils pourront être utilisés pour la valider.

Nous avons choisi comme molécule test le cation fluorène car :

- d'une part sa spectroscopie électronique (ses états électroniques et sections efficaces correspondantes) est bien caractérisée (la région spectrale de 200 à 700 nm a été mesurée en matrice Szczepanski et al. (2002) et la région de 500 à 700 nm en phase gazeuse par Pino et al. (2001).

- d'autre part - et c'est le point le plus important - nous ne sommes capables d'utiliser les méthodes statistiques d'analyse (théorie de l'espace des phases, par exemple) que pour un processus de fragmentation caractérisé par l'éjection d'un seul atome. Le cation fluorène est bien adapté car il perd facilement l'un des atomes d'hydrogène liés sur le carbone central du pentagone (c'est la voie de fragmentation principale). Nous le verrons plus loin sur le spectre de masse.

Notre objectif est donc de déterminer expérimentalement la vitesse de dissociation associée à la perte d'un hydrogène atomique de la molécule de cation fluorène.

La présentation de la molécule de fluorène ($C_{13}H_{10}$) est représentée dans la pageC 125.

Nous rappelons brièvement dans les sections suivantes les outils théoriques adaptés à ce problème (RRK¹, RRKM² et PST³), les principaux travaux antérieurs sur la détermination de la constante de dissociation dans les PAHs, ainsi que le bilan expérimental pour la molécule de fluorène.

13.2 Quelques approches statistiques

Nous allons décrire brièvement quelques approches statistiques décrivant ce processus unimoléculaire dans une approche microcanonique.

13.2.1 Modèle RRK

Dans le modèle RRK, la constante de dissociation k_{diss} est calculée à partir de la probabilité de dissociation par unité de temps et d'énergie $P(E, \epsilon)$:

$$k_{\text{diss}}(E) = \int_0^{E-E_0} P(E, \epsilon) d\epsilon \quad (13.1)$$

La probabilité différentielle de dissociation est donnée par :

$$P(E, \epsilon) = \frac{\rho_f(E - E_0 - \epsilon)}{h \rho_r(E)} \quad (13.2)$$

avec,

E_0 : énergie de dissociation.

$\rho_r(E)$ et $\rho_f(E - E_0 - \epsilon)$: densités d'états de la molécule parente et de la molécule produite, respectivement.

ϵ énergie cinétique libérée lors de la dissociation de la molécule parente.

¹Ce modèle a été développé par Rice et Ramsperger (1928) et Kassel (1928) (le sigle RRK pour Rice, Ramsperger et Kassel).

²Pour la même raison, le sigle RRKM pour Rice, Ramsperger, Kassel et Marcus.

³Phase Space Theory.

Dans le cas harmonique classique, la densité d'états est donnée par l'équation (5.1). La probabilité différentielle devient donc :

$$P(E, \epsilon) = (g - 1) k_0 \frac{(E - E_0 - \epsilon)^{g-2}}{E^{g-1}} \quad (13.3)$$

Finalement, par intégration de l'équation (13.1) par rapport à ϵ , on obtient la constante de dissociation microcanonique du processus unimoléculaire :

$$k_{\text{diss}}(E) = k_0 \left(\frac{E - E_0}{E} \right)^{g-1} \quad (13.4)$$

où le paramètre E_0 est censé être l'énergie d'activation d'une voie de dissociation donnée et le paramètre k_0 est considéré comme la fréquence du mode dissociatif.

13.2.2 Modèle RRKM

Nous rappelons tout d'abord l'expression de la constante de dissociation unimoléculaire microcanonique dans le formalisme RRKM :

$$k_{\text{diss}}^{(E,J)} = \frac{1}{h} \frac{N_{\text{TS}}^{(E,J)}}{\rho_{\text{r}}^{(J)}(E)} \quad (13.5)$$

où J correspond au moment angulaire total du parent et E à l'énergie totale du système. Par la suite, en ce qui nous concerne, nous ne considérerons que le cas de molécules parentes sans mouvement de rotation ($J = 0$). La densité d'états du système rovibrationnel parent est donc $\rho_{\text{r}}^{(J=0)}(E)$. Enfin, $N_{\text{TS}}^{(E,J)}$ est le nombre d'états accessibles dans l'état de transition.

13.2.3 Modèle variationnel RRKM

Une difficulté dans l'application du formalisme RRKM est la définition de l'état de transition, particulièrement dans les cas où il n'y a pas de barrière de potentiel le long de la coordonnée de dissociation dans la voie de sortie, ce qui est le cas pour la voie de perte d'un hydrogène par un PAH. La stratégie pour décrire l'état de transition est d'abord de définir une coordonnée de réaction pertinente, notée R , qui caractérise l'évolution du processus de dissociation. La deuxième étape, proposée par Wardlaw et Marcus (1984, 1985, 1988), est de discriminer clairement les modes en modes *conservés* (modes internes de la molécule produite) et modes de *transition* (modes externes). Si l'on fait l'hypothèse que ces modes ne sont pas couplés, le nombre d'états accessibles pour une valeur donnée de la coordonnée R s'obtient par la convolution suivante :

$$N_{\text{TS}}^{(E,J=0)}(R) = \int \rho_{\text{c}}(E_{\text{c}}, R_{\text{TS}}) N_{\text{t}}^{(J=0)}(\epsilon, R) d\epsilon \quad (13.6)$$

où ϵ correspond à l'énergie dans les modes de transition et $\rho_c(E_c, R) d\epsilon$ est le nombre d'états dans les modes conservés entre E_c et $E_c + d\epsilon$ à une valeur donnée de R . Le nombre d'états transitionnels, $N_t^{(J)}$, est calculé avec la contrainte $J = 0$.

En général, il faut faire une analyse variationnelle pour déterminer la position de l'état de transition, c'est-à-dire déterminer la valeur de R_{TS} à $J = 0$ pour une valeur donnée de l'énergie E qui minimise $N_{\text{TS}}^{E, J=0}$. En faisant l'hypothèse que $\rho_c(E_c, R_{\text{TS}})$ ne dépend pas de R_{TS} , la procédure variationnelle sera appliquée uniquement au nombre d'états transitionnels $N_t^{(J=0)}(\epsilon, R_{\text{TS}})$.

13.2.4 Théorie de l'espace des phases

La perte d'un hydrogène par un cation PAH parent peut être calculée dans le cadre de la théorie de l'espace des phases. Une telle description théorique résulte de la notion d'état de transition de la molécule parente à la molécule fragmentée. Dans la théorie des états libres, les modes conservés, à la transition, peuvent être vus comme ceux de la molécule produite. La densité d'états $\rho_c(E_c)$ sera donc calculée à partir des modes normaux de la molécule produite à la géométrie d'équilibre. L'énergie dans les modes conservés sera $E_c = E - E_0 - \epsilon$ où E_0 correspond à la différence d'énergie entre les états fondamentaux des molécules parentes et produites.

Dans le formalisme semi-empirique de Tight-Binding, la densité d'états harmonique pour les molécules parente et produite peut être facilement obtenue dans la surface de potentiel correspondant (par méthode de comptage de Stein et Rabinovitch (1973)). Nous sommes surtout intéressés par l'effet d'anharmonicité de la surface d'énergie potentielle. Nous allons donc utiliser notre modèle quantique/classique (voir chapitre 5) pour calculer la densité d'état anharmonique quantique. Il est à noter que la prise en compte de l'effet d'anharmonicité sur les constantes de dissociation a été étudié par Peslherbe et Hase (1996) pour les agrégats d'aluminium Al_n en utilisant la densité d'états anharmonique quantique.

Nous avons donc :

$$N_{\text{TS}}^{E, J=0} = \int_0^{E-E_0} \rho_f(E_c - E_0 - \epsilon) N_t^{(J=0)}(\epsilon, R_{\text{TS}}) d\epsilon \quad (13.7)$$

où ρ_f correspond à la densité d'états de la molécule produite.

De plus, dans le formalisme PST (Pechukas et Light, 1965; Pechukas et al., 1971), l'état de transition est supposé n'être imposé que par le moment angulaire J et par l'interaction attractive à longue portée, qui est ici l'interaction dipolaire induite par les charges. Si l'on considère la molécule produite comme sphérique, le nombre d'états $N_t^{(J=0)}(\epsilon, R_{\text{TS}})$ est égal à j_{max}^2 (Jarrold, 1991), où j_{max} est le moment angulaire maximum de la molécule produite. Dans le cas d'un potentiel radial $V(r) = -C_4/r^4$ (C_4 est une constante et r est la distance

entre l'atome éjecté et le centre de masse du fragment moléculaire), la dépendance de j_{\max} en fonction de ϵ est déterminée par l'équation :

$$\epsilon = B_r j_{\max}^2 - \frac{j_{\max}^4}{16 C_4 \mu^2} \quad (13.8)$$

où B_r est la constante rotationnelle de la molécule produite et μ est la masse réduite de l'atome éjecté (μ peut être considérée comme étant la masse de l'hydrogène dans ce cas de cation fluorène).

L'équation (13.8) peut être résolue numériquement pour différentes valeurs de ϵ ce qui permet de déterminer $j_{\max}^2 = N_t^{(J=0)}(\epsilon, R_{TS}) = f(\epsilon)$.

Dans ce cadre théorique, la constante de dissociation microcanonique k_{diss} peut donc s'écrire sous la forme :

$$k_{\text{diss}} = d \frac{\int_0^{E-E_0} f(\epsilon) \rho_f(E - E_0 - \epsilon) d\epsilon}{h \rho_r(E)} \quad (13.9)$$

où d correspond à la dégénérescence qui est le produit du nombre de voies de dissociation équivalentes. Par exemple, dans le cas de la perte d'un hydrogène par la molécule de cation fluorène, d est égal à 2 (deux hydrogènes hors-plan). Finalement, l'énergie cinétique moyenne évacuée dans le processus de dissociation $\langle \epsilon \rangle$ peut être facilement calculée. Le résultat donne :

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\int_0^{E-E_0} \epsilon f(\epsilon) \rho_f(E - E_0 - \epsilon) d\epsilon}{\int_0^{E-E_0} f(\epsilon) \rho_f(E - E_0 - \epsilon) d\epsilon} \quad (13.10)$$

13.3 Travaux antérieurs

La mesure expérimentale de l'évolution de la constante de dissociation en fonction de l'énergie interne est généralement difficile pour de grosses molécules telles que les PAHs que nous étudions. Il est nécessaire de disposer à la fois de sources d'excitation accordables dans l'UV et d'un spectromètre de masse adapté, dont on analysera le profil des signaux (technique de spectrométrie de masse à réflectron, RETOF⁴) ou bien les proportions des fragments (technique de spectrométrie de masse par transformée de Fourier, TRPD⁵) en fonction du temps pour déterminer la constante de dissociation. Ces types d'analyse que nous discuterons plus loin sont les meilleures procédures pour évaluer la variation de la constante de dissociation selon l'énergie absorbée par la molécule. Dans les autres mesures expérimentales, la détermination des constantes de dissociation est plus ou moins

⁴Reflectron time-of-flight.

⁵Time resolved photodissociation.

indirecte. En général, l'analyse repose sur l'hypothèse que les constantes de dissociation doivent nécessairement suivre l'une des courbes théoriques prédites par les différentes approches mentionnées ci-dessus. Les paramètres entrant dans ces modèles théoriques sont déterminés soit par des arguments théoriques, soit par ajustement (souvent sur un nombre très réduit) de données expérimentales, soit enfin par un panachage des deux méthodes. On peut résumer ici les principaux travaux publiés dans la littérature :

- Barker (1983), Tielens et al. (1973), Allamandola et al. (1989) par la théorie RRK quantique.
- Omont (1986) par la théorie RRKM (étude des voies -H et -C₂H₂).
- Klippenstein et al. (1993) par la théorie RRKM variationnelle, pour la molécule de benzène cation.
- Léger et al. (1989a) (sur le cation coronène), Boissel et al. (1997) (sur le cation anthracène), par la théorie de la photo-thermo-dissociation (PTD). Nous reviendrons en détail sur ce formalisme par la suite.
- Rühl et al. (1989) et Jochims et al. (1992, 1993) : expériences sur le naphthalène cation C₁₀H₈ par la technique de coïncidence photoelectron-photoion.
- Jochims et al. (1994, 1999) : expériences pour les voies -H, -H₂, -C₂H₂ et les voies deutérées correspondantes pour le benzène cation et pour les cations PAHs de taille comprises entre le naphthalène et le coronène (les détails sur cette technique sont donnés par la suite).
- Ho et al. (1995) (sur le cation naphthalène), Klippenstein et al. (1993) (sur le cation benzène) : expériences utilisant la technique TRPD dans un piège à ions.
- Boissel et al. (1997) (sur le cation anthracène), Marty et al. (1996) (sur les PAHs+Fe) : expériences dans un piège à ions avec la technique FTICR-MS⁶, la source d'excitation étant une lampe à arc xénon.
- Dibben et al. (2001) (sur le cation fluorène) la photofragmentation en phase vapeur a été étudiée à l'aide de la technique FTICR-MS. Ils ont obtenu une constante de dissociation égale à $3.22 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$ suite à l'absorption d'un photon dont la longueur d'onde est estimée à 372 nm (correspondant à la transition D₄ ← D₀).
- Proch et al. (1981); Boesl et al. (1982); Kühlewind et al. (1986, 1982); Kiermeier et al. (1988); Neusser (1989) expériences par photo-ionisation multiphotonique et photodissociation en utilisant un spectromètre de masse du type RETOF sur le cation benzène (voir plus loin les détails sur la technique et le résultat de l'analyse des données).

⁶Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass spectrometry.

Nous allons décrire plus en détails quelques travaux expérimentaux/théoriques sur la fragmentation. Les valeurs numériques données ci-dessous sont, sauf précision contraire, relatives à la voie par perte d'un hydrogène dans les PAHs.

Nous aborderons tout d'abord le travail Léger et al. (1989a) par la théorie PTD. Dans ce formalisme, l'évolution de la constante de dissociation k_{diss} en fonction de l'énergie interne E est donnée par la transformée de Laplace inverse :

$$k_{\text{diss}}(E) = k_0 \frac{\rho(E - E_0)}{\rho(E)} \quad \text{si } E > E_0 \quad (13.11)$$

$$k_{\text{diss}}(E) = 0 \quad \text{sinon} \quad (13.12)$$

où ρ est la densité d'états de la molécule parente et, comme dans le cas de la théorie RRK, le paramètre E_0 est censé être l'énergie d'activation d'une voie de dissociation donnée. Ici, par contre, k_0 est considéré comme le facteur pré-exponentiel déduit directement de la loi d'Arrhénius :

$$k_{\text{diss}}(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_0}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (13.13)$$

Léger et al. (1989a) ont utilisé la formule semi-classique pour la densité d'états (équation (5.2)) proposée par Whitten et Rabinovitch (1963). L'équation (13.11) peut donc s'écrire sous la forme :

$$k_{\text{diss}}(E) = k_0 \left(1 - \frac{E_0}{E + aE_{\text{ZPE}}^{(\text{h})}}\right)^{g-1} \quad \text{si } E > E_0 \quad (13.14)$$

$$k_{\text{diss}}(E) = 0 \quad \text{sinon} \quad (13.15)$$

où $E_{\text{ZPE}}^{(\text{h})}$ est l'énergie de point zéro harmonique et $0 < a < 1$.

La connaissance de la densité d'états de la molécule parente, de la capacité calorifique du système (plus exactement, celle résultant des fréquences des modes de vibration) et de la valeur de E_0 est nécessaire pour déterminer la valeur de k_0 (on se reportera à l'article de Léger et al. (1989a) pour plus de détails).

Pour la voie de perte d'un hydrogène par la molécule de coronène, les coefficients donnés par Léger et al. (1989a) sont : $k_0 = 2.4 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ et $E_0 = 4.5 \text{ eV}$. Cette valeur de E_0 , d'après Léger et al. (1989a), est tirée du travail théorique de Benson (1965).

Il existe également une autre méthode pour déterminer les valeurs de k_0 et E_0 qui est présentée dans l'article de Boissel et al. (1997). Il s'agit d'utiliser la mesure expérimentale d'au moins deux valeurs de $k_{\text{diss}}(E)$ pour des valeurs de E différentes. Pourtant, les mesures expérimentales existantes sur des constantes de dissociation des PAHs sont

rares. Il n'existe que la seule expérience de Jochims et al. (1994) qui ont mesuré *l'énergie d'apparition* (E_{app}) du signal des fragments (voir détail dans la suite). Ils en déduisent $k_{\text{diss}}(E_{\text{app}}) = 10^4 \text{ s}^{-1}$ à $E_{\text{app}} = 8.20 \text{ eV}$ pour la molécule anthracène cation. Boissel et al. (1997) ont utilisé cette valeur de $k_{\text{diss}}(E_{\text{app}})$ ainsi que l'énergie d'activation $E_0 = 4.48 \text{ eV}$ proposée par Ho et al. (1995) pour en déduire la valeur de $k_0 = 1.34 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$.

La méthode PTD présentée ci-dessus est simple et équivalente à la méthode RRKM (d'après Barker (1983)). Les constantes de dissociation sont déterminées dans l'approximation semi-classique, c'est-à-dire qu'elle prennent en compte l'énergie de point zéro *anharmonique*. Cependant, l'ensemble de ce formalisme repose encore sur l'approximation *harmonique* semi-classique.

Dans les expériences de Proch et al. (1981); Boesl et al. (1982); Kühlewind et al. (1986, 1982); Kiermeier et al. (1988); Neusser (1989), le cation benzène est préparé par la technique d'ionisation multiphonique. Ce cation est alors irradié par un laser délivrant un faisceau accordables de 5.0 à 5.6 eV. Le spectromètre de masse à réflectron permet d'une part d'observer les fragments de vitesse de fragmentation relativement longue et d'autre part d'analyser le profil du signal du fragment, de proportion N , observée au temps final t en ajustant par une relation simple :

$$\frac{dN}{dt} \propto k \exp(-kt) \quad (13.16)$$

où k est la constante de dissociation associée à l'énergie du photon d'excitation. La variation de l'énergie du photon d'excitation même dans une gamme étroite a permis de déterminer des constantes de dissociation évoluant de 10^5 s^{-1} à $5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ pour la voie de perte d'un hydrogène.

Dans l'expérience de Jochims et al. (1994), une source de rayonnement synchrotron (accordable de 7 à 35 eV) est utilisée comme source d'excitation. La longueur d'onde d'excitation (ω_{exc}) est balayée jusqu'à ce que l'on voit apparaître les fragments (détectés par spectrométrie de masse) sur l'oscilloscope. L'énergie interne, appelée énergie d'apparition E_{app} , est déduite de la relation :

$$\hbar\omega_{\text{exc}} = E_{\text{IP}} + E_{\text{app}}$$

où E_{IP} est l'énergie du potentiel d'ionisation.

La valeur de la constante de dissociation correspondant à cette énergie d'apparition ($k_{\text{diss}}(E_{\text{app}}) = 10^4 \text{ s}^{-1}$) est calibrée à partir d'une extrapolation de la courbe des constantes de dissociation du cation benzène obtenues par le groupe de Neusser (expérience décrite ci-dessus). Pour en déduire les constantes de dissociation à différentes valeurs de l'énergie interne, les auteurs ont utilisé le formalisme RRK (voir section 13.2.1). Ce formalisme RRK n'est rien d'autre que la substitution de la densité d'états harmonique semi-classique

(équation (5.2)) par la densité d'états purement harmonique classique (équation (5.1)). La formule de RRK est donnée dans la section précédente.

Les coefficients k_0 et E_0 sont estimés en ajustant globalement les données expérimentales au seuil de dissociation (10^4 s^{-1}), pour l'ensemble des PAHs (Jochims 94,99). Les valeurs numériques obtenues sont : $k_0 = 10^{16} \text{ s}^{-1}$ et $E_0 = 2.8 \text{ eV}$. Il est à noter que Ho et al. (1995) a également évalué les constantes de dissociation unimoléculaire microcanonique par le modèle RRK à l'aide d'une valeur de constante de dissociation (de $2.2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ mesurée à 7.10 eV). Il propose le jeu de coefficients suivant : $k_0 = 0.95 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$ et $E_0 = 4.48 \text{ eV}$

Il faut néanmoins remarquer que la valeur de $E_0 = 2.8 \text{ eV}$, pour la voie de perte d'un hydrogène par les PAHs semble très faible par rapport aux valeurs déterminées par différentes approches (3.66 eV pour le benzène cation par Kühlewind et al. (1982), 4.48 eV par Ho et al. (1995) et 4.5 eV par Benson (1965)). De plus, l'énergie nécessaire pour briser la liaison C-H est également estimée à environ 4 eV par notre modèle Tight-Binding pour les mêmes molécules. La raison pour laquelle cette valeur E_0 est sous estimée dans le travail de Jochims et al. (1994, 1999) pourrait venir du fait que l'ajustement est fait globalement pour l'ensemble des PAHs de taille et de forme variables alors que l'on s'attend à ce que les valeurs de E_0 et de k_0 soient spécifiques. Nous le verrons par la suite dans le cas particulier de la molécule de fluorène.

13.4 Principe de la méthode expérimentale choisie

Les expériences laser réalisées récemment au laboratoire sur la spectrométrie des cations PAHs (thèse de Thomas Pino (1999), thèse de Nathalie Boudin (2001)) ont montré que ces cations doivent absorber plusieurs photons visibles (en résonance avec leurs transitions électroniques) pour fragmenter. Ainsi, la formation en jet moléculaire supersonique de cations PAHs isolés et froids (par ionisation résonnante à deux photons), suivie de leur irradiation par un laser pulsé nanoseconde accordé sur une transition vibronique du cation, prépare une population particulière de cations excités. Cette population est une superposition de distributions microcanoniques avec des énergies internes $h\nu_2$, $2h\nu_2$, $3h\nu_2, \dots$ si $h\nu_2$ est l'énergie du photon laser absorbé. En effet, d'une part la conversion interne ultra-rapide (Pino et al., 2001) assure que l'énergie électronique initialement déposée par le laser est convertie en énergie de vibration en moins de 300 fs , et d'autre part, le contenu énergétique initial des cations avant absorption est négligeable.

Chaque distribution microcanonique d'énergie $n h \nu_2$ ⁷ est caractérisée par une constante de dissociation $k(n h \nu_2)$ (avec n le nombre de photons laser absorbés). Il en résulte une

⁷L'indice 2 désignera le photon absorbé par le cation fluorène. L'indice 1 pour le photon ionisant.

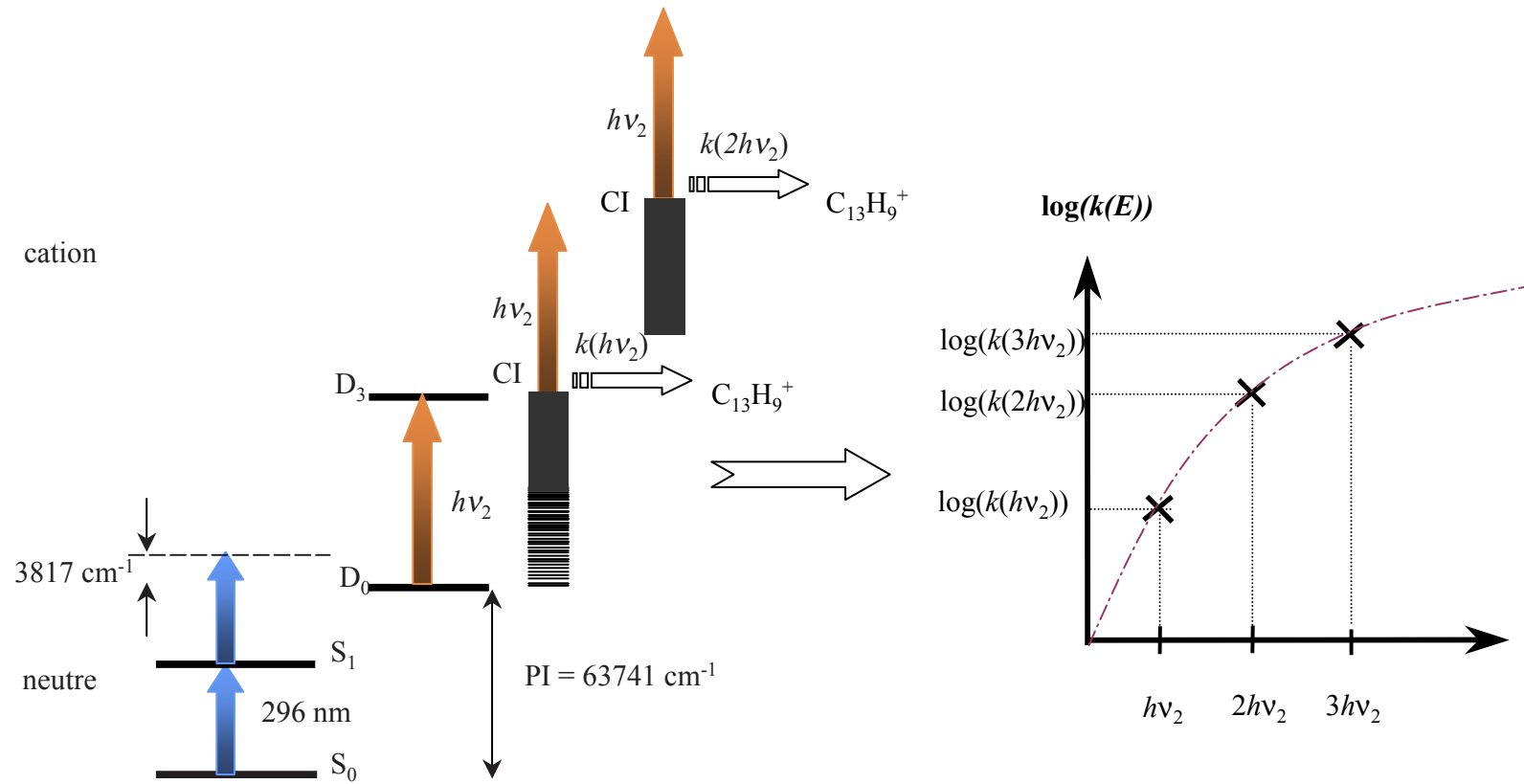


FIG. 13.1: Schéma de principe de la méthode expérimentale mise en œuvre. La première étape consiste à ioniser le fluorène et la seconde à l'exciter pour l'amener éventuellement à fragmenter. Le processus d'absorption des photons a lieu tant que la molécule est en interaction avec le laser de fragmentation. La molécule peut donc absorber un ou plusieurs photons de manière séquentielle. Il y a autant de valeurs de la constante de dissociation que de nombre de photons absorbés (voir figure ci-contre). Le photon d'excitation pour cette illustration est en résonance avec la transition $D_3 \leftarrow D_0$.

évolution cinétique complexe de la population excitée totale. L'utilisation d'un spectromètre de masse permet de dénombrer le pourcentage de cations ayant fragmenté en un temps inférieur au temps caractéristique de l'instrument (quelques micro secondes). Enfin, il est possible de modifier la contribution des diverses distributions microcanoniques dans de grandes proportions en jouant sur l'énergie de l'impulsion du laser d'excitation. Nous verrons que la modélisation de la cinétique des processus d'absorption et de fragmentation en compétition permet d'obtenir les valeurs de constantes de dissociation sur plus de trois ordres de grandeur.

Par ailleurs, il est possible de réaliser l'étude de la fragmentation en fonction de l'éclairage laser pour diverses valeurs de l'énergie du photon laser, à la condition que celle-ci corresponde à une résonance avec une transition vibronique du cation étudié.

Dans le cas du cation fluorène, nous disposons d'une part de la bande origine de la transition $D_3 \leftarrow D_0$, à $\lambda_2 = 630$ nm, soit $h\nu_2 = 1.97$ eV (thèse de Thomas Pino (1999); Pino et al. (2001)), d'autre part de la transition $D_4 \leftarrow D_0$, à $\lambda_2 = 365$ nm soit $h\nu_2 = 3.4$ eV (Shida, 1988; Dibben et al., 2001; Szczepanski et al., 2002). D'où la grille d'énergie interne suivante :

Transition	$D_3 \leftarrow D_0$	$D_4 \leftarrow D_0$	$D_3 \leftarrow D_0$	etc...
Nbre photons	1	1	2	
E (eV)	1.97	3.4	3.94	

Les chapitres suivants seront consacrés à la description du montage expérimental, des techniques d'analyse des données que nous avons mises en œuvre et des résultats obtenus. Finalement, la discussion sur la mesure des constantes de dissociation sera présentée à la fin de cette partie.

Chapitre 14

Dispositif expérimental

14.1 L'utilisation du jet moléculaire supersonique

Rappelons que nous cherchons à reproduire au mieux les conditions physiques régnant dans le milieu interstellaire où les molécules sont froides et isolées. Il est donc largement préférable de réaliser des expériences *en phase gazeuse*. De telles conditions peuvent s'obtenir au laboratoire en préparant la source moléculaire en jet supersonique. Cette technique nous permet de préparer des échantillons gazeux à une température interne très basse. La valeur de cette température varie suivant la composition du mélange gazeux et suivant l'espèce considérée. A titre indicatif, on peut donner l'ordre de grandeur des températures translationnelle T_{trans} , rotationnelle, T_{rot} et vibrationnelle T_{vib} :

$$T_{\text{trans}} < 1 \text{ K}, T_{\text{rot}} \approx 1 \text{ à } 10 \text{ K et } T_{\text{vib}} \approx 10 \text{ à } 100 \text{ K}$$

L'utilisation du jet supersonique est bien adaptée aux grosses molécules car il permet de réduire considérablement l'énergie interne vibrationnelle. On a alors un jet monocinétique, de divergence réduite et de débit important. Rappelons que les conditions pour obtenir un jet supersonique, plutôt qu'effusif, dans une détente à travers un orifice est que le libre parcours moyen des molécules en amont soit plus petit que le diamètre de l'orifice.

14.2 Le montage ICARE

Le montage expérimental que nous allons décrire a été construit au cours de la thèse de Stéphane Douin (1994) et a été baptisé ICARE. Ce montage est constitué de deux composantes principales :

- un système de formation du jet moléculaire supersonique permet de former des complexes de van der Waals et également de refroidir les espèces étudiées.

- un spectromètre de masse à temps de vol permet de sélectionner les espèces étudiées suivant leur masse.

Dans sa version d'origine, il était équipé d'un double spectromètre à temps de vol (spectromètre de masse et bouteille magnétique), permettant d'analyser l'énergie cinétique non seulement des cations formés mais également des photo-électrons éjectés. Il a été principalement utilisé pour l'étude spectroscopique d'agrégats de van der Waals (thèse de Stéphane Douin (1994)), et de cations PAHs (thèses de Thomas Pino (1999) et de Nathalie Boudin (2001)).

Enceinte à vide

La figure 14.1 présente un schéma d'ensemble du montage expérimental ICARE. La mise en œuvre du jet moléculaire supersonique nécessite une double enceinte à vide et un pompage différentiel entre les chambres :

- Chambre I :

Pression : $P_I = \text{qqes } 10^{-4} \text{ mbar}$.

Pompage : pompe à diffusion de débit 2000 l.s^{-1} de type Edwards 250/2000P.

Le jet moléculaire supersonique se forme dans cette chambre, appelée chambre de détente. Le passage entre la chambre I et la chambre II se fait par un écorceur de diamètre très faible ($500 \mu\text{m}$) et de forme étudiée pour extraire un faisceau moléculaire monocinétique.

- Chambre II :

Pression : $P_{II} = 10^{-6} \text{ mbar}$.

Pompage : 2 pompes turbomoléculaires double flux de débit 330 l.s^{-1} et de 230 l.s^{-1} de type Balzers (TPH 330 U et TPH 240), piège à azote liquide + doigt froid.

C'est dans cette chambre que se trouve la zone d'interaction laser et la tête du spectromètre de masse.

Les molécules que nous avons étudiées dans le cadre de cette thèse se présente sous forme de poudre. Il faut d'abord les chauffer pour qu'elles s'évaporent : les molécules sont placées dans un réservoir adapté pour contenir la poudre. Le réservoir et la vanne sont chauffés par deux thermocoax différents. Les températures du réservoir et de la vanne sont contrôlées par des thermocouples. Il faut s'assurer que la température de la vanne soit supérieure à celle du réservoir pour également éviter le problème de la recondensation qui risque de provoquer une obturation de l'orifice. Pour la même raison, la partie de la

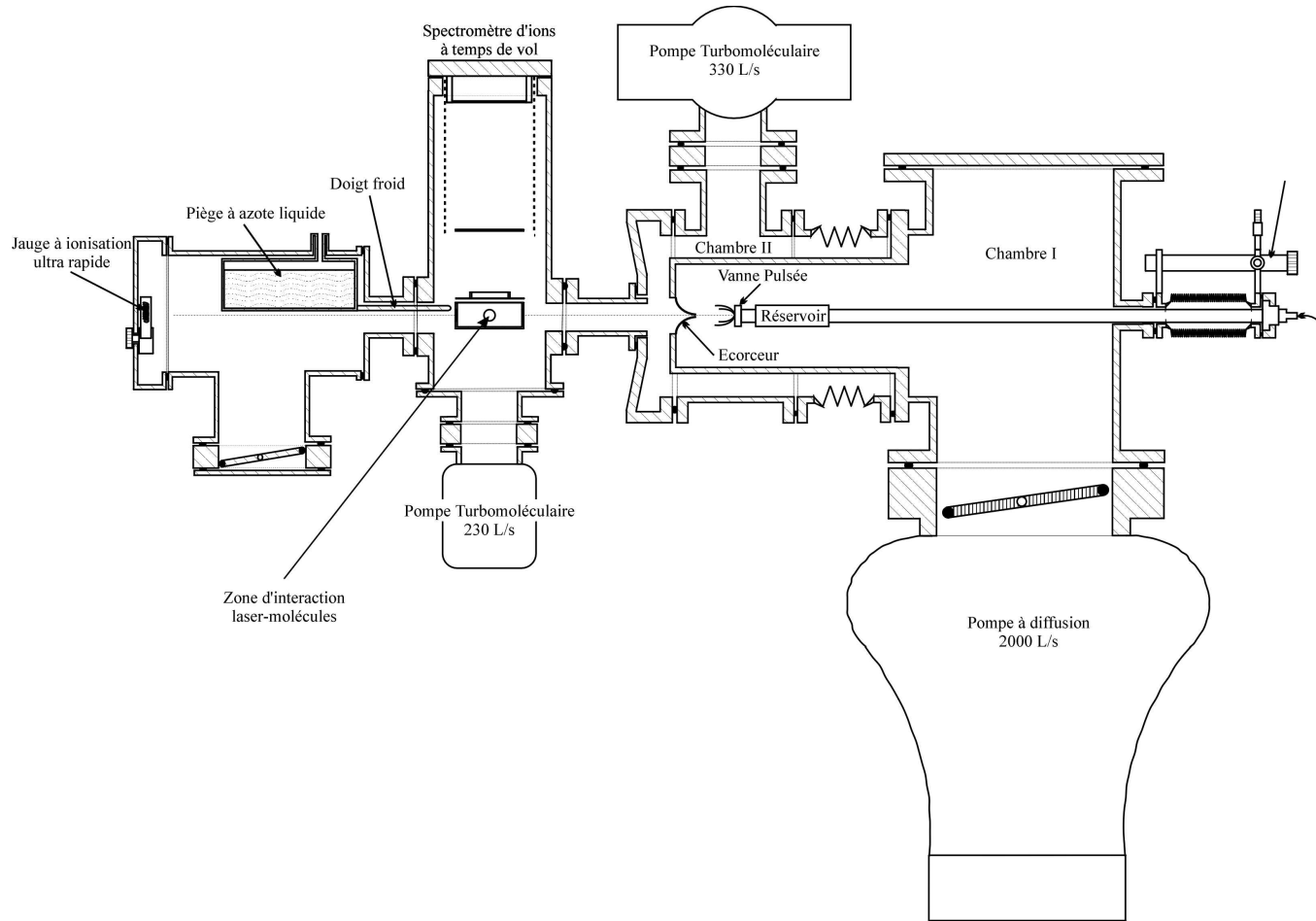


FIG. 14.1: Ensemble du montage expérimental ICARE équipé d'un faisceau moléculaire supersonique et d'un spectromètre de masse à temps de vol.

tubulure qui connecte le réservoir et la vanne doit être également chauffée. Le chauffage du réservoir doit atteindre une certaine température afin d'obtenir la tension de vapeur suffisante pour avoir une proportion convenable dans le gaz porteur. La valeur de la température correspondant à notre expérience est de l'ordre de 100°C .

Des molécules en phase gazeuse sont alors mélangées avec un gaz porteur (hélium) sous une pression de quelques bars dans un tube de faible diamètre (quelques millimètres) et dont la longueur est de l'ordre de quelques centimètres (voir figure 14.2). Le mélange (molécule en phase vapeur + gaz porteur) va rentrer dans la chambre de détente à travers l'orifice de diamètre $900\ \mu\text{m}$. Dans ce mélange gazeux, la proportion de molécules est en général faible. La pression dans la tuyère doit être suffisamment grande pour que le libre parcours moyen des molécules soit plus petit que l'orifice de la tuyère. Au voisinage de l'orifice, un grand nombre de collisions se produit donc, qui ont pour effet de rétrécir la distribution de vitesse des molécules dans la direction perpendiculaire au jet. La température de translation locale dans l'écoulement chute alors tandis que la vitesse moyenne le long de l'axe du jet augmente. Cet abaissement de la température de translation entraîne une chute de la vitesse du son, et l'on arrive ainsi à des conditions de détentes dites supersoniques (Campargue, 1970; Douin, 1994; Hermine, 1994).

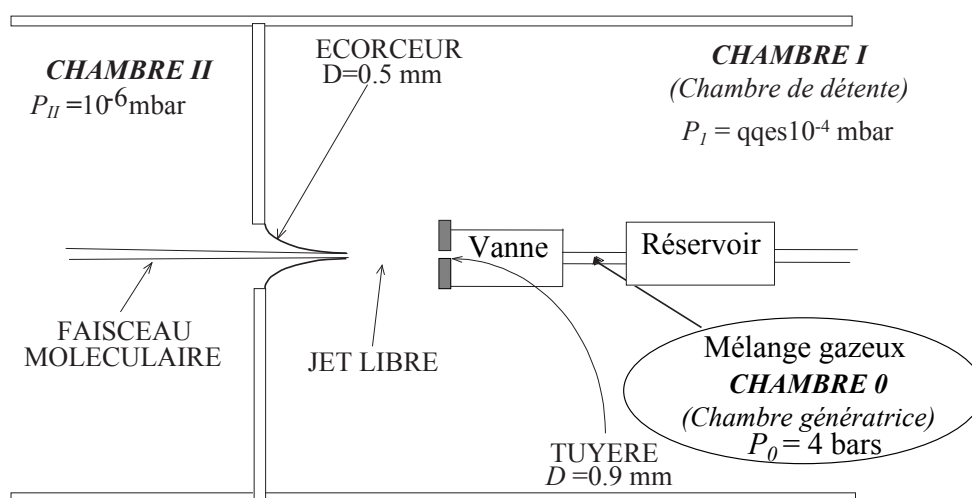


FIG. 14.2: Zone de formation du faisceau moléculaire. Sur ce schéma le jet se déplace de la droite vers la gauche.

Après la formation du jet moléculaire en aval de la tuyère, l'écorceur extrait un faisceau moléculaire monocinétique et monodirectionnel.

Une fois le faisceau moléculaire formé, il continue son parcours jusqu'à ce qu'il rencontre la jauge à ionisation rapide (du type Bayer-Alpert) qui se situe sur la bride arrière

de la dernière chambre. Cette jauge nous permet de visualiser le signal d'une bouffée de gaz du faisceau moléculaire sur un oscilloscope (voir figure 14.3). Ceci a deux intérêts :

- Il aide à aligner le jet supersonique pour optimiser son passage à travers l'écorceur grâce au système de trois-axes (de type Méca 2000, MTE 3250) connecté à la tuyère (extrémité de l'entrée du gaz porteur). Cette opération ne peut se faire sans cette jauge à ionisation puisque le diamètre de l'écorceur est très petit et le montage expérimental est sous-vide.
- Il permet éventuellement de caractériser la vitesse de translation des molécules dans le faisceau moléculaire.

La figure 14.3 montre le signal délivré par la jauge à ionisation rapide en fonction du temps. La durée d'ouverture de la vanne est de $175 \mu\text{s}$, le gaz se détend à partir d'une pression de l'ordre de 4 bars d'hélium.

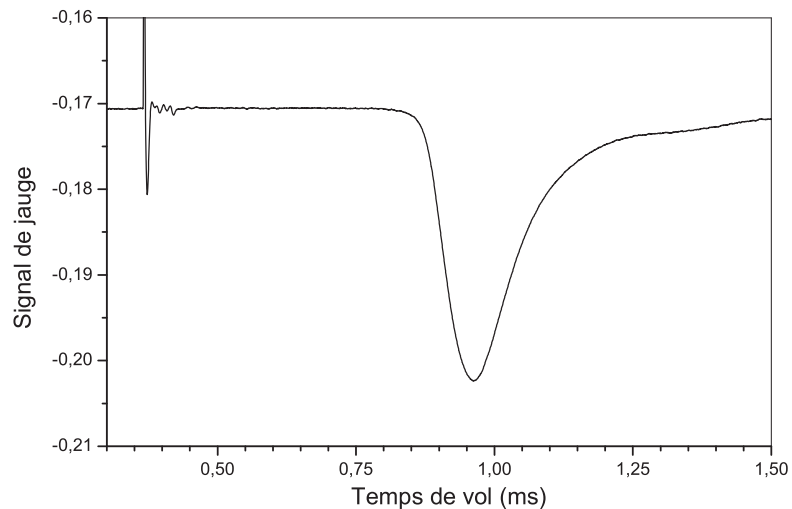


FIG. 14.3: Signal délivré par la jauge à ionisation rapide en fonction du temps. La hauteur du signal nous renseigne sur l'importance de la densité des molécules dans le jet. La largeur à mi-hauteur du signal dépend à la fois du temps d'ouverture de la vanne et de la dispersion de vitesse du jet. Les premiers pics autour de 0.35 ms que l'on voit sur cette figure sont dus au signal de déclenchement de la vanne.

14.3 Source de cations : technique REMPI

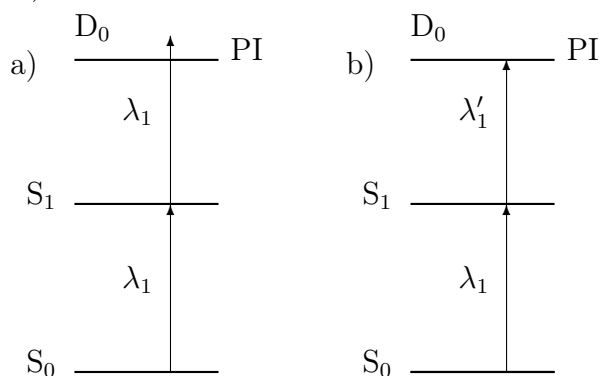
Dans notre expérience, les ions sont formés grâce à la technique d'ionisation multiphotonique résonnante (REMPI¹). En effet, la plupart des molécules ont un potentiel

¹ Resonant Enhanced MultiPhoton Ionisation

d'ionisation situé à plus de 7 eV, et il semble difficile à ce jour d'obtenir des sources lasers accordables délivrant des photons aussi énergétiques (à part sources de rayonnement synchrotron notamment disponibles à LURE, source par mélange de fréquence (processus non-liénaire du troisième dans un gaz), par exemple). Cependant, l'intensité (en termes de flux de photons par unité de surface) disponible à partir de lasers accordables dans le visible ou l'ultraviolet est telle que deux ou plusieurs photons peuvent être absorbés de manière quasi-simultanée par les molécules, elles peuvent donc atteindre l'énergie du potentiel d'ionisation.

Un tel mode d'ionisation est facilité dans le cas où l'un des photons absorbés (généralement le premier) est en résonance avec une transition permise de la molécule (c'est pourquoi l'on qualifie de *résonnante* cette technique d'ionisation). En règle générale, cet état intermédiaire doit avoir une durée de vie beaucoup plus longue (stable) que l'inverse de la constante d'absorption des photons laser (sub-nanoseconde). Le premier état électronique S_1 est bien adapté pour ce processus et il possède une grande probabilité d'absorption. Il est à noter que cette technique n'est pas plus efficace si l'on passe plusieurs fois en résonance avec les états électroniques supérieurs car le facteur Franck-Condon ne favorisera pas cette situation. Dans la pratique, on utilise souvent l'un des deux cas suivants :

- a) ionisation multiphotonique à deux photons de la même couleur (utilisation d'un seul laser à colorant).
- b) ionisation multiphotonique à deux photons de deux couleurs différentes (utilisation de deux lasers à colorant).



Dans les études sur des cations PAHs froids et isolés, le premier cas est souvent appliqué lorsque l'état intermédiaire se situe à peu près au milieu du potentiel d'ionisation du point de vue énergétique. Dans le cas contraire, la seconde méthode est fortement conseillée pour éviter de déposer trop d'énergie dans la molécule cation suite à l'ionisation.

La technique REMPI à deux photons de deux couleurs différentes est une des techniques pertinentes pour mesurer l'énergie du potentiel d'ionisation de la molécule puisque cela permet généralement d'obtenir le potentiel d'ionisation *adiabatique*. En effet, il suffit

d'accorder en résonance l'énergie du premier photon et de balayer l'énergie du deuxième jusqu'à ce que l'on voit apparaître le signal d'ions. L'énergie du potentiel d'ionisation est alors la somme des énergies de chacun des photons laser. Cette technique peut également servir à l'étude de la transition électronique vers l'état intermédiaire par détection soit des photo-électrons en utilisant la bouteille magnétique (thèses de Stéphane Douin (1994) et de Séverine Boyé (2001)) soit d'un signal d'ions en utilisant un spectromètre de masse, ce qui permet de distinguer (par mesure de la masse des ions formés) des spectres de différentes espèces moléculaires simultanément présentes dans l'échantillon.

Dans notre étude sur la molécule de fluorène, l'énergie d'ionisation est égale à 63741 cm^{-1} (7.91 eV) (Maier et Turner, 1973). L'état électronique S_1 se situe à 296 nm (4.19 eV) (Kauffman et al., 1989), et l'énergie associée à la transition $S_1 \leftarrow S_0$ est très légèrement supérieure à la moitié de l'énergie d'ionisation. Nous avons donc appliqué la technique REMPI à deux photons de même couleur qui correspond à une énergie en excès de l'ordre de 3817 cm^{-1} ($\approx 0.47 \text{ eV}$). L'excitation à ces énergies est possible grâce à deux des lasers à colorant disponibles dans notre groupe (voir la section système laser) en doublant en fréquence une longueur d'onde préparée à 593 nm.

14.4 Système laser

14.4.1 Les lasers pompes

Dans les expériences que nous allons présenter plus loin, les lasers utilisés sont des lasers nanosecondes pulsés. Deux types de laser pompe sont disponibles :

- un laser YAG Quantel de type YG481 délivrant un faisceau à 532 nm de longueur d'onde (après avoir été doublé en fréquence par un cristal non linéaire KDP). L'énergie de ce faisceau est d'environ 350 mJ. La tache laser est assez grande (rayon ≈ 2 à 3 mm). La largeur d'impulsion est voisine de 10 ns. Ce laser est utilisé pour pomper le laser à colorant commercial Quantel du type TDL III qui va être décrite ci-dessous.
- un laser à Excimère Lambda Physik (XeCl) délivrant un faisceau d'impulsions à 308 nm et de largeur temporelle égale à 20 ns. L'énergie du faisceau est de l'ordre de 350 mJ par impulsion à 24 kV. Le taux de répétition de ce laser est imposé par celui du laser YAG pour la synchronisation. Ce laser Excimère, quant à lui, est utilisé pour pomper l'autre laser à colorant commercial Lambda Physik du type FL2002.

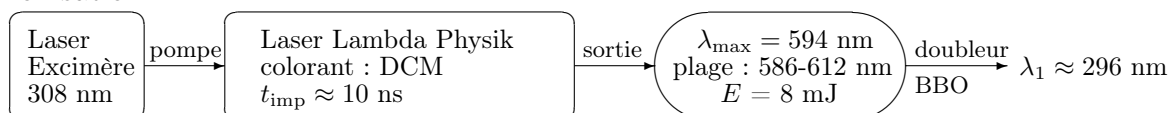
14.4.2 Les lasers à colorant comme sources d'excitation

En général, les lasers à colorant sont conçus pour un type de laser pompe donné et ils fournissent des longueurs d'onde supérieures à celles du laser qui les pompe (limitation intrinsèque du processus de fluorescence). Ces lasers à colorant nous permettent d'ajuster la longueur d'onde à la sortie dans une gamme d'une vingtaine à une trentaine de nanomètres. Ils délivrent une énergie assez faible par rapport à celle du laser pompe correspondant (de l'ordre de 30 mJ, selon la nature du colorant et selon la concentration de la solution). Les caractéristiques du faisceau obtenu telles que la largeur d'impulsion (plus courte) et la tache (plus petite), sont différentes de celles du laser pompe.

Dans tous les cas que nous voulons aborder ici, nous avons besoin d'un faisceau de faible intensité et de longueur d'onde appropriée pour ioniser la molécule, soit 296 nm pour le fluorène. Comme nous voulons enregistrer les proportions des molécules parentes et fragmentées en fonction du flux du laser de fragmentation, nous souhaitons disposer du maximum d'énergie possible pour ce dernier. Le choix du laser ainsi que du colorant pour le laser de fragmentation dépend principalement de la longueur d'onde d'excitation désirée. Ces longueurs d'onde d'excitation sont préférablement obtenues directement à la sortie du laser à colorant sans avoir à utiliser le doublage de fréquence puisque ce dernier a une faible efficacité (environ 30 %). Voici les combinaisons de ces deux lasers que nous avons choisies pour réaliser les deux séries d'expériences d'ionisation-fragmentation sur la molécule de fluorène :

Expérience 1 :

– Ionisation

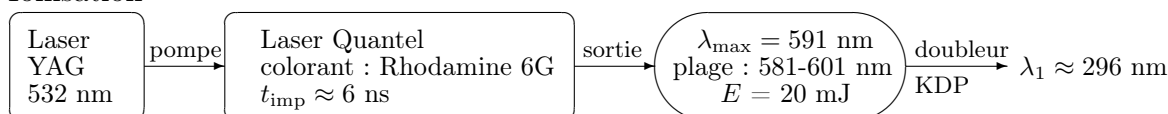


– Fragmentation

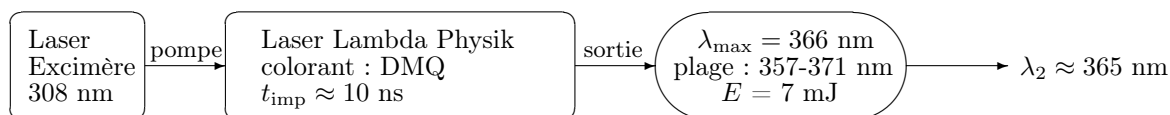


Expérience 2 :

– Ionisation



– Fragmentation



Les lasers et la vanne pulsée sont tous synchronisés à 10 Hz à l'aide d'un système générateur d'impulsions précis réalisé par le service Electronique du laboratoire .

14.5 Spectromètre de masse à temps de vol

Pour les études sur les molécules ionisées ou les électrons créés par photoionisation, le meilleur détecteur est un multiplicateur d'électrons tel qu'une galette de microcanaux (MCP). En effet, les particules chargées peuvent être dirigées vers le détecteur par un champ électrique. La détection de ces espèces par un tel détecteur est très efficace (presque 100%). Le spectromètre de masse installé dans le montage ICARE est équipé de ce type de détecteur. La qualité de l'analyse des processus cinétiques de fragmentation en sélectionnant en masse des parents et des fragments dépend de la forme du signal délivré par le MCP. Celui-ci résulte du parcours des ions et donc de la configuration géométrique et des tensions appliquées dans ce spectromètre à temps de vol . Nous allons décrire le modèle de spectromètre de masse que nous avons utilisé dans cette section.

Après l'interaction avec le laser de fragmentation, la partie ionisée du faisceau est déviée vers l'axe du spectromètre placé perpendiculairement à l'axe du faisceau moléculaire (voir schéma 14.4). L'objet de ce spectromètre est d'identifier en masse des molécules de même charge électrique (dans le cas de notre expérience, les molécules sont chargées une fois). La zone d'interaction avec le second laser est placée dans un champ électrique qui dévie à la verticale les molécules dirigées vers le détecteur du type MCP. Le temps de vol entre la zone d'interaction et le détecteur est d'autant plus long que la molécule est lourde. L'identification des molécules est donc réalisée grâce au spectre en temps d'arrivée des ions sur le détecteur.

Le spectromètre de masse que nous avons utilisé a été conçu par Philippe Bréchnignac et Stéphane Douin (thèse de Douin (1994)) sur le modèle proposé par Wiley et McLaren (1955). Ce type de spectromètre possède trois zones distinctes :

- La première permet d'extraire le faisceau ionisé pour lui donner une trajectoire verticale (zone d'extraction). En principe, cette seule zone suffirait à discriminer les masses des molécules.
- L'idée de Wiley et McLaren (1955) consiste à lui adjoindre un second champ électrique (zone d'accélération) ajustable qui permettra de choisir librement l'emplacement du détecteur sans perte de résolution. Cet avantage va être discuté par la suite.

- La troisième est la zone dite de temps de vol libre (absence de champ).

En effet, une source importante d'incertitude, sur la mesure finale de la masse, est liée à la *dispersion spatiale*. Au moment de l'interaction avec le laser, le faisceau des molécules chargées a une certaine extension suivant l'axe vertical (celui du TOF). Les molécules chargées situées plus bas vont donc avoir une distance plus grande à franchir avant de pénétrer dans le cylindre vertical menant au détecteur. Cependant, ces mêmes molécules subissent une différence de potentiel plus élevée à l'intérieur de la zone d'interaction. Leur vitesse à la sortie sera donc plus grande et elles rattraperont, *en un point donné*, les molécules de même masse initialement situées plus haut dans le faisceau.

Il est donc intéressant de placer le détecteur en ce point puisque le temps d'arrivée y est indépendant de la localisation (verticale) de la molécule dans le faisceau (on montre que ce point de focalisation est commun à toutes les molécules quelles que soient leur masse et leur position dans le faisceau). La dispersion théorique en temps n'est idéalement plus fonction que de la durée des impulsions lasers (dans le cas de la molécule parente non fragmentée, seule joue la durée de l'impulsion du laser d'ionisation). On peut montrer que la position optimum (celle minimisant la dispersion spatiale) est située, dans le cas d'un spectromètre simple ne disposant que d'une zone d'extraction mais pas de zone d'accélération, à $2s$ au-delà de l'électrode vers laquelle est dévié le faisceau (s est ici la distance entre le centre de l'axe du faisceau incident et cette électrode).

On peut évidemment souhaiter pouvoir placer le détecteur à une distance différente, notamment pour allonger le temps de vol et donc la résolution temporelle du détecteur. Cela est rendu possible par un second champ électrique vertical placé à la sortie de la zone d'extraction. La résolution des équations régissant la dynamique d'une charge soumise à des champs montre que la position optimum du détecteur ne dépend que du rapport E_a/E_e des champs d'accélération et d'extraction (Wiley et McLaren, 1955).

Après avoir franchi les deux premières zones, les molécules pénètrent dans la zone dite de vol libre car elles n'y subissent plus de différence de potentiel verticale (le détecteur est approximativement au potentiel de sortie de la zone d'accélération). Cependant, il a été nécessaire d'installer dans cette troisième zone deux paires d'électrodes verticales dans le but d'améliorer la verticalité des trajectoires. En effet les électrodes d'extraction ont donné aux molécules une impulsion verticale très supérieure à leur impulsion horizontale mais n'ont pas modifié cette seconde composante (à la sortie de la zone d'extraction la vitesse des cations fluorènes est de l'ordre de la vingtaine de kilomètres par seconde alors que la vitesse du faisceau est d'environ un kilomètre par seconde (thèse de Stéphane Douin (1994)). Les électrodes de redressement servent également à compenser les différences d'impulsion horizontale entre molécules de masse différente. Les tensions appliquées aux

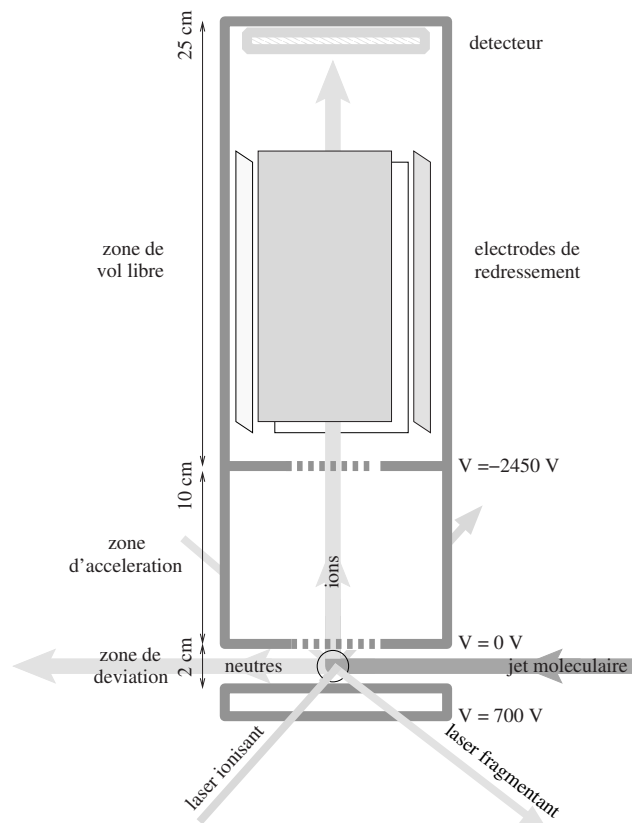


FIG. 14.4: Vue schématique du spectromètre de masse à temps de vol ainsi que de la zone d'interaction laser-molécule.

différentes électrodes, lors de notre expérience, sont données dans la table (14.1).

Electrode	Tension (V)
V_0	700
V_1	0
V_2	-2450

TAB. 14.1: Tensions appliquées aux électrodes du spectromètre lors des deux expériences.

En théorie, on s'attend donc à observer différents pics dans le spectre en temps délivré par le détecteur lors de la fragmentation, chaque pic correspondant à une masse donnée. En réalité, chaque pic subit un certain nombre d'élargissements dont les causes principales sont, par ordre décroissant d'importance, les suivantes :

- La dispersion temporelle liée à la durée d'impulsion du laser d'ionisation.
- Le détecteur et la chaîne d'acquisition ont leur propres caractéristiques. La fonction de réponse globale influe sur la résolution en temps.
- Toutes les molécules ayant fragmenté ne l'ont pas fait au même moment. Celles ayant fragmenté très tard dans la zone de temps de vol libre vont être confondues dans le pic de parent. Cet effet sera étudié en détail dans la partie suivante.
- La dispersion spatiale ne peut être parfaitement compensée.
- etc...

L'influence globale de la majorité de ces causes peut être estimée grâce à la forme du signal de parent en l'absence du laser de fragmentation (voir figure 15.1). On constate que ce pic a une forme gaussienne (à un coefficient d'asymétrie légèrement positif près) dont la largeur à mi-hauteur est de 11 ns (pour la première expérience). La dispersion introduite par les causes autres que la largeur de la durée d'impulsion laser d'ionisation est donc de l'ordre de 10% du total.

Chapitre 15

Procédure expérimentale et mesures

15.1 Procédure expérimentale

L'étude de l'évolution des constantes de dissociation en fonction de l'énergie interne dans les cations PAHs est l'un des objectifs de cette thèse. Dans ce but, nous avons cherché à mesurer expérimentalement l'évolution de cette constante pour la molécule de fluorène en fonction de l'énergie absorbée. Cela nous a conduit à préparer des cations fluorènes excités de deux manières différentes : excitation par un ou plusieurs photons en résonance avec la transition électronique $D_3 \leftarrow D_0$ (bande origine à $\lambda_2 = 630$ nm, Pino (1999)) puis avec la transition électronique $D_4 \leftarrow D_0$ à $\lambda_2 = 365$ nm (Szczepanski et al., 2002). Ces deux séries de mesures seront respectivement appelées expériences 1 et 2.

Le fluorène neutre a été préparé en phase gazeuse en utilisant le jet moléculaire supersonique. Le fluorène est ensuite ionisé par technique REMPI à deux photons de la même couleur. Le spectromètre de masse placé en aval identifie les cations et leurs éventuels fragments (voir figure 14.4). Le photon laser d'ionisation est en résonance avec la transition S_1 se situant à 263 nm. D'après les spectres de photoélectrons de Maier et Turner (1973); Szczepanski et al. (2002), le seuil en énergie du potentiel est égal à 7.91 eV. L'ionisation à une couleur est possible dans le cas du fluorène, cela a été réalisé pour mesurer le spectre électronique de ce cation par photodissociation du complexe van der Waals (cation fluorène et argon) par Pino et al. (2001). Nous préparons donc un cation fluorène froid. La figure 15.1 montre le spectre de temps de vol du cation fluorène parent. Le rapport signal/bruit est très grand. La population du cation fluorène formé est donc largement suffisante pour permettre l'étape suivante de l'expérience : la fragmentation du cation.

Ce cation froid et isolé est excité par un second laser à colorant via un processus d'absorption séquentielle de photons. En effet, la dynamique des états électroniques supérieurs excités est souvent dominée par des relaxations électroniques très rapides, principalement

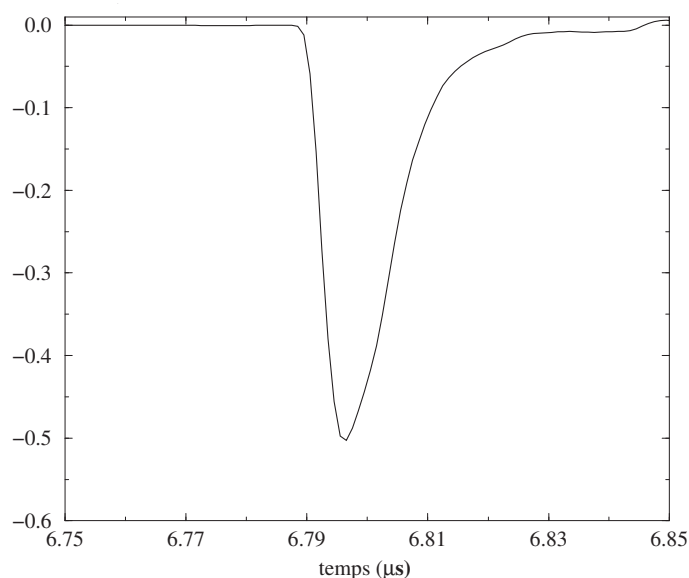


FIG. 15.1: Signal d'ions fluorene⁺ obtenu par ionisation multiphotonique résonnante pour la première expérience. La largeur du signal est typiquement la durée d'impulsion du laser d'ionisation (≈ 10 ns).

par la conversion interne. En général, le nombre moyen de photons absorbés à partir du laser nanoseconde est typiquement de quelques unités, l'intervalle en temps entre deux absorptions de photon pendant une impulsion est plus grand que l'inverse de la constante de relaxation.

La difficulté principale en spectroscopie vient du fait que les cations de PAHs monomères sont très stables. C'est pourquoi un seul photon d'énergie telle que précisée ci-dessus ne permet pas à ce cation fluorène de se dissocier en quelques microsecondes bien que la perte d'un hydrogène soit facile (Szczepanski et al. (2001); Dibben et al. (2001)). Il faut alors un fort éclaircissement pour induire l'absorption d'un ou plusieurs photons complémentaires pour dissocier la molécule. L'apparition des fragments sur le spectre de masse augmente parallèlement à l'intensité du laser de fragmentation. Finalement, les séries de spectres en masse de ce cation fluorène ont été enregistrées en faisant varier l'intensité laser pour deux longueurs d'onde données. La procédure de réglage consiste tout d'abord à balayer les longueurs d'onde du laser de fragmentation. Lorsque le signal fragment apparaît, on baisse l'intensité laser pour effectuer le réglage fin. Lorsque le signal fragment est optimisé, la source d'excitation est maximum. L'atténuation progressive de la source d'amplification de ce laser permet de faire varier l'énergie de fragmentation et donc permet d'évaluer les populations de parent-fragments suivant le flux du laser d'excitation. La procédure d'acquisition doit être effectuée avec beaucoup de soin car il faut enregistrer presque simultanément le spectre de masse et l'énergie du laser de fragmentation correspondante. Il est nécessaire que le pas en intensité laser (en terme énergie par im-

pulsion) soit suffisamment fin pour que les courbes de proportions de parent-fragments soient lisses. Cependant, on est limité par la sensibilité du mesureur d'énergie. Voici la procédure d'acquisition des spectres de masse que nous avons suivie :

- Le signal d'ions transmis par le détecteur MCP est directement envoyé et visualisé sur l'oscilloscope numérique rapide de haute résolution (Lecroy, modèle LC584A) interfacé avec un microordinateur. L'acquisition des traces de l'oscilloscope, qui sont la procédure de moyenne des traces, l'enregistrement de l'énergie laser (provenant du mesureur du type TPM300) sont effectuées simultanément à aide d'un programme écrit sous le logiciel LABView par Daniel Furio et Stéphane Douin.
- A haute intensité, le spectre de masse (avec éclairage par laser de fragmentation) est enregistré par accumulation sur 3000 coups lasers. Le mesureur est ensuite placé juste devant l'entrée du faisceau du laser de fragmentation. Les acquisitions du spectre de masse (en absence de l'éclairage par laser de fragmentation) ainsi que de l'énergie du laser de fragmentation se font simultanément en moyennant également sur 3000 coups lasers. Ceci a l'avantage de mesurer la population des parents avant qu'elles ne se fragmentent ainsi que les barres d'erreur sur les valeurs de l'énergie au cours de l'acquisition des 3000 enregistrements du signal. Ce processus est répété plusieurs fois en diminuant progressivement l'intensité laser jusqu'à ce que les fragments n'apparaissent plus.

Les données sont numérisées avec une précision de 0.5 ns. Le pas en énergie par impulsion laser est de l'ordre de 0.4 mJ. L'utilisation d'un diaphragme permet d'estimer la surface d'éclairage du laser de fragmentation. Le spectre de masse du cation fluorène que nous présentons dans la figure 15.2 présente les caractéristiques suivantes :

- La voie de fragmentation principale correspond à la perte d'un seul hydrogène.
- A une énergie laser typique de quelques mJ, le nombre de fragments différents possibles est considérable (-H, -2H ou H₂, -3H, C₂H₇, 2C₂H₇ ...). On peut en trouver un schéma complet dans l'article de Szczepanski et al. (2001).
- En général, les pics de fragmentation sont larges et possèdent un profil asymétrique. Cependant, on ne voit pas bien ce profil asymétrique sur nos spectres, principalement en raison de la limitation du spectromètre de masse et la vitesse de fragmentation était trop rapide.

Finalement, l'évolution du spectre de masse en fonction de l'éclairage laser est reportée sur la figure 15.3 (pour la seconde expérience). Dans cette série de spectres, l'apparition du fragment -H est dominante par rapport aux autres voies. On observe une bascule des populations entre parent et fragment en fonction de l'intensité laser.

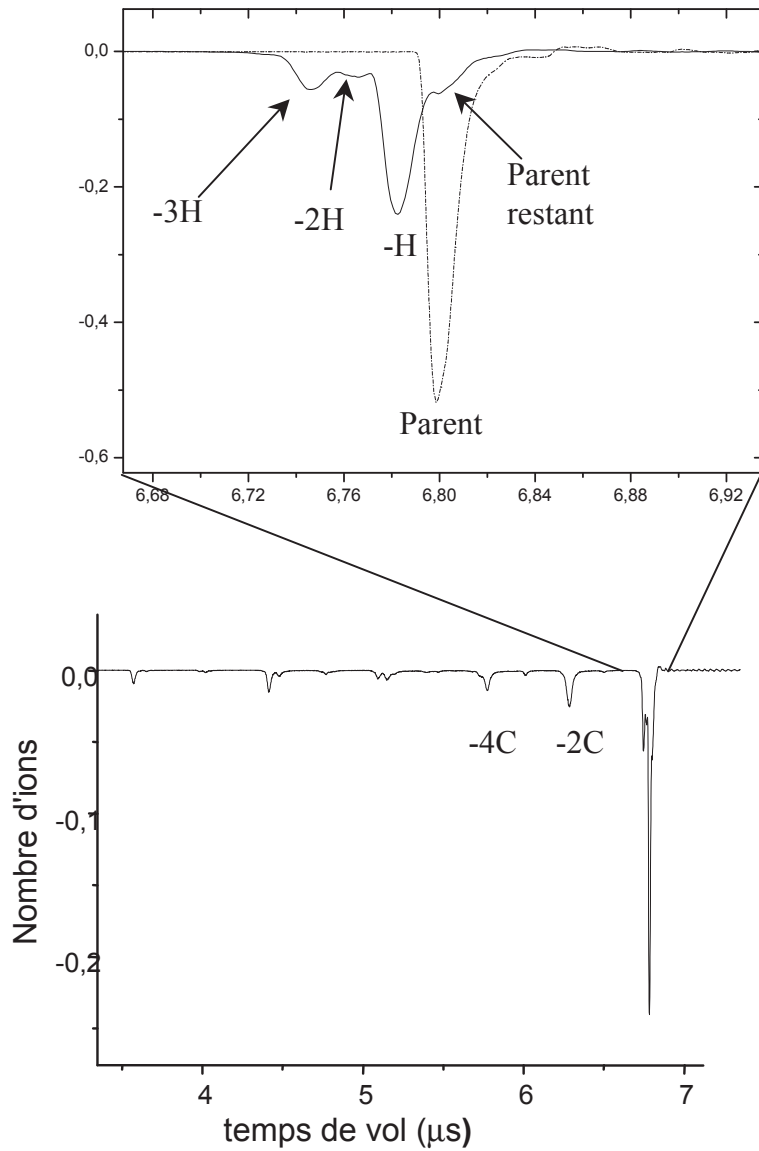


FIG. 15.2: Spectre de masse du cation fluorène lors de la fragmentation sous irradiation par absorption séquentielle de photons de longueur d'onde donnée (première expérience $\lambda = 630 \text{ nm}$) et à une énergie laser donnée (4.2 mJ).

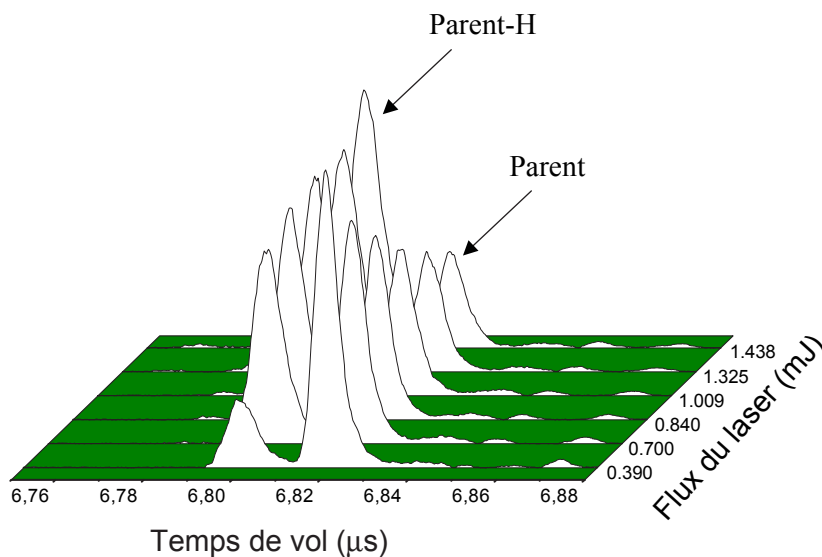


FIG. 15.3: Série de spectres de masse enregistrée lors de l'expérience 2 ($\lambda = 365$ nm) en fonction de l'énergie laser.

15.2 Résultats bruts

La mesure expérimentale consiste, pour chaque valeur de l'intensité laser, à évaluer l'intégrale de trois pics dans le spectre de temps de vol. Ces intégrales sont proportionnelles aux nombres de molécules détectées. Le premier pic contient les molécules non fragmentées (la proportion finale sera notée N_{parent}), le second les molécules ayant perdu un hydrogène (proportion $N_{\text{-H}}$). La troisième intégrale regroupe tous les autres fragments (proportion N_{fuite}). Ces trois valeurs sont ensuite normalisées (chaque intégrale est divisée par la somme des trois).

Ainsi, les mesures expérimentales qui seront confrontées à la théorie sont des proportions N_x (avec $x \equiv \text{parent, -H et fuite}$). La comparaison avec la théorie implique de connaître les barres d'erreur sur les mesures (notamment pour les calculs de χ^2). Les barres d'erreur statistiques (écart-type) sur des proportions sont de la forme :

$$(\Delta N_x)_{\text{stat}} = \sqrt{\frac{N_x(1 - N_x)}{N}}. \quad (15.1)$$

où N est le nombre total de molécules détectées (parent et fragments). Il s'agit donc de la somme (à peu près constante) de tous les signaux.

On remarque que cette erreur est la même si la proportion d'une molécule est N_x ou $1 - N_x$. Cela signifie, par exemple, que pour les faibles valeurs de l'intensité (pour lesquelles il n'y a pas d'autres voies de fragmentation que la perte d'un hydrogène) les

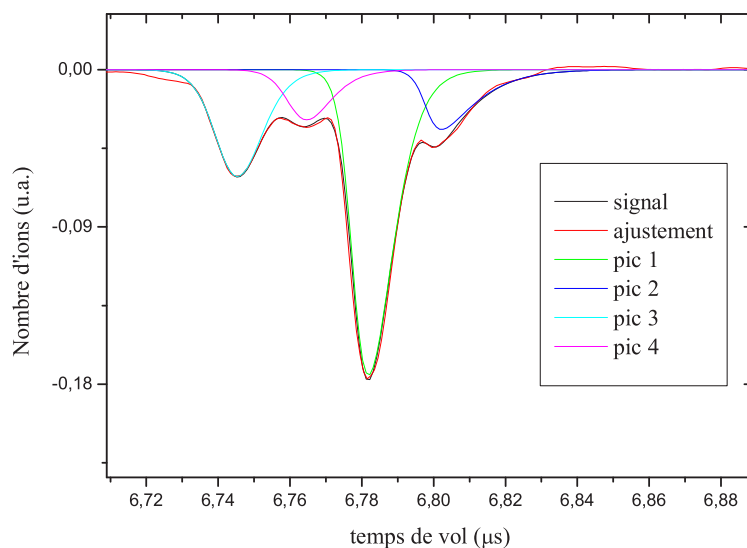


FIG. 15.4: L'ajustement des signaux observés dans le spectromètre de masse à énergie laser élevée (4.2 mJ) par une somme de quatre fonctions asymétriques (voir équation (15.3)). De gauche à droite : fragments correspondant à la perte de -3H , -2H $-\text{H}$ et le parent.

erreurs sur les mesures des proportions de molécules parentes et de molécules ayant perdu un hydrogène sont les mêmes, ce qui est effectivement cohérent. A cette erreur s'ajoute un biais systématique dû, entre autres, à ce qu'un pic trop faible ne peut être mesuré (car il est masqué par le bruit) ou au fait qu'il est toujours difficile de choisir les abscisses du début et de la fin de l'intégration. Nous retiendrons donc la formule suivante pour le calcul des erreurs :

$$\Delta N_x = \alpha \sqrt{N_x (1 - N_x)} + \beta, \quad (15.2)$$

où α et β (le biais) sont des valeurs à déterminer. Le processus consiste à leur donner des valeurs aussi raisonnables que possible en considérant :

- les "latitudes" dans le choix des bornes d'intégration des pics,
- les incertitudes liées à l'ajustement des pics (voir figure 15.4) par une somme de fonctions dont la forme est donnée par :

$$y = y_0 + A \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{x - x_0 + w_1/2}{w_2}\right)} \left[1 - \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{x - x_0 - w_1/2}{w_3}\right)} \right] \quad (15.3)$$

où x_0 , y_0 , w_1 , w_2 , w_3 et A sont des paramètres ajustables.

- les fluctuations sur les points obtenus.
- etc. . .

Ces erreurs peuvent également être évaluées en ajustant les courbes expérimentales par une fonction *spline* (NAG, 1997) de paramètre 1 (lissage). L'écart entre les splines et les points expérimentaux est attribué aux seules erreurs de mesure. Nous obtenons finalement comme expression des barres d'erreur :

$$\Delta N_x = 0.05\sqrt{N_x(1 - N_x)} + 0.01 \quad (15.4)$$

De la même manière, les barres d'erreur sur les points de l'expérience 2 sont estimées par la formule suivante :

$$\Delta N_x = 0.03\sqrt{N_x(1 - N_x)} + 0.01. \quad (15.5)$$

Le fait que les barres d'erreur de la seconde expérience sont plus réduites est principalement dû au fait que le pic parent était plus étroit. Les pics fragments étaient mieux séparés et donc leurs proportions mieux définies. Le résultat de l'évaluation des barres d'erreur est présenté dans la figure 15.5.

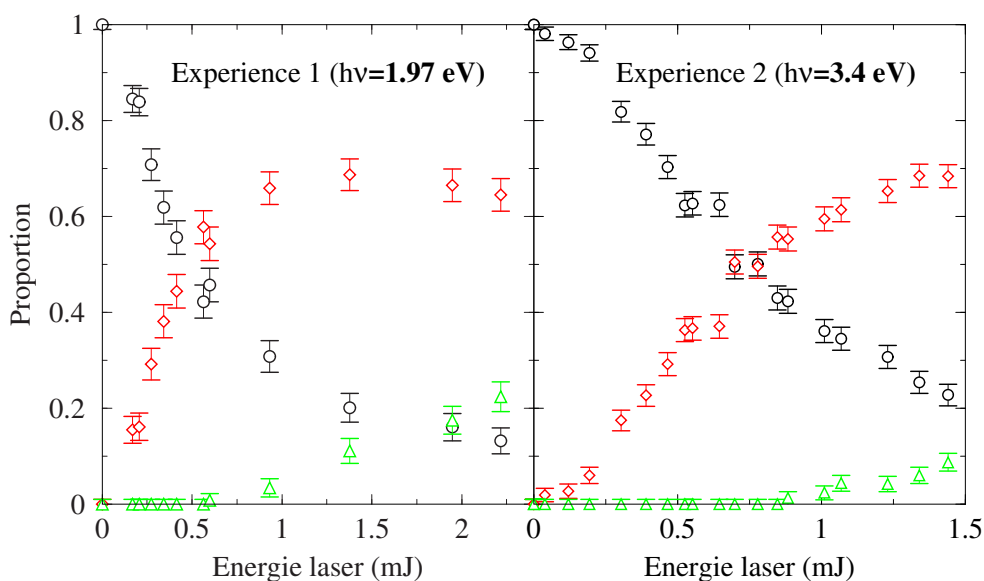


FIG. 15.5: Mesures expérimentales affectées de leurs barres d'erreur pour la première expérience (figure de gauche) et la seconde (figure de droite). Les cercles représentent les molécules appartenant au pic fluorène⁺, les losanges aux molécules appartenant au pic fluorène⁺-H et les triangles aux autres pics ("fuite"). Ces conventions de symboles seront conservées par la suite.

Finalement, les barres d'erreur sur les valeurs d'énergie mesurées au cours de la procédure de moyenne sur 3000 spectres du spectre de masse est de l'ordre de 1%. Cependant,

ces barres d'erreur peuvent aussi être affectées d'un léger biais difficile à estimer du au fait qu'il s'agit d'une mesure d'énergie relative. Pour cette raison, la mesure de l'énergie a été effectuée aussi soigneusement que possible et le même mesureur a été utilisé pour les deux expériences.

Selon le nombre de photons absorbés, le cation va éventuellement relaxer par des voies de fragmentation caractérisées par une constante de dissociation $k_{\text{diss}}(hc/\lambda_2)$ (voir schéma (13.1)). Les constantes $k_{\text{diss}}(2hc/\lambda_2)$, $k_{\text{diss}}(3hc/\lambda_2)$... dépendent, bien sûr, du nombre de photons absorbés. L'évolution de la constante de dissociation correspondant à la perte d'un hydrogène atomique par le cation fluorène en fonction de l'énergie interne a été ainsi déterminée (figure 13.1 à droite). Les analyses se font uniquement en utilisant le principe de la loi cinétique. Il est important de noter que nous avons pour la première fois essayé d'extraire l'évolution de la constante de dissociation directement par ajustement de la loi cinétique sur les proportions des molécules parente et produites mesurées expérimentalement. Cependant, l'analyse de ces données n'est pas simple à cause de l'absence de connaissance sur le nombre de photons absorbés dans les données expérimentales (problème habituel en spectroscopie). Nous allons montrer, étape par étape, dans le chapitre qui suit, l'analyse des données qui permet la détermination des constantes de dissociation du cation fluorène pour un échantillon de valeurs de l'énergie interne partant du seuil.

15.3 Etude de la forme des signaux

15.3.1 Introduction

L'information brute fournie par l'expérience est constituée comme nous l'avons vu d'une série de spectres temporels dont l'amplitude est proportionnelle au nombre de molécules détectées. Dans les chapitres suivants, nous utiliserons une forme réduite de l'information expérimentale en ne considérant que l'intégrale des pics correspondant aux différents types de molécules (parent, parent-H, fuite). Nous allons dans cette section essayer de tirer parti de la *forme* des pics. Dans un premier temps nous calculerons de manière détaillée la forme des pics. Nous pourrons alors comparer ces spectres théoriques, calculés pour les valeurs des constantes de dissociation que nous aurons déterminées, avec les signaux observés expérimentalement (Desesquelles, 2002).

Signal de parent

On remarque que pour notre expérience le champ d'extraction E_e est proche du champ d'accélération E_a . Pour ce qui est de la dynamique selon l'axe vertical, on peut donc confondre ces deux zones en une seule de longueur totale 12 cm et de champ $E_a =$

$(2450 + 700)/0.12 = 26.25 \text{ kV m}^{-1}$ (par la suite nous appellerons zone d'accélération la zone qui s'étend du point d'interaction avec le laser jusqu'à l'électrode V_2). A la sortie de la zone d'accélération, les molécules poursuivent leur trajectoire jusqu'au détecteur sans modification de leur vitesse (l'influence de la gravité est négligeable : quelques 10^{-5} m.s^{-1}). Cette vitesse est égale à :

$$v_p = \sqrt{2a_p L} = \sqrt{2qE_a L/m_p} \approx 60 \text{ km s}^{-1} \quad (15.6)$$

où a_p est l'accélération du champ, m_p la masse de la molécule parente, q la charge de l'électron et $L = 11 \text{ cm}$ est la distance parcourue par les molécules à l'intérieur du champ (la zone d'interaction avec le laser se situe environ 1 cm au-dessus de l'électrode inférieure). On remarque que la vitesse de sortie de la molécule ne dépend que de sa masse (la formule ci-dessus peut se réécrire $E_{\text{cin}} = \text{constante}$).

Signal de fragment

En l'absence de fragmentation (intensité laser nulle), la forme du signal de parent est proche d'une gaussienne. Par contre, le signal fragment obtenu pour une voie donnée et un nombre donné de photons absorbés (c'est-à-dire pour une valeur donnée de la constante de dissociation) est fortement dissymétrique (asymétrie positive). Le coefficient de décroissance exponentielle τ de sa partie droite est lié à la fois à la constante de dissociation k_{diss} et à la forme de la distribution parente. Il est donc tentant de chercher à déterminer la relation entre τ et k_{diss} . Dans un premier temps, nous négligerons la largeur du paquet de molécules et la résolution. L'instant initial est fixé au moment où les molécules parentes sont soumises à l'impulsion du laser de fragmentation. On considère alors la fragmentation des molécules parentes suffisamment excitées par perte d'un hydrogène. Le nombre de molécules fragmentant à l'instant t_f , pendant le temps dt est :

$$dN_{-H} \propto k_{\text{diss}} e^{-k_{\text{diss}} t_f} dt \quad (15.7)$$

Ces molécules vont ensuite diffuser vers le détecteur. Nous allons d'abord décrire la trajectoire des molécules parentes et fragmentées dans les zones du spectromètre jusqu'au détecteur, dans le but d'interpréter la forme des signaux observés sur l'oscilloscope. Toutes les équations utilisées découlent soit de la relation fondamentale $m\mathbf{a} = q\mathbf{E}$, soit de la conservation de l'énergie.

15.3.2 Temps de détection des molécules fragments

Fragmentation dans la zone libre

Si la fragmentation a eu lieu dans la zone de vol libre, v_{-H} la vitesse après fragmentation sera constante. On peut considérer que $v_{-H} = v_p$ puisque l'impulsion de recul liée à l'émission de l'atome d'hydrogène est très faible (de plus cette émission est isotrope).

Fragmentation à l'instant initial

Si la fragmentation a lieu à l'instant $t = 0$, l'énergie cinétique étant indépendante de la masse, la vitesse de sortie de la molécule fragment sera donnée par :

$$v_{-H} = \sqrt{\frac{m_p}{m_{-H}}} v_p = \frac{v_p}{\sqrt{r}} \quad (15.8)$$

On note r le rapport des masses $m_{-H}/m_p = 165/166$. Les temps de vol typiques pour ces deux molécules sont donnés dans la table (15.1).

	zone d'accélération	zone libre	temps total
fluorène ⁺	2.947	4.131	7.079
fluorène ⁺ -H	2.938	4.119	7.057

TAB. 15.1: Temps de vol (en μs) des molécules parentes et fragments (perte d'un atome d'hydrogène à $t = 0$) entre la zone d'interaction avec le laser et le détecteur (le nombre de chiffres après la virgule ne reflète pas la précision de notre calcul, qui dépend des réglages fins du spectromètre, mais il sert à illustrer la différence de temps entre les deux pics relatifs aux deux types de molécule). Ces valeurs sont calculées en tenant compte de la différence de potentiel entre les zones de déviation et d'accélération.

On constate que la différence de temps de vol est de l'ordre de 25 ns. L'écart-type de la distribution parente étant de l'ordre de 5 ns, les deux pics pourront donc être discriminés. Cependant, nous verrons qu'ils se recouvrent partiellement.

Fragmentation dans la zone d'accélération

Dans le cas général, la fragmentation a lieu à l'intérieur de la zone d'accélération. Plus elle a lieu tard plus la molécule fragment aura une vitesse proche de celle de la molécule parente, jusqu'à ne plus pouvoir en être discriminée. Une molécule fragmentant à l'instant

t_f atteindra la sortie du champ à l'instant t_s donné par :

$$t_s = (1 - r) t_f + \sqrt{r [(r - 1) t_f^2 + t_{ps}^2]} \quad (15.9)$$

où $t_{ps} = \sqrt{2L/a_p}$ est le temps de sortie du champ pour les molécules parentes. La vitesse de sortie de la molécule fragment ($v_{-H} = 2L\sqrt{(r - 1) t_f^2 + t_{ps}^2}/\sqrt{r}t_{ps}$) ne varie plus jusqu'au détecteur qui est atteint à l'instant :

$$t_d = t_s + D/v_{-H} \quad (15.10)$$

où $D = 25$ cm est la longueur de la zone de vol libre. On voit que la relation entre t_f et t_d (le temps lu sur l'oscilloscope) est complexe. Cette relation n'étant pas linéaire, il ne sera pas possible d'écrire la distribution de molécules fragments sous la forme :

$$\frac{dN_{-H}}{dt_d}(t_d) \propto e^{-\tau t_d}, \quad (15.11)$$

même pour les grandes valeurs de t_d . La régression logarithmique de nos signaux ne nous permet donc pas d'obtenir une évaluation de la constante de dissociation. Nous allons poursuivre notre calcul pour déterminer de manière complète la forme du signal.

15.3.3 Détermination théorique de la forme du signal

Nous venons de voir que la constante de décroissance ne pouvait pas être déterminée par un simple ajustement de la décroissance du signal. Cependant, grâce aux équations (15.7) et (15.10), nous pouvons déterminer la forme du signal détecté grâce à une convolution par la distribution temporelle des molécules parentes excitées. Un canal t_d du signal fragment enregistre des molécules qui ont fragmenté à différents instants t_f . Certaines ont été émises plus tôt par l'arrière du paquet, d'autres plus tard par l'avant. La distribution résultant de la convolution ne dépendra que de deux paramètres physiques : la constante de dissociation k_{diss} et la proportion de molécules parentes excitées P_{exc} . La convolution peut s'écrire de la manière suivante :

$$N_{-H}(t_d) = \int P_{exc} N_p(t_p) \frac{dN_{-H}}{dt_d}(t_d - t_p) dt_p \quad (15.12)$$

Il serait possible d'ajuster la forme du signal de parent par une gaussienne, mais, comme sa forme est légèrement dissymétrique (très dissymétrique dans le cas de la première expérience), nous avons préféré considérer sa distribution (discrète, de pas Δt_p) expérimentale $N_p(t_{p_i})$. En introduisant le jacobien de la transformation de t_f en t_d , on

peut réécrire (15.12) sous la forme :

$$N_{-H}(t_d) = P_{\text{exc}} \sum_{t_{p_i}(t_d)} N_p(t_{p_i}) \int_{t_{p_i} - \frac{\Delta t_p}{2}}^{t_{p_i} + \frac{\Delta t_p}{2}} \frac{k_{\text{diss}} e^{-k_{\text{diss}} t_f (t_d - t_{p_i})}}{\left| \frac{\partial t_d}{\partial t_f} \right|} dt_p \quad (15.13)$$

La somme discrète ne porte que sur les valeurs de t_{p_i} compatibles avec t_d , c'est-à-dire celles ne correspondant pas à un temps de fragmentation t_f négatif ou supérieur à t_{ps} , la durée pendant laquelle la molécule parente est soumise au champ électrique. Les temps de vol entre la zone d'irradiation et le détecteur correspondant à une fragmentation à l'instant initial et à l'instant où la molécule parente quitte la zone d'accélération sont respectivement : $T_p = (D + 2L)/\sqrt{2a_p L}$ et $T_f = (D + 2L)/\sqrt{2a_f L}$. On obtient donc :

$$N_{-H}(t_d) = P_{\text{exc}} k_{\text{diss}} \sum_{t_{p_i} = t_d - T_p}^{t_d - T_f} N_p(t_{p_i}) \int_{t_{p_i} - \frac{\Delta t_p}{2}}^{t_{p_i} + \frac{\Delta t_p}{2}} \frac{e^{-k_{\text{diss}} t_f (t_d - t_{p_i})}}{\left| \frac{\partial t_d}{\partial t_f} \right|} dt_p \quad (15.14)$$

Le relation entre t_f et t_d (15.10) étant monotone croissante, les éléments différentiels se simplifient et l'intégrale se transforme en intégrale sur t_f , ce qui donne :

$$N_{-H}(t_d) = P_{\text{exc}} \sum_{t_{p_i} = t_d - T_p}^{t_d - T_f} N_p(t_{p_i}) \left[e^{-k_{\text{diss}} t_f (t_d - t_{p_i} + \frac{\Delta t_p}{2})} - e^{-k_{\text{diss}} t_f (t_d - t_{p_i} - \frac{\Delta t_p}{2})} \right] \quad (15.15)$$

Nous comparerons ces distributions à celles obtenues expérimentalement dans le chapitre 16, page 278. Dans un premier temps, nous allons utiliser notre simulation pour étudier les caractéristiques du spectromètre.

15.3.4 Caractérisation du spectromètre

Evolution de la forme du signal avec la constante de dissociation

Pour illustrer ce résultat, nous avons calculé la forme du signal délivré par le détecteur pour quelques valeurs de la constante de dissociation et une proportion de molécules excitées fixée à 0.5 (voir la figure 15.6).

Pour les petites valeurs de la constante de dissociation, la molécule n'a pas le temps de se désexciter pendant sa traversée de la zone d'accélération du spectromètre. C'est le cas dans la figure 15.6a : pour $k_{\text{diss}} = 10^3 \text{ s}^{-1}$ la courbe des molécules excitées (trait tireté) est confondue avec celle des molécules non excitées (trait fin continu). La courbe des molécules fragmentées (trait gris épais) reste donc nulle et le signal détecté (cercles) n'est pas modifié par rapport au signal de parent. Lorsque la constante de dissociation augmente ($k_{\text{diss}} = 10^4 \text{ s}^{-1}$, figure 15.6b) un petit renflement apparaît à côté du pic parent. La figure 15.6bc ($k_{\text{diss}} = 10^5 \text{ s}^{-1}$) correspond typiquement à certaines de nos courbes

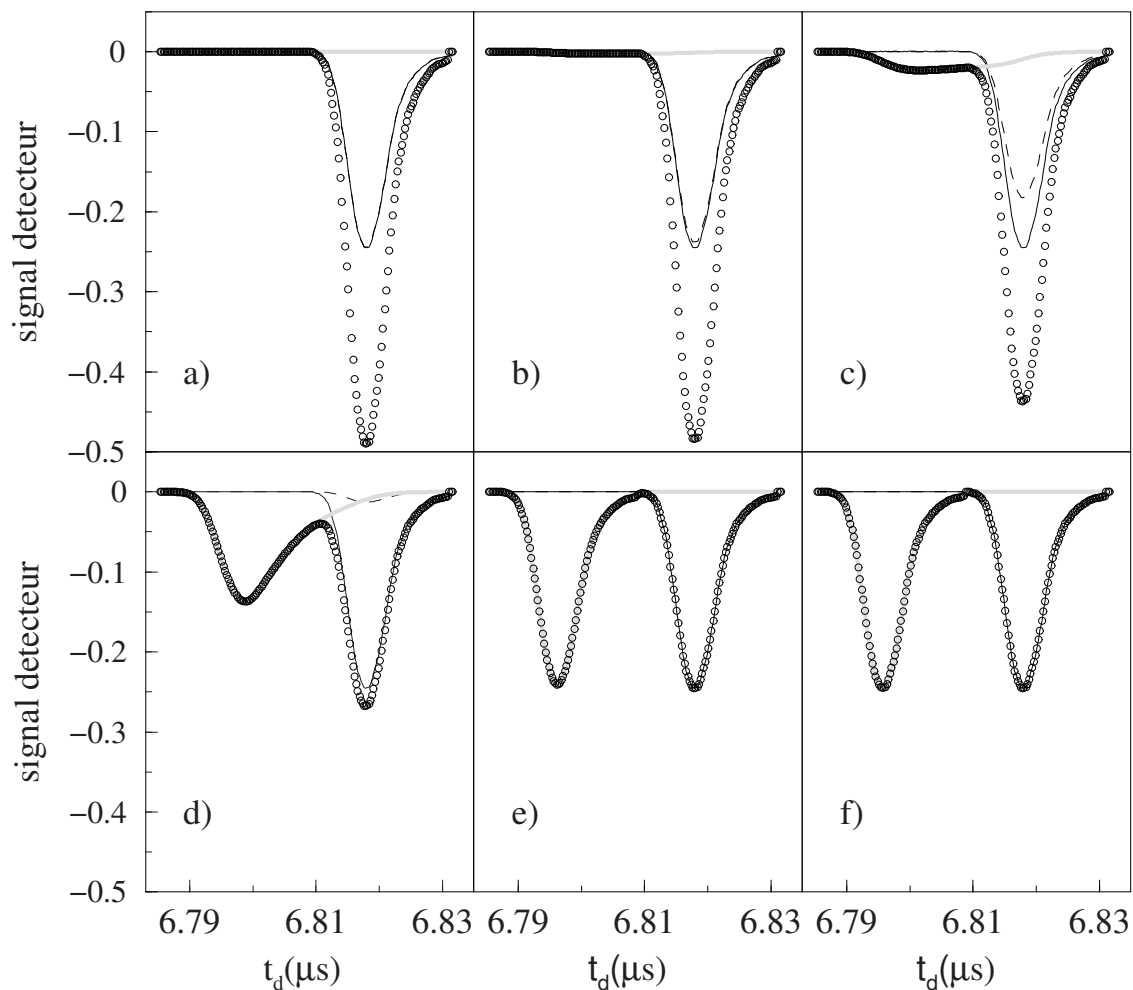


FIG. 15.6: Signaux obtenus par la simulation de notre spectromètre. Dans tous les cas, la proportion de molécules excitées P_{exc} (susceptibles de se fragmenter) est de 50%. La constante de dissociation k_{diss} vaut a) 10^3 s^{-1} , b) 10^4 s^{-1} , c) 10^5 s^{-1} , d) 10^6 s^{-1} , e) 10^7 s^{-1} , f) 10^8 s^{-1} . Le trait gris épais correspond aux molécules s'étant fragmentées dans la zone d'accélération, le trait tireté aux molécules excitées non fragmentées à la fin de cette zone, le trait fin aux molécules non excitées (50% du total) et les cercles à la somme sur tous les types de molécules (équivalent au signal détecté expérimentalement). Le signal de parent utilisé pour cette simulation est celui de la seconde expérience.

expérimentales. Le pic fragment est nettement visible. Cependant cette courbe montre quelles difficultés doivent être prises en compte lors de l'analyse des résultats :

- Une partie des molécules fragmentées (ici environ un tiers du total) reste masquée dans le pic parent. Il s'agit d'une part des molécules s'étant désexcitées à la toute fin de la zone d'accélération. Leur vitesse dans la zone de vol libre est donc très proche de celle des molécules parentes. Il s'agit d'autre part des molécules fragmentées dont la molécule parente appartenait à la queue du paquet. Une partie de ces molécules fragmentées aurait été séparée du pic parent si la zone de vol libre et/ou la zone d'accélération avaient été plus longues.
- Une partie importante des molécules excitées n'ont pas eu le temps de se fragmenter avant la fin de la zone d'accélération (voir courbe tirtée).

Pour des constantes de dissociation de l'ordre de 10^6 s^{-1} (cas e)) on obtient une excellente séparation entre les pics parent et fragment (alors que leur différence en masse n'est que de 0.6%). Pour $k_{\text{diss}} = 10^7 \text{ s}^{-1}$, toutes les molécules excitées ont le temps de se fragmenter. La valeur de la constante de dissociation ne joue plus que sur la forme du pic fragment (sa largeur diminue jusqu'à être égale à celle du pic parent lorsque toutes les molécules excitées se fragmentent au tout début de la zone d'accélération). Lorsque k_{diss} est supérieure à quelques 10^7 s^{-1} (cas f)) la forme du pic fragment ne varie plus (du moins dans le cas où il n'y a qu'une seule voie de dissociation, nous y reviendrons par la suite).

Domaine de sensibilité du spectromètre

Nous venons de voir que, pour une proportion de molécules excitées de 50% et un processus à une seule voie de fragmentation, la sensibilité du spectromètre s'étendait sur quatre ordres de grandeurs, aux constantes de dissociation comprises entre quelques 10^3 s^{-1} et quelques 10^7 s^{-1} . Le milieu de cette gamme correspond bien à l'inverse du temps passé par les molécules parentes dans la zone d'accélération du spectromètre (voir table 15.1). La figure 15.7 montre différents seuils du spectromètre (voir signification des courbes dans la légende). De ce schéma peuvent être tirés les enseignements suivants :

- Le seuil de fonctionnement du spectromètre dépend simultanément de k_{diss} et de la proportion de molécules excitées. Plus cette proportion est faible, plus la constante de dissociation doit être grande. Cet effet est illustré par la figure 15.8. Pour $k_{\text{diss}} = 2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ le pic fragment devient visible pour une proportion seuil comprise entre 0.1 (figure 15.8a) et 0.3 (figure 15.8b).
- Le fait de diminuer le bruit de fond du détecteur et de l'électronique d'acquisition permet de diminuer le seuil de sensibilité du spectromètre. Toutefois on remarque que cet effet ne joue que sur le seuil bas de sensibilité (dans notre exemple il passe

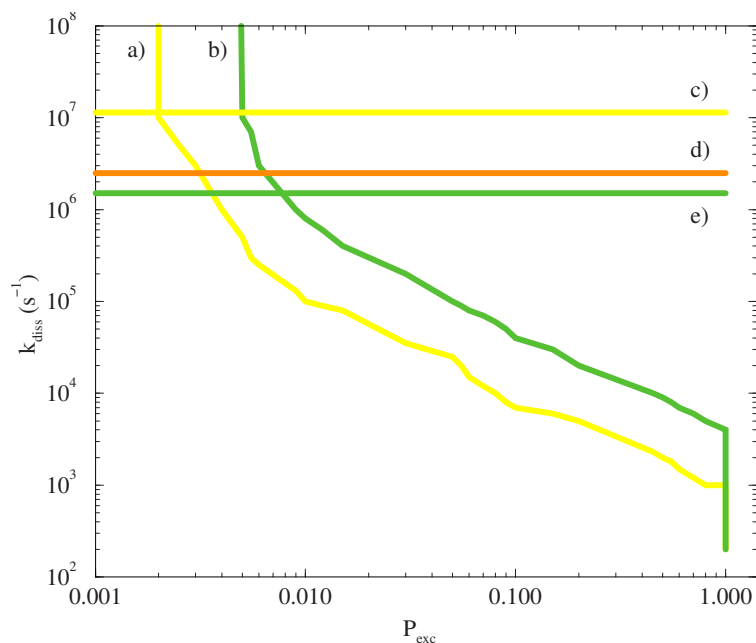


FIG. 15.7: Domaine de sensibilité du spectromètre de masse en fonction de la proportion de molécules excitées et de la constante de dissociation (échelle log-log). Les courbes a) et b) correspondent au seuil de visibilité du pic fragment, c'est-à-dire à la valeur minimum de la constante de dissociation permettant au sommet du pic parent d'être supérieur au bruit de fond (courbe a)) ou à 2.5 fois le bruit de fond (courbe b)). La droite c) correspond à la valeur seuil de k_{diss} pour laquelle la proportion minimum de molécules excitées ne varie plus. La droite d) marque la valeur minimum de k_{diss} pour laquelle les pics parent et fragment sont parfaitement séparés (voir figure (15.6e) par exemple). La valeur minimum de k_{diss} telle que toutes les molécules excitées se fragmentent est donnée par la courbe e).

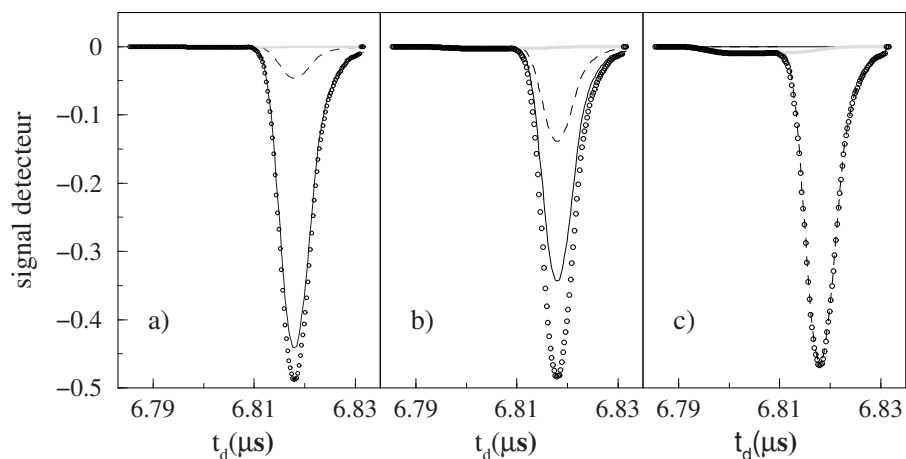


FIG. 15.8: Evolution, pour une valeur donnée de la constante de dissociation (ici $k_{\text{diss}} = 2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$), de la forme du signal en fonction de la proportion de molécules excitées : a) $P_{\text{exc}} = 0.1$, b) $P_{\text{exc}} = 0.3$, c) $P_{\text{exc}} = 1$. La signification des symboles est la même que celle de la figure 15.6.

de $3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ à 10^3 s^{-1} pour une proportion de 1, mais sa limite supérieure n'est pas modifiée (figure 15.7).

- A partir de $k_{\text{diss}} \approx 1.5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, toutes les molécules excitées sont dissociées. Seule l'évolution de la forme du signal (et non son intégrale) permet de mesurer des valeurs de k_{diss} supérieures. Plus la valeur de k_{diss} est grande, plus le pic fragment est fin.
- A partir de $k_{\text{diss}} \approx 2.5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, les deux pics sont parfaitement séparés (comme c'est le cas pour les figures 15.6e) et 15.6f).

Nous insistons sur le fait que ces seuils de sensibilité sont relatifs à des processus à une seule voie de fragmentation. Si plusieurs voies sont en compétition, les proportions relatives des différents types de molécules fragments détectées seront reliées aux constantes de dissociation correspondantes. Ainsi des valeurs de constantes supérieures à la limite d'environ 10^7 s^{-1} que nous venons de déterminer pourront être déduites des mesures expérimentales.

Ce domaine de sensibilité fait de notre spectromètre, comme nous le verrons dans la partie suivante, un instrument bien adapté à l'étude de la fragmentation du fluorène⁺.

Nous reviendrons sur cette technique à la fin de notre analyse des données. Elle nous permettra de vérifier que les valeurs de la constante de dissociation que nous avons trouvées en ne tenant compte que des proportions des différents types de molécules sont en bon accord avec la forme des signaux calculée par notre simulation .

Chapitre 16

Traitement des données

16.1 Objectifs et méthodes

Nous allons, dans ce chapitre, extraire des mesures expérimentales décrites dans la partie précédente les valeurs de grandeurs physiques relatives au cation fluorène. Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'évolution, avec l'énergie déposée, de la constante de dissociation par perte d'un atome d'hydrogène, aux constantes d'absorption des photons par ce cation ainsi qu'à son seuil de fragmentation.

Dans un premier temps nous présenterons différentes méthodes d'analyse permettant déduire, à partir des données expérimentales, la valeur des constantes de dissociation. Notre démarche consistera à s'approcher progressivement de la réalité. Nous partirons de méthodes simples (loi poissonnienne, matrice de branchement) conduisant à une solution exacte mais reposant sur les hypothèses les plus contraignantes (absence de fragmentation durant la phase d'absorption, indépendance de la constante d'absorption au nombre de photons absorbés, ...). Nous constaterons que ces hypothèses ne sont pas vérifiées dans nos expériences ce qui constituera une première information physique intéressante et permettra de contraindre les analyses suivantes. Nous serons donc conduits à introduire des méthodes d'analyse plus générales (résolution algébrique des équations cinétiques, diagonalisation de la matrice d'évolution) dont nous comparerons les avantages et les inconvénients.

Dans une deuxième partie nous exploiterons ces méthodes d'analyse et nous confronterons les résultats obtenus par chacune. Les valeurs de la constante de dissociation que nous aurons déterminées permettront :

- de vérifier l'accord entre les profils des signaux temporels observés expérimentalement et ceux délivrés par le programme de simulation du spectromètre présenté dans la partie 15.3.
- de visualiser l'évolution temporelle complexe des populations moléculaires durant

et après l'irradiation par le laser de fragmentation.

Dans la dernière partie, nous discuterons les résultats obtenus et les confronterons à d'autres résultats expérimentaux ainsi qu'à nos prédictions théoriques.

16.2 Détermination de la constante de dissociation : méthodologie

Nous allons présenter les différentes approches que nous avons mises en œuvre pour déterminer les constantes de fragmentation à partir des proportions des molécules détectées. Nous montrerons que les hypothèses sur lesquelles reposent les techniques les plus simples ne sont pas vérifiées dans notre expérience. Nous devons donc aller vers des techniques plus sophistiquées.

16.2.1 Méthode de Poisson et de la matrice de branchement

Cette première technique d'analyse des données est entièrement algébrique. Elle repose sur la résolution d'un système matriciel de Gauss : $\mathcal{E} = \mathcal{N}\mathcal{P}$ dans lequel \mathcal{E} est le vecteur des résultats expérimentaux, \mathcal{N} la matrice contenant les proportions de molécules parentes ayant absorbé un nombre donné de photons pour une valeur donnée de l'intensité laser, et \mathcal{P} le vecteur contenant les probabilités qu'une molécule ayant absorbé un nombre donné de photons fragmente dans le spectromètre (nous reviendrons en détail sur ce système). La relation entre les probabilités de fragmentation et les constantes de dissociation est connue et le vecteur \mathcal{E} est donné par l'expérience. Par conséquent, si l'on est capable de déterminer la matrice \mathcal{N} alors la résolution du système de Gauss nous donne les valeurs des constantes de dissociation. L'hypothèse la plus simple pour estimer la matrice \mathcal{N} est que le processus d'absorption des photons est poissonien. Si c'est le cas, les proportions de molécules ayant absorbé un nombre donné de photons peuvent se déduire directement de la valeur de la constante d'absorption et de celle de la durée de l'impulsion laser.

Nous allons d'abord décrire le processus poissonien d'absorption des photons en insistant sur les hypothèses sous-jacentes puis nous montrerons comment la phase de fragmentation peut être décrite par un système de Gauss. Finalement nous concluerons sur les enseignements qui peuvent être tirés de cette analyse.

Phase d'absorption : processus de Poisson

Durant la phase d'éclairement des molécules par le laser, celles-ci peuvent simultanément absorber des photons et se fragmenter. Pour qu'il y ait absorption et/ou fragmentation, il faut que les constantes correspondantes ne soient pas petites devant l'inverse de

la durée de l'impulsion laser.

Dans un premier temps nous supposons qu'il n'y a pas de fragmentation pendant le temps d'éclairement du laser. Nous allons montrer que, sous certaines conditions, les proportions de molécules parentes ayant absorbé un nombre donné de photons peuvent être calculées algébriquement à partir de la constante d'absorption et de la durée de l'impulsion laser :

- La constante d'absorption est définie par :

$$k_{\text{abs}} = \sigma I = \sigma \frac{\lambda}{hc} \frac{P_{\text{laser}}}{\pi R^2} \quad (16.1)$$

où σ est la section efficace d'absorption à partir de l'état électronique initial à la longueur d'onde λ (le photon choisi est en résonance avec une transition permise de la molécule). Le flux, en nombre de photons du laser de fragmentation, par unité de surface et par unité de temps, est noté I . Dans cette équation, h est la constante de Planck et c est la vitesse de la lumière. Les variables λ et P_{laser} sont, respectivement, la longueur d'onde et la puissance-crête par impulsion du laser de fragmentation. Finalement, R est le rayon de la surface d'éclairement du laser. Toutes les variables sont exprimées dans le système SI.

- La durée de l'impulsion laser sera notée t_{imp} . Elle est de l'ordre de 6 ns (voir figure 16.1). Dans un premier temps, nous considérerons que l'intensité laser est une fonction "créneau" :

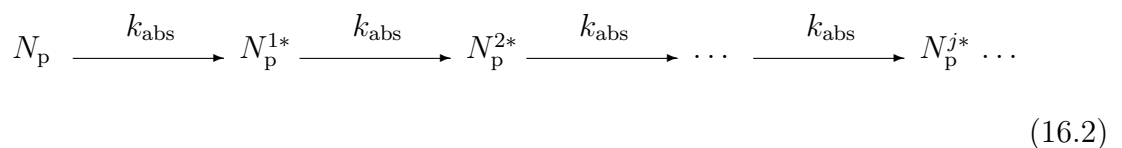
$$\begin{aligned} I(t) &= I \quad \text{avec } 0 \leq t \leq t_{\text{imp}} \\ &= 0 \quad \text{avec } t_{\text{imp}} < t \leq t_{\text{final}}, \end{aligned}$$

où t_{final} est le temps caractéristique du spectromètre de masse ($t_{\text{final}} \approx 3\mu\text{s}$).

Le processus d'absorption des photons est poissonien à la condition que deux hypothèses soient vérifiées :

- La constante d'absorption k_{abs} ne dépend pas du nombre de photons précédemment absorbés par le parent (voir schéma (16.2)).
- La proportion de molécules fragmentant avant la fin de l'impulsion laser (c'est-à-dire entre l'instant initial et t_{imp}) est négligeable.

La première étape se déroule donc de $t = 0$ à t_{imp} . La molécule parente absorbe des photons par le processus :



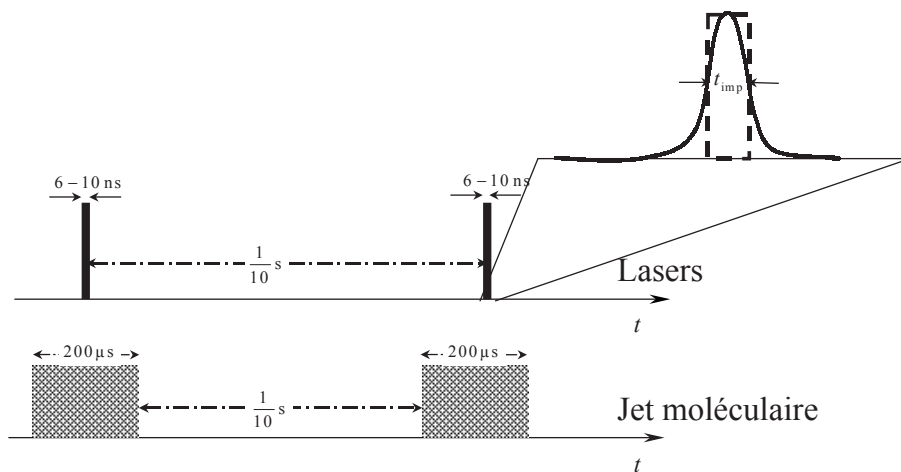


FIG. 16.1: Visualisation des largeurs d'impulsion du jet moléculaire et des lasers d'ionisation et de fragmentation. La vanne et les lasers doivent être synchronisés, et fonctionnent à la fréquence de 10 Hz. La largeur d'impulsion du laser est de l'ordre de 10 ns, et celle du jet est définie par le temps d'ouverture de la vanne (on néglige dans cette figure la dispersion de vitesse du jet). Lorsque les fréquences sont correctement ajustées, le temps caractéristique du processus (extension spatiale du paquet de molécules ionisées susceptibles de fragmenter) correspond à la durée d'impulsion du laser de fragmentation. En première approximation dans le traitement des données que nous présenterons plus tard, nous considérons que le signal du laser a une forme de créneau (la courbe pointillée dans l'agrandissement).

On note N_p^{j*} la proportion de molécules parentes ayant absorbé j photons. Ces proportions peuvent être calculées en résolvant le système :

$$\forall j, \frac{dN_p^{j*}}{dt} = k_{\text{abs}}(N_p^{(j-1)*} - N_p^{j*}). \quad (16.3)$$

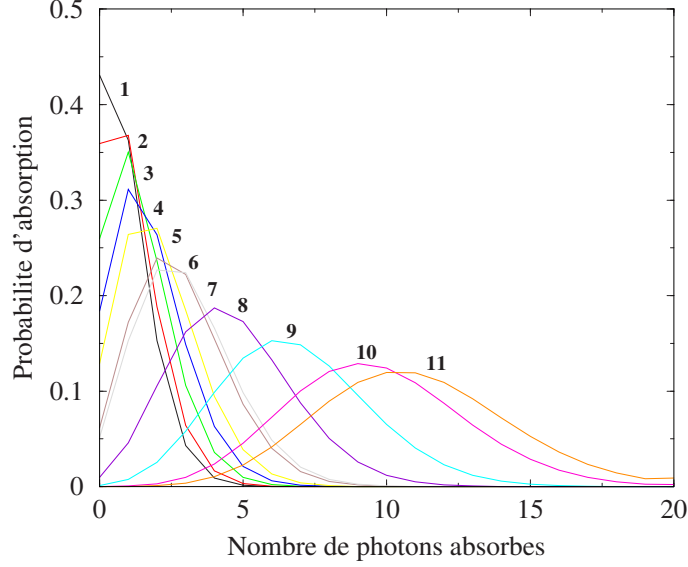


FIG. 16.2: Distributions du nombre de photons absorbés par les molécules parentes pour les valeurs de l'intensité laser correspondant aux 11 points expérimentaux (expérience 1). Ces courbes reposent sur deux hypothèses : la constante d'absorption des photons est indépendante du nombre de photons absorbés et le processus de fragmentation est négligeable durant la durée de l'impulsion laser. Remarquons que cette distribution a une forme gaussienne lorsque le nombre moyen de photons absorbés est grand.

Le même résultat est obtenu directement en écrivant que la probabilité d'absorption de j photons est donnée par la loi de Poisson dont le paramètre est égal au nombre moyen de photons absorbés durant une impulsion pour une valeur de l'intensité laser donnée ($\langle n_{h\nu} \rangle = k_{\text{abs}} t_{\text{imp}}$) :

$$\forall j, N_p^{j*} = \frac{(k_{\text{abs}} t_{\text{imp}})^j}{j!} \exp(-k_{\text{abs}} t_{\text{imp}}). \quad (16.4)$$

Pour chaque valeur de l'intensité du laser, c'est-à-dire pour chaque point expérimental, on peut donc calculer de manière exacte la distribution d'énergie absorbée. Remarquons qu'ici le nombre moyen de photons absorbés (à λ donnée) ne dépend que de l'énergie contenue dans l'impulsion laser : $E_{\text{laser}} = P_{\text{laser}} t_{\text{imp}}$.

La figure 16.2 montre que le nombre de photons absorbés varie entre 0 et, pour l'intensité la plus grande, 20.

Phase de fragmentation : système de Gauss

La seconde phase commence à la fin de l'impulsion laser et se termine au moment où les molécules quittent la zone d'accélération du spectromètre (le temps t varie de t_{imp} à $t_{\text{final}} \approx 3 \mu\text{s}$). Les molécules n'absorbent plus de photons mais se désexcitent par fragmentation suivant deux voies : la première est la perte d'un hydrogène, la seconde regroupe tous les autres types de fragmentation sous le terme de *fuite*. Une molécule parente ayant absorbé j photons a des probabilités p_{j1} et p_{j2} de se dissocier suivant chacune de ces deux voies (dont les proportions seront notées N_{j1} et N_{j2}). A l'instant t_{final} , les trois proportions de molécules détectées, pour une intensité laser donnée, sont donc :

$$N_{\text{-H}} = \sum_{j=2}^{n_{h\nu}} N_{j1} = \sum_{j=2}^{n_{h\nu}} p_{j1} N_{\text{p}}^{j*} \quad (16.5)$$

$$N_{\text{fuite}} = \sum_{j=2}^{n_{h\nu}} N_{j2} = \sum_{j=2}^{n_{h\nu}} p_{j2} N_{\text{p}}^{j*} \quad (16.6)$$

$$N_{\text{parent}} = 1 - N_{\text{-H}} - N_{\text{fuite}}. \quad (16.7)$$

Les sommes sur le nombre de photons absorbés commencent à $j = 2$ car l'absorption d'un seul photon d'énergie 1.97 eV est insuffisante pour permettre la fragmentation de la molécule : le seuil de dissociation d'une liaison C-H est approximativement de 2.7 eV d'après les travaux de Szczepanski et al. (2001) (calcul DFT, B3LYP/6-31G(d,p)¹) et d'environ 2.1 eV d'après notre modèle Tight-Binding. Le nombre maximum de photons absorbés est noté $n_{h\nu}$ (d'après la figure 16.2, $n_{h\nu} = 20$). Les deux premières équations peuvent s'écrire sous forme matricielle pour tous les points expérimentaux :

$$\mathcal{E} = \mathcal{N} \mathcal{P}, \quad (16.8)$$

où \mathcal{N} est une matrice $n_{\text{exp}} \times n_{h\nu} - 1$, n_{exp} étant le nombre de points expérimentaux (nombre d'intensités laser différentes, $n_{\text{exp}} = 12$ pour la première expérience et 17 pour la seconde). Les éléments de la matrice \mathcal{N} sont égaux à la probabilité qu'une molécule parente absorbe exactement j photons pour le $i^{\text{ième}}$ point expérimental. La matrice \mathcal{P} est de dimension $(n_{h\nu} - 1) \times 2$. Son terme p_{j1} (resp. p_{j2}) est la probabilité qu'une molécule ayant absorbé j photons se désexcite par perte d'un hydrogène (resp. par fuite). La matrice \mathcal{E} ($n_{\text{exp}} \times 2$) contient les résultats expérimentaux : le terme e_{i1} (resp. e_{i2}) est égal à la proportion détectée de fragments parent-H (resp. de fuite) pour le $i^{\text{ième}}$ point expérimental. Les termes des matrices \mathcal{N} (grâce à l'équation (16.4)) et \mathcal{E} (par l'expérience) sont connus, la matrice \mathcal{P} peut donc être calculée par résolution du système linéaire (16.8). Ce système

¹La valeur de 2.6 eV que nous avons obtenue à l'aide du calcul B3LYP/cc-pvdz

est, selon le nombre de points expérimentaux et le nombre maximum de photons absorbés, sur- ou sous-déterminé. Nous le résoudrons donc par la relation suivante valable dans tous les cas :

$$\mathcal{P} = (\mathcal{N}^T \mathcal{N})^{-1} \mathcal{N}^T \mathcal{E}, \quad (16.9)$$

où \mathcal{N}^T est la transposée de la matrice \mathcal{N} . Une fois les valeurs des p_{jk} ($k = 1, 2$) calculées, il convient d'en déduire les valeurs des constantes de dissociation k_{diss}^{jk} correspondantes. La constante d'absorption k_{diss}^{jk} est la probabilité par unité de temps qu'une molécule parente ayant absorbé j photons se fragmente par perte d'un hydrogène ($k = 1$) ou par fuite ($k = 2$). Le système différentiel décrivant le processus est le suivant :

$$dN_{\text{p}}^{j*} = - \sum_{k=1}^2 k_{\text{diss}}^{jk} N_{\text{p}}^{j*} dt \quad (16.10)$$

$$dN_{jk} = k_{\text{diss}}^{jk} N_{\text{p}}^{j*} dt. \quad (16.11)$$

De plus, on a, par définition :

$$p_{jk} = \frac{N_{jk}(t_{\text{final}})}{N_{\text{p}}^{j*}(t_{\text{imp}})}. \quad (16.12)$$

En notant $p^{j*} = 1 - \sum_k p_{jk}$ la proportion de molécules parentes non fragmentées à l'instant t_{final} , la solution du système est :

$$k_{\text{diss}}^{jk} = p_{jk} \frac{\ln p^{j*}}{(t_{\text{final}} - t_{\text{imp}}) (p^{j*} - 1)}, \quad (16.13)$$

(cette équation est valable plus généralement quel que soit le nombre de voies de fragmentation considérées). Les valeurs des constantes de dissociation peuvent donc se déduire de la seule matrice \mathcal{P} .

Dans notre cas le système (16.8) est sous-déterminé ($n_{\text{exp}} = 12$ et $n_{h\nu} - 1 = 19$). Il existe donc plusieurs solutions. Celle qui a été trouvée passe, bien sûr, par les points expérimentaux mais possède de larges fluctuations non-physiques entre ceux-ci (voir figure 16.3).

Pour tenter de résoudre ce problème, nous avons augmenté artificiellement le nombre de points "expérimentaux" en effectuant un lissage et une interpolation par la méthode des splines (NAG, 1997). Nous rajoutons dix points intermédiaires entre deux points expérimentaux successifs. Le système est maintenant sur-déterminé ($(10.11) \times 19$). Sa solution (voir figure 16.4) se superpose aux points d'interpolation.

Malheureusement, la solution obtenue n'est pas physique non plus : les probabilités sont parfois négatives, parfois plus grandes que 1, ce qui conduit à des valeurs de constantes

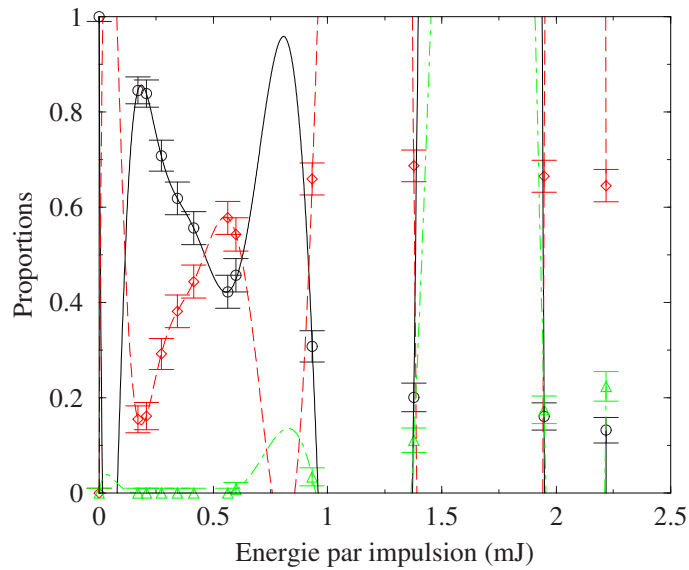


FIG. 16.3: Solution du système matriciel (16.8) sous-déterminé. Les courbes théoriques (lignes) passent bien par les points expérimentaux (symboles) mais les fluctuations entre les points sont non-physiques. Les cercles représentent la proportion de molécules parents (N_p), les losanges les parents ayant perdu un hydrogène (N_{-H}) et les triangles les autres voies de dissociation (N_{fuite}).

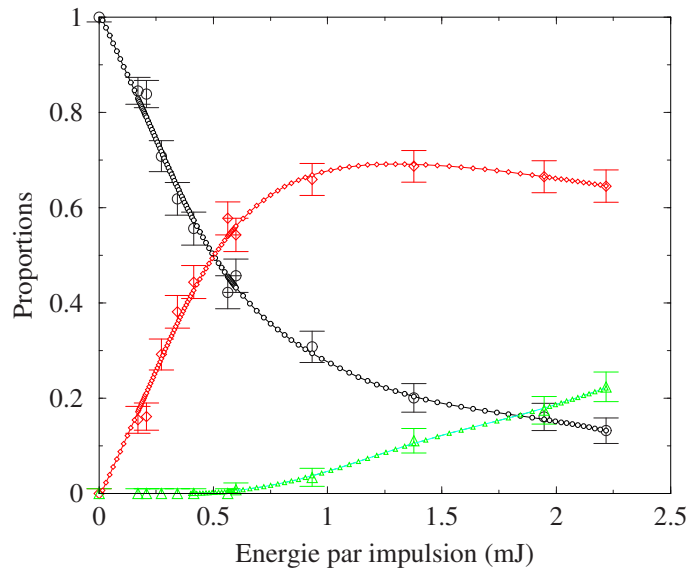


FIG. 16.4: Solution du système matriciel (16.8) sur-déterminé. Les petits symboles représentent le lissage/interpolation réalisé par la technique des splines (coefficient de lissage $\rho = 1$). Les courbes théoriques (lignes) passent par tous les points interpolés et sont donc en parfait accord avec les barres d'erreur sur les points expérimentaux (grands symboles : voir figure 16.3). Cependant les valeurs des constantes de dissociation sont non-physiques.

de dissociation négatives ce qui est artificiel et dénué de sens. Nous soulignons que jusqu'à présent nous avons donné au processus complet une description algébrique exacte (calcul des distributions de Poisson, détermination de la matrice de branchement \mathcal{N} , calcul des constantes de dissociation). Nous allons maintenant introduire des contraintes a priori dans la recherche de la solution et procéder par minimisation.

Nous contraignons les probabilités p_{jk} à être comprises entre 0 et 1 et les valeurs des k_{diss}^{jk} à respecter la loi RRK (voir section 13.2.1) définie par l'équation suivante :

$$k_{\text{diss}}^{jk} = k_0^k \left(1 - \frac{E_0^k}{jh\nu}\right)^{g-1} \quad \text{quand } jh\nu > E_0^k \quad (16.14)$$

$$k_{\text{diss}}^{jk} = 0 \quad \text{autres cas} \quad (16.15)$$

où k_0^k et E_0^k sont les deux paramètres ajustables des deux voies de fragmentation. Le paramètre E_0^k est en fait l'énergie d'activation, elle vaut environ 2-3 eV pour la voie de perte d'un hydrogène. L'énergie du photon est 1.97 eV. L'indice j varie donc de 2 à $n_{h\nu}$. La variable g est le nombre de degrés de liberté de la molécule parente (ici $g = 63$). La solution du système (16.8) est maintenant obtenue par minimisation sous contrainte du résidu $R = \sqrt{\sum_{ik} (e_{ik} - \sum_j N_{ij} p_{jk})^2}$.

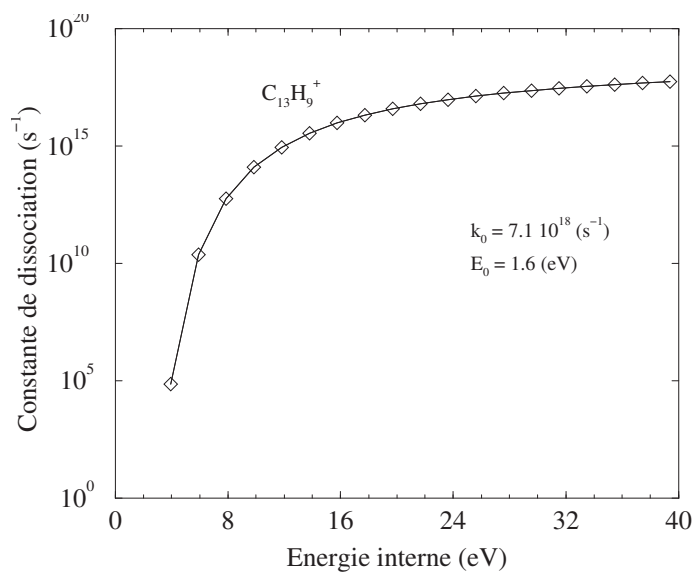


FIG. 16.5: L'évolution, suivant la loi RRK, de la vitesse de dissociation en fonction de l'énergie interne. Les valeurs de k_0 et E_0 pour la voie de fragmentation d'un hydrogène correspondent à l'ajustement de la figure 16.6. Elles ont été obtenues moyennant l'hypothèse d'un processus poissonien d'absorption des photons.

Les valeurs résultantes des constantes de dissociation sont maintenant physiques (voir figure 16.5). Cependant, les courbes obtenues pour les proportions reproduisent mal les

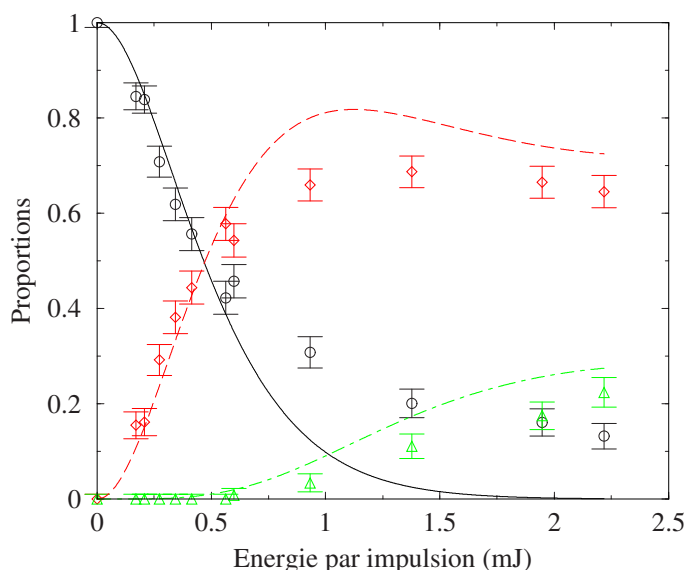


FIG. 16.6: Solution du système matriciel (16.8) avec contrainte : la croissance des constantes de dissociation en fonction de l'énergie interne suit la loi RRK (figure 16.5). Au-delà de 0.75 mJ, les courbes théoriques (lignes) sont en accord médiocre avec les points expérimentaux (symboles : voir figure 16.3).

courbes expérimentales (voir figure 16.6) : la courbe N_{-H} en fonction de l'intensité laser passe au-dessus des points expérimentaux et la tendance est la même pour N_{fuite} .

Un résultat analogue est obtenu si l'on n'impose pas la loi RRK mais si l'on contraint simplement la constante de dissociation à être croissante avec l'énergie déposée.

Conclusions

Il apparaît donc que, pour reproduire la croissance rapide de la voie de fragmentation par perte d'un atome d'hydrogène à basse intensité, les constantes k_{diss}^{j1} , pour j petit (inférieur à, typiquement, 3) doivent prendre des valeurs élevées. Cela contraint les constantes correspondant aux nombres de photons absorbés supérieurs à être encore plus grandes et l'on aboutit à une surestimation des probabilités de fragmentation à haute intensité (la décroissance de la voie -H est obtenue par une forte sur-estimation de la fuite). La seule solution pour que la dissociation à haute intensité soit limitée, sans modifier la probabilité de fragmentation à basse intensité, est que le nombre de molécules parentes hautement excitées diminue. Cela suffit déjà à dire que le processus d'absorption est non-poissonien. La saturation de l'absorption à haute intensité ne peut résulter que de deux causes (non exclusives) :

- le processus d'absorption des photons est limité par une décroissance significative de sa section efficace dans les cations fluorènes chauds,

- et/ou le processus de fragmentation durant l'impulsion laser devient suffisamment important à haute intensité pour empêcher les molécules d'absorber un nombre important de photons.

La seconde de ces possibilités est déjà validée par le fait que l'analyse poissonnienne a mené à des valeurs de k_{diss}^{jk} dépassant de plusieurs ordres de grandeur l'inverse de la durée de l'impulsion laser pour $j > 3$. La question restant ouverte est de savoir si la première cause évoquée ci-dessus joue aussi un rôle.

Pour essayer de répondre à cette question, dans la partie suivante, nous continuerons à supposer que les constantes d'absorption séquentielle des photons restent constantes quel que soit le nombre de photons déjà absorbés par la molécule. Par contre nous autoriserons, pendant la première phase, la compétition entre absorption et fragmentation. Pour cela, nous proposons deux méthodes : par calcul algébrique et par diagonalisation de la matrice d'évolution.

16.2.2 Méthode algébrique complète

La première méthode présentée ci-dessus utilise, de manière masquée, les lois cinétiques pour calculer les populations moléculaires finales. En effet :

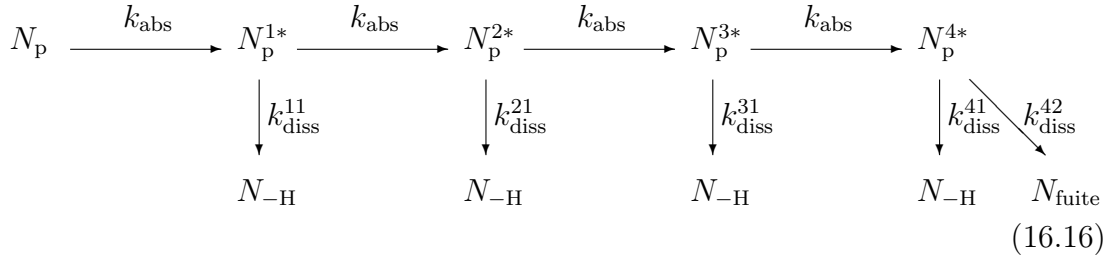
- la loi de Poisson donne un résultat exactement équivalent à celui des lois cinétiques pour l'absorption de photons, à la condition que la probabilité d'absorption soit indépendante du nombre de photons absorbés,
- il existe une relation biunivoque (correspondance un à un) entre les probabilités de la matrice de branchement et les constantes de dissociation.

Nous avons vu que les hypothèses sur lesquelles repose la méthode poissonnienne ne sont pas vérifiées pour notre système. Nous allons donc revenir à la méthode la plus générale permettant de décrire les processus de fragmentation en compétition avec l'absorption : la résolution explicite des équations cinétiques.

Première phase : absorption/fragmentation sous irradiation

Comme pour la méthode précédente, nous pouvons diviser le traitement en deux étapes. Durant la première étape, les molécules sont en interaction avec le laser et les populations évoluent en fonction du temps par absorption et fragmentation. Le schéma

d'absorption/fragmentation est le suivant :



Nous ne faisons apparaître la fuite qu'à la fin du processus car l'expérience montre que la voie de perte d'un hydrogène est la seule efficace jusqu'à des valeurs élevées de l'énergie laser, en accord avec une énergie d'activation nettement inférieure à celle des autres voies de fragmentation qui n'apparaissent qu'à forte intensité.

Les équations cinétiques correspondant au schéma décrit ci-dessus sont les suivantes :

$$\frac{dN_p}{dt} = -\sigma I N_p \tag{16.17}$$

$$\frac{dN_p^{1*}}{dt} = \sigma I N_p - (\sigma I + k_{\text{diss}}^{11}) N_p^{1*} \tag{16.18}$$

$$\frac{dN_p^{2*}}{dt} = \sigma I N_p^{1*} - (\sigma I + k_{\text{diss}}^{21}) N_p^{2*} \tag{16.19}$$

$$\frac{dN_p^{3*}}{dt} = \sigma I N_p^{2*} - (\sigma I + k_{\text{diss}}^{31}) N_p^{3*} \tag{16.20}$$

$$\frac{dN_p^{4*}}{dt} = \sigma I N_p^{3*} - (\sigma I + k_{\text{diss}}^{41}) N_p^{4*} \tag{16.21}$$

$$\frac{dN_p^{5*}}{dt} = \sigma I N_p^{4*} - (k_{\text{diss}}^{51} + k_{\text{diss}}^{52}) N_p^{5*} \tag{16.22}$$

$$\frac{dN_{-H}}{dt} = k_{\text{diss}}^{11} N_p^{1*} + k_{\text{diss}}^{21} N_p^{2*} + k_{\text{diss}}^{31} N_p^{3*} + k_{\text{diss}}^{41} N_p^{4*} + k_{\text{diss}}^{51} N_p^{5*} \tag{16.23}$$

$$\frac{dN_{\text{fuite}}}{dt} = k_{\text{diss}}^{52} N_p^{5*} \tag{16.24}$$

où σI représente la constante d'absorption k_{abs} qui est calculée par la formule (16.1) :

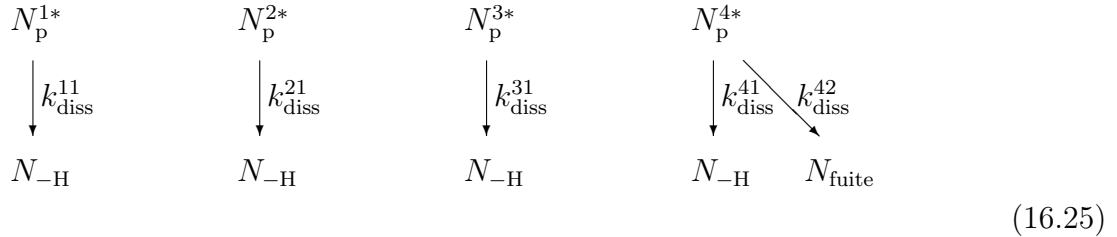
Rappelons que les paramètres, par exemple, k_{diss}^{11} , k_{diss}^{21} , ..., k_{diss}^{j1} , sont les constantes de vitesse de dissociation en fonction du nombre de photons absorbés par l'ion parent pour la voie de perte d'un hydrogène. Ils obéissent aux conditions suivantes :

$$0 < k_{\text{diss}}^{11} < k_{\text{diss}}^{21} < \dots < k_{\text{diss}}^{j1}$$

Seconde phase : fragmentation postérieure à l'irradiation

La deuxième étape est comptée à partir du moment où le laser n'interagit plus. Les équations écrites ci-dessus (16.17-16.24) ne sont valables que pour $0 < t < t_{\text{imp}}$ (le temps

d'interaction entre la molécule et le laser de fragmentation est caractérisé par la durée de l'impulsion laser : $t_{\text{imp}} \approx 6$ ns). Le schéma de fragmentation est le suivant :



Pour la période $t_{\text{imp}} < t < t_{\text{final}}$, les populations des molécules satisfont les équations cinétiques équivalentes aux équations (16.17-16.24) en imposant $I = 0$.

Les équations (16.17-16.24) forment un système différentiel qui peut être algébriquement résolu lorsque l'intensité I ne dépend pas du temps et les constantes d'absorption restent constantes quel que soit le nombre de photons absorbés.

Résultat pour $0 \leq t \leq t_{\text{imp}}$:

La solution algébrique du système différentiel correspondant au schéma (16.16) est :

$$N_{\text{p}}(t_{\text{imp}}) = \exp(-k_{\text{abs}} t_{\text{imp}})$$

$$N_{\text{p}}^{1*}(t_{\text{imp}}) = \frac{\sigma I}{k_{\text{diss}}^{11}} \exp(-k_{\text{abs}} t_{\text{imp}}) [1 - \exp(-k_{\text{diss}}^{11} t_{\text{imp}})]$$

$$N_{\text{p}}^{2*}(t_{\text{imp}}) = \frac{(\sigma I)^2}{k_{\text{diss}}^{11}} \exp(-k_{\text{abs}} t_{\text{imp}}) \left[\frac{1}{k_{\text{diss}}^{21}} - \frac{\exp(-k_{\text{diss}}^{11} t_{\text{imp}})}{(k_{\text{diss}}^{21} - k_{\text{diss}}^{11})} - A \exp(-k_{\text{diss}}^{21} t_{\text{imp}}) \right]$$

$$\begin{aligned}
 N_{\text{p}}^{3*}(t_{\text{imp}}) = & \frac{(\sigma I)^3}{k_{\text{diss}}^{11}} \exp(-k_{\text{abs}} t_{\text{imp}}) \times \\
 & \left[\frac{1}{k_{\text{diss}}^{21} k_{\text{diss}}^{31}} - \frac{\exp(-k_{\text{diss}}^{11} t_{\text{imp}})}{(k_{\text{diss}}^{21} - k_{\text{diss}}^{11})(k_{\text{diss}}^{31} - k_{\text{diss}}^{11})} - \right. \\
 & \left. A \frac{\exp(-k_{\text{diss}}^{21} t_{\text{imp}})}{(k_{\text{diss}}^{31} - k_{\text{diss}}^{21})} - B \exp(-k_{\text{diss}}^{31} t_{\text{imp}}) \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
N_p^{4*}(t_{\text{imp}}) = & \frac{(\sigma I)^4}{k_{\text{diss}}^{11}} \exp(-k_{\text{abs}} t_{\text{imp}}) \times \\
& \left[\frac{1}{k_{\text{diss}}^{21} k_{\text{diss}}^{31} (k_{\text{diss}}^{42} - k_{\text{abs}})} - \frac{\exp(-k_{\text{diss}}^{11} t_{\text{imp}})}{(k_{\text{diss}}^{21} - k_{\text{diss}}^{11}) (k_{\text{diss}}^{31} - k_{\text{diss}}^{11}) (k_{\text{diss}}^{42} - k_{\text{diss}}^{11} - k_{\text{abs}})} - \right. \\
& A \frac{\exp(-k_{\text{diss}}^{21} t_{\text{imp}})}{(k_{\text{diss}}^{31} - k_{\text{diss}}^{21}) (k_{\text{diss}}^{42} - k_{\text{diss}}^{21} - k_{\text{abs}})} - B \frac{\exp(-k_{\text{diss}}^{31} t_{\text{imp}})}{(k_{\text{diss}}^{42} - k_{\text{diss}}^{31} - k_{\text{abs}})} \left. + \right. \\
& \left. C \exp(-(k_{\text{diss}}^{42}) t_{\text{imp}}) \right]
\end{aligned}$$

avec

$$A = \frac{1}{k_{\text{diss}}^{21}} - \frac{1}{(k_{\text{diss}}^{21} - k_{\text{diss}}^{11})}$$

$$B = \frac{1}{k_{\text{diss}}^{21} k_{\text{diss}}^{31}} - \frac{1}{(k_{\text{diss}}^{21} - k_{\text{diss}}^{11}) (k_{\text{diss}}^{31} - k_{\text{diss}}^{11})} - \frac{A}{(k_{\text{diss}}^{31} - k_{\text{diss}}^{21})}$$

$$\begin{aligned}
C = & \frac{(\sigma I)^4}{k_{\text{diss}}^{11}} \left[\frac{1}{k_{\text{diss}}^{21} k_{\text{diss}}^{31} (k_{\text{diss}}^{42} - k_{\text{abs}})} - \frac{1}{(k_{\text{diss}}^{21} - k_{\text{diss}}^{11}) (k_{\text{diss}}^{31} - k_{\text{diss}}^{11}) (k_{\text{diss}}^{42} - k_{\text{diss}}^{11} - k_{\text{abs}})} - \right. \\
& \left. \frac{A}{(k_{\text{diss}}^{31} - k_{\text{diss}}^{21}) (k_{\text{diss}}^{42} - k_{\text{diss}}^{21} - k_{\text{abs}})} - \frac{B}{(k_{\text{diss}}^{42} - k_{\text{diss}}^{31} - k_{\text{abs}})} \right]
\end{aligned}$$

$$N_{-H}(t_{\text{imp}}) = N_{-H}^{(1)}(t_{\text{imp}}) + N_{-H}^{(2)}(t_{\text{imp}}) + N_{-H}^{(3)}(t_{\text{imp}})$$

avec

$$N_{-H}^{(1)}(t_{\text{imp}}) = \exp(-k_{\text{abs}} t_{\text{imp}}) \left[\frac{k_{\text{abs}} \exp(-k_{\text{diss}}^{11} t_{\text{imp}})}{k_{\text{abs}} + k_{\text{diss}}^{11}} - 1 \right] - \left[\frac{k_{\text{abs}}}{k_{\text{abs}} + k_{\text{diss}}^{11}} - 1 \right]$$

$$N_{-H}^{(2)}(t_{\text{imp}}) = k_{\text{diss}}^{21} \frac{(\sigma I)^2}{k_{\text{diss}}^{11}} \exp(-k_{\text{abs}} t_{\text{imp}}) \times \left[\frac{1}{k_{\text{diss}}^{21} k_{\text{abs}}} - \frac{\exp(-k_{\text{diss}}^{11} t_{\text{imp}})}{(k_{\text{diss}}^{21} - k_{\text{diss}}^{11})(k_{\text{diss}}^{11} + k_{\text{abs}})} - A \frac{\exp(-k_{\text{diss}}^{21} t_{\text{imp}})}{(k_{\text{diss}}^{21} + k_{\text{abs}})} - \left\{ \frac{1}{k_{\text{diss}}^{21} k_{\text{abs}}} - \frac{1}{(k_{\text{diss}}^{21} - k_{\text{diss}}^{11})(k_{\text{diss}}^{11} + k_{\text{abs}})} - \frac{A}{(k_{\text{diss}}^{21} + k_{\text{abs}})} \right\} \right]$$

$$N_{-H}^{(3)}(t_{\text{imp}}) = k_{\text{diss}}^{31} \frac{(\sigma I)^3}{k_{\text{diss}}^{11}} \exp(-k_{\text{abs}} t_{\text{imp}}) \times \left[\frac{1}{k_{\text{diss}}^{21} k_{\text{diss}}^{31} k_{\text{abs}}} - \frac{\exp(-k_{\text{diss}}^{11} t_{\text{imp}})}{(k_{\text{diss}}^{21} - k_{\text{diss}}^{11})(k_{\text{diss}}^{31} - k_{\text{diss}}^{11})(k_{\text{diss}}^{11} + k_{\text{abs}})} - A \frac{\exp(-k_{\text{diss}}^{21} t_{\text{imp}})}{(k_{\text{diss}}^{31} - k_{\text{diss}}^{21})(k_{\text{diss}}^{21} + k_{\text{abs}})} - B \frac{\exp(-k_{\text{diss}}^{31} t_{\text{imp}})}{(k_{\text{diss}}^{31} + k_{\text{abs}})} - \left\{ \frac{1}{k_{\text{diss}}^{21} k_{\text{diss}}^{31} k_{\text{abs}}} - \frac{1}{(k_{\text{diss}}^{21} - k_{\text{diss}}^{11})(k_{\text{diss}}^{31} - k_{\text{diss}}^{11})(k_{\text{diss}}^{11} + k_{\text{abs}})} - \frac{A}{(k_{\text{diss}}^{31} - k_{\text{diss}}^{21})(k_{\text{diss}}^{21} + k_{\text{abs}})} - \frac{B}{(k_{\text{diss}}^{31} + k_{\text{abs}})} \right\} \right]$$

$$N_{\text{fuite}}(t_{\text{imp}}) = (\sigma I)^4 \frac{k_{\text{diss}}^{42}}{k_{\text{diss}}^{11}} \exp\{-(k_{\text{diss}}^{42} + k_{\text{abs}}) t_{\text{imp}}\} \times \left[\frac{1}{k_{\text{diss}}^{21} k_{\text{diss}}^{31} (k_{\text{diss}}^{42} - k_{\text{abs}})^2} - \frac{\exp(-k_{\text{diss}}^{11} t_{\text{imp}})}{(k_{\text{diss}}^{21} - k_{\text{diss}}^{11})(k_{\text{diss}}^{31} - k_{\text{diss}}^{11})(k_{\text{diss}}^{42} - k_{\text{diss}}^{11} - k_{\text{abs}})^2} - A \frac{\exp(-k_{\text{diss}}^{21} t_{\text{imp}})}{(k_{\text{diss}}^{31} - k_{\text{diss}}^{21})(k_{\text{diss}}^{42} - k_{\text{diss}}^{21} - k_{\text{abs}})^2} - B \frac{\exp(-k_{\text{diss}}^{31} t_{\text{imp}})}{(k_{\text{diss}}^{42} - k_{\text{diss}}^{31} - k_{\text{abs}})^2} \right] + C \frac{(\sigma I)^4}{k_{\text{diss}}^{11}} \left(\exp(-k_{\text{diss}}^{42} t_{\text{imp}}) - 1 \right) - (\sigma I)^4 \frac{k_{\text{diss}}^{42}}{k_{\text{diss}}^{11}} \left[\frac{1}{k_{\text{diss}}^{21} k_{\text{diss}}^{31} (k_{\text{diss}}^{42} - k_{\text{abs}})^2} - \frac{1}{(k_{\text{diss}}^{21} - k_{\text{diss}}^{11})(k_{\text{diss}}^{31} - k_{\text{diss}}^{11})(k_{\text{diss}}^{42} - k_{\text{diss}}^{11} - k_{\text{abs}})^2} - A \frac{1}{(k_{\text{diss}}^{31} - k_{\text{diss}}^{21})(k_{\text{diss}}^{42} - k_{\text{diss}}^{21} - k_{\text{abs}})^2} - B \frac{1}{(k_{\text{diss}}^{42} - k_{\text{diss}}^{31} - k_{\text{abs}})^2} \right]$$

Résultat pour $t_{\text{imp}} < t \leq t_{\text{final}}$

La solution du système différentiel correspondant au schéma (16.25) est :

$$\begin{aligned} N_{-H}(t_{\text{final}}) &= N_{-H}(t_{\text{imp}}) + \sum_{j=1}^4 N_p^{j*}(t_{\text{imp}}) [1 - \exp \{-k_{\text{diss}}^{j1}(t_{\text{final}} - t_{\text{imp}})\}] \\ N_{\text{fuite}}(t_{\text{final}}) &= N_{\text{fuite}}(t_{\text{imp}}) + N_p^{4*}(t_{\text{imp}}) [1 - \exp \{-k_{\text{diss}}^{42}(t_{\text{final}} - t_{\text{imp}})\}] \\ N_{\text{parent}}(t_{\text{final}}) &= 1 - N_{-H}(t_{\text{final}}) - N_{\text{fuite}}(t_{\text{final}}) \end{aligned}$$

Conclusion

D'un point de vue méthodologique, la première conclusion est que cette méthode demande un gros investissement en temps pour mener à bien les calculs conduisant à la solution. Il est évident qu'on ne pourrait envisager de tester différents types de schémas (par exemple en faisant varier le nombre maximum de photons absorbés ou le nombre de photons nécessaires pour le déclenchement de la fuite ou encore de nouvelles voies de désexcitation).

Après des essais systématiques "à la main", en faisant varier la valeur de la constante de dissociation (mais en imposant toujours la croissance de ces constantes avec l'énergie déposée), nous ne parvenons pas à reproduire les données expérimentales beaucoup mieux que la méthode précédente. Nos solutions ressemblent toujours à la figure 16.6 même en fixant $k_{\text{diss}}^{j>3,1} = k_{\text{diss}}^{3,1}$. La conclusion de notre étude est donc que le processus de fragmentation durant l'éclairement par le laser ne suffit pas à lui seul à expliquer la saturation de l'absorption. Il semble donc confirmé que la section efficace d'absorption des photons par la molécule de fluorène cation diminue lorsque son contenu énergétique augmente.

Il serait bien sûr trop lourd de tenter d'illustrer cette conclusion à l'aide de la résolution directe des équations cinétiques (avec maintenant des constantes k_{abs} dépendantes du nombre de photons absorbés). Nous avons donc décidé d'introduire une nouvelle méthode mettant en œuvre une matrice d'évolution.

16.2.3 Méthode de la matrice d'évolution**Présentation de la méthode**

La méthode algébrique est intéressante car elle conduit à la forme analytique exacte de la solution mais elle n'est pas commode lorsque l'on veut tester plusieurs schémas physiques possibles. Nous allons décrire une méthode numérique qui permettra de modifier facilement le schéma physique, grâce à l'introduction de la matrice d'évolution, tout en conservant les avantages de la méthode précédente et notamment la possibilité de rendre compte de la compétition absorption/fragmentation.

Considérons maintenant un schéma très général dans lequel les molécules parentes peuvent absorber un nombre non limité de photons et se fragmenter soit par perte d'un atome d'hydrogène soit par fuite. D'après les équations (16.17-16.24), pour un temps Δt très court, les évolutions ΔN des populations des molécules peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned}
 \Delta N_p &= -\sigma I N_p \Delta t \\
 \Delta N_p^* &= \sigma I N_p \Delta t - (\sigma I + k_{\text{diss}}^{11} + k_{\text{diss}}^{12}) N_p^* \Delta t \\
 \Delta N_p^{2*} &= \sigma I N_p^* \Delta t - (\sigma I + k_{\text{diss}}^{21} + k_{\text{diss}}^{22}) N_p^{2*} \Delta t \\
 &\vdots \\
 \Delta N_p^{j*} &= \sigma I N_p^{(j-1)*} \Delta t - (\sigma I + k_{\text{diss}}^{j1} + k_{\text{diss}}^{j2}) N_p^{j*} \Delta t \\
 &\vdots \\
 \Delta N_{-H} &= (k_{\text{diss}}^{11} N_p^* + k_{\text{diss}}^{21} N_p^{2*} + \dots + k_{\text{diss}}^{j1} N_p^{j*}) \Delta t + \dots \\
 \Delta N_{\text{fuite}} &= (k_{\text{diss}}^{12} N_p^* + k_{\text{diss}}^{22} N_p^{2*} + \dots + k_{\text{diss}}^{j2} N_p^{j*}) \Delta t + \dots
 \end{aligned}$$

Par exemple, pour la molécule parente, la population à l'instant $t + \Delta t$ est donnée par :

$$\begin{aligned}
 N_p(t + \Delta t) &= N_p(t) + \Delta N_p \\
 &= (1 - \sigma I \Delta t) N_p(t)
 \end{aligned}$$

De même,

$$\begin{aligned}
 N_p^*(t + \Delta t) &= \sigma I \Delta t N_p(t) + [1 - (\sigma I + k_{\text{diss}}^{11} + k_{\text{diss}}^{12}) \Delta t] N_p^*(t) \\
 N_p^{2*}(t + \Delta t) &= \sigma I \Delta t N_p^*(t) + [1 - (\sigma I + k_{\text{diss}}^{21} + k_{\text{diss}}^{22}) \Delta t] N_p^{2*}(t) \\
 &\vdots \\
 N_p^{j*}(t + \Delta t) &= \sigma I \Delta t N_p^{(j-1)*}(t) + [1 - (\sigma I + k_{\text{diss}}^{j1} + k_{\text{diss}}^{j2}) \Delta t] N_p^{j*}(t) \\
 &\vdots \\
 N_{-H}(t + \Delta t) &= N_{-H}(t) + k_{\text{diss}}^{11} \Delta t N_p^*(t) + k_{\text{diss}}^{21} \Delta t N_p^{2*}(t) + \dots + k_{\text{diss}}^{j1} \Delta t N_p^{j*}(t) + \dots \\
 N_{\text{fuite}}(t + \Delta t) &= N_{\text{fuite}}(t) + k_{\text{diss}}^{12} \Delta t N_p^*(t) + k_{\text{diss}}^{22} \Delta t N_p^{2*}(t) + \dots + k_{\text{diss}}^{j2} \Delta t N_p^{j*}(t) + \dots
 \end{aligned}$$

Vectoriellement, ce système peut s'écrire :

$$\mathbf{N}(t + \Delta t) = \mathcal{A} \mathbf{N}(t) \tag{16.26}$$

avec \mathcal{A} , la matrice d'évolution des populations de molécules entre les instants t et $t + \Delta t$ et \mathbf{N} , le vecteur colonne contenant les populations des molécules :

$$\mathbf{N} = \begin{pmatrix} N_p \\ N_p^* \\ N_p^{2*} \\ \vdots \\ N_p^{j*} \\ \vdots \\ N_{-H} \\ N_{\text{fuite}} \end{pmatrix} \quad (16.27)$$

Ici la matrice \mathcal{A} ne dépend pas du temps. C'est une matrice triangulaire supérieure de dimension $(n_{h\nu} + 3) \times (n_{h\nu} + 3)$ avec $n_{h\nu}$ le nombre maximum de photons absorbés. Elle peut s'écrire sous la forme $\mathcal{A} = \mathbf{1} + \mathcal{K}\Delta t$, où $\mathbf{1}$ est la matrice unité et \mathcal{K} la matrice des constantes (d'absorption et de dissociation) :

$$\mathcal{K} = \begin{pmatrix} -\sigma I & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sigma I & -(\sigma I + k_{\text{diss}}^{11} + k_{\text{diss}}^{12}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma I & -(\sigma I + k_{\text{diss}}^{21} + k_{\text{diss}}^{22}) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & \ddots & & & \\ 0 & 0 & 0 & & -(\sigma I + k_{\text{diss}}^{j1} + k_{\text{diss}}^{j2}) & 0 & 0 \\ 0 & k_{\text{diss}}^{11} & k_{\text{diss}}^{21} & & k_{\text{diss}}^{j1} & 0 & 0 \\ 0 & k_{\text{diss}}^{12} & k_{\text{diss}}^{22} & & k_{\text{diss}}^{j2} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (16.28)$$

Une modification du schéma d'absorption/fragmentation conduit simplement à modifier cette matrice. Cela peut se faire sans même avoir à écrire les équations. Il suffit de suivre les règles de construction suivante :

- la matrice est triangulaire inférieure (on considère des systèmes non bouclés),
- la $i^{\text{ième}}$ ligne et la $i^{\text{ième}}$ colonne sont relatives au $i^{\text{ième}}$ type de molécule,
- les molécules sont ordonnées de sorte que les molécules mères soient placées avant leurs molécules filles,
- la composante \mathcal{K}_{lc} correspondant à la $l^{\text{ième}}$ ligne et à la $c^{\text{ième}}$ colonne contient le coefficient de la transformation de la $c^{\text{ième}}$ molécule (mère) en la $l^{\text{ième}}$ (filles),
- la diagonale contient l'opposé de la somme des autres composantes de sa colonne.

Si l'on fixe n , le nombre d'itérations entre l'instant t_0 et instant t_f , le pas Δt utilisé pour propager l'évolution est :

$$\Delta t = \frac{t_f - t_0}{n}$$

où t_0 et t_f sont respectivement le temps initial et le temps final de l'étape considérée. Il est nécessaire que Δt soit très petit devant tous les temps caractéristiques $T_i = 1/k_i$ (y compris k_{diss}^{jk} et k_{abs}). Nous avons constaté que les résultats devenaient stables pour $\Delta t \leq 1/(100 k_{\text{max}})$, où k_{max} est la plus grande des constantes d'absorption et/ou de dissociation. On a alors :

$$\mathbf{N}(t_f) = \mathcal{A}^n \mathbf{N}(t_0) \quad (16.29)$$

Cette équation permet donc de calculer les populations moléculaires à l'instant final connaissant celles à l'instant initial. Une difficulté est que le calcul numérique de \mathcal{A}^n est long car n est très grand. Si ce calcul est inclu dans une procédure de minimisation, le temps devient rédhibitoire. Pour résoudre ce problème nous introduisons \mathcal{D} , la matrice résultant de la diagonalisation de \mathcal{A} , et \mathcal{P} , la matrice de passage. On peut alors réécrire l'équation (16.29) de la manière suivante :

$$\mathbf{N}(t_f) = \mathcal{P} \mathcal{D}^n \mathcal{P}^{-1} \mathbf{N}(t_0)$$

Comme nous l'avons signalé, \mathcal{A} est une matrice triangulaire inférieure. Ses valeurs propres sont donc égales à ses termes diagonaux. D'où :

$$\mathcal{D} = \mathbf{1} + \begin{pmatrix} -\sigma I & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\sigma I - k_{\text{diss}}^{11} - k_{\text{diss}}^{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\sigma I - k_{\text{diss}}^{21} - k_{\text{diss}}^{22} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & \ddots & & & \\ 0 & 0 & 0 & & -\sigma I - k_{\text{diss}}^{j1} - k_{\text{diss}}^{j2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \Delta t$$

La matrice de passage est constituée des vecteurs propres \mathbf{v}_j (en colonne) de \mathcal{A} , elle est également une matrice triangulaire inférieure (de même que sa matrice inverse). La matrice \mathcal{D}^n s'obtient simplement en calculant la puissance $n^{\text{ième}}$ des composantes de sa diagonale. Ce calcul est donc très rapide.

Le calcul de l'évolution des populations de molécules se fait en deux étapes :

- Pour $t_0 = 0$, $t_f = t_{\text{imp}}$, la population initiale est :

$$\mathbf{N}(t_0) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

et la matrice \mathcal{A} se déduit de \mathcal{K} par l'équation (16.28).

- Pour $t_0 = t_{\text{imp}}$, $t_f = t_{\text{final}}$, la matrice \mathcal{K} est simplifiée car $I = 0$:

$$\mathcal{K} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -k_{\text{diss}}^{11} - k_{\text{diss}}^{12} & 0 & & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -k_{\text{diss}}^{21} - k_{\text{diss}}^{22} & & 0 & 0 & 0 \\ & & & \ddots & & & \\ 0 & 0 & 0 & & -k_{\text{diss}}^{j1} - k_{\text{diss}}^{j2} & 0 & 0 \\ 0 & k_{\text{diss}}^{11} & k_{\text{diss}}^{21} & & k_{\text{diss}}^{j1} & 0 & 0 \\ 0 & k_{\text{diss}}^{12} & k_{\text{diss}}^{22} & & k_{\text{diss}}^{j2} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Nous allons donc utiliser cette méthode pour calculer les valeurs optimum des constantes de dissociation grâce à une routine de minimisation (nous avons essayé successivement les routines proposées par le CERN, Numerical Recipes et la NAG, cette dernière s'étant révélée la plus efficace dans notre cas). Le critère de minimisation est le χ^2 entre les proportions expérimentales et le résultat de l'équation (16.29). Ce programme a pu être validé en comparant ses résultats dans le cas du schéma (16.17-16.24) aux résultats donnés par la méthode de la résolution algébrique.

Cas où l'intensité laser est dépendante du temps

Dans le cas où l'intensité du laser dépend du temps (ce qui est souvent le cas), on ne peut pas utiliser directement les deux premières méthodes décrites ci-dessus (méthode de Poisson/matrice de branchement et méthode algébrique). En fait, nous avons utilisé un laser dont la durée d'impulsion n'est pas infiniment petite devant l'inverse des constantes d'absorption et de dissociation. Si le temps d'éclairement des molécules avait été très court devant les constantes de dissociation alors la molécule parente aurait pu absorber des photons selon un processus poissonien. Puisque l'impulsion est longue, l'absorption va être en concurrence avec la fragmentation. Le nombre de photons effectivement absorbés est donc plus petit. Dans le cas d'une impulsion gaussienne, par exemple, le nombre de photons absorbés est d'autant plus grand que sa largeur est petite (à énergie totale donnée). Pour s'affranchir de l'effet de forme de l'impulsion laser, il serait intéressant d'utiliser

un laser femtoseconde. Il faut cependant que la durée d'impulsion soit grande devant le temps de conversion interne de la molécule pour le processus d'absorption reste séquentiel.

En revanche, on voit dans l'équation (16.29) que l'on connaît les évolutions des populations de molécule à chaque pas d'intégration Δt . On peut alors introduire la dépendance temporelle de l'intensité dans la matrice \mathcal{A} (16.28) qui sera notée $\mathcal{A}(t) = \mathbf{1} + \mathcal{K}(t)\Delta t$ avec :

$$\mathcal{K}(t) = \begin{pmatrix} -\sigma I(t) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sigma I(t) & -\sigma I(t) - k_{\text{diss}}^{11} - k_{\text{diss}}^{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma I(t) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & \ddots & & & & \\ 0 & 0 & 0 & -\sigma I(t) - k_{\text{diss}}^{j1} - k_{\text{diss}}^{j2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_{\text{diss}}^{11} & & k_{\text{diss}}^{j1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_{\text{diss}}^{12} & & k_{\text{diss}}^{j2} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

La solution numérique calculée par itérations répond à tous les problèmes rencontrés. On peut aisément modifier le schéma de fragmentation. On peut également prendre en compte la dépendance en temps de l'intensité du laser. Cette méthode permet d'obtenir l'évolution en fonction du temps des proportions des différentes molécules. La programmation se fait en une seule étape mais on ne peut plus diagonaliser la matrice \mathcal{A} car elle dépend du temps. Cependant, elle consomme beaucoup plus de temps CPU que la méthode de diagonalisation. Pour une matrice \mathcal{A} de dimension 7×7 , le calcul par la deuxième méthode est 200 fois plus long que par la première.

Barres d'erreur sur les constantes de dissociation

Les paramètres résultant de la procédure de minimisation sont entachés d'erreur. Ces erreurs sont induites par les incertitudes de mesure des proportions des différents types de molécules. Plus les incertitudes de mesure sont importantes, plus les erreurs sur les paramètres ajustables déduits le seront. Le nombre de points expérimentaux joue également un rôle sur les erreurs : elles seront d'autant plus faibles que le nombre de mesures est grand. La détermination des barres d'erreur sur les points expérimentaux est difficile et, en partie, arbitraire. Nous avons essayé de les évaluer de manière aussi rigoureuse que possible (voir partie 15.2).

Les méthodes de recherche des valeurs des constantes de dissociation viennent d'être présentées. Certaines d'entre elles reposent sur la minimisation d'un χ^2 entre les valeurs expérimentales (affectées de leur barre d'erreur) et les valeurs théoriques. Nous montrons ici comment seront déterminées les barres d'erreur sur ces constantes de dissociation (et sur les autres paramètres ajustables).

Dans le cas où il n'y a qu'un seul paramètre ajustable a , il est possible de tracer la courbe $\chi^2(a)$ (on notera a_{\min} la valeur de a telle que $\chi^2(a_{\min}) = \chi_{\min}^2$, le χ^2 que nous considérons n'est pas normalisé). Si le résultat de l'ajustement dépend très fortement de a , les variations de χ^2 autour de a_{\min} seront très rapides. En d'autres termes, si a s'éloigne de a_{\min} , χ^2 devient rapidement grand. Dans ce cas, la valeur de a_{\min} obtenue est très précise. Sa barre d'erreur est donc petite. On montre que les barres d'erreur (à un écart-type) sont définies à partir de l'équation (James, 1998) :

$$\chi^2(a) = \chi_{\min}^2 + 1. \quad (16.30)$$

Cette équation a deux racines (de chaque côté de a_{\min} , voir figure 16.7) qui sont les bornes de l'intervalle d'erreur. Une autre manière de déterminer la barre d'erreur consiste à calculer la dérivée seconde de la fonction $\chi^2(a)$ autour de a_{\min} . D'après ce que nous avons écrit ci-dessus, on peut voir que cette dérivée seconde est d'autant plus grande que la barre d'erreur est petite. Celle-ci est donc donnée par :

$$\Delta a = \sqrt{2} \left(\frac{\partial^2 \chi^2}{\partial^2 a} \right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (16.31)$$

L'avantage de l'équation (16.30) est qu'elle permet de déterminer les deux barres d'erreur, inférieure et supérieure, alors que l'équation (16.31) repose sur l'hypothèse que la cuvette de χ^2 est parabolique. Cette hypothèse, nous le verrons, est fautive dans le cas des constantes de dissociation.

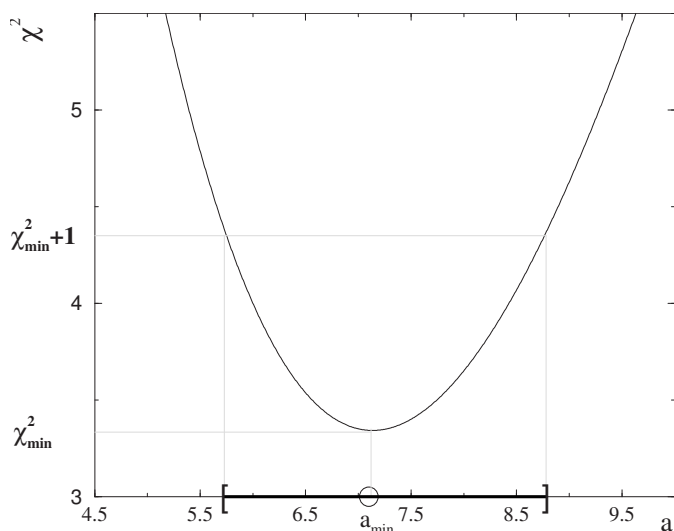


FIG. 16.7: Détermination de la barre d'erreur sur les paramètres d'ajustement. Le minimum et le maximum de la barre sont donnés par les deux racines de l'équation $\chi^2(a) = \chi_{\min}^2 + 1$ (χ^2 non normalisé).

Lorsque, comme dans notre cas, la minimisation est multi-paramétrique, l'équation ci-dessus est remplacée par une matrice d'erreur² qui représente les erreurs corrélées des paramètres ajustables. La barre sur le $n^{\text{ième}}$ paramètre est aussi donnée par l'équivalent multi-paramétrique de l'équation (16.30) :

$$\chi^2(a_{\min 1}, a_{\min 2}, \dots, a_n, \dots) = \chi_{\min}^2 + 1. \quad (16.32)$$

16.3 Résultats physiques

Dans la partie précédente nous avons exposé les différentes méthodes algébriques ou statistiques que nous avons mises en œuvre pour calculer l'évolution de la constante de dissociation d'une liaison C-H de la molécule de fluorène cation. Certaines se sont révélées inadaptées à nos conditions expérimentales particulières. Nous allons finalement utiliser :

- La méthode de la matrice d'évolution. Nous l'avons appliqué en suivant trois procédures reposant sur trois hypothèses différentes portant à la fois sur les coefficients d'atténuation de la section efficace en fonction de l'énergie déposée et sur la forme de la loi suivie par la constante de dissociation.
- L'ajustement des signaux détectés expérimentalement par les profils générés par notre programme de simulation du spectromètre (voir la partie 15.3).

Les différentes grandeurs physiques que nous allons déterminer ou visualiser dans cette partie sont :

- la section efficace d'absorption de photons de 1.97 eV et 3.4 eV par la molécule de fluorène cation,
- l'évolution, en fonction de l'énergie déposée, de la constante de dissociation de la voie de perte d'un hydrogène du cation fluorène
- l'énergie seuil de dissociation (l'énergie d'activation),
- le coefficient d'atténuation de la constante de dissociation pour la molécule chaude.

Finalement, grâce à la détermination de ces grandeurs, nous pourrons visualiser l'évolution temporelle des populations moléculaires à différentes intensités d'irradiation.

Les valeurs obtenues seront analysées et comparées à d'autres résultats théoriques et expérimentaux dans la partie suivante.

16.3.1 Section efficace d'absorption

La valeur de la section efficace d'absorption σ d'un photon d'énergie 1.97 eV (expérience 1) par la molécule cation fluorène a été mesurée par Pino et al. (2001). Une valeur

²Cette matrice n'est autre que la matrice Hessien que nous avons utilisée dans la partie théorique.

de $0.6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ à $\lambda = 630 \text{ nm}$ a été obtenue avec une barre d'erreur de 30%. Cette valeur a été reprise dans notre travail. Cependant nous avons voulu vérifier de manière qualitative son accord avec nos données. Pour cela nous ne considérerons que les points à basse intensité laser, pour la première expérience, et nous procéderons de deux manières, en utilisant successivement les variations des proportions de molécules parentes puis fragmentées.

Exploitation de la courbe des parents

A très basse intensité, la majorité des molécules parentes détectées n'est pas excitée ou est excitée par un seul photon. Comme les molécules une seule fois excitées ne peuvent pas fragmenter car leur énergie interne est inférieure au seuil, les populations de ces deux types de molécules sont les mêmes à la fin de l'irradiation ($t = t_{\text{imp}}$) et à la fin de l'accélération ($t = t_{\text{final}}$). Leur proportion exacte a été calculée page 256 :

$$N_{\text{p}}(t_{\text{imp}}) = e^{(-k_{\text{abs}} t_{\text{imp}})} \quad (16.33)$$

$$N_{\text{p}}^{1*}(t_{\text{imp}}) = \frac{\sigma I}{k_{\text{diss}}^{11}} e^{(-k_{\text{abs}} t_{\text{imp}})} \left[1 - e^{(-k_{\text{diss}}^{11} t_{\text{imp}})} \right] \quad (16.34)$$

La constante de dissociation k_{diss}^{11} étant infiniment petite, on peut utiliser un développement limité de $\exp(-k_{\text{diss}}^{11} t_{\text{imp}})$. Finalement, la proportion de molécules parentes détectées ($N_{\text{parent}}(t_{\text{final}}) = N_{\text{p}}(t_{\text{imp}}) + N_{\text{p}}^{1*}(t_{\text{imp}})$) peut se mettre sous la forme :

$$N_{\text{parent}}(t_{\text{final}}) = e^{-\sigma I t_{\text{imp}}} (1 + \sigma I t_{\text{imp}}) \quad (16.35)$$

Dans cette équation, I est le flux laser. On rappelle qu'il est proportionnel à l'énergie laser E_{laser} (en mJ) portée en abscisse de nos courbes (voir la figure 16.8 par exemple) : $I = E_{\text{laser}}/t_{\text{imp}} h\nu S$ ou S est la section du faisceau laser et $h\nu$ l'énergie de ses photons. L'équation précédente se réécrit donc :

$$N_{\text{parent}}(E_{\text{laser}}) = e^{-\frac{\sigma}{h\nu S} E_{\text{laser}}} \left(1 + \frac{\sigma}{h\nu S} E_{\text{laser}} \right) \quad (16.36)$$

que l'on met sous la forme :

$$N_{\text{parent}}(E_{\text{laser}}) = e^{-A_0 E_{\text{laser}}} (1 + A_0 E_{\text{laser}}) \quad (16.37)$$

où A_0 est une constante que nous allons considérer comme un paramètre ajustable . Les points d'intensité inférieure à 0.5 mJ s'ajustent effectivement suivant cette forme (voir figure 16.8a³). La valeur du paramètre A_0 est 4.1 mJ^{-1} . On en déduit une section efficace

³Ce rapide calcul permet donc également de comprendre les légers épaulements apparaissant au tout début de la décroissance de la proportion de molécules parentes pour les deux expériences, il est dû aux molécules n'ayant absorbé qu'un seul photon et qui ne peuvent donc se fragmenter.

de $0.26 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$, si l'on fixe la surface de la tache laser à sa valeur mesurée (estimation approximative) $S = 2 \text{ mm}^2$.

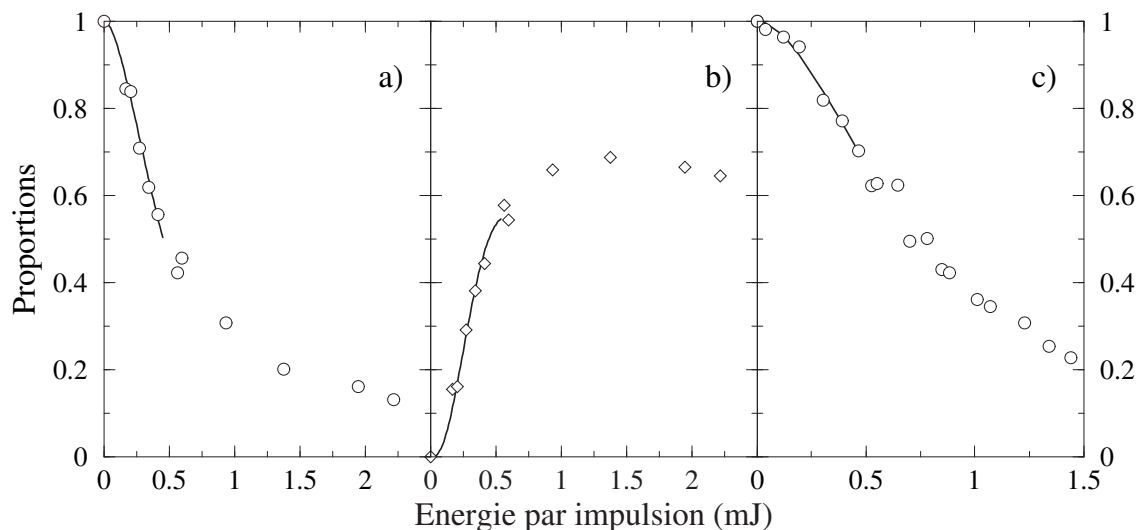


FIG. 16.8: Evaluation de la section efficace d'absorption. La figure a) présente l'ajustement de la forme (16.37) sur la distribution de molécules parentes de la première expérience. La figure b) présente l'ajustement de la forme (16.39) sur la distribution de fragments de la première expérience. La figure c) présente l'ajustement de la forme (16.37) sur la distribution de molécules parentes de la seconde expérience.

La même analyse a été menée sur les données de la seconde expérience (voir figure 16.8c). La validité de l'hypothèse selon laquelle les molécules parentes détectées sont celles qui, soit n'étaient pas excitées à la fin de l'impulsion laser, soit n'avaient absorbé qu'un seul photon, serait a priori moins justifiée dans le cadre de la seconde expérience. En effet, l'énergie des photons est supérieure au seuil de fragmentation d'un hydrogène. Cependant la suite de notre analyse montrera que la constante k_{diss}^{11} est suffisamment petite pour que l'hypothèse reste vraie. C'est ce que montre la figure 16.18 pour le point de mesure à 0.188 mJ. La valeur résultante de A_0 est 2.36 mJ^{-1} . Si les surfaces des taches lasers des deux faisceaux étaient les mêmes, nous obtiendrions une valeur mesurée de la section efficace extrêmement proche de celle de la première expérience : $0.25 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$. Cependant nos évaluations des surfaces des taches étant très imprécises nous concluons plutôt que le rapport $\sigma/S = 1.28 \cdot 10^{-15}$ est le même pour les deux expériences (nous n'avons pas directement besoin de la valeur de la section efficace pour utiliser les équations cinétiques, mais de sa valeur normalisée par la section du faisceau laser).

Exploitation de la courbe des fragments

Les études présentées plus loin nous montreront que, à basse intensité, la voie prépondérante pour la formation de fragments cation-H est la fragmentation des molécules ayant absorbé 3 photons (voir par exemple la figure 16.17). Nous avons montré que la loi de Poisson n'était pas applicable pour caractériser l'absorption sur l'ensemble de la gamme. Cependant, à basse intensité et pour un petit nombre de photons, elle doit donner un bon ordre de grandeur. La population de molécules parentes trois fois excitées à l'instant t_{imp} peut donc être approximée par $N_{\text{p}}^{3*} = (\sigma I t_{\text{imp}})^3 e^{-\sigma I t_{\text{imp}}} / 3!$. Ces molécules vont se fragmenter pendant un temps t_{final} avec une constante de dissociation k_{diss}^{31} , la population de fragments cation-H mesurée sera donc :

$$N_{\text{-H}}(E_{\text{laser}}) = \left(\frac{\sigma}{h\nu S} \right)^3 \frac{1 - e^{-k_{\text{diss}}^{31} t_{\text{final}}}}{6} E_{\text{laser}}^3 e^{-\frac{\sigma}{h\nu S} E_{\text{laser}}} \quad (16.38)$$

qui peut se réécrire :

$$N_{\text{-H}}(E_{\text{laser}}) = A_1 E_{\text{laser}}^3 e^{-A_0 E_{\text{laser}}} \quad (16.39)$$

où A_1 est une nouvelle constante que nous allons également considérer comme un paramètre ajustable. L'ajustement des premiers points expérimentaux par la forme (16.39) donne un très bon résultat montré sur la figure 16.8b. Il en résulte une valeur de A_0 égale à 5.15 mJ^{-1} , dont on déduit une valeur de la section efficace égale à $0.32 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ toujours pour une surface de la tache laser de $S = 2 \text{ mm}^2$.

Conclusions

Ces deux évaluations indépendantes de la constante d'absorption des photons de 1.97 eV par le cation fluorène conduisent donc à des valeurs proches, quoiqu'inférieures, qui sont (s'agissant de section efficace) de l'ordre de grandeur de la valeur mesurée par Pino et al. (2001). Nous pouvons donc être satisfaits. Ayant mesuré la surface de la tache avec une précision moindre que Pino et al. (2001) et utilisé une méthode moins directe, nous adoptons sa valeur numérique. Nous avons également constaté que la même valeur du rapport σ/S pouvait être utilisée pour l'analyse cinétique des deux expériences.

16.3.2 Constante de dissociation

Paramètres ajustables

La difficulté de notre travail vient du fait que le nombre de points expérimentaux dont nous disposons est limité alors que le nombre de paramètres ajustables pourrait être important. De plus, certains paramètres expérimentaux sont difficiles à mesurer : dans

notre cas il s'agit de la surface de la tache laser. En notant $n_{h\nu}$ le nombre maximum de photons absorbés, les paramètres ajustables sont :

- Les constantes de dissociation par perte d'un atome d'hydrogène après l'absorption de j photons k_{diss}^{j1} . A cause du seuil de dissociation, la valeur minimum de j est 2. Sa valeur maximum correspond au moment où la dissociation par d'autres voies devient très majoritaire. Pour être physiquement acceptable, la constante de dissociation doit être croissante avec l'énergie absorbée par la molécule. Nous allons imposer aux k_{diss}^{j1} les trois jeux de contraintes suivants :
 - Procédure (a) : la seule contrainte imposée à la constante de dissociation est d'être croissantes avec l'énergie déposée.
 - Procédure (b) : l'évolution des k_{diss}^{j1} doit suivre la forme RRK (16.14). Les paramètres ajustables seront alors uniquement E_0 et k_0 .
 - Procédure (c) : équivalente à la procédure (b) mais l'évolution des k_{diss}^{j1} suit la description PTD (13.11). Les paramètres ajustables seront également notés E_0 et k_0 .
- Les constantes de dissociation par "fuite" k_{diss}^{j2} . On peut voir sur les courbes expérimentales que la fuite apparaît pour des intensités lasers bien supérieures à celles permettant d'observer la fragmentation d'un atome d'hydrogène. Pour la fuite, la valeur minimum de j est donc strictement supérieure à 2. La constante de fuite doit également être croissante avec l'énergie absorbée.
- La section efficace d'absorption mesurée par Pino et al. (2001) correspond au cas du cation froid. Nous avons montré qu'il est impossible de considérer cette section efficace comme identique pour les cations chauds. Nous introduisons donc des facteurs d'atténuation α_j (la section efficace d'absorption d'un nouveau photon par une molécule j fois excitée est σ/α_j).

Schéma de dissociation

Les évolutions des proportions expérimentales $N_{\text{-H}}$ et N_{fuite} en fonction de l'intensité laser présentent plusieurs changements de concavité. Nous avons constaté qu'il n'était pas possible de reproduire ces comportements si le nombre maximum de photons absorbés était strictement inférieur à 5 pour la première expérience ($h\nu = 1.97$ eV) et à 3 pour la seconde ($h\nu = 3.4$ eV). Nous fixons donc les nombres maxima de photons absorbés à ces deux valeurs, puis nous vérifierons la cohérence des résultats. Dans les deux cas, le seuil de la fuite est tel qu'elle ne peut apparaître qu'avec le nombre maximum de photons absorbés.

- Pour la première expérience : si aucun facteur d'atténuation α n'est introduit, il est impossible de reproduire simultanément la forte montée de la courbe $N_{-H}(I)$ pour $I < 1$ mJ et sa stabilisation au-delà de cette limite. Nous avons donc introduit :
 - Pour la procédure (a) : une seule valeur de α ; la constante d'absorption du premier photon est toujours celle déduite de la section efficace mesurée par Pino et al. (2001), mais pour toutes les absorptions suivantes, la constante est k_{abs}/α . Le nombre de paramètres ajustables est 6 ($k_{\text{diss}}^{21}, \dots, k_{\text{diss}}^{51}, \alpha, k_{\text{diss}}^{52}$).
 - Pour les deux autres procédures (b) et (c) : deux facteurs d'atténuation α_3 et α_4 (les facteurs α_1 et α_2 prenant spontanément des valeurs égales à 1, nous les avons retirés de l'analyse). Les valeurs des k_{diss}^{j2} obtenues pour j compris entre 2 et 4 étant systématiquement négligeables devant les valeurs de k_{diss}^{j1} , nous les avons également retirées de l'analyse. Il reste donc 5 paramètres ajustables pour la première expérience ($k_0, E_0, \alpha_3, \alpha_4, k_{\text{diss}}^{52}$)⁴.

Finalement le schéma retenu est le suivant :

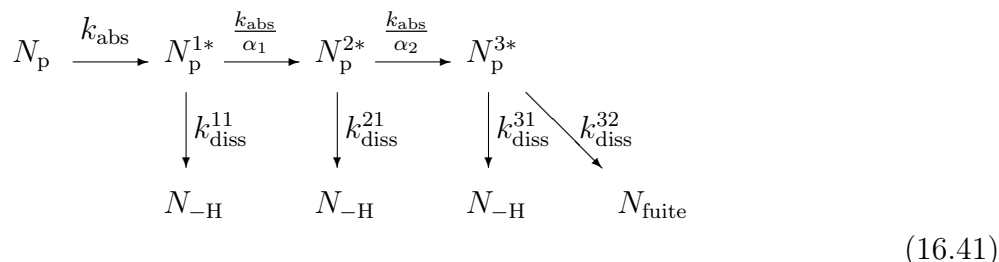
$$\begin{array}{ccccccccc}
 N_p & \xrightarrow{k_{\text{abs}}} & N_p^{1*} & \xrightarrow{k_{\text{abs}}} & N_p^{2*} & \xrightarrow{k_{\text{abs}}} & N_p^{3*} & \xrightarrow{\frac{k_{\text{abs}}}{\alpha_3}} & N_p^{4*} & \xrightarrow{\frac{k_{\text{abs}}}{\alpha_4}} & N_p^{5*} \\
 & & \downarrow k_{\text{diss}}^{11} & & \downarrow k_{\text{diss}}^{21} & & \downarrow k_{\text{diss}}^{31} & & \downarrow k_{\text{diss}}^{41} & & \downarrow k_{\text{diss}}^{51} \quad \searrow k_{\text{diss}}^{52} \\
 & & N_{-H} & & N_{-H} & & N_{-H} & & N_{-H} & & N_{\text{fuite}}
 \end{array} \tag{16.40}$$

- Pour la seconde expérience : La détermination de ses autres paramètres ajustables a été réalisée en suivant la même logique que pour la première expérience.
 - Procédure (a) : même protocole pour l'expérience 1, mais le nombre maximal de photons est fixé à 3. Il reste donc 5 paramètres ajustables ($k_{\text{diss}}^{11}, k_{\text{diss}}^{21}, k_{\text{diss}}^{31}, \alpha, k_{\text{diss}}^{32}$)
 - Procédures (b) et (c) : les valeurs de k_0 et E_0 devant être communes aux deux expériences pour chaque procédure, nous les avons fixées aux optimum trouvés pour la première. Ces deux paramètres ne sont donc pas des ajustables pour cette expérience. Elles sont finalement au nombre de 3 (α_1, α_2 et k_{diss}^{32})⁵.

⁴Nous verrons que la seule contrainte sur k_{diss}^{52} est qu'il soit très supérieur à k_{diss}^{51} . Il ne fait donc pas partie à proprement parler des variables ajustables. Leur nombre est donc ramené à 4.

⁵La remarque équivalente s'applique à k_{diss}^{32} . Le nombre de variables ajustables pour la seconde expérience est donc de 2.

Le schéma appliqué est donc le suivant :



Les résultats obtenus sont de très bonne qualité pour les procédures (b) et (c) (voir plus loin figures 16.10 et 16.11). Les χ^2 normalisés des minimisation sont, pour les deux expériences, de 0.36 et 1.23 (procédure (b)), 0.33 et 1.21 (procédure (c)).

Par contre, dans le cas de la procédure (a), l'accord du modèle avec les points expérimentaux n'est qu'assez satisfaisant : les χ^2 sont égaux à 1.72 (expérience 1) et 1.24 (expérience 2). Le résultat de l'ajustement pour la première expérience est présenté sur la figure 16.9a. La fragmentation de l'hydrogène à basse intensité ainsi que la fuite sur l'ensemble de la gamme sont bien reproduits. Cependant, on continue à observer un écart systématique, à la fin de la rapide croissance de la proportion de fluorène⁺-H entre calcul et données. Cet écart est assez semblable à celui observé dans les résultats de la méthode de Poisson.

L'accord avec la seconde expérience est plus satisfaisant, (voir la figure 16.9b). Il semblerait cependant que le schéma ait du mal à reproduire le seuil de la fuite (il est largement sous-estimé).

Nous reviendrons par la suite (partie 16.4) sur tous ces résultats et discuterons les valeurs numériques obtenues par les trois procédures pour les diverses grandeurs physiques (tables 16.1, 16.2 et 16.3, et figures 16.22 et suivantes).

Barres d'erreur

Les barres d'erreur sur les paramètres d'ajustement ont été calculées en suivant la méthode présentée dans la partie 16.2.3. Nous avons calculé les barres d'erreurs pour tous les paramètres intervenant dans les trois analyses présentées ci-dessus. Cependant nous ne commenterons ces barres d'erreur que dans le cas RRK (les incertitudes sur les valeurs déduites des autres analyses seront visibles sur les graphiques finals). Un certain nombre d'enseignements peuvent en être tirés. La figure 16.12 montre les variations de χ^2 (non normalisé) autour du minimum pour les variables k_{diss}^{52} , α_3 et α_4 de la première expérience.

On remarque que le comportement du χ^2 dans le cas de k_{diss}^{52} est inhabituel : lorsque cette constante prend des valeurs légèrement supérieures à celle correspondant à χ_{min}^2 , la valeur de χ^2 ne varie plus. Ceci est dû au fait que la valeur de k_{diss}^{52} trouvée par le

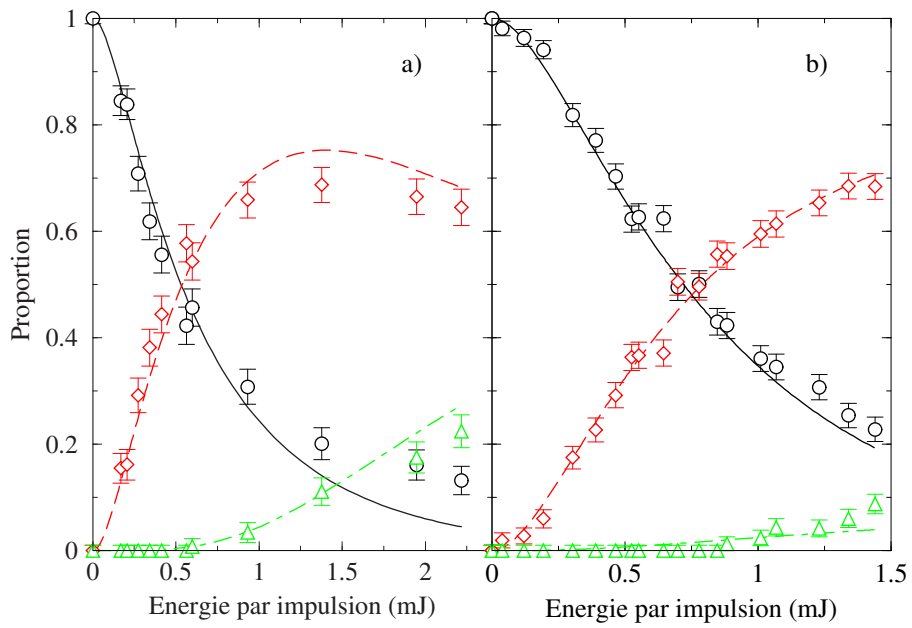


FIG. 16.9: Procédure (a) : comparaison aux données expérimentales (symboles) des résultats théoriques (lignes) correspondant aux schémas (16.40) pour la première expérience (figure a)) et schéma (16.41) pour la seconde expérience (figure b)). Les valeurs des paramètres sont données dans la table 16.1.

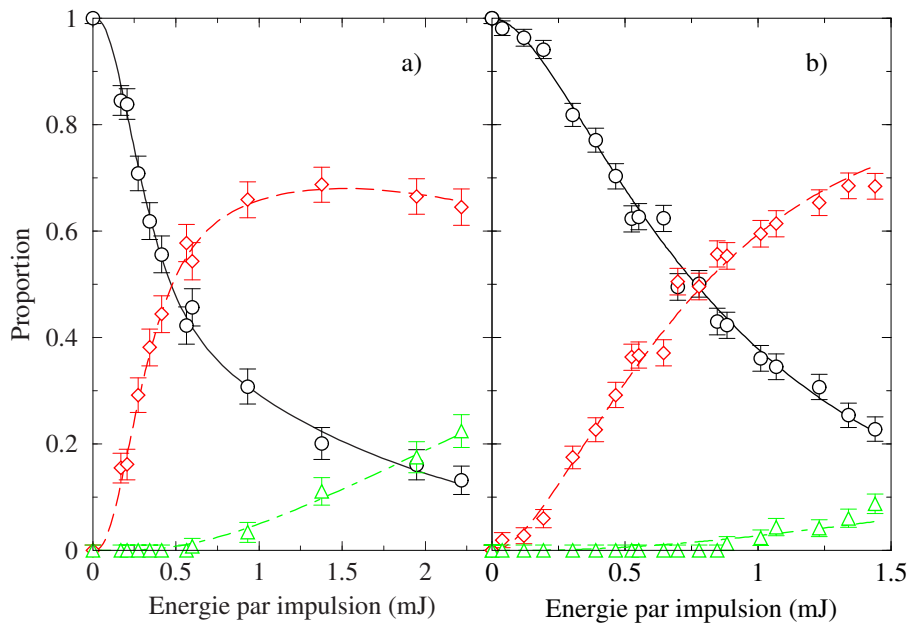


FIG. 16.10: Procédure (b) (RRK) : comparaison aux données expérimentales (symboles) des résultats théoriques (lignes) correspondant au schéma (16.40) pour la première expérience (figure a)) et (16.41) pour la seconde expérience (figure b)). Les valeurs des paramètres sont données dans la table 16.2.

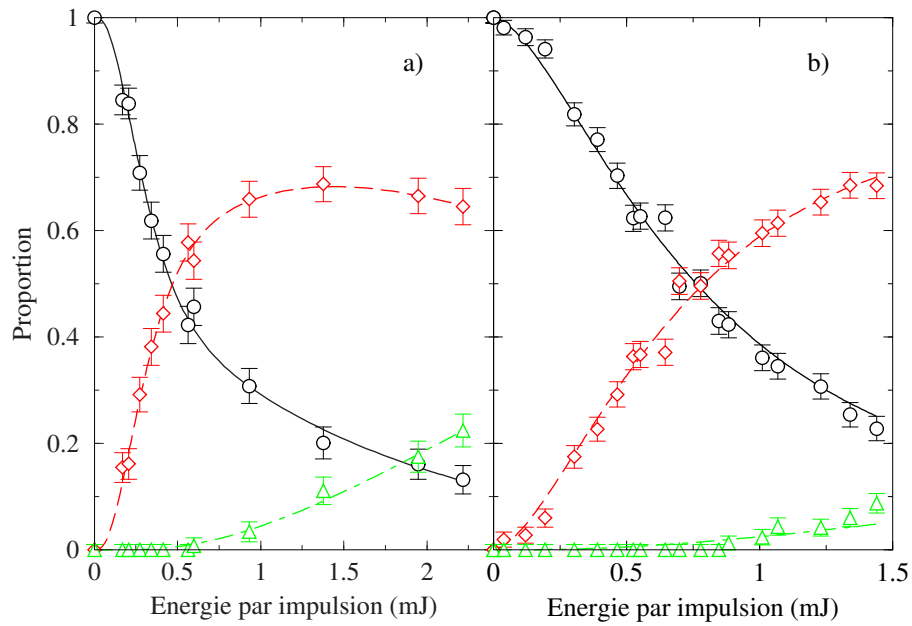


FIG. 16.11: Procédure (c) (PTD) : comparaison aux données expérimentales (symboles) des résultats théoriques (lignes) correspondant aux schémas (16.40) pour la première expérience (figure a)) et (16.41) pour la seconde expérience (figure b)). Les valeurs des paramètres sont données dans la table 16.3.

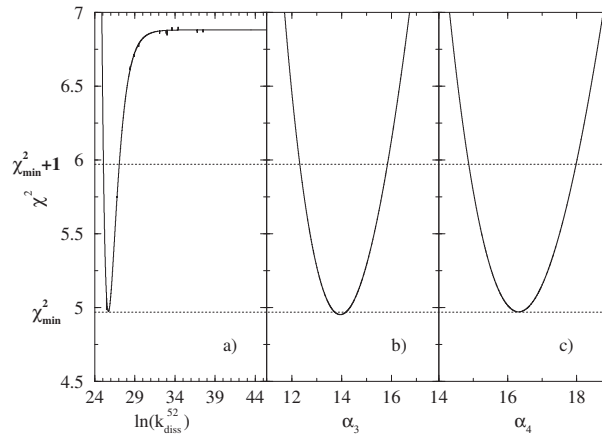


FIG. 16.12: Evolution monodimensionnelle du χ^2 non normalisé de la minimisation en fonction des paramètres ajustables de la première expérience. Figure a) : constante de dissociation par les voies autres que la perte d'un hydrogène, on remarque qu'au-delà d'une certaine valeur ce paramètre n'a plus d'influence sur le χ^2 (voir discussion dans le texte). Figure b) : paramètre d'atténuation de la section efficace pour l'absorption du troisième photon. On remarque que pour certains paramètres (voir aussi figures suivantes), la forme du puits de χ^2 est fortement non harmonique. Figure c) : paramètre d'atténuation de la section efficace pour l'absorption du quatrième photon.

programme de minimisation est très proche de k_{diss}^{51} et du seuil supérieur de sensibilité du spectromètre (voir partie 15.3). Par conséquent les parents excités 5 fois vont se désexciter très majoritairement par fuite bien avant d'atteindre le détecteur. Les résultats expérimentaux ne sont donc plus sensibles à la valeur de k_{diss}^{52} lorsque celle-ci passe au-dessus d'un certain seuil correspondant à la désexcitation systématique sous forme de fuite. Il est probable que le nombre de photons absorbés par la molécule parente pourrait dépasser 5. A partir du moment où les molécules plus de 5 fois excitées se désexcitent systématiquement par fuite, tout se passe comme si le schéma était celui de l'équation (16.40).

Les barres d'erreur sur les paramètres d'atténuation (figures 16.12b et 16.12c), et donc sur les sections efficaces d'absorption d'un troisième et d'un quatrième photon, sont assez larges ($\approx 25\%$).

Les mêmes conclusions, portant sur les paramètres k_{diss}^{32} (dans ce cas, les molécules ayant absorbé trois photons se désexcitent systématiquement par fuite), α_1 et α_2 de la seconde expérience peuvent être tirées de la figure 16.13. Le nombre de photons absorbés par les molécules parentes peut donc être supérieur à 3 sans que cela change les observations expérimentales.

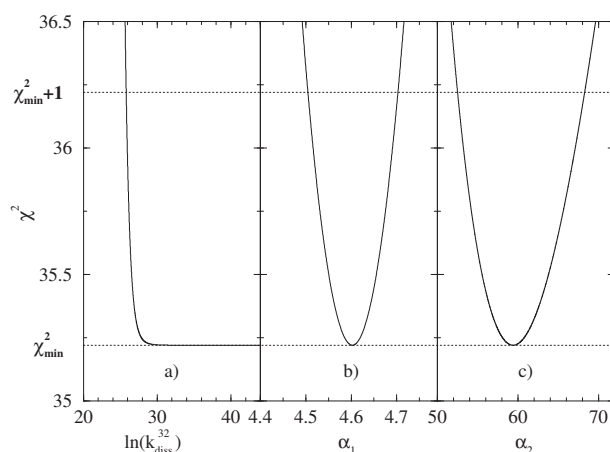


FIG. 16.13: Evolution monodimensionnelle du χ^2 non normalisé de la minimisation en fonction des paramètres ajustables de la seconde expérience. Figure a) : constante de dissociation par les voies autres que la perte d'un hydrogène. Figure b) : paramètre d'atténuation de la section efficace pour l'absorption du second photon. Figure c) : paramètre d'atténuation de la section efficace pour l'absorption du troisième photon.

Les courbes de χ^2 pour les paramètres E_0 et k_0 du modèle RRK sont présentées dans la figure 16.14.

Dans les deux cas les barres d'erreur sont petites : $\pm 0.3\%$ pour E_0 et $\ln k_0$ (soit $\pm 10\%$ pour k_0). Ces valeurs nous ont parues très faibles, nous nous sommes donc intéressés à leur corrélation. La figure 16.15a montre le paysage de χ^2 dans l'espace $[E_0, \ln k_0]$. Les basses valeurs de χ^2 se trouvent au fond d'une vallée parabolique étroite. La figure 16.15b est

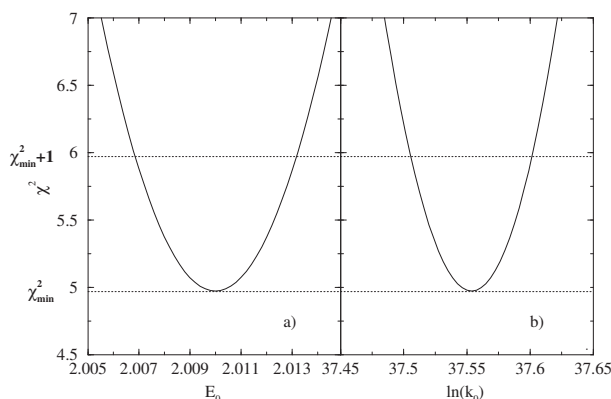


FIG. 16.14: Evolution monodimensionnelle du χ^2 non normalisé de la minimisation en fonction des paramètres de la théorie RRK : E_0 (figure a)) et k_0 (figure b)). La finesse extrême de ces barres d'erreur résulte du très fort couplage entre ces deux paramètres (voir figure suivante).

un agrandissement de la surface précédente autour du minimum de χ^2 . La surface a été coupée en $\chi^2 = 1 + \chi_{\min}^2$. Le contour du trou contient donc toutes les valeurs acceptables de E_0 et $\ln k_0$. On voit qu'il existe une corrélation positive entre ces valeurs (une valeur plus petite de E_0 peut être compensée par une valeur plus petite de k_0). Les valeurs extrêmes pour E_0 sont 1.9 eV et 2.1 eV. La valeur de k_0 est comprise entre $1.6 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ et $1.1 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$.

Nous avons effectué la même étude pour les barres d'erreur sur les paramètres k_0 et E_0 de la loi PTD (procédure (c)). Le même résultat est obtenu : les barres d'erreur unidimensionnelles de ces deux paramètres sont extrêmement fines mais leur contour d'erreurs est semblable à celui obtenu pour la loi RRK. Ce contour est très étroit et son grand axe est linéaire dans l'espace $[E_0, \ln k_0]$. Cependant son extension est beaucoup plus grande que dans le cas RRK puisque k_0 peut prendre des valeurs comprises entre $1.3 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ et $5.8 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ et E_0 des valeurs comprises entre 1.5 eV et 3.9 eV. Ces résultats seront discutés dans la partie 16.4.

16.3.3 Evolution temporelle des populations moléculaires.

Lorsque les valeurs des constantes d'absorption et de fragmentation sont connues, il est possible de visualiser l'évolution des proportions des différents types de molécules au cours du temps. Il suffit pour cela de calculer de manière itérative, grâce à la matrice d'évolution (16.26), le vecteur colonne contenant les populations des molécules (16.27) et de mémoriser ses valeurs. Nous avons tracé les évolutions des populations pour deux points expérimentaux appartenant à la première expérience (intensité laser élevée puis basse) sur les figures 16.16 et 16.17. Dans les deux cas l'échelle des temps est logarithmique.

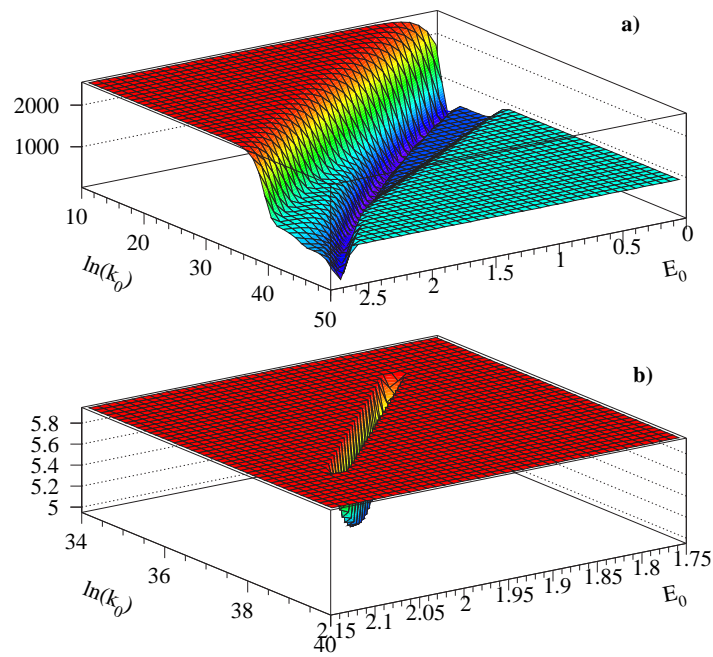


FIG. 16.15: Evolution bidimensionnelle du χ^2 non normalisé de la minimisation en fonction des paramètres de la théorie RRK E_0 et $\ln k_0$ (figure a)). On remarque le fort couplage positif entre ces deux variables. La figure b) est un agrandissement de la zone correspondant à la valeur minimum du χ^2 (χ_{\min}^2 non normalisé = 4.95). Elle est coupée à $\chi^2 = \chi_{\min}^2 + 1$ de sorte que le bord du puits représente la courbe d'erreur du couple $(E_0, \ln k_0)$.

A haute intensité laser

La partie de gauche des figures 16.16 et 16.17, pour des temps allant jusqu'à 6 ns, correspond à l'impulsion laser, la partie de droite à la zone d'accélération du spectromètre. On constate que la population de molécules parentes évolue très peu durant l'éclairement par le laser à basse intensité (courbes 16.17). Par contre, ceci n'est plus vrai pour les intensités lasers les plus élevées : la moitié des molécules parentes est fragmentée avant la fin de l'impulsion.

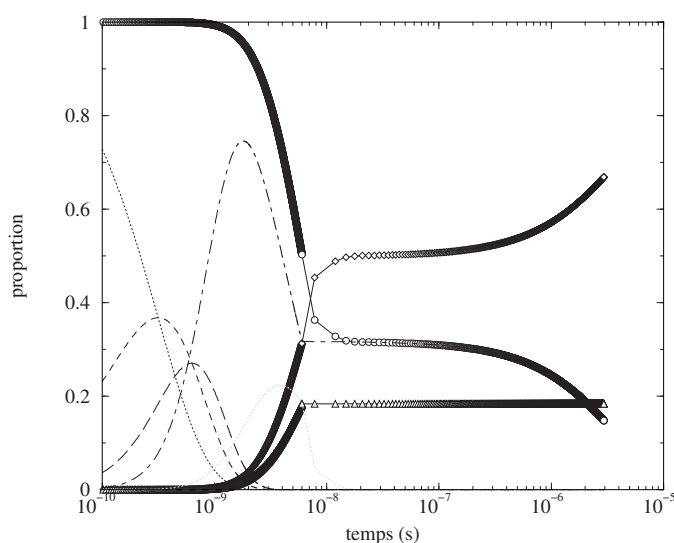


FIG. 16.16: Evolution temporelle des populations des différents types de molécules pour une haute intensité laser (2 mJ, expérience 1). Les symboles représentent les molécules dont les proportions sont mesurées expérimentalement (cercles : proportion de fluorènes⁺ excités ou non, losanges : molécules ayant perdu un atome d'hydrogène, triangles : autres voies de fragmentation). Les courbes représentent les populations des différents niveaux d'excitation du fluorène⁺ (pointillés : non excité, tirets courts : un photon absorbé, tirets longs : deux photons absorbés, tirets mixtes : trois photons absorbés, courbe grise : quatre photons absorbés).

Ce résultat confirme la conclusion de l'analyse par les fonctions de Poisson.

Sur cette figure, les différents types de lignes correspondent aux niveaux d'excitation. A haute intensité, toutes les molécules parentes sont excitées (la courbe en pointillés descend jusqu'au zéro), un certain nombre de molécules absorbant jusqu'à 5 photons. Ces molécules se fragmentent immédiatement (car les valeurs de k_{diss}^{51} et k_{diss}^{52} sont extrêmement élevées), leur proportion reste donc tout le temps très faible. L'hypothèse que nous avons faite plus haut et qui dit que le schéma de désexcitation pouvait être arrêté à 5 photons est donc confortée. A la fin de l'impulsion laser, les molécules parentes n'ayant pas encore fragmenté ont absorbé 3 ou 4 photons. La fragmentation va se poursuivre durant la phase

d'accélération mais à un rythme moindre car toutes les molécules 5 fois excitées sont déjà fragmentées. Les molécules ayant absorbé 4 photons finiront de se fragmenter durant les quelques nano-secondes suivantes. Au-delà, la courbe des parents non-fragmentés rejoint celle des parents ayant absorbé 3 photons. La période caractéristique de décroissance sera alors $1/k_{\text{diss}}^{31}$ et toutes les molécules parentes détectées à cette intensité sont donc 3 fois excitées. La courbe relative à la fuite reste constante après l'impulsion laser car toutes les molécules 5 fois excitées ont déjà alimenté cette voie et les molécules moins excitées ne peuvent se fragmenter autrement que par perte d'un atome d'hydrogène.

A basse intensité laser

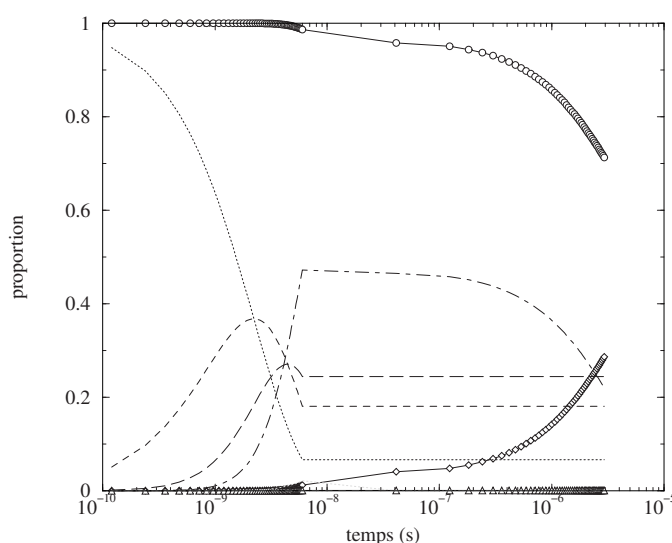


FIG. 16.17: Même conventions que pour la figure précédente. Evolution des populations à basse intensité laser (0.27 mJ, expérience 1).

Dans ce cas, seule une petite proportion (environ 7%) des molécules parentes traverse l'impulsion laser sans être excitées. Cela montre l'efficacité de ce montage expérimental pour le chauffage des molécules. Les courbes relatives aux molécules faiblement excitées (par 2 photons au plus) ne varient plus après la fin de l'impulsion laser. Dans le cas de 2 photons c'est parce que l'inverse de la constante de dissociation est très grande devant le temps passé dans la zone d'accélération. Dans les autres cas l'énergie interne n'est pas suffisante pour permettre la fragmentation. Seules les molécules ayant absorbé trois photons ont une constante de temps suffisamment grande pour pouvoir se désexciter par perte d'un hydrogène d'où les évolutions miroirs de la courbe en tirets mixtes et celle en losanges.

Nous présentons également l'évolution des populations moléculaires pour la mesure à 0.188 mJ de la seconde expérience (figure 16.18). Cette figure montre que, conformément

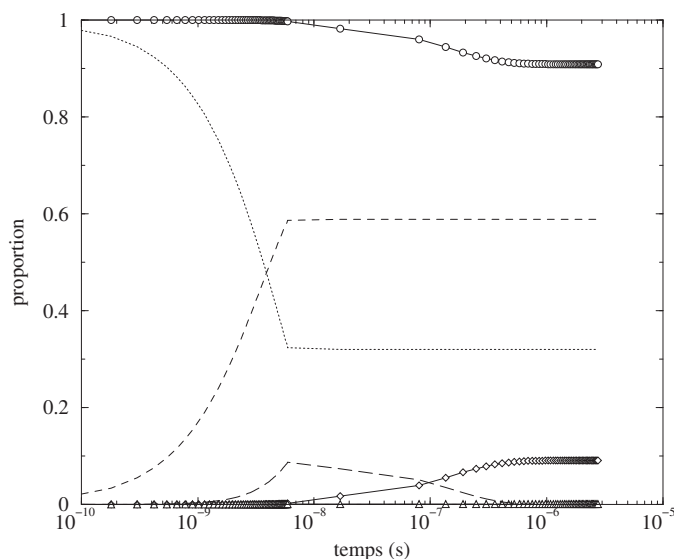


FIG. 16.18: Même conventions que pour les figures précédentes. Evolution des populations à basse intensité laser (0.188 mJ, expérience 2).

à l'hypothèse que nous avons faite pour évaluer les sections efficaces d'absorption (page 265), la proportion détectée de molécules parentes est égale à la somme des proportions de molécules parentes non excitées et une fois excitées à t_{imp} , lorsque l'intensité laser est faible.

Conclusions

On peut tirer un certain nombre d'enseignements de l'observation de l'évolution temporelle des populations de molécules. A moyenne et à haute intensité laser, une partie importante du processus de fragmentation a lieu pendant l'éclairement par le laser. Durant cette période on a donc un processus complexe de compétition entre absorption et fragmentation. On ne peut s'attendre, par exemple, à pouvoir ajuster les proportions détectées expérimentalement par des expressions simplifiées de la loi cinétique. Cette observation confirme la conclusion de notre première analyse par la loi de Poisson.

Bien que l'impulsion laser soit suffisamment longue pour permettre en théorie à la molécule fluorène⁺ d'absorber jusqu'à une vingtaine de photons, la fragmentation des molécules ayant absorbé 4 ou 5 photons est tellement rapide que l'absorption d'un sixième photon est hautement improbable. On en conclut d'une part que le processus d'absorption est davantage limité par la fragmentation que par la durée de l'impulsion laser (si l'impulsion était plus longue, le nombre de photons absorbés continuerait à ne pas dépasser 5), et, d'autre part, que l'hypothèse que le schéma de dissociation pouvait être arrêté à 5 photons absorbés est confortée.

Ces courbes permettent également d'imaginer ce qu'auraient été les résultats expéri-

mentaux si la zone d'accélération du spectromètre avait été très longue à différence de potentiel donnée (rappelons que si la zone de vol libre est rallongée, cela modifie la forme des signaux observés mais pas les populations relatives mesurées des différents types de molécules). A haute et à basse intensité, la proportion de fuite serait restée constante (nulle dans le second cas) car la production de fuite a toujours lieu durant l'impulsion laser. A haute intensité, toutes les molécules parentes détectées ont absorbés 3 photons ; si la zone d'accélération avait été suffisamment longue, toutes les molécules se seraient donc fragmentées. La proportion de molécules parentes détectées aurait été nulle. Au-delà d'une certaine intensité, seules les constantes de temps relatives à la fuite (k_{diss}^{j2}) auraient donc pu être mesurées.

A basse intensité, les molécules parentes initiales se répartissent en 4 classes de population à peu près équivalentes : molécules fragmentées, molécules ayant absorbé 0 ou 1 photon (non susceptibles de fragmenter), molécules ayant absorbé 2 photons et molécules ayant absorbé 3 photons. Pour une zone d'accélération environ 3 fois plus longue la dernière classe serait entièrement fragmentée, mais il faudrait une zone d'accélération d'environ 30 000 km pour être sensible à la constante k_{diss}^{21} (un résultat équivalent peut, bien sûr, être obtenu par la technique des pièges à ions) !

Selon la longueur de la zone d'accélération on est donc sensible, ou insensible, à différentes constantes de dissociation. Cependant, le fait que l'on observe d'importantes évolutions des populations à l'intérieur de la zone d'accélération, telle qu'elle a été construite, aussi bien à haute qu'à basse intensité, montre que notre spectromètre était particulièrement bien adapté à la mesure de la décroissance de la molécule de fluorène cation.

16.3.4 Analyse de forme des signaux de temps de vol

Validation de la mesure d'une constante de dissociation

Les analyses présentées jusqu'ici portaient sur les populations relatives des différents types de molécules. L'information expérimentale est a priori plus riche que cela. En effet le détecteur délivre un signal composé de pics dont nous n'avons exploité que l'intégrale. Dans cette partie, nous allons vérifier nos conclusions en comparant le *profil* des pics expérimentaux à ceux que prédit notre programme de simulation du spectromètre de masse (voir partie 15.3).

Ce programme de simulation (sans paramètre ajustable) permet de générer la forme des signaux à partir de quatre informations d'entrée :

- la forme du signal "parent" obtenu en l'absence de laser de fragmentation,
- les masses des molécules parente et fragmentée,
- la constante de dissociation de la molécule parente excitée (suffisamment pour fragmenter),

- la proportion de molécules parentes excitées.

Nous nous sommes limités aux cas où une seule constante de dissociation était en jeu. La simulation peut donc être appliquée au point correspondant à une intensité de 0.27 mJ, étudié ci-dessus, puisque les seuls fragments détectés correspondent à la désexcitation de cations fluorène⁺ ayant absorbé 3 photons. La proportion de molécules parentes excitées est donc de 0.47 (voir figure 16.17), les fragmentations ayant eu lieu durant l'impulsion laser peuvent être négligées) et la constante de dissociation est $k_{\text{diss}}^{31} = 3.3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Le résultat est présenté sur la figure 16.19.

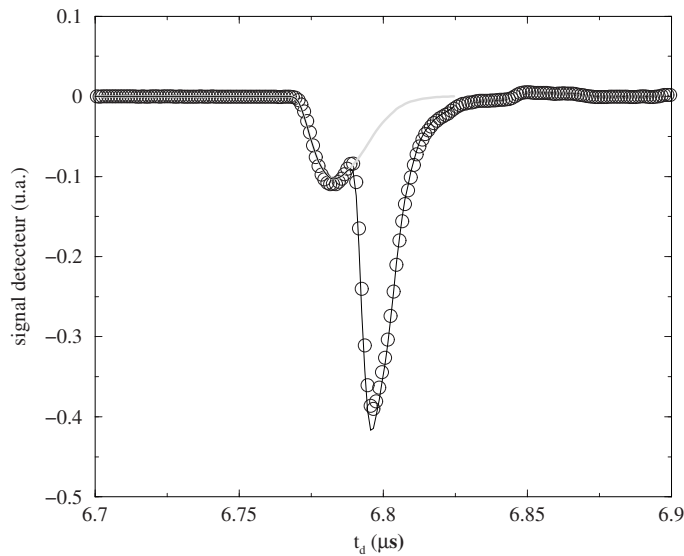


FIG. 16.19: Comparaison de la forme du signal obtenu par notre simulation du spectromètre (ligne fine) avec le signal obtenu expérimentalement (cercles) pour une intensité laser de 0.27 mJ. La constante k_{diss} a été fixée à la valeur ($3.3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$) trouvée par la méthode de la matrice d'évolution. La courbe grise correspond aux molécules fragmentées.

On constate un très bon accord entre le signal expérimental (cercles) et le signal calculé (ligne fine) ce qui conforte à la fois la validité de notre programme et la valeur de la constante que nous avons déterminée par une méthode totalement indépendante. L'analyse de la forme du signal est une méthode plus sensible que celle menée à partir des proportions. En effet, si l'on génère les signaux relatifs aux extrémités des barres d'erreur des valeurs de la constante portées sur la figure 16.22, les formes des signaux ne sont plus du tout reproduites. Nous n'avons pas mené une étude statistique complète pour évaluer les erreurs relatives à l'ajustement des signaux, mais quelques essais "à la main" montrent que les incertitudes sur $\ln k_{\text{diss}}$ sont divisées environ par un facteur 3 par rapport à la méthode précédente. Ce résultat n'est pas très surprenant dans la mesure où le fait de ne considérer que l'intégrale des pics constitue une réduction importante de l'information

expérimentale.

La figure 16.19 montre également la forme du pic fragment calculée par le programme (courbe grise). On constate qu'une partie importante des fragments a été émise tard à l'intérieur de la zone d'accélération. Ces fragments sont donc détectés à des temps proches de ceux des parentes, ils restent donc masqués à l'intérieur du pic de parentes. Nous voyons là l'illustration de l'une des difficultés que nous avons signalées dans la mesure des différentes populations moléculaires.

Recherche de la valeur optimum de la constante de dissociation

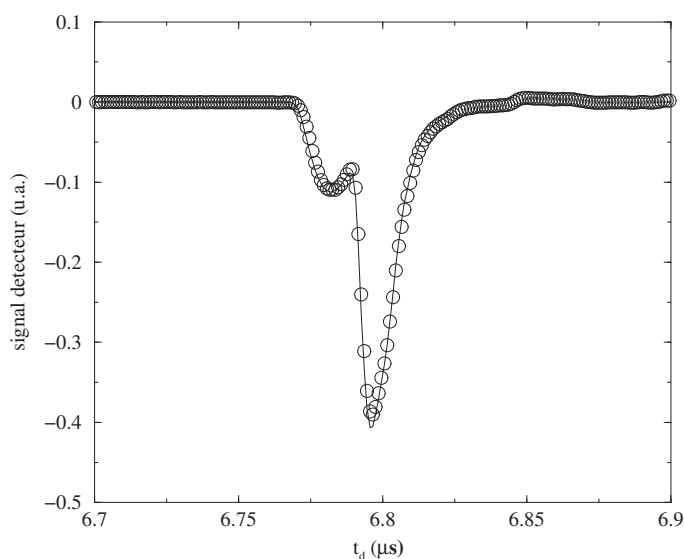


FIG. 16.20: Même signal expérimental que pour la figure précédente. La ligne donne le meilleur ajustement de ce signal par le programme de simulation du spectromètre. L'optimum est trouvé pour $k_{\text{diss}}^{31} = 7.1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$.

Nous avons cherché quelle était la valeur optimum de la constante de dissociation pour reproduire au mieux la forme du signal détecté. Le résultat est présenté sur la figure 16.20. La reproduction est, bien sûr, encore meilleure qu'avec les valeurs prédites par l'analyse précédente. L'optimum est trouvé pour $k_{\text{diss}}^{31} = 7.1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Cette valeur est largement à l'intérieur de la barre d'erreur dont ce point était affecté.

Conclusions

Nous avons vu que la méthode d'ajustement des signaux permettait la détermination de constantes de dissociation avec une incertitude moindre que la méthode utilisant les proportions moléculaires. Il ne faudrait cependant pas en conclure que toute l'analyse aurait pu être menée à l'aide du seul programme de simulation. Rappelons que ce programme, dans son état actuel, ne peut générer la forme du signal que si la décroissance

est simple (une seule constante en jeu), ce qui n'est pas le cas pour la plus grande part de nos point expérimentaux. Il pourrait, bien sûr, être étendu à des cas plus complexes, mais il serait toujours nécessaire de connaître a priori le type de schéma de décroissance auquel on a affaire.

Le programme de simulation a été utilisé de deux manières différentes. Nous avons tout d'abord imposé à la constante de dissociation de prendre la valeur qu'elle a obtenue avec la méthode précédente ($k_{\text{diss}}^{31} = 3.3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$). Le bon accord entre le signal prédit et le signal mesuré a conforté cette mesure. Dans un second temps nous avons considéré la constante de dissociation comme un paramètre libre. Le signal expérimental est alors reproduit de manière très précise. La valeur optimum de la constante de dissociation ($k_{\text{diss}}^{31} = 7.1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$) est environ 2 fois plus grande que celle obtenue par la première méthode. La différence peut sembler importante, mais sur l'échelle des constantes de dissociation (qui porte sur 20 ordres de grandeur lorsque l'énergie interne est multipliée par 3) cette différence est minime et largement incluse dans les barres d'erreur (exprimée en terme d'énergie interne, elle correspondrait à une différence relative de $\approx 1.5\%$).

16.4 Discussion des résultats physiques

16.4.1 La section efficace d'absorption

Deux ajustements indépendants sur les évolutions des proportions de molécules parentes et le molécules fragmentées à basse intensité laser pour la première expérience ont mené à des estimations des sections efficaces d'absorption du cation fluorène froid (à $\lambda_2 = 630 \text{ nm}$) à peu près égales ($\sigma \approx 0.3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^{-2}$). Ces estimations sont du même ordre de grandeur que la valeur mesurée par Pino et al. (2001) par une expérience plus précise ($\sigma \approx 0.6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^{-2}$). Nous avons donc conservé cette dernière valeur pour nos analyses. Un ajustement semblable effectué sur les données de la seconde expérience a montré que la section efficace de la bande à 3.4 eV ($\lambda_2 = 365 \text{ nm}$) normalisée par la surface de la tache laser était très voisine de celle de la bande à 1.97 eV ($\lambda_2 = 630 \text{ nm}$).

Nos résultats expérimentaux ont montré par ailleurs que ces sections efficaces d'absorption diminuent dans le cation chaud. Une tentative d'ajustement des proportions moléculaires détectées fondé sur l'hypothèse que le processus d'absorption sous irradiation était poissonnien s'est révélée impossible. La comparaison de la forme des distributions de proportions moléculaires expérimentales et découlant de l'hypothèse poissonnienne nous a mené à la conclusion que le processus d'absorption était ralenti à haute intensité (la loi de Poisson prévoit jusqu'à 20 photons absorbés alors que, nous le verrons plus loin, une limite à 5 (resp. 3) photons absorbés explique les observables de la première (resp. seconde) expérience). Cette atténuation pouvait avoir deux causes : soit une fragmentation

importante sous irradiation, soit une diminution de la section efficace des cations chauds. L'ajustement en utilisant la loi de Poisson et la matrice de branchement a montré que les constantes de dissociation, pour plusieurs photons absorbés, nécessaires pour expliquer les données expérimentales devaient être supérieures à l'inverse de la durée de l'impulsion. La fragmentation sous irradiation semble donc présente. Pour vérifier la seconde hypothèse et pour obtenir des mesures fiables de la variation de la constante de dissociation en fonction de l'énergie déposée nous avons donc dû utiliser des méthodes d'analyse permettant de prendre en compte une phase d'absorption et de fragmentation simultanée. La résolution explicite des équations cinétiques nous a permis de tester différentes évolutions possibles de $k_{\text{diss}}(E_{\text{déposée}})$. Nous avons constaté qu'il n'était pas possible de reproduire à la fois la rapide croissance de la voie de perte d'un atome d'hydrogène à basse intensité laser et sa brusque saturation vers 1 mJ. La fragmentation sous irradiation ne suffisait donc pas à expliquer la saturation de l'absorption à haute intensité. Nous avons donc décidé d'étudier l'atténuation de la section efficace d'absorption dans la molécule chaude. Une nouvelle méthode de recherche des constantes d'absorption basée sur une matrice d'évolution a donc été introduite. Cette méthode nous a permis de tester différentes hypothèses sur le processus d'atténuation et sur les variations de k_{diss} en fonction de $E_{\text{déposée}}$. Si l'on n'introduit qu'un seul coefficient d'atténuation de la constante d'absorption pour tous les états d'excitation de la molécule et qu'on impose pour seule contrainte à k_{diss} d'être croissante avec l'énergie déposée, on obtient un ajustement relativement bon des proportions expérimentales (χ^2 normalisés égaux à 1.72 et 1.24 pour les deux expériences). Cependant l'ajustement ne permet pas de reproduire de manière précise simultanément la rapide croissance de la proportion de parent-H à basse intensité laser puis sa saturation. Il semble donc que l'atténuation de la section efficace d'absorption augmente avec l'énergie déposée. Deux autres ajustements prenant en compte cet effet ont été effectués (la constante d'absorption est maintenant dépendante du nombre de photons absorbés). Le premier impose à la constante de dissociation de suivre la loi RRK, le second lui impose la loi PTD. Ces deux ajustements reproduisent de manière très satisfaisante les courbes expérimentales (χ^2 normalisé égaux à ≈ 0.35 et 1.22 pour les deux expériences). La variation mesurée de la constante d'atténuation en fonction de l'énergie absorbée est donnée dans la figure 16.21. Il n'a pas été possible de réaliser un ajustement en laissant tous les paramètres (constantes de dissociation, coefficients d'atténuation) libres simultanément, car le nombre de variables ajustables aurait été beaucoup trop grand comparé au nombre de points expérimentaux.

Au vu de la figure 16.21, on constate que :

- la variation trouvée de $\alpha(E_{\text{déposée}})$ est continue et monotone, bien qu'elle mélange des points appartenant aux deux expériences, donc relatifs à des photons d'énergies différentes.

- les variations du coefficient d'atténuation sont pratiquement les mêmes pour deux hypothèses très différentes faites sur la loi suivie par le coefficient de dissociation (RRK ou PTD).

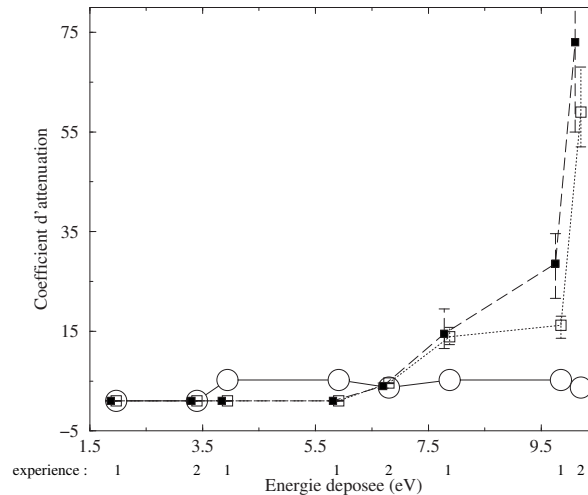


FIG. 16.21: Evolution du facteur atténuation d' α de la section efficace d'absorption des photons (de 1.97 et 3.4 eV) par le cation fluorène en fonction de l'énergie déposée. La ligne pleine correspond à la procédure (a) : croissance de $k_{\text{diss}}(E_{\text{déposée}})$, la ligne pointillée à la procédure (b) : RRK, et la courbe tiretée à la procédure (c) : PTD (cette courbe a été légèrement décalée vers la gauche pour faciliter la lecture des barres d'erreur). Les chiffres en indice donnent le numéro de l'expérience. Dans le cas de la procédure (a), la valeur du coefficient d'atténuation est constante pour une expérience donnée.

Cependant, comme nous le verrons plus loin, à haute énergie déposée la sensibilité de nos mesures expérimentales au schéma de dissociation est assez faible. Les valeurs de l'atténuation trouvée pour la partie droite de la figure sont donc affectées de grandes incertitudes.

16.4.2 Le schéma de dissociation

La discussion ci-dessus sur la section efficace d'absorption nous a déjà amené à présenter les grandes lignes du schéma de dissociation. Durant la phase d'irradiation il y a compétition, surtout à haute intensité laser, entre l'absorption et la dissociation. La visualisation de l'évolution des populations moléculaires en fonction du temps nous a appris que la dissociation sous forme de fuite se produit uniquement durant l'irradiation. La saturation de l'absorption de photons s'explique à la fois par cette compétition et par l'atténuation croissante de la section efficace d'absorption avec l'énergie déposée. De

nombreux tests de schémas de dissociation, à l'aide de la méthode de la matrice d'évolution, nous ont montré que, pour reproduire les différents changements de concavité des courbes, il faut prendre en compte au moins 5 photons susceptibles d'être absorbés dans la première expérience et 3 dans la seconde. Le fait que ce nombre soit plus faible pour la seconde expérience n'est pas surprenant : à E_{laser} et t_{imp} donnés, la probabilité d'absorption d'un photon est proportionnelle à σ/S et à $1/(h\nu)$. Nous avons vu que σ/S était très proche pour les deux expériences, le rapport des nombres de photons absorbés dans les deux expériences doit donc être de l'ordre du rapport inverse des énergies photons, ce qui est le cas. En pratique, l'énergie maximum atteinte est quasiment identique.

Les valeurs trouvées pour les constantes de dissociation (voir plus bas) montrent que lorsque le fluorène⁺ absorbe 5 photons de 1.97 eV ou 3 de 3.4 eV, il se dissocie complètement principalement sous forme de fuite dans les premières nanosecondes suivant l'irradiation. Cette constatation a une première conséquence qui est que si le nombre de photons absorbés était supérieur à 5 (ou 3) la dissociation serait également totale et donc, pour notre montage expérimental tous se passerait comme si l'absorption s'était arrêtée à 5 (ou 3) photons. Quoiqu'il en soit, la proportion de molécules absorbant plus de 5 ou 3 photons serait nécessairement faible.

16.4.3 La constante de dissociation

Les évolutions de la constante de dissociation en fonction de l'énergie déposée pour les trois procédures (a), (b) et (c) sont présentées dans la figure 16.22.

Les ajustements des données expérimentales correspondants sont montrés sur les figures 16.9 pour la procédure (a), 16.10 pour la procédure (b) et 16.11 pour la procédure (c). Dans le cas des procédures (b) et (c) les résultats sont excellents, les meilleurs χ^2 étant toutefois obtenus dans le cas (c). Pourtant les courbes résultantes $k_{\text{diss}}(E_{\text{déposée}})$ sont très différentes pour les basses et les hautes intensités. Ce paradoxe apparent s'explique par des considérations de sensibilité expérimentale. Cette sensibilité peut être due à l'instrument de mesure (voir la zone de sensibilité du spectromètre indiquée en grisé sur la figure) et/ou au schéma de dissociation. A haute intensité les deux effets jouent un rôle. En effet, nous avons vu que lorsque 5 photons sont absorbés (3 pour la seconde expérience) la voie de décroissance exclusive est la fuite. Par conséquent, lors de notre procédure de minimisation, les valeurs prises par les constantes (k_{diss}^{51} pour la première expérience et k_{diss}^{31} pour la seconde) ne jouent plus de rôle puisque, pour n'importe quelle valeur testée, la constante de fuite prendra une valeur supérieure et les résultats finals seront les mêmes. Du moment que, à un nombre de photons absorbés donné, toutes les molécules sont fragmentées, seul joue le rapport des constantes de dissociation, pas leurs valeurs individuelles. La partie droite de la courbe n'est donc pas contrainte, les valeurs des constantes de dissociation trouvées dans le cadre des procédures (b) et (c) n'ont d'autre signification que d'être des

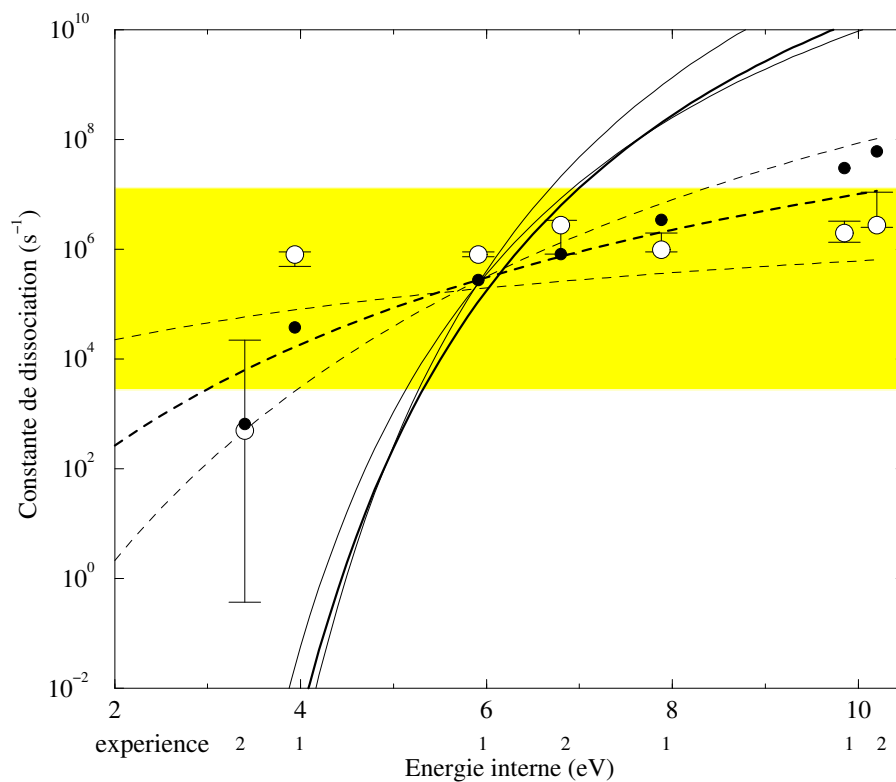


FIG. 16.22: Evolution de la valeur des constantes de dissociation intervenant dans les deux expériences en fonction de l'énergie interne de la molécule. Les cercles ouverts correspondent à la procédure (a), les cercles fermés à la procédure (a'), les lignes pleines à la procédure (b) : RRK, et les lignes en pointillés à la procédure (c) : PTD. Les lignes fines dans le cas des procédures (b) et (c) correspondent aux valeurs extrêmes du contour d'erreur pour le couple de variable $[E_0, k_0]$ (voir figure 16.15). La zone grisée indique le domaine de sensibilité du spectromètre (voir partie 15.3.4).

extrapolations des lois RRK et PTD (nous reviendrons sur ce point plus tard). A basse énergie, les courbes passent en-dessous du seuil de sensibilité du spectromètre (celui-ci aurait dû disposer d'une zone d'accélération beaucoup plus longue ou être muni d'un piège à ions pour être sensible à ces constantes (Neusser, 1989; Boissel et al., 1997; Ho et al., 1995)).

Seule la partie centrale de la figure est donc significative. On constate que les valeurs de la constante obtenues par les différentes méthodes se regroupent bien dans cette zone. Dans le cas des procédures (b) et (c) les valeurs extrêmes de $k_{\text{diss}}(E_{\text{déposée}})$ sont données en lignes fines. Ces lignes sont obtenues en considérant les valeurs minimales et maximales de E_0 et k_0 contenues dans leurs contours d'erreur (les valeurs sont données dans les tables 16.2 et 16.3, nous reviendrons sur leurs valeurs dans la partie suivante). On remarque que ces lignes se coupent dans la région de meilleure sensibilité de notre expérience.

exp. 1 ($h\nu = 1.97$ eV)	exp. 2 ($h\nu = 3.4$ eV)
$k_{\text{diss}}^{21} = 8.0 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	$k_{\text{diss}}^{11} = 5.5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$
$k_{\text{diss}}^{31} = 8.0 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	$k_{\text{diss}}^{21} = 6.7 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$
$k_{\text{diss}}^{41} = 9.7 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	$k_{\text{diss}}^{31} = 6.7 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$
$k_{\text{diss}}^{51} = 2.0 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	
$k_{\text{diss}}^{52} = 2.0 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	$k_{\text{diss}}^{32} = 5.8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$
$\alpha = 5.2$	$\alpha = 3.7$

TAB. 16.1: Valeurs des grandeurs physiques extraites par ajustement de la loi cinétique aux données expérimentales (procédure (a), figure 16.9, en imposant pour seul contrainte la croissance de la constante de dissociation avec l'énergie déposée). Les barres d'erreur sur les valeurs des k_{diss}^{ij} sont données dans la figure 16.22.

Les valeurs de la constante de dissociation trouvées par les procédures (a) et (c) sont assez proches. Seul le point correspondant à l'absorption de 2 photons de 1.97 eV, donc à une énergie de 3.94 eV montre un fort désaccord. Cela peut s'expliquer par le fait que le coefficient d'atténuation reste constant dans le cadre de cette procédure. On observe que la constante de dissociation prend la même valeur pour 3 ou 4 photons absorbés. C'est la meilleure solution trouvée par la procédure de minimisation pour que la proportion de molécules fragmentées soit suffisamment grande à basse intensité et ne devienne pas trop grande au-delà de 1 mJ tout en respectant la contrainte d'une vitesse de dissociation croissante. En dehors de ce point, et compte tenu des incertitudes, on peut donc conclure à un relativement bon accord entre la méthode sans contrainte (autre que la croissance) et la loi PTD.

Nous avons voulu vérifier que le désaccord à basse énergie pouvait effectivement s'ex-

exp. 1 ($h\nu = 1.97$ eV)	exp. 2 ($h\nu = 3.4$ eV)
$k_{\text{diss}}^{52} > 8 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$	$k_{\text{diss}}^{32} > 10^{11} \text{ s}^{-1}$
$\alpha_3 = 13.9$	$\alpha_1 = 4.6$
$\alpha_4 = 16.2$	$\alpha_2 = 60$
$k_0 = 2.0 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}, E_0 = 2.01 \text{ eV}$	
$k_0^{\text{min}} = 1.6 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}, E_0^{\text{min}} = 1.9 \text{ eV}$	
$k_0^{\text{max}} = 1.1 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}, E_0^{\text{max}} = 2.1 \text{ eV}$	

TAB. 16.2: Valeurs des grandeurs physiques extraites par ajustement de la loi cinétique aux données expérimentales (procédure (b), figure 16.10, en imposant la loi RRK). Les barres d'erreur sur les valeurs des α_j sont données dans les figures 16.12 et 16.13.

exp. 1 ($h\nu = 1.97$ eV)	exp. 2 ($h\nu = 3.4$ eV)
$k_{\text{diss}}^{52} > 2.2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$	$k_{\text{diss}}^{32} > 4.4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$
$\alpha_3 = 14.5$	$\alpha_1 = 4.0$
$\alpha_4 = 28.6$	$\alpha_2 = 73$
$k_0 = 3.5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}, E_0 = 2.7 \text{ eV}$	
$k_0^{\text{min}} = 1.3 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}, E_0^{\text{min}} = 1.5 \text{ eV}$	
$k_0^{\text{max}} = 5.8 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}, E_0^{\text{max}} = 3.9 \text{ eV}$	

TAB. 16.3: Valeurs des grandeurs physiques extraites par ajustement de la loi cinétique aux données expérimentales (procédure (c), figure 16.11, en imposant la loi PTD). Les barres d'erreur sur les valeurs des α_j sont données dans la figure 16.21.

plier par la non prise en compte de l'évolution du coefficient d'atténuation avec l'énergie dans la procédure (a). Pour cela, nous avons effectué une nouvelle minimisation (procédure (a')) exactement équivalente à celle de la procédure (a) à ceci près que les valeurs des coefficients d'atténuation ont été fixées à la moyenne des valeurs trouvées par les procédures (b) et (c). Les χ^2 pour les deux expériences sont maintenant légèrement meilleurs que ceux de la procédure (c). Les valeurs résultantes des constantes de dissociation sont données par des cercles pleins sur la figure 16.22. La croissance, avec l'énergie, de la valeur de la constante de dissociation est régulière et l'accord avec la loi PTD est renforcé. A haute énergie, la pente semble cependant légèrement plus forte que celle prédite par PTD. A basse énergie la décroissance au niveau du seuil est plus rapide et donc plus raisonnable que celle donnée par PTD.

Nous avons vérifié l'une des valeurs de la constante de dissociation à l'aide de notre programme de simulation des formes de signal délivrées par le détecteur de sortie du spectromètre. Nous avons choisi le point à 0.27 mJ de la première expérience car l'évolution temporelle des populations de molécules (figure 16.17) montre qu'une seule constante (k_{diss}^{31}) est active à cette intensité. Cette analyse donne une très bonne reproduction de la forme du signal expérimental (figure 16.20) et la valeur correspondante de la constante de dissociation est tout à fait en accord avec celles trouvées par les différentes procédures (voir table 16.4).

Méthode	$k_{\text{diss}}(5.91 \text{ eV}) \text{ (s}^{-1}\text{)}$
forme signal	$7.1 \cdot 10^5$
procédure (a)	$8.0 \cdot 10^5$
procédure (a')	$2.8 \cdot 10^5$
procédure (b)	$1.1 \cdot 10^5$
procédure (c)	$2.6 \cdot 10^5$

TAB. 16.4: Valeurs de la constante $k_{\text{diss}}^{31} = k_{\text{diss}}(5.91 \text{ eV})$ obtenues par les cinq méthodes.

Ces valeurs sont compatibles avec le seuil d'apparition mesuré par Jochims et al. (1994) ($E_{\text{app}} = 5.06 \text{ eV}$) pour lequel les auteurs estiment la constante de dissociation à 10^4 s^{-1} . De même, la valeur de la constante de dissociation mesurée dans la référence Dibben et al. (2001) ($k_{\text{diss}}(3.33 \text{ eV}) = 3.22 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$) est très proche de notre résultat.

Les valeurs numériques trouvées pour la constante de dissociation associée à la fuite k_{diss}^{j2} , n'ont guère de signification physique. D'une part elles correspondent à des superpositions de différentes voies de désexcitation et, d'autre part, seule leur valeur minimum est contrainte (voir par exemple les figures 16.12a et 16.13a).

16.4.4 La valeur de E_0

Les procédures RRK et PTD ont chacune donné une estimation de la valeur du seuil de dissociation E_0 . On trouve 2.01 eV avec la première et 2.7 eV avec la seconde. Ces deux valeurs sont assez différentes mais leurs barres d'erreur se recouvrent largement (dans l'intervalle [1.9; 2.1] eV, voir tables 16.2 et 16.3). Les incertitudes jouent un rôle particulier dans cette mesure. En effet, les barres d'erreur monodimensionnelles (en considérant que tous les autres paramètres de la minimisation prennent la valeur correspondant à l'optimum) sur cette valeur sont très petites pour les deux procédures. Cependant, la petitesse de cette barre d'erreur est trompeuse, elle est due au très fort couplage qui existe entre k_0 et E_0 (de la forme $\ln(k_0) \propto E_0$). Il est donc indispensable de considérer le contour d'erreur bidimensionnelle de ce couple de paramètres (voir figure 16.15b). C'est ainsi qu'ont été définies les incertitudes sur les procédures (b) et (c) présentées dans la figure 16.22. On constate que les barres d'erreur ainsi calculées sont extrêmement grandes (voir tables 16.2 et 16.3). Le paramètre k_0 de la loi PTD peut prendre ses valeurs sur plus de 5 décades, pourtant les courbes extrêmes $k_{\text{diss}}(E_{\text{déposée}})$ ne sont pas très différentes surtout dans la zone de sensibilité de l'expérience. Cette incertitude sur la valeur de k_0 est en partie imputable à notre expérience qui ne peut mesurer les constantes de dissociation longues. Elle est également imputable à la forme même de l'équation PTD (13.11) (notamment à la présence de la puissance $g - 1$). Toute mesure expérimentale de cette loi doit donc être suivie d'une vérification du contour d'erreur du couple de paramètres.

Les incertitudes sur E_0 sont heureusement plus réduites. Nous constatons que la valeur théorique (DFT) déterminée par Szczepanski et al. (2001) ($E_0 = 2.7$ eV) est compatible avec la valeur trouvée la procédure PTD mais tombe à l'extérieur du domaine obtenu pour la procédure RRK. Par contre, la valeur obtenue par notre modèle de potentiel TB ($E_0 = 2.1$ eV) est en bon accord avec les deux déterminations expérimentales.

Sixième partie

Conclusions générales et perspectives

Ce travail de thèse a porté sur l'étude de la dynamique intramoléculaire des PAHs excités radiativement. Suite à cette absorption photonique, la molécule se trouve dans un état électronique excité. Du fait des couplages non-adiabatiques (couplages vibroniques), la molécule se retrouve ensuite, sur une échelle de temps de l'ordre de la picoseconde, vibrationnellement excitée dans l'état électronique fondamental. Deux voies de relaxation s'offrent alors à elle : la désexcitation radiative dans l'infrarouge ou la fragmentation. Elles ont été traitées toutes les deux dans ce travail de thèse, la première au cours d'une étude théorique et la seconde à travers des expériences menées au laboratoire.

Conclusions générales

La partie théorique est consacrée principalement à l'étude de la voie de désexcitation par émission infrarouge en analysant les propriétés vibrationnelles des PAHs dans l'état électronique fondamental. Nous avons utilisé une approche théorique semi-empirique pour reproduire les grandes tendances spectrales en fonction des variables importantes pour les astrophysiciens. Pour cela nous avons étudié une sélection représentative de la famille des PAHs, comprenant des neutres et des cations de structures et de tailles variées, choisis notamment en fonction de la disponibilité de données expérimentales ou théoriques de comparaison. Les résultats obtenus sont les suivants :

- La constitution d'une nouvelle paramétrisation du potentiel Tight-Binding pour les systèmes moléculaires aromatiques, nous a permis de résoudre certains problèmes posés par les paramétrisations TB existantes dans la littérature.

- L'utilisation de la méthode des trempes en dynamique moléculaire nous a permis de calculer les géométries d'équilibre et les structures d'énergie minimale de ces PAHs (neutres et cations) dans l'état électronique fondamental. Les fréquences et les intensités obtenues sont en bon accord avec des méthodes de chimie quantique (méthodes DFT et HF). Notre approche permet d'appréhender des PAHs dont le nombre d'atomes de carbone est de l'ordre de la cinquantaine sans que le temps de calcul ne devienne rédhibitoire.

- En utilisant la méthode semi-classique AS, nous avons pu analyser quantitativement l'effet d'anharmonicité associé à la surface de potentiel Tight-Binding sur l'énergie de point zéro ainsi que sur les fréquences fondamentales individuelles. Il est important de noter que les méthodes *ab initio* ne donnent pas accès à ces grandeurs.

- La simulation spectrale (dynamique moléculaire microcanonique dans le potentiel TB + méthode semi-classique AS) nous a permis d'obtenir les spectres d'absorption IR en fonction de l'énergie interne déposée dans la molécule, ce qui autorise une comparaison directe avec les données expérimentales. Notre modèle a été validé par la confrontation à de nombreuses données expérimentales sur les petites molécules PAHs (jusqu'à une trentaine d'atomes de carbone).

- Notre méthode permet également de reproduire les différences entre le spectre de la molécule neutre et celui de son cation, et de les interpréter en terme de répartition de la charge localisée sur chaque type d'atome. L'intensité absolue totale dans le spectre de la molécule cation a été trouvée beaucoup plus forte que celle obtenue dans la molécule neutre.

- Nous avons confirmé que la bande autour de 600 cm^{-1} (environ $16.4\ \mu\text{m}$) observée récemment par les astrophysiciens dans le milieu interstellaire était présente, avec une intensité relativement importante, dans les spectres de deux molécules (azulène et fluorène) présentant un cycle pentagonal lorsqu'elles sont sous leur forme monocation. - Expérimentalement il a été observé que les positions des bandes spectrales des PAHs neutres sont décalées vers le rouge lorsque la température augmente. Notre modèle a pu reproduire ces décalages spectraux dûs à l'anharmonicité. On a montré que chaque bande individuelle ne se décalait pas de façon identique, les bandes de basse fréquence étant moins affectées. On a également observé une diminution systématique de l'intensité absolue des bandes les plus intenses en fonction de la température. Des effets similaires ont été caractérisés par notre modèle pour les cations PAHs, pour lesquels les données expérimentales n'existent pas encore. Il est à noter encore que les calculs *ab initio* ne peuvent reproduire ces effets.

- Par une approche statistique alternative, nous avons pu reproduire ces mêmes décalages spectraux non seulement en fonction de la température de la molécule mais également en fonction de la taille du système moléculaire. Lorsque la taille augmente, nous avons constaté que les effets d'anharmonicité diminuent fortement jusqu'à devenir négligeables (de l'ordre du % pour des molécules d'une centaine d'atomes de carbone).

- Nous avons enfin développé un modèle semi-classique pour calculer la densité d'états anharmonique dans des systèmes moléculaires de grande taille. Ce modèle a été validé dans le cas de systèmes modèles pour lesquels des calculs quantiques exacts peuvent être réalisés. L'évaluation de cette grandeur thermodynamique sera tout particulièrement utile en vue de l'analyse de la fragmentation des PAHs dans une approche statistique du type RRKM ou PST.

Dans une seconde partie, le mécanisme de fragmentation a été étudié expérimentalement dans le cas du cation fluorène. Le but principal de cette étude était la détermination de la constante de fragmentation du cation en fonction de l'énergie interne déposée dans la molécule. Pour cela nous avons mesuré la fragmentation induite par l'absorption séquentielle de photons visibles par le cation froid et isolé, formé en jet supersonique. Le premier résultat est que la voie principale à basse énergie interne (celle possédant le seuil le plus bas) est la perte d'un atome d'hydrogène. Notre expérience a permis de déterminer de manière fiable l'évolution de la constante associée à cette voie de fragmentation dans un domaine d'énergie relativement large (compris entre 4 et 6 eV). En dehors de ce domaine d'énergie, les résultats dépendent de l'hypothèse faite sur la loi de variation de

la constante de dissociation en fonction de l'énergie déposée.

- Dans un premier temps nous avons confirmé la mesure absolue de la section efficace d'absorption associée à la transition électronique $D_3 \leftarrow D_0$ (photon de 1.97 eV) faite par Pino (1999) ($\sigma = 0.6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^{-2}$). Cette méthode s'est révélée particulièrement probante pour mesurer ces sections efficaces, à la condition d'être capable de mesurer précisément le profil radial de densité photonique du faisceau laser d'excitation.

Différentes méthodes de dépouillement des résultats ont été utilisées, ce qui nous a permis de réaliser une analyse très détaillée des processus mis en jeu. Certaines approches ont nécessité l'utilisation d'un modèle d'évolution de la vitesse de fragmentation avec l'énergie interne, du type RRK ou PTD.

- L'évolution expérimentale des populations des différents fragments moléculaires en fonction de l'intensité du faisceau laser ne peut s'expliquer que par l'existence d'une valeur limite pour l'énergie déposée dans les molécules fluorène⁺ au cours de l'irradiation, qui s'interprète physiquement par l'ouverture de nouvelles voies de dissociation. Cette limitation se manifeste dans la compétition entre absorption et dissociation au cours de l'irradiation laser. Nos observations ont révélé d'autre part une atténuation de la section efficace d'absorption dans la molécule chaude, qui s'amplifie progressivement lorsque la température de celle-ci augmente.

- Les valeurs obtenues pour la constante de dissociation par les différentes procédures convergent dans la zone médiane du domaine d'énergie testé. L'ajustement sans aucune hypothèse sur la forme de l'évolution est plus proche de celui obtenu avec l'hypothèse PTD que de celui obtenu avec RRK.

- La valeur de l'énergie d'activation pour la voie de dissociation par perte d'un atome d'hydrogène, trouvée par les deux analyses (RRK et PTD), est en bon accord avec celle donnée par notre modèle de potentiel Tight Binding. Par contre la valeur donnée par le modèle théorique (DFT) n'est en accord qu'avec l'hypothèse PDT et tombe plutôt en dehors de l'intervalle d'incertitude de la valeur obtenue avec l'hypothèse RRK. Cependant le formalisme PTD reste une description semi-classique harmonique dans la mesure où l'effet d'anharmonicité n'est pas pris en compte explicitement.

Les premiers résultats de cette thèse ont fait l'objet de deux articles publiés dans *Chemical Physics Letters*, **357**, 78 (2002) et *Journal of Physical Chemistry A*, **106**, 10144 (2002). Trois articles sont également en cours de rédaction.

Perspectives

Dans la continuité du travail présenté dans le cadre de cette thèse, quelques perspectives peuvent être dégagées. D'un point de vue expérimental, les points suivants pourront

être améliorés :

- L'analyse par la méthode de Poisson et par la matrice de branchement pourrait être utilisée si les impulsions étaient suffisamment courtes (laser femtoseconde). Dans ce cas, cette méthode exacte serait très rapide car elle ne repose que sur une inversion de matrice.

- On pourrait imaginer une amélioration de la méthode basée sur la diagonalisation de la matrice d'évolution, cette méthode étant la plus générale, la plus exacte et la plus souple. Il serait envisageable de la coupler au programme de simulation des formes de signaux délivrées par le détecteur. On obtiendrait ainsi plus d'informations expérimentales (rapport de branchement, profil temporel des pics). La précision attendue serait d'autant meilleure que la résolution temporelle du spectromètre de masse est grande.

- Le programme de simulation devra être enrichi pour prendre en compte plusieurs voies de fragmentation.

D'un point de vue purement expérimental,

- Notre expérience a permis de mesurer des constantes de dissociation sur un large domaine d'énergie interne déposée dans la molécule (comparé aux autres mesures expérimentales) mais qui reste encore insuffisant pour valider vraiment une des lois d'évolution utilisées. L'utilisation d'impulsions laser plus courtes d'une part, et l'exploitation de la forme temporelle des signaux issus d'un spectromètre de masse de meilleure résolution d'autre part, permettraient certainement d'élargir le domaine d'énergie testé de manière très significative.

D'un point de vue théorique, les perspectives sont également nombreuses :

- La simulation spectrale des spectres d'absorption IR des molécules PAHs déshydrogénées ou surhydrogénées devrait être engagée dans la mesure où ces espèces moléculaires doivent être présentes dans le milieu interstellaire. De même, la simulation spectrale d'autres PAHs contenant des cycles pentagonaux devra être poursuivie afin de confirmer la signature spectroscopique observée autour de $16.4 \mu\text{m}$. D'un point de vue général, il serait intéressant de s'attaquer au problème de la caractérisation spectroscopique des PAHs comportant une centaine d'atomes de carbone. En effet, les modèles astrophysiques semblent montrer que ce domaine de taille est tout particulièrement important.

- Le modèle statistique utilisé pour décrire les effets de l'anharmonicité sur les fréquences vibrationnelles devra être appliqué afin d'extraire des informations quantitatives dans les gros systèmes aromatiques.

- On pourrait également imaginer de perfectionner le modèle TB afin d'améliorer l'accord simulation/expérience. En particulier, la partie répulsive du potentiel, traitée dans notre modèle comme une somme d'interactions binaires, pourrait être mieux prise en compte. Dans cette nouvelle version un nouveau jeu de paramètres devrait être optimisé.

- La dynamique de fragmentation est en cours d'étude dans le cadre de la théorie de l'espace des phases. Le modèle de calcul de la densité d'états anharmonique, développé

au cours de cette thèse, sera utilisé pour calculer la constante de fragmentation pour la perte d'un hydrogène atomique. Le formalisme pourra être étendu ensuite afin d'obtenir des informations sur la dynamique de la perte de la molécule H_2 ou bien la perte de la molécule d'acétylène C_2H_2 , processus bien caractérisé dans les systèmes non compacts.

Septième partie

Annexes

Annexe1 : Calcul des coefficients du développement des fréquences

Quelques développements limités usuels :

$$(1+x)^a = 1 + ax + a(a-1)x + \sum_{n=2}^{\infty} a(a-1)\dots(a-n) \frac{x^n}{n!}$$
$$\ln(1+x) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{x^n}{n!}$$

Relation entre l'énergie libre F et la fonction de partition Z :

$$F = -k_B T \ln Z$$

Ordre 2

En se limitant à l'ordre 2, la fonction de partition anharmonique classique peut s'écrire :

$$Z(\beta) = Z_0(\beta) \left(1 + \frac{\alpha_1}{\beta} - \frac{\alpha_2}{2\beta^2} \right)$$

avec $Z_0(\beta)$, la fonction de partition harmonique classique

on obtient :

$$F(\beta) = F_0(\beta) - \alpha_1 \frac{1}{\beta^2} + \frac{1}{2} (\alpha_2 + \alpha_1^2) \frac{1}{\beta^3} \quad (16.42)$$

D'après l'équation 11.9, $F(\beta)$ peut être exprimée comme :

$$F(\beta) = F_0(\beta) - \frac{\chi_1}{\beta^2} + \frac{\chi_2}{2\beta^3} \quad (16.43)$$

On identifie les coefficients de même terme dans les équations (16.42) et (16.43) :

$$\chi_1 = \alpha_1$$
$$\chi_2 = (\alpha_2 + \alpha_1^2)$$

Ensuite,

$$Z(\beta) = e^{-\beta V_0} \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{\beta \hbar \omega_i} = e^{-\beta V_0} \frac{1}{(\beta \hbar \bar{\omega})^g}$$

$$F(\beta) = F_0(\beta) + \frac{g}{\beta} \left(1 - \frac{\gamma_1}{\beta} + \frac{\gamma_2}{2\beta^2} \right)$$

$$= F_0(\beta) - g\gamma_1 \frac{1}{\beta^2} + \frac{g}{2} (\gamma_2 - \gamma_1^2) \frac{1}{\beta^3}$$

$$\chi_1 = g\gamma_1$$

$$\chi_2 = g(\gamma_2 - \gamma_1^2)$$

$$\gamma_1 = \frac{\chi_1}{g} = \frac{\alpha_1}{g}$$

$$\gamma_2 = \frac{1}{g} \left(\chi_2 + \frac{\chi_1^2}{g} \right)$$

Ordre 3

$$F(\beta) = F_0(\beta) + \frac{g}{\beta} \ln \left(1 - \frac{\gamma_1}{\beta} + \frac{\gamma_2}{2\beta^2} - \frac{\gamma_3}{6\beta^3} \right)$$

$$= F_0(\beta) - g\gamma_1 \frac{1}{\beta^2} + \frac{g}{2} (\gamma_2 - \gamma_1^2) \frac{1}{\beta^3} - \frac{g}{6} (\gamma_3 - 3\gamma_1\gamma_2 + 2\gamma_1^3) \frac{1}{\beta^4}$$

$$F(\beta) = F_0(\beta) - \frac{\chi_1}{\beta^2} + \frac{\chi_2}{2\beta^3} - \frac{\chi_3}{6\beta^4}$$

$$\chi_1 = g\gamma_1$$

$$\chi_2 = g(\gamma_2 - \gamma_1^2)$$

$$\chi_3 = g(\gamma_3 - 3\gamma_1\gamma_2 + 2\gamma_1^3)$$

$$\gamma_1 = \frac{\chi_1}{g} = \frac{\alpha_1}{g}$$

$$\gamma_2 = \frac{1}{g} \left(\chi_2 + \frac{\chi_1^2}{g} \right)$$

$$\gamma_3 = \frac{\chi_3}{g} + \frac{3\chi_1}{g^2} \left(\chi_2 + \frac{\chi_1^2}{g} \right) - \frac{2\chi_1^3}{g^3}$$

Ordre 4

$$\begin{aligned}
F(\beta) &= F_0(\beta) + \frac{g}{\beta} \left(1 - \frac{\gamma_1}{\beta} + \frac{\gamma_2}{2\beta^2} - \frac{\gamma_3}{6\beta^3} + \frac{\gamma_4}{24\beta^4} \right) \\
&= F_0(\beta) - g\gamma_1 \frac{1}{\beta^2} + \frac{g}{2} (\gamma_2 - \gamma_1^2) \frac{1}{\beta^3} - \frac{g}{6} (\gamma_3 - 3\gamma_1\gamma_2 + 2\gamma_1^3) \frac{1}{\beta^4} \\
&\quad + \frac{g}{24} (\gamma_4 - 3\gamma_2^2 - 4\gamma_1\gamma_3 - 6\gamma_1^4 + 12\gamma_1^2\gamma_2) \frac{1}{\beta^5}
\end{aligned}$$

$$\chi_1 = g\gamma_1$$

$$\chi_2 = g(\gamma_2 - \gamma_1^2)$$

$$\chi_3 = g(\gamma_3 - 3\gamma_1\gamma_2 + 2\gamma_1^3)$$

$$\chi_4 = g(\gamma_4 - 3\gamma_2^2 - 4\gamma_1\gamma_3 - 6\gamma_1^4 + 12\gamma_1^2\gamma_2)$$

$$\gamma_1 = \frac{\chi_1}{g} = \frac{\alpha_1}{g}$$

$$\gamma_2 = \frac{1}{g} \left(\chi_2 + \frac{\chi_1^2}{g} \right)$$

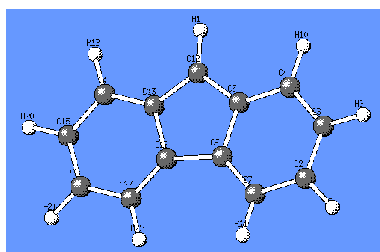
$$\gamma_3 = \frac{\chi_3}{g} + \frac{3\chi_1}{g^2} \left(\chi_2 + \frac{\chi_1^2}{g} \right) - \frac{2\chi_1^3}{g^3}$$

$$\gamma_4 = \frac{\chi_4}{g} + \frac{3}{g^2} \left(\chi_2 + \frac{\chi_1^2}{g} \right)^2 + \frac{4\chi_1}{g} \left(\frac{\chi_3}{g} + \frac{3\chi_1}{g^2} \left(\chi_2 + \frac{\chi_1^2}{g} \right) - \frac{2\chi_1^3}{g^3} \right) + \frac{4\chi_1^4}{g^2}$$

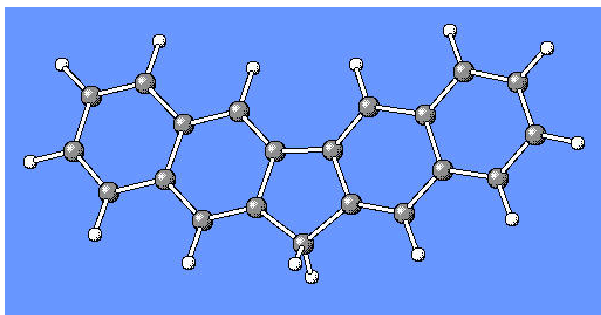
Annexe2 : Calculs ab initio

Géométries

Fluorène-H ($C_{13}H_9$)



$C_{21}H_{14}$



Fréquences

Les fréquences tabulées dans les tables ci-dessous sont obtenues à l'aide du programme GAUSSIAN 98 : B3LYP/cc-pvdz. Les fréquences harmoniques sont exprimées en cm^{-1} et les intensités en $km\ mol^{-1}$. Il est à noter que les fréquences ne sont pas corrigées.

	$C_{13}H_{10}$		$C_{13}H_{10}^+$	
	freq.	int.	freq.	int.
1	100.0410	0.3674	85.6803	1.0590
2	138.9336	0.0000	128.4460	0.0000
3	216.9282	0.1932	220.0333	0.4282
4	244.4540	6.2012	231.2804	6.6934
5	279.4887	0.0000	250.3016	0.0000
6	420.1861	0.3520	397.4451	2.9740
7	426.0212	4.6434	422.3539	0.8753
8	445.9340	0.0000	442.6062	6.5089
9	485.4329	0.9683	457.2617	0.0000
10	497.6268	0.2447	501.3631	0.0343
11	551.2684	0.1909	502.7911	0.0000
12	580.6401	0.0000	524.2733	0.2140
13	632.7166	7.6891	614.4408	32.0130
14	641.6220	0.2941	622.9072	1.3756
15	715.7838	3.9423	671.3961	12.2524
16	748.6087	0.0000	734.6997	0.0000
17	755.2791	0.0308	742.2736	0.1911
18	760.7910	77.4085	780.8603	75.7894
19	811.2891	0.0000	802.4931	3.4110
20	814.8387	0.2173	837.1722	0.0000
21	852.0715	0.1429	843.5586	0.0106
22	876.5521	0.9368	870.4052	0.0094
23	891.2342	0.0001	898.2395	0.0000
24	932.7408	0.0955	953.1270	1.7795
25	959.1613	0.0000	993.3910	0.0000
26	974.9875	2.9464	998.7007	3.9016
27	997.1586	0.0001	1002.8377	69.3635
28	998.8205	0.0224	1025.1240	0.5921
29	1022.6603	1.7062	1025.1761	3.0332
30	1047.4494	0.6225	1026.2264	0.0000

	$C_{13}H_{10}$		$C_{13}H_{10}^+$	
	freq.	int.	freq.	int.
31	1049.4429	5.7982	1027.1233	2.0335
32	1113.3770	2.5759	1123.3149	4.3315
33	1127.0551	0.0340	1126.5666	7.0800
34	1149.4586	0.0000	1162.8108	0.0001
35	1166.2388	0.3352	1163.4497	50.0740
36	1169.0692	0.0184	1174.9378	14.0043
37	1184.6307	2.0038	1184.3456	4.4942
38	1205.8410	3.0045	1194.8712	5.3699
39	1218.2692	3.1404	1216.4496	9.1976
40	1255.8387	2.2449	1265.1978	0.2463
41	1316.4054	0.6632	1330.9767	0.9785
42	1321.8710	0.0349	1358.4773	0.2868
43	1359.8603	12.7616	1397.9525	0.6206
44	1388.0348	0.0436	1400.5587	0.4853
45	1423.6827	8.1482	1417.6537	38.8394
46	1477.4093	12.1282	1436.9110	7.1362
47	1480.0425	20.9861	1469.7828	40.7533
48	1509.4385	6.1140	1490.4495	36.9763
49	1511.4885	0.2137	1512.0493	6.3391
50	1628.3516	1.1009	1539.6631	22.7839
51	1632.8987	0.3652	1572.1268	12.1841
52	1660.1549	0.0255	1619.8776	438.8811
53	1660.3068	3.2361	1664.1594	0.0103
54	3023.3966	13.9791	3040.4544	0.6072
55	3056.2866	9.8835	3077.5087	0.0945
56	3166.9905	2.8325	3197.7525	0.0437
57	3167.4743	7.3843	3198.1066	0.0231
58	3173.1578	2.5722	3205.0378	0.3257
59	3174.8863	5.0427	3207.2863	0.0300
60	3184.7085	6.3715	3211.4288	0.0024
61	3186.1080	41.0164	3212.3151	0.0545
62	3197.6678	49.1568	3221.4068	0.0137
63	3198.3885	5.1340	3222.4193	0.1602

$C_{13}H_9$			$C_{13}H_9^+$			
	freq.	int.		freq.	int.	
1	A'	109.6463	1.4959	A'	105.5574	3.0043
2	A''	137.6109	0.0000	A''	122.7271	0.0000
3	A'	217.0348	0.3461	A'	217.7156	0.0958
4	A''	285.1632	0.0000	A''	267.8461	0.0000
5	A'	309.2343	2.1658	A'	306.030	9.0957
6	A'	421.5793	6.1876	A'	392.5124	6.9048
7	A'	427.7341	0.4484	A'	424.1254	0.0708
8	A''	450.6278	0.0000	A''	425.9776	0.0000
9	A''	498.3747	0.0033	A''	495.2572	10.5376
10	A''	542.9371	4.1331	A'	520.7510	0.5085
11	A'	548.3363	3.7980	A''	524.4682	60.6756
12	A''	576.3398	0.0000	A''	541.6670	0.0000
13	A''	625.7968	0.7390	A''	615.8965	3.2330
14	A'	652.3695	1.0487	A'	653.6022	2.2856
15	A'	723.1379	3.7641	A'	727.8467	48.0286
16	A'	744.3684	59.1589	A'	746.0762	0.0302
17	A'	751.9174	0.0252	A''	786.4389	0.0000
18	A''	761.2774	0.0000	A'	794.3424	42.5155
19	A'	806.1360	28.1898	A''	797.7047	0.0000
20	A''	809.1677	0.0000	A''	861.2046	0.1017
21	A''	852.0662	1.9474	A'	882.2184	0.2185
22	A'	883.0838	0.0641	A'	902.7014	3.2644
23	A'	885.3539	0.7628	A''	937.2547	0.0000
24	A''	895.6699	0.0000	A'	975.1969	0.4607
25	A'	953.8320	2.8088	A''	995.9542	0.0000
26	A''	956.0892	0.0000	A''	1006.0987	64.3935
27	A''	988.8766	0.0000	A'	1015.3768	5.7003
28	A''	990.6913	0.0363	A''	1032.0426	0.0000
29	A''	1006.7293	0.1112	A''	1033.9831	3.1897
30	A'	1037.9786	0.4914	A'	1033.9991	0.0786
31	A''	1039.4838	2.6411	A'	1034.7857	0.2385
32	A''	1108.2391	7.3275	A''	1100.0226	203.5087
33	A'	1112.9529	0.2757	A'	1109.2680	3.0960
34	A''	1139.1151	6.4546	A''	1143.4671	58.3548
35	A'	1165.9115	0.0000	A''	1180.9929	46.1357
36	A''	1168.3543	1.9189	A'	1188.2650	2.1790
37	A'	1211.5045	4.0708	A'	1202.5117	8.2522
38	A''	1237.5624	0.0399	A''	1261.7070	66.9450
39	A'	1274.1572	9.6941	A'	1301.1566	5.5014
40	A'	1311.8999	0.5479	A'	1316.8108	14.4856
41	A''	1334.6248	0.1848	A''	1319.3623	15.9168
42	A''	1361.0984	6.2343	A''	1363.0284	126.7245
43	A'	1396.5590	0.0109	A'	1430.0519	10.1312
44	A''	1462.5536	17.1598	A''	1461.0568	13.4233
45	A'	1465.5388	2.2974	A'	1479.8649	10.3650
46	A''	1499.3883	10.072	A''	1503.0096	71.0883
47	A'	1503.4209	4.4882	A'	1539.6013	88.1622
48	A''	1610.1748	26.7994	A''	1623.4150	426.1283
49	A'	1612.3581	0.1246	A'	1624.6361	2.0131
50	A''	1620.4600	8.7082	A''	1645.4623	134.4446
51	A'	1634.7227	8.7082	A'	1655.0397	38.3329
52	A''	3169.3547	0.8559	A''	3197.5183	0.0078
53	A'	3170.3710	3.7978	A'	3198.0396	0.0248
54	A''	3175.2230	0.8940	A''	3202.6789	0.2177
55	A'	3176.7626	0.8016	A'	3203.1956	0.0605
56	A''	3186.4172	3.8039	A''	3210.2540	0.0352
57	A'	3187.1357	47.3770	A'	3210.3054	0.7044
58	A''	3199.2144	56.4904	A'	3211.3327	0.1894
59	A'	3199.8266	2.7226	A''	3223.5883	0.1437
60	A'	3215.5152	8.8627	A'	3223.6821	0.0361

	C ₂₁ H ₁₄		C ₂₁ H ₁₄		
	freq.	int.	freq.	int.	
1	44.8162	0.1825	51	1045.1917	0.7625
2	77.1444	0.0000	52	1108.1117	0.1863
3	109.4611	0.0357	53	1139.6096	0.7444
4	115.7417	0.0000	54	1156.9314	0.0000
5	145.9133	2.3096	55	1160.9286	0.5850
6	216.3967	0.3019	56	1165.0139	5.7294
7	260.0094	0.0000	57	1165.8100	0.8079
8	274.6645	0.0075	58	1170.0242	3.7656
9	275.1525	0.6473	59	1191.3812	1.5483
10	287.3591	1.7375	60	1223.2592	3.2029
11	336.9305	0.0000	61	1228.2161	17.7801
12	386.6833	1.1189	62	1242.0008	0.1271
13	403.4267	2.3694	63	1249.4918	10.7404
14	436.6470	0.0000	64	1266.6482	0.8667
15	458.4616	0.0483	65	1275.0809	1.7973
16	488.2253	0.0000	66	1279.7988	8.1807
17	489.8779	19.3163	67	1356.6825	3.1692
18	502.1733	8.3393	68	1367.1838	2.2234
19	529.1721	0.3386	69	1406.8833	1.1727
20	566.8702	0.0000	70	1408.6680	0.1960
21	575.6827	0.0045	71	1420.2828	1.9373
22	581.8281	1.4421	72	1422.8994	2.6661
23	619.2815	0.7411	73	1439.9683	4.9848
24	634.2044	6.7713	74	1467.7179	10.3110
25	652.5728	0.5580	75	1474.9073	0.4967
26	712.9911	0.0028	76	1492.1867	6.9077
27	730.4488	2.6755	77	1500.3184	5.0056
28	749.6135	0.0000	78	1540.9464	0.1503
29	763.9625	53.4789	79	1542.1976	34.3446
30	775.0913	0.0000	80	1620.0847	2.1057
31	781.1746	0.1928	81	1632.5086	1.2399
32	786.5735	0.0040	82	1659.5907	0.0189
33	793.7355	0.1841	83	1661.8442	4.2623
34	794.4456	0.0000	84	1679.4337	1.0115
35	816.3676	0.0539	85	1689.6308	1.3045
36	869.1615	1.6728	86	3023.4696	15.8119
37	871.9825	0.0000	87	3056.4464	9.4434
38	882.5746	38.6547	88	3163.1875	1.5357
39	902.6212	0.1369	89	3163.3235	12.0669
40	909.2056	0.4949	90	3165.9386	2.1675
41	912.2318	0.0001	91	3166.1455	15.3231
42	917.2602	5.5985	92	3168.2259	4.6714
43	924.4486	0.0000	93	3169.8512	11.5761
44	966.1367	1.3415	94	3171.5632	0.0840
45	973.3168	0.0000	95	3173.2826	2.6324
46	976.5407	10.2983	96	3184.7515	4.8232
47	979.9408	0.3512	97	3184.8082	54.5619
48	1002.5802	0.0000	98	3198.1769	65.1575
49	1002.6322	0.0122	99	3198.3626	4.4535
50	1045.0115	4.4386			

Bibliographie

- Allamandola, L., Hudgins, D., Sandford, S., 1999. *Astrophys. J. Lett.* 511, L115.
- Allamandola, L., Tielens, A., Barker, J., 1985. *Astrophys. J. Series* 290, L25.
- Allamandola, L., Tielens, A., Barker, J., 1989. *Astrophys. J. Series* 71, 733.
- Almenningen, A., Bastiansen, O., Dyvik, F., 1961. *Acta Crystallogr.* 14, 1.
- Amon, L., Reinhardt, W., 2000. *J. Chem. Phys.* 113, 3573.
- Andersen, H., 1980. *J. Chem. Phys.* 72, 2384.
- Aubanel, E., Wardlaw, D., 1988. *J. Chem. Phys.* 88, 425.
- Barker, J., 1983. *Chem. Phys.* 77, 301.
- Bauschlicher, C., 2002. *Astrophys. J.* 564, 782.
- Bauschlicher, C., Bakes, E., 2000. *Chem. Phys.* 262, 285.
- Bauschlicher, C., Langhoff, S., 1997. *Spectrochim. Acta Part A* 53, 1225.
- Benson, S., 1965. *J. Chem. Educat.* 42, 503.
- Berblinger, M., Schlier, S., 1992. *J. Chem. Phys.* 96, 6834.
- Berens, P., Wilson, K., 1981. *J. Chem. Phys.* 74, 4872.
- Bernard, J., d'Hendecourt, L., Léger, A., 1989. *Astron. Astrophys.* 220, 245.
- Bichara, C., Gaspard, J., Mathieu, J., 1987. *Phys. Lett. A* 119, 461.
- Boesl, U., Neusser, H., R.Weinkauff, Schlag, E., 1982. *J. Phys. Chem.* 86, 4857.
- Boissel, P., Parseval, P., Marty, P., Lefèvre, G., 1997. *J. Chem. Phys.* 106, 4973.
- Borghesi, A., Bussoletti, E., Colangi, L., 1987. *Astrophys. J.* 314, 422.
- Borjesson, L., Nordholm, S., Andersson, L., 1991. *Chem. Phys. Lett.* 186, 65.
- Boudin, N., 2001. Recherche de signatures spectrales des cations aromatiques dans l'absorption diffuse interstellaire : Confrontation spectroscopie de laboratoire-observation astronomiques. Thèse de doctorat, Université Paris XI.
- Boulanger, F., Abergel, A., Bernard-JP, J., Cesarsky, D., Puget, J., Reach, W., Ryter, C., Cesarsky, C., Sauvage, M., Tran-D, Vigroux, Falgarone, E., Lequeux, J., Perault, M., Rouan, D., 1998. *Astronom. Soc. Pacific Conf. Series* 132, 15.

- Boulanger, F., P.Cox, Jones, A., 2000. Space Infrared Astronomy today and tomorrow, F. Casoli and J. Lequeux and F. David. EDP Sciences & Springer-Verlag.
- Boyé, S., 2001. Etude expérimentale de la structure et de la dynamique des états de rydberg de la molécule d'acétylène par excitation laser multiphotonique et rayonnement synchrotron ; approche théorique de l'isomère vinylidène. application astrophysique. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud.
- Brenner, J., Barker, J., 1992. *Astrophys. J.* 388, L39.
- Brock, C., Dunitz, J., 1982. *Acta Crystallogr.* A38, 2218.
- Calvo, F., Doye, J., Wales, D., 2001. *J. Chem. Phys.* 115, 9627.
- Campargue, R., 1970. Thèse d'état, Université de Paris .
- Cané, E., Miani, A., Palmieri, P., Tarroni, R., Trombetti, A., 1997a. *J. Chem. Phys.* 53, 1839.
- Cané, E., Miani, A., Palmieri, P., Tarroni, R., Trombetti, A., 1997b. *Spectrochem. Acta Part A* 53, 1839.
- Car, R., Parrinello, M., 1985. *Phys. Rev. Lett.* 55, 2471.
- Chadi, D., 1984. *Phys. Rev. Lett.* 29, 785.
- Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., Laloë, F., 1977. *Mécanique Quantique. Vol. II. Collection Enseignement des Sciences*, 16, p. 1180.
- Colangeli, L., Mennella, V., Bussoletti, E., 1992. *Astrophys. J* 385, 577.
- Cook, D., Schlemmer, S., Balucami, N., Wagner, D., Harrison, J., Steiner, B., Saykally, R., 1998. *J. Phys. Chem. A* 102, 1465.
- Coupanec, P. L., Rouan, D., Leger, A., 1998. *Astronom. Astrophys.* 338, 217.
- Coupanec, P. L., Rouan, D., Moutou, C., Leger, A., 1999. *Astronom. Astrophys.* 347, 669.
- Cruikshank, D., Spacks, R., 1960. *Proc. R. Soc. London* A258, 270.
- Daggette, V., Brown, F., Kollman, P., 1991. *J. Am. Chem. Soc.* 113, 4484.
- Davidson, B., Pickett, W., 1994. *Phys. Rev. B* 49, 11253.
- de Frees, D., Miller, M., Talbi, D., Pauzat, F., Ellinger, Y., 1993. *Astrophys. J.* 408, 530.
- de Koning, M., Antonelli, A., 1997. *Phys. Rev. B* 55, 735.
- de Koning, M., Antonelli, A., Yip, S., 1999. *Phys. Rev. Lett.* 83, 3973.
- de Koning, M., Cai, W., Antonelli, A., Yip, S., 2000. *Computing in Science and Engineering* , 88.
- Desesquelles, P., 2002. Travail réalisé en coloboration, Institut de Physique Nucléaire .
- Dibben, M., Kage, D., Szczepanski, J., Eyler, J., Vala, M., 2001. *J. Phys. Chem. A* 105, 6024.

- Douin, S., 1994. Spectroscopie des agrégats aniline-(argon)_n et de quelques dérivés. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud.
- Duley, W., 1988. MNRAS 234, 61p.
- Duley, W., Williams, D., 1981. MNRAS 196, 269.
- Ellinger, Y., Pauzat, F., Lengsfeld, B., 1999. J. Mol. Struct. (Theochem) 458, 203.
- Farantos, S., Murrell, J., Hajduk, J., 1984. Chem. Phys. 81, 828.
- Fayette, F., 2002. Travail réalisé en collaboration, stage de licence de physique fondamentale .
- Ferrenberg, A., Swendsen, R., 1988. Phys. Rev. Lett. 1, 2635.
- Flickinger, G., Wdowiak, T., 1990. Astrophys. J. 362, L71.
- Forst, W., 1973. Theory of Unimolecular Reactions. Academic press, New York.
- Furic, K., Colombo, L., Baranovic, G., Ljucaj, A., 1979. J. Chem. Phys. 70, 802.
- Gillet, F., Forrest, W., Merrill, K., 1973. Astrophys. J. 183, 87.
- Goodwin, L., 1991. J. Phys. Cond. Matter 3, 3869.
- Goodwin, L., Skinner, A., Pettifor, D., 1989. Europhys. Lett. 9, 71.
- Granucci, G., Ellinger, Y., Boissel, P., 1995. Chem. Phys. 191, 165.
- Guillot, B., 1991. J. Chem. Phys. 95, 1543.
- Habart, E., 2001. Couplage entre le gaz et les grains dans le milieu interstellaire. Thèse de doctorat, Université Paris 7.
- Harrison, W., 1980. Electronic Structure and the Properties of Solids. W.H. Freeman, San Francisco.
- Hermine, P., 1994. Etude de molécule aromatiques polycycliques en jet supersonique par fluorescence induite par laser et applications astrophysiques. Thèse de doctorat, Université Paris XI.
- Herzberg, G., 1950. Molecular Spectra and Molecular Structure, 2nd Edition. Vol. 1. Van Nostrand Reinhold Company.
- Ho, Y., Dunbar, R., Lifshitz, C., 1995. J. Am. Chem. Soc. 117, 6504.
- Hochstrasser, R., Nyi, C., 1979. J. Chem. Phys. 70, 1112.
- Hony, S., Kerckhoven, C. V., Peeters, E., Tielens, A., 2001. Astron. Astrophys. 370, 1030.
- Hoover, W., 1985. Phys. Rev. A 31, 1695.
- Horsfield, A. P., Pettifor, D., Sutton, A., 1996. Phys. Rev. B 54, 15773.
- Huang, J., Valentini, J., Muckerman, J., 1995. J. Chem. Phys. 102, 5695.
- Hudgins, D., Allamandola, L., 1999a. Astrophys. J. 513, L69.

- Hudgins, D., Allamandola, L., 1999b. *Astrophys. J.* 516, L41.
- Hudgins, D., Sandford, S., 1998. *J. Phys. Chem. A* 102, 353.
- Hudgins, D., Sandford, S., Allamandola, L., 1994. *J. Phys. Chem.* 98, 42.
- Infeld, L., Hull, T., 1951. *Rev. Modern. Phys.* 23, 21.
- James, F., 1998. *Function Minimization and Error Analysis, MINUIT Reference Manual, Version 94.1.* CERN Genève, Suisse.
- Jarrold, M., 1991. *Clusters of Atoms and Molecules*, edited by H. Haberland. Springer Verlag, Berlin.
- Jarzynski, C., 1997. *Phys. Rev. Lett.* 78, 2690.
- Joblin, C., 2001. communication privée .
- Joblin, C., Boissel, P., Léger, A., d'Hendecourt, L., Défourneau, D., 1995. *Astron. Astrophys.* 299, 835.
- Joblin, C., d'Hendecourt, L., Léger, A., Défourneau, D., 1994. *Astron. Astrophys.* 281, 923.
- Joblin, C., Tielens, A., Geballe, T., Wooden, D., 1996. *Astrophys. J.* 460, L119.
- Joblin, C., Toubanc, D., Boissel, P., Tielens, A., 2002. *Mol. Phys.* 100, 3595.
- Jochims, H., Baumgärtel, H., Leach, S., 1999. *Astrophys. J.* 512, 500.
- Jochims, H., Rasekh, H., Rühl, H., Baumgärtel, E., Leach, S., 1992. *Chem. Phys.* 168, 159.
- Jochims, H., Rasekh, H., Rühl, H., Baumgärtel, E., Leach, S., 1993. *J. Chem. Phys.* 88, 6182.
- Jochims, H., Rühl, E., Baumgärtel, H., Tobita, S., Leach, S., 1994. *Astrophys. J.* 420, 307.
- Johnson, B., 1985. *J. Chem. Phys.* 83, 1204.
- Johnson, B., 1987. *J. Chem. Phys.* 86, 1445.
- Jorgensen, W., Ravimohan, C., 1985. *J. Chem. Phys.* 83, 3050.
- Kassel, L., 1928. *J. Phys. Chem.* 32, 225.
- Kauffman, J., Côté, M., Smith, P., Donnal, J. M., 1989. *J. Chem. Phys.* 90, 2874.
- Keller, R., 1987 ..., ...
- Kerckhoven, C. V., Hony, S., Peeters, E., Tielens, A., Allamandola, L., Hudgins, D., Cox, P., Roelfsema, P., Voors, R., Waelkens, C., Waters, L., Wesselius, P., 2000. *Astron. Astrophys.* 357, 1013.
- Ketkar, S., Kelley, M., Fink, M., Ivey, R., 1981. *J. Mol. Struct.* 77, 127.
- Khan, F., Broughton, J., 1989. *Phys. Rev. B* 39, 3688.

- Kiermeier, A., Ernstberger, B., Neusser, H., Schlag, E., 1988. *J. Phys. Chem.* 92, 3785.
- Kim, H., Wagner, D., Saykally, R., 2001. *Phys. Rev. Lett.* 86, 5691.
- King, G., 1965. *Spectroscopy and Molecular structure*. Holt, Rinehart and Winston, Inc.
- Klippenstein, S., Faulk, J. D., Dunbar, R., 1993. *J. Chem. Phys.* 98, 243.
- Kollman, P., 1993. *Chem. Rev.* , 2395.
- Kozłowski, P., Rauhut, G., Pulay, P., 1995. *J. Chem. Phys.* 103, 5650.
- Krainov, E., 1964. *Opt. Spektrosk.* 16, 415.
- Kühlewind, H., Kiermeier, A., Neusser, H., 1986. *J. Chem. Phys.* 85, 4427.
- Kühlewind, H., Neusser, H., Schlag, E., 1982. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 51, 255.
- Labastie, P., Whetten, R., 1990. *Phys. Rev. Lett.* 65, 1567.
- Langhoff, S., 1996. *J. Phys. Chem.* 100, 2819.
- le Page, V., Snow, T., Bierbaum, V., 2001. *Astrophys. J. Supp. Series* 132, 233.
- Leach, S., 1986. *J. Electr. Spect. Rel. Phen.* 41, 427.
- Leach, S., 1989. *J. Phys. Chem.* 93, 7575.
- Léger, A., Boissel, P., Désert, F., d'Hendecourt, L., 1989a. *Astron. Astrophys.* 213, 351.
- Léger, A., d'Hendecourt, L., Défourneau, D., 1989b. *Astron. Astrophys.* 216, 148.
- Léger, A., Puger, J., 1984. *Astron. Astrophys.* 137, L5.
- Lequeux, J., 2002. *Le milieu interstellaire*. EDP Sciences/CNRS Éditions.
- Li, A., Draine, B., 2001. *Astrophys. Astron.* 550, L213.
- Ling, Y., Martin, J., Lifshitz, C., 1997. *J. Phys. Chem. A* 101, 219.
- Maier, J., Turner, D., 1973. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 69, 196.
- Marcus, R., Rice, O., 1951. *J. Phys. Coll. Chem.* 55, 894.
- Martin, J., El-Yazal, J., François, J., 1996. *J. Phys. Chem.* 100, 15358.
- Marty, P., de Parseval, P., Klotz, A., Serra, G., Boissel, P., 1996. *Astron. Astrophys.* 316, 270.
- McQuarrie, D., 1976. *Statistical Mechanics*. Harper and Row, New-York.
- Metropolis, N., A. Rosenbluth, Rosenbluth, M., Teller, A., Teller, E., 1953. *J. Chem. Phys.* 21, 1087.
- Millar, T., 1992. *MNRAS* 259, 35p.
- Morris, J., Wang, C., Ho, K., 1995. *Phys. Rev. B* 52, 4138.
- Morse, P., 1929. *Phys. Rev.* 34, 57.
- Moutou, C., 1996. *Thèse de doctorat, Université Paris VI*.

- Moutou, C., Verstraete, L., Léger, A., Sellgren, K., Schmidt, W., 2000. *Astron. Astrophys.* 354, L17.
- Mukamel, S., 1982a. *Phys. Rev. A* 26, 617.
- Mukamel, S., 1982b. *J. Chem. Phys.* 77, 173.
- NAG, 1997. NAG Fortran Library Routine Document, 1st Edition. Oxford, United Kingdom.
- Negri, F., Zgierski, M., 1993. *J. Chem. Phys.* 99, 4318.
- Neusser, H., 1989. *J. Phys. Chem.* 93, 3897.
- Noid, D., Koszykowski, M., Marcus, R., 1977. *J. Chem. Phys.* 67, 404.
- Nosé, S., 1984a. *Mol. Phys.* 52, 255.
- Nosé, S., 1984b. *J. Chem. Phys.* 81, 511.
- Omont, A., 1986. *Astronom. Astrophys.* 164, 159.
- Oomens, J., Jorj, A. V., Meijer, G., von Helden, G., 2000. *Astrophys. J.* 542, 404.
- Oomens, J., Meijer, G., von Helden, G., 2001a. *J. Phys. Chem. A* 105, 8302.
- Oomens, J., Sartakov, B., Tielens, A., Meijer, G., von Helden, G., 2001b. *Astrophys. J. Lett.* 560, L99.
- Pan, B., 2001. *Phys. Rev. B* 64, 155408.
- Papoular, R., Conard, J., Giuliano, M., Mille, G., 1989. *Astronom. Astrophys.* 217, 204.
- Parneix, P., 1993. *Dynamique des microsolutions aniline-(argon)_n par simulation numérique.* Thèse de doctorat, Université Paris-Sud.
- Pauzat, F., Talbi, D., Miller, M., Frees, D. D., Ellinger, Y., 1992. *J. Phys. Chem.* 96, 7882.
- Pearlman, D., Kollman, P., 1989. *J. Chem. Phys.* 90, 2460.
- Pech, C., Joblin, C., Poissel, P., 2002. *Astron. Astrophys.* 388, 639.
- Pechukas, P., Light, J., 1965. *J. Chem. Phys.* 42, 3281.
- Pechukas, P., Rankin, R., Light, J., 1971. *J. Chem. Phys.* 75, 1526.
- Peslherbe, G., Hase, W., 1996. *J. Chem. Phys.* 105, 7432.
- Piest, H., von Helden, G., Meijer, G., 1999. *Astrophys. J.* 520, L75.
- Piest, J., Oomens, J., Barker, J., von Helden, G., Meijer, G., 2001. *Spectrochim. Acta Part A* 57A, 717.
- Pino, T., 1999. *Spectroscopie électronique et dynamique intramoléculaire de cations aromatiques dans les conditions du milieu interstellaire ; implications astrophysiques.* Thèse de doctorat, Université Paris VI.

- Pino, T., Bréchnignac, P., Dartois, E., Demyk, K., d'Hendecourt, L., 2001. *Chem. Phys. Lett.* 339, 64.
- Pirali, O., 2002. communication privée .
- Pirali, O., Vervloet, M., 2002. en préparation .
- Ponornarev, V., Filipenko, O., Atovmyan, L., 1976. *Kristallografiya* 21, 392.
- Porezag, D., Frauenheim, T., Köhler, T., Seifert, G., Kaschner, R., 1995. *Phys. Rev. B* 51, 12947.
- Press, W., Flannery, B., Teukolsky, S., W.T.Vetterling, 1986. *Numerical Recipes : Thr Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Proch, D., Rider, D., Zare, R., 1981. *Chem. Phys. Lett.* 81, 430.
- Reinhardt, W., 1990. *J. Mol. Struct.* 223, 157.
- Rice, O., Ramsperger, H., 1928. *J. Amer. Chem. Soc.* 50, 617.
- Rivail, J., 1999. *Elément de chimie quantique à l'usage des chimistes*, deuxième Edition. EDP Sciences/CNRS Éditions.
- Robinson, M., Beegle, L., Wdowiak, T., 1995. *Planet. Space Sci.* 43, 1293.
- Rouan, D., Leger, A., Omont, A., M.Giard, 1992. *Astronom. Astrophys.* 253, 498.
- Rühl, E., Frice, S., Leach, S., 1989. *J. Phys. Chem.* 93, 6312.
- Russell, R., Soifer, B., Merrill, K., 1977a. *Astrophys. J.* 213, 66.
- Russell, R., Soifer, B., Willner, S., 1977b. *Astrophys. J.* 217, L149.
- Russell, R., Soifer, B., Willner, S., 1977c. *Astrophys. J.* 220, 568.
- Sakata, A., Wada, S., Tanabe, T., Onaka, T., 1984. *Astrophys. J.* 287, L51.
- Sakata, A., Wada, S., Tanabe, T., Tokunaga, A., 1987. *Astrophys. J.* 320, L63.
- Schutte, W., Tielens, A., Allamadondola, L., 1993. *Astrophys. J.* 415, 397.
- Sellers, H., Pulay, P., Boggs, J., 1985. *J. Am. Chem. Soc.* 107, 6487.
- Sellgren, K., 1984. *Astrophys. J* 277, 623.
- Sellgren, K., Allamandola, L., Bregman, J., Werner, M., Wooden, D., 1985. *Astrophys. J* 299, 416.
- Shida, T., 1988. *Electronic Absorption Spectra of Radical Ions*. Elsevier, Amsterdam.
- Slater, J., Koster, G., 1954. *Phys. Rev.* 94, 1498.
- Sloan, G., Hayward, T., Allamandola, L., Bregman, J., DeVito, B., Hudgins, D., 1999. *Astrophys. J.* 513, L65.
- Solov'es, E., 1978. *Sov. Phys. JETP* 48, 635.
- Stein, S., Rabinovitch, B., 1973. *J. Chem. Phys.* 58, 2438.

- Stillinger, F., Weber, T., 1982. *Phys. Rev. A* 25, 978.
- Straatsma, T., McCammon, J., 1991. *J. Chem. Phys.* 95, 1175.
- Sun, Q., Bowman, J., Gazdy, B., 1988. *J. Chem. Phys.* 89, 3124.
- Sverdlow, L., Kovner, M., Krainov, E., 1968. *Vibrational spectra of polyatomic molecules.* John Wiley & Sons, New York.
- Szczepanski, J., Banisaukas, J., Vala, M., Hirata, S., Barlett, R., Gordon, M., 2002. *J. Phys. Chem. A* 106, 63.
- Szczepanski, J., Dibben, M., Pearson, W., Eyler, J., Vala, M., 2001. *J. Phys. Chem. A* 105, 9388.
- Szczepanski, J., Drawdy, J., Wehlburg, C., Vala, M., 1995. *Chem. Phys. Lett.* 245, 539.
- Szczepanski, J., Roser, D., Personette, W., Eyring, M., Pellow, R., Vala, M., 1992. *J. Phys. Chem.* 96, 7876.
- Szczepanski, J., Vala, M., 1993a. *Astrophys. J.* 414, 179.
- Szczepanski, J., Vala, M., 1993b. *Nature* 363, 699.
- Szczepanski, J., Vala, M., Tabi, D., Parisel, O., Ellinger, Y., 1993. *J. Chem. Phys.* 98, 4494.
- Tang, M., Wang, C., Chan, C., Ho, K., 1996. *Phys. Rev. B* 53, 979.
- Tielens, A., Allamandola, L., Barker, J., Cohen, M., 1973. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Astrophysics.* ed. A. Léger & L. d'Hendecourt and Boccarra, Dordrecht : Reidel.
- Torii, H., 1999. *Chem. Phys. Lett.* 306, 381.
- Torii, H., 2000a. *J. Phys. Chem. A* 104, 413.
- Torii, H., 2000b. *Vib. Spectrosc.* 24, 3.
- Torii, H., 2003. *communication privée* .
- Torii, H., Ueno, Y., Sakamoto, A., Tasumi, M., 1999. *J. Phys. Chem. A* 103, 5557.
- Troë, J., Wagner, H., Bunsenges, B., 1967. *Physik. Chem.* 71, 937.
- Tuyarot, D. E., Koiller, B., Capaz, R., 2000. *Phys. Rev. B* 61, 7187.
- Vala, M., Szczepanski, J., Pauzat, F., Parisel, P., Talbi, D., Ellinger, Y., 1994. *J. Phys. Chem.* 98, 9187.
- Verstraete, L., 2001. *Thèse d'habilitation, Université Paris XI* .
- Wadi, H., Pollak, E., 1999. *J. Chem. Phys.* 110, 8246.
- Wagner, D., Kim, H., Saykally, R., 2000. *Astrophys. J* 545, 854.
- Wales, D., Popelier, P., Stone, A., 1995. *J. Chem. Phys.* 102, 5551.

- Wallace, R., 1976. Chem. Phys. Lett. 37, 176.
- Wang, C., Chan, C., Ho, K., 1989. Phys. Rev. B 39, 8592.
- Wang, C., Chan, C., Ho, K., 1990. Phys. Rev. B 42, 11276.
- Wang, C., Ho, K., 1994a. Phys. Rev. B 50, 12429.
- Wang, C., Ho, K., 1994b. J. Phys. Condensed Matter 6, L239.
- Wang, C., Ho, K., Chan, C., 1993. Phys. Rev. B 47, 14835.
- Wang, C., Xu, C., Chan, C., Ho, K., 1992. J. Phys. Chem. 96, 3563.
- Wang, Y., Mak, C., 1995. Chem. Phys. Lett. 235, 37.
- Wardlaw, D., Marcus, R., 1984. Chem. Phys. Letters 110, 230.
- Wardlaw, D., Marcus, R., 1985. J. Chem. Phys. 83, 3462.
- Wardlaw, D., Marcus, R., 1988. Adv. Chem. Phys. Part. I 70, 231.
- Watanabe, M., Reinhardt, W., 1990. Phys. Rev. Lett. 65, 3301.
- Whitten, G., Rabinovitch, B., 1963. J. Chem. Phys. 38, 2466.
- Wiley, W., McLaren, I., 1955. Rev. Sci. Instr. 26, 1150.
- Williams, R., Leone, S., 1995. Astrophys. J. 443, 675.
- Willner, S., Soifer, B., Russell, R., Joyce, R., Gillet, F., 1977. Astrophys. J. 217, L121.
- Winn, M., Rassinger, M., Hafner, J., 1997. Phys. Rev. B 55, 5364.
- Xu, C., Wang, C., Chan, C., Ho, K., 1991. Phys. Rev. B 43, 5024.
- Xu, C., Wang, C., Chan, C., Ho, K., 1992. J. Phys. : Condensed Matter 4, 6047.
- Yu, J., Kalia, R., Vashishta, P., 1993. Appl. Phys. Lett. 63, 3152.
- Yu, J., Kalia, R., Vashishta, P., 1994. Phys. Rev. B 49, 5008.
- Zerbetto, F., Zgierski, M., 1986. Chem. Phys. 110, 421.
- Zhang, B., Wang, C., Chan, C., Ho, K., 1993. J. Phys. Chem 97, 3134.
- Zhang, B., Wang, C., Ho, K., 1992. Chem. Phys. Lett. 193, 225.
- Zhang, K., Guo, B., Colarusso, P., Bernath, P., 1996. Science 274, 582.

Liste des acronymes utilisés

(nous utilisons des acronymes anglais pour l'usage)

PAHs	Polycyclic Aromatic Hydrocarbures
AIBs	Aromatic infrared bands
UIBs	Unidentified Infrared Bands
MC	Monte Carlo
MD	Molecular Dynamics
TBMD	Tight Binding Molecular Dynamics
AS	Adiabatic Switching
RS	Reversible Scaling
DOS	Density Of States
REMPI	Resonant Enhanced MultiPhoton Ionisation
RRK	Rice, Ramsperger and Kassel
RRKM	Rice, Ramsperger, Kassel and Marcus.
PST	Phase Space Theory
PTD	Photo-Thermo-Dissociation
RETOF	REflectron Time-Of-Flight
TRPD	Time Resolved PhotoDissociation
FTICR-MS	Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass

Signification des principaux symboles

g	nombre de degrés de liberté
$g(t)$	fonction "adiabatic switching"
$\lambda(t)$	fonction "reversible scaling"
t_{AS}	temps de simulation d'Adiabatic Switching
t_{RS}	temps de simulation de Reversible Scaling
H_{TB}	Hamiltonien du type des liaisons fortes (Tight-Binding)
N	nombre d'atomes dans la molécule
m_i	masse de $i^{\text{ième}}$ atome
E_{cin}	énergie cinétique du système
k_B	constante de Boltzmann
E_{ZPE}	énergie de point zéro harmonique et anharmonique
V_{TB}	énergie potentielle du type Tight-Binding

Facteur de conversion d'énergie

	Joule	kcal/mol	eV	Hartree	Kelvin	Hz	cm ⁻¹
1 Joule	1 J	1.438363 10 ²⁰	6.2415064(19) 10 ¹⁸	2.2937104(14) 10 ¹⁷	7.242924(61) 10 ²²	1.50918897(90) 10 ³³	5.034 1125(30) 10 ²²
1 kcal/mol	6.952350 10 ⁻²¹	1	4.339313 10 ⁻²	1.594668 10 ⁻³	5.035534 10 ²	1.049241 10 ¹³	3.499891 10 ²
1 eV	1.60217733(49) 10 ⁻¹⁹	2.304512 10 ¹	1	3.6749309(11) 10 ⁻²	1.160445(10) 10 ⁴	2.41798836(72) 10 ¹⁴	8.0655410(24) 10 ³
1 Hartree	4.3597482(26) 10 ⁻¹⁸	6.270899 10 ²	2.72113961(81) 10 ¹	1	3.157733(27) 10 ⁵	6.5796838999(78) 10 ¹⁵	2.1947463067 10 ⁵
1 Kelvin	1.380658(12) 10 ⁻²³	1.985887 10 ⁻³	8.617385(73) 10 ⁻⁵	3.166829(27) 10 ⁻⁶	1	2.083674(18) 10 ¹⁰	6.950387(59) 10 ⁻¹
1 Hz	6.6260755(40) 10 ⁻³⁴	9.530699 10 ⁻¹⁴	4.1356692(12) 10 ⁻¹⁵	1.5198298508(18) 10 ⁻¹⁶	4.799216(41) 10 ⁻¹¹	1	3.335640951... 10 ⁻¹¹
1 cm ⁻¹	1.9864475(12) 10 ⁻²⁵	2.857232 10 ⁻⁵	1.23984244(37) 10 ⁻⁶	4.5563352672(54) 10 ⁻⁸	1.438769(12) 10 ⁻²	2.997924580... 10 ⁸	1

Conversion $\left(\text{D } \text{\AA}^{-1} \text{amu}^{-1/2}\right)^2$ en km mol^{-1} (Torii, 2003)

$$1 \left(\text{D } \text{\AA}^{-1} \text{amu}^{-1/2}\right)^2 = 10^{-25} \frac{\pi N_A^2}{3c^2} = 42.256005 \text{ km mol}^{-1}$$

Index

- Absorption, 220, 226, 242–245
 atténuation, 267, 268, 271, 272, 281, 283
 constante d', 243, 247
 laser, 210, 225
 section efficace, 243, 263–266, 281–283
- Adams Moulton prédicteur-correcteur (algorithme), 34, 36–38
- Adiabatic Switching (méthode), 17, 47, 49–53, 60, 63, 65, 73, 80, 81, 140
 fonction, 51–53
 Hamiltonien, 50–51, 75
 temps de simulation, 52, 81
- AIBs (Aromatic infrared bands), 9, 198
- Airy (fonction d'), 65
- Anharmonicité
 coefficient d', 120, 195
 effet d', 19, 62, 68, 100, 102, 114, 119, 140, 180, 190, 196, 197, 204, 293–296
 fonction d', 68, 101
 paramètre d', 98
- Anthracène, 129, 140–142, 144, 146, 155, 156, 206, 208
- Approximation adiabatique, 16
- Aromatique
 définition, 142
 milieu interstellaire, 47
 paramétrisation, 17, 116, 293
- Arrhénius (loi d'), 207
- Azulène, 159, 294
- Bandes
 combinaison de, 57
 fondamentales, 56
 harmoniques, 57
- Born-Oppenheimer (approximation), 16, 17
- C_2H_2 , 10
- $C_{10}H_8$, 97–102, 110–120, 129
- $C_{13}H_{10}$, 202, 306, 307
- $C_{13}H_9$, 305
- $C_{14}H_{10}$, 129, 137, 140, 144, 146
- $C_{16}H_{10}$, 129
- $C_{18}H_{12}$, 129, 140
- $C_{24}H_{12}$, 129, 140, 141, 155
- $C_{32}H_{14}$, 129, 140, 141, 155
- $C_{54}H_{18}$, 197, 198
- $C_{96}H_{24}$, 195, 197
- Capacité calorifique, 61
 quantique
 anharmonique, 73, 102, 103, 169
 harmonique, 66, 67, 207
- Charge (distribution de), 148
- Chauffage impulsional, 6
- Cinétique (loi), 251
- Circumcircumcoronène, 195–197
- Circumcoronène, 197, 198
- Comptage (méthode du), 64
- Conditions initiales, 44–47
 énergie interne déposée, 47, 59, 114, 125, 167
 moment cinétique nul ($J = 0$), 45–46
- Constante anharmonique, 93
- Coordonnées

- électroniques, 16
 - cartésiennes, 34, 36, 107, 110
 - généralisées, 33, 34, 108
 - normales, 50, 94, 109
 - pondérées, 108, 109
 - réelles, 41
 - virtuelles, 40, 41
- Coronène, 129, 140, 141, 143, 154–156, 167, 179, 183, 184, 196, 206, 207
- Couplage non-adiabatique, 293
- Décalage spectrale, 170
- Approche statistique, 191, 195
- Densité d'états, 39, 61, 62, 66, 204, 207
- anharmonique classique, 42, 61–64, 96
 - anharmonique quantique, 11, 12, 17, 40, 61–71, 85–102, 204, 294, 296
 - harmonique classique, 61–63, 203, 209
 - harmonique quantique, 61, 62, 64–66, 98, 99, 170, 204
 - harmonique semi-classique, 62, 207, 209
- DFT, 246, 289
- Dipôle, 56
- fonction d'autocorrélation, 46, 58, 59, 125, 148
- Dissociation
- constante de, 202–205, 232, 242, 260, 261, 266, 272, 284–288
 - schéma, 267–269, 283–284
 - seuil, 202, 207, 246, 267, 289
- DOS
- potentiel de Morse
 - approximation, 97
 - théorie de perturbation, 93–96
 - système à deux dimension, 89–91
 - approximation, 90–91
 - exacte, 89–90
 - système à une dimension, 85–89
 - approximation, 88–89
 - exacte, 86–87
- Doublage de fréquence, 220
- Dynamique moléculaire, 33–47
- canonique (voir Nosé-Hoover), 39
 - microcanonique (voir TBMD), 38
- Ecorceur, 214, 216, 217
- Energie d'apparition, 208
- Energie de point zéro, 49
- anharmonique, 70
 - harmonique, 70
- Energie libre, 74–75
- méthode d'intégration thermodynamique, 75
 - méthode perturbative, 75
 - méthode Reversible Scaling, 77–81
 - naphtalène, 189
- Evolution temporelle, 273–278
- Facteur pré-exponentiel, 207
- FFT (Fast Fourier Transform), 58
- Fluoranthrène, 161
- Fonction de partition, 65–67, 70, 74, 93, 301
- classique
 - anharmonique, 94, 301
 - quantique, 301
 - quantique
 - anharmonique, 65
 - harmonique, 66
- Forces interatomiques, 34–35
- Fourier (transformée de), 46, 59, 125, 205
- Fréquence
- active, 117
 - anharmonique, 65, 89, 113–118
 - dispersion de, 63
 - fondamentale, 49, 57, 114–116, 118, 293

- harmonique, 12, 55, 62, 64, 67, 70, 89, 90, 92, 93, 98, 105, 107–110, 114, 115, 117, 127, 133, 134, 138, 139, 143, 147–148, 157, 165, 169, 189, 191, 195, 198
- négative, 110
- Fréquence de vibration, 56
- Fréquence moyenne
 - arithmétique, 119
 - géométrique, 190
 - anharmonique, 196
 - harmonique, 196
- Franck-Condon (facteur), 218
- FTICR-MS (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass), 206
- Fuite, 246, 252, 257
- Galaxie active, 6, 7
- Gauss (système de), 246–250
- H_{II} (région), 6, 9
- Hessian (matrice), 110, 115
 - éléments, 108
 - diagonalisation, 98, 109, 127, 191
 - fréquences harmoniques, 139, 198
 - incertitudes corrélées, 263
 - modes normaux, 138
 - théorie, 108, 109
- HF (Hartree Fock), 111, 147, 158, 293
- ICARE, 213–219
- Impulsion laser, 225, 243
- Incertitudes, 224, 229–232, 261–263, 269–273
- Ionisation, 210, 217–219, 225
- Jauge à ionisation, 216–217
- Jet moléculaire, 213–217
- Laplace (transformée de), 65, 207
- Largeur spectrale, 127, 180–181
- Lasers (instrumentation), 219–221
 - à colorant, 218–221, 225
 - pompe, 219
- LCAO (Linear Combinaison of Atomic Orbitals), 21
- Lennard-Jones, 73
- Matrice d'évolution, 256–261, 273
- Matrice de branchement, 242–250
- Milieu interstellaire, 5–10, 44, 61, 102, 156, 159, 213, 296
- Mode dissociatif, 203
- Modes normaux, 107–110, 113–114, 127, 128, 138, 147–148, 160, 169, 204
- Monte Carlo, 39, 63–65, 76, 106
- Morse (Potentiel de), 92–93
- Nébuleuse d'Orion, 9
- Nébuleuse par réflexion, 6
- Nébuleuse planétaire, 5, 6
- Naphtalène
 - énergie de point zéro, 52
 - Adiabatic Switching, 52
 - capacité calorifique, 103
 - densité d'états, 97–102
 - fréquence anharmonique, 114
 - fréquence harmonique, 98
 - cation, 148
 - neutre, 113–114
 - fragmentation, 206
 - géométrie, 105
 - cation, 147
 - neutre, 111
 - group de symétrie, 56
- Nosé-Hoover (simulation), 39–44, 64, 71, 76, 98, 188
 - coordonnées réelles, 41
 - coordonnées virtuelles, 40, 41
 - Hamiltonien, 40, 41

- Oscillateur
 anharmonique, 56, 57, 65, 85, 93
 harmonique, 50, 51, 55–57, 62, 64, 67, 86, 89, 106
- Oscilloscope, 217, 227
- Ovalène, 129, 140, 141, 155
- PAHs
 cation, 147–161, 206
 chauds, 167–191
 compact, 129, 141
 constante de dissociation, 202, 207
 deutérés, 206
 fragmentation, 199, 207
 froids, 125–144
 linéaire, 141–144, 297
 milieu interstellaire, 201
 température vibrationnelle, 167
- PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons), 6
- Paramètre ajustable, 261, 264, 266–267
- Pas d'intégration, 20, 35–38
- Phénantrène, 144, 146, 154
- Poisson (loi de), 242–245, 266
- Pompage (vide), 214
- Potentiel d'ionisation, 218
- PST (Phase Space Theory), 202, 204–205
- PTD
 expérience, 267, 283, 285, 287–289
 théorie, 207–208
- Pyrène, 56, 129–133
- REMPI (technique), 217–219
- Reversible Scaling (méthode), 17, 73–81, 188, 196
 fonction, 80–81
 Hamiltonien, 77–80
 temps de simulation, 79, 81
- RRK
 expérience, 249, 270, 273, 274, 283, 285, 287, 289
 théorie, 202–203
- RRKM
 théorie, 203
 variationnel, 203–204
- Sensibilité expérimentale, 284–286
- Spectre infrarouge
 Effet de l'ionisation, 147–161
 température nulle, 125–144
 Température vibrationnelle, 191
- Spectromètre, 221–224, 232–240, 246, 275, 278, 285
 analyse de forme, 224, 226, 230, 232–240, 278–281
 caractérisation, 236–240
 détecteur, 221, 227, 232
 sensibilité, 238–240, 272, 285, 289
 temps de vol, 214, 215, 221–225, 234, 236, 278
- TBMD (Tight-Binding Molecular Dynamics), 38–39, 59, 127, 191, 195, 197
- Température
 classique, 44, 170, 190, 192, 197
 quantique, 169–171, 190
- Tight-Binding (potentiel), 17, 19–30, 34, 38, 39, 49, 55, 78, 98, 113, 117, 130, 148, 169, 188, 197, 204, 209, 246, 289, 293, 296
 énergie de référence, 27
 énergie potentielle, 22, 34
 intégrales de deux centres (approximation), 23
 Coulombien (terme empirique), 25
 Hamiltonien, 21–27, 33, 78, 114
 hopping (matrice d'), 23

- LCAO, 21
 - paramétrisations, 26, 27, 105, 111, 293
- Trajectoire
 - discontinue, 40
 - microcanonique, 45, 58, 59, 149
 - quasi-classique, 36, 46
- transformation adiabatique, 50, 51, 73, 79
- Trempe (Méthode de), 105–107
- UIBs (Unidentified Infrared Bands), 5
- Vanne, 214, 217, 221