

# Diversité structurale des agrégats de carbone et d'hydrogène, implications pour les porteurs des bandes aromatiques infrarouges

Maëlle Bonnin

## ► To cite this version:

Maëlle Bonnin. Diversité structurale des agrégats de carbone et d'hydrogène, implications pour les porteurs des bandes aromatiques infrarouges. Agrégats Moléculaires et Atomiques [physics.atm-clus]. Université Paris Saclay (COmUE), 2018. Français. NNT: 2018SACLS156. tel-02175729

# HAL Id: tel-02175729 https://theses.hal.science/tel-02175729

Submitted on 6 Jul 2019

**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.



2018SACLS156



# Diversité structurale des agrégats de carbone et d'hydrogène, implications pour les porteurs des Bandes Aromatiques Infrarouges

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay préparée à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°572 Ondes et Matière (EDOM) Spécialité de doctorat : Lasers, Molécules, Rayonnement atmosphérique

Thèse présentée et soutenue à Orsay le 05/06/2018, par

# Maëlle Bonnin

Composition du Jury :

Laurent Verstraete Professeur, Université Paris-Sud (– Institut d'Astrophysique Spatiale)

Président

Aude Simon Chargée de recherche, CNRS (– Laboratoire de Chimie et Physique Quantique) Rapporteure

Ludovic Biennier Chargé de recherche, CNRS (– Institut de Physique de Rennes)

Rapporteur

Karine Demyk Directrice de recherche, CNRS (– Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie) Examinatrice

Pascal Parneix Professeur, Université Paris-Sud (– Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay) Directeur de thèse

Thomas Pino Directeur de recherche, CNRS (– Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay) Co-Directeur de thèse

## Remerciements

Alors que ma thèse s'achève, il vient le moment de faire le bilan de cette incroyable expérience. J'ai appris tellement de nouvelles choses, depuis un langage informatique jusqu'à l'utilisation d'un extincteur. Rien ne remplace l'expérience, paraît-il. Cela se vérifie certainement dans mon cas. Si au début de cette thèse, je ne me croyais pas capable de beaucoup de choses, j'ai découvert au fur et à mesure que j'étais capable de bien plus que ce que je pensais. Faire une thèse de physique était mon objectif et mon rêve depuis l'âge de 14 ans. Des années plus tard, je ressens une grande fierté de n'avoir pas trahi l'enfant que j'étais. Bien sûr, je n'aurais jamais pu réaliser ce rêve sans l'aide de nombreuses personnes qui m'ont accompagnée au cours de ces dernières années passées à l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay et que je tiens à remercier ici.

Dans un premier temps, je voudrais remercier Bernard Bourguignon, directeur d'unité de l'ISMO, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Tout au long de ma thèse, j'ai pu voir à quel point il est à l'écoute des doctorants du laboratoire et est de bon conseil quand il le faut.

Je remercie chaleureusement et sincèrement Pascal Parneix et Thomas Pino, tout d'abord pour m'avoir fait confiance et choisie pour mener à bien ce travail. Puis je veux les remercier pour tout ce qu'ils m'ont appris pendant ces dernières années. La liste est si longue que je ne la ferai pas ici. Mais ils peuvent être sûrs que je n'oublierai rien de leurs enseignements, de leur patience à mon égard, de leurs encouragements et de leurs critiques toujours constructives. Si j'ai pu faire cette thèse, c'est grâce à eux. Et je leur en serai toujours reconnaissante. Je remercie également Pascal d'avoir été l'enseignant qu'il a été quand j'étais au Magistère de Physique Fondamentale et de m'avoir donné envie de poursuivre dans la voie de la physique moléculaire.

Je remercie sincèrement mes rapporteurs, Aude Simon et Ludovic Biennier, pour avoir pris le temps de relire et corriger ce manuscrit et avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Je remercie les autres membres de mon jury, Karine Demyk et Laurent Verstraete, pour l'attention qu'ils ont porté à mes travaux de thèse.

Je tiens à remercier Nathalie Ysard, de l'Institut d'Astrophysique Spatiale, et Pierre Desesquelles, du Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière, d'avoir accepté de faire partie de mon comité de suivi de thèse. Leur regard neuf sur mes travaux a permis d'explorer de nouvelles voies et de se poser de nouvelles questions. Je veux remercier la Région Ile-de-France et le DIM ACAV pour avoir financé ce projet de thèse par l'attribution d'une allocation doctorale.

Bien sûr, je n'ai pas travaillé seule. De nombreuses personnes ont rendu mon travail possible. Je veux remercier Cyril Falvo pour ce qu'il m'a appris et la patience avec laquelle il a toujours répondu à mes questions. Je remercie Florent Calvo pour ses conseils avisés. Je remercie Stéphane Douin, Bérenger Gans, Séverine Boyé-Peronne, Karine Béroff et Minh Huong Ha Thi de créer une ambiance de travail au sein de l'équipe où rigueur et bonne humeur font bon ménage. Enfin, je remercie Claudine Crépin pour le prêt de matériel qu'elle a accepté chaque fois qu'elle le pouvait.

Les expériences que j'ai menées sur le spectromètre FIREFLY n'auraient pas pu avoir lieu sans l'aide précieuse des services instrumentation, électronique et mécanique de l'ISMO. En particulier, je veux remercier profondément Catherine Le Bris pour le temps qu'elle a passé à résoudre le problème récurrent de la puissance insuffisante du laser à colorant et pour son savoirfaire sur la préparation des colorants et surtout du mélange de colorants. Je remercie également chaleureusement Julien Vincent pour les longues heures passées à traquer le bruit électronique qui se glissait dans le signal jusqu'à le rendre inutilisable. Sa grande connaissance de la chaîne d'acquisition a été précieuse et il a toujours su être à l'écoute de mes demandes quant aux modifications à apporter. Un autre problème rencontré trop souvent était celui du vide insuffisant et des fuites qui empêchent de travailler. Heureusement, Nicolas Tournier était là pour m'aider et m'apprendre à les débusquer. Il a aussi toujours répondu présent quand il fallait démonter, modifier et remonter les différents éléments sous vide. Avec leur bonne humeur et leur savoir-faire, Thierry Chamaillé et Christophe Lefumeux ont toujours su être disponibles et efficaces chaque fois que j'ai eu besoin de leur aide. Je remercie André Szwec et Alexis Marié qui ont toujours trouvé les solutions adaptées aux problèmes mécaniques rencontrés lors des modifications apportées à FIREFLY. Je remercie Farah Savina pour son aide précieuse en chimie, toujours dispensée avec sourire et patience auprès d'une physicienne qui n'avait pas manipulé de produits chimiques depuis de nombreuses années. Enfin, je remercie Marc Hilaire pour ses conseils toujours plein de sagesse.

Une grande partie de mon travail s'est faite devant un écran d'ordinateur. Si j'ai commencé ma thèse avec des rudiments sur l'utilisation de Linux et absolument aucune connaissance sur l'utilisation d'une grappe de calcul parallèle, j'ai du apprendre beaucoup pour pouvoir mener à bien mes travaux. Et je n'aurais pas pu rêver meilleur professeur que Philippe Dos Santos, du LUMAT. Nos nombreuses et longues conversations ont été tellement enrichissantes, tant sur le plan de mes compétences que sur le plan humain. Je veux le remercier du fond de mon cœur pour son oreille attentive, ses conseils toujours de qualité, sa grande disponibilité et son courage communicatif dans les moments où j'en ai manqué. Je souhaite également remercier Sébastien Debest pour son aide précieuse, ses conseils et sa bonne humeur. Les moments que nous avons passés ensemble, que ce soit à travailler ou non, ont été importants pour moi et je n'aurais pas pu faire ce travail sans sa présence.

Je souhaite maintenant remercier des personnes sans qui le laboratoire ne fonctionnerait tout simplement pas, je veux bien sûr parler du service administration, et en particulier Valérie Martineau, Annie Le Gal, Stéphanie Delhaye, Sylvie Chabot, Véronique Véron, Marie-Claire Paul et Bérengère Ustaze, qui m'ont apporté leur aide chaque fois que j'en ai eu besoin.

Je remercie Marion Jacquey de m'avoir donné l'opportunité d'enseigner en TP au Magistère de Physique Fondamentale. Cette expérience était très importante pour moi. J'ai beaucoup apprécié de pouvoir interagir avec les étudiants et leur apprendre un peu de ce que j'avais moi-même appris, notamment au Magistère.

Je tiens à remercier les doctorants de l'équipe, Stéphanie Mendes-Marinho – et son soutien moral précieux –, Thi Kim Cuong Le – ma partenaire combattante du feu –, Nicolas Lamarre, Thejus Mahajan – pour nos nombreuses converstations –, Thu Trang Tran – grâce à qui je connais désormais trois mots en vietnamien –, Oliver Harper – pour son humour tranchant et ses commentaires rugby – et Ozan Lacinbala. J'ai passé avec eux de très bons moments et ils ont su être une source de motivation au moment où j'en avais besoin. Je remercie également les deux stagiaires avec qui j'ai travaillé durant ma thèse, Quentin Perrinet et Guillaume Thiam.

Je veux aussi remercier toutes les personnes qui, avant même le début de cette thèse, m'ont mise sur la voie qui m'a menée jusqu'ici : Patrick Puzo pour m'avoir donné ma chance au Magistère de Physique Fondamentale, Emmanuel Dartois pour m'avoir fait découvrir et aimé l'astrophysique de laboratoire, Frédéric Daigne pour m'avoir donné ma chance au M2 Astrophysique et Astronomie, François Dulieu et Laurent Pagani pour tout ce qu'ils m'ont appris pendant mon stage de M2 et Laurent Verstaete pour son accompagnement pendant le M2 et pour m'avoir signalé l'offre de thèse proposée par Pascal et Thomas.

Je remercie tous mes amis, qui me supportent et m'encouragent : ma cops Tabatha, Rodrigue et tous mes amis karatékas, Nicolas, Chistophe, Victor, Jordan, Sébastien, Erwan, tous les amis de Physique Fondamentale, tous les musiciens de l'Afreubo. Sans eux, la vie serait tellement plus triste. Merci de me communiquer votre bonne humeur, votre enthousiasme et votre énergie.

Enfin, rien de tout cela ne serait possible sans ma famille. Sans leur soutien indéfectible, je ne serais pas là où je suis aujourd'hui. Je veux dire toute ma gratitude pour ma mère qui est toujours de bon conseil, a toujours raison et me porte de ses encouragements. Je suis reconnaissante envers mon père qui sait me soutenir et me secouer quand j'en ai besoin et envers ma sœur que j'aime de tout mon cœur et qui sait être présente pour moi malgré les quelques milliers de kilomètres qui nous séparent.

Et maintenant je vous laisse, cher lecteur, découvrir le fruit d'un peu plus de trois ans de travail.

# Table des matières

	Ren	erciements	2
1	Intr	oduction 12	1
	1.1	Le milieu interstellaire	1
		1.1.1 Les phases de l'ISM $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $13$	3
		1.1.2 La composition de l'ISM	3
		1.1.3 Les sources d'énergies	7
		1.1.4 Le cycle de la matière dans l'ISM	9
		1.1.5 Les signatures spectrales	1
	1.2	L'hypothèse PAH	6
		1.2.1 Un rappel historique	6
		1.2.2 Un rappel de spectroscopie	1
		1.2.3 La spectroscopie en émission des PAHs	4
	1.3	Les objectifs de ce travail	4
າ	Sim	lations numériques : principes 3'	7
<b>2</b>		lations numériques : principes 3'	7 २
<b>2</b>	Sim 2.1	Ilations numériques : principes       3'         Le choix des molécules étudiées       38         La procédure de simulation       4	7 8
2	Sim 2.1 2.2	Ilations numériques : principes       3'         Le choix des molécules étudiées       3         La procédure de simulation       4         La protential AIPERO       4	7 8 4
2	Sim 2.1 2.2 2.3	Ilations numériques : principes       3'         Le choix des molécules étudiées       38         La procédure de simulation       44         Le potentiel AIREBO       44         2.2.1       Le terme PEPO	<b>7</b> 8 4 4
2	Sim 2.1 2.2 2.3	alations numériques : principes       3'         Le choix des molécules étudiées       38         La procédure de simulation       4         Le potentiel AIREBO       4         2.3.1       Le terme REBO       4'	7 8 4 7
2	Sim 2.1 2.2 2.3	alations numériques : principes       3'         Le choix des molécules étudiées       3a         La procédure de simulation       44         Le potentiel AIREBO       44         2.3.1       Le terme REBO       4'         2.3.2       Le terme de Lennard-Jones       4'	<b>7</b> 8 4 7 8
2	Sim 2.1 2.2 2.3	alations numériques : principes       3'         Le choix des molécules étudiées       38         La procédure de simulation       44         Le potentiel AIREBO       44         2.3.1       Le terme REBO       44         2.3.2       Le terme de Lennard-Jones       44         2.3.3       Le terme de torsion       44	7 8 4 7 8 8 3 8
2	Sim 2.1 2.2 2.3	alations numériques : principes       3'         Le choix des molécules étudiées       38         La procédure de simulation       44         Le potentiel AIREBO       44         2.3.1       Le terme REBO       44         2.3.2       Le terme de Lennard-Jones       44         2.3.3       Le terme de torsion       44         2.3.4       Les paramètres du potentiel AIREBO       44	<b>7</b> 8447839
2	Sim 2.1 2.2 2.3 2.4	alations numériques : principes       3'         Le choix des molécules étudiées       38         La procédure de simulation       44         Le potentiel AIREBO       44         2.3.1       Le terme REBO       44         2.3.2       Le terme de Lennard-Jones       44         2.3.3       Le terme de torsion       44         2.3.4       Les paramètres du potentiel AIREBO       44         La genèse des molécules       44	7844788999
2	<b>Sim</b> 2.1 2.2 2.3	alations numériques : principes       3'         Le choix des molécules étudiées       38         La procédure de simulation       44         Le potentiel AIREBO       44         2.3.1       Le terme REBO       44         2.3.2       Le terme de Lennard-Jones       44         2.3.3       Le terme de torsion       44         2.3.4       Les paramètres du potentiel AIREBO       44         2.4.1       La procédure d'échantillonnage       44	7 8 4 4 7 8 8 9 9 0
2	Sim 2.1 2.2 2.3 2.4	alations numériques : principes       3'         Le choix des molécules étudiées       34         La procédure de simulation       44         Le potentiel AIREBO       44         2.3.1       Le terme REBO       44         2.3.2       Le terme de Lennard-Jones       44         2.3.3       Le terme de torsion       44         2.3.4       Les paramètres du potentiel AIREBO       44         2.3.4       Les paramètres du potentiel AIREBO       44         2.4.1       La procédure d'échantillonnage       50         2.4.2       Le déroulement des simulations pour générer les molé-       50	78447889990
2	Sim 2.1 2.2 2.3 2.4	alations numériques : principes       3'         Le choix des molécules étudiées       38         La procédure de simulation       44         Le potentiel AIREBO       44         2.3.1       Le terme REBO       44         2.3.2       Le terme de Lennard-Jones       44         2.3.3       Le terme de torsion       44         2.3.4       Les paramètres du potentiel AIREBO       44         2.3.4       Les paramètres du potentiel AIREBO       44         2.4.1       La procédure d'échantillonnage       50         2.4.2       Le déroulement des simulations pour générer les molécules       50         2.4.2       Le déroulement des simulations pour générer les molécules       50	7 8 4 4 7 8 8 9 9 0 5
2	Sim 2.1 2.2 2.3 2.4	alations numériques : principes       3'         Le choix des molécules étudiées       38         La procédure de simulation       44         Le potentiel AIREBO       44         2.3.1       Le terme REBO       44         2.3.2       Le terme de Lennard-Jones       44         2.3.3       Le terme de torsion       44         2.3.4       Les paramètres du potentiel AIREBO       44         2.4.1       La procédure d'échantillonnage       44         2.4.2       Le déroulement des simulations pour générer les molécules       56         2.4.3       La minimisation de l'énergie potentielle       56	7844788990 53

## TABLE DES MATIÈRES

	2.6	Le calcul des spectres infrarouges
		2.6.1 Le modèle TB $\ldots$ 63
		2.6.2 Le calcul des spectres d'absorption : Fréquences et in-
		tensités $\ldots \ldots 69$
		2.6.3 Les spectres d'émission
3	$\mathbf{Sys}$	tèmes moléculaires carbonés 75
	3.1	Introduction
	3.2	Methods
		3.2.1 Sampling the conformational landscape
		3.2.2 Potential energy surface for carbon clusters 80
		3.2.3 Reference structures
		3.2.4 Computational details
		3.2.5 Identification of stable structures
		3.2.6 Structural analysis
	3.3	Results and discussion
	3.4	Discussion and conclusions
	3.5	Acknowledgments
	Bibl	liography
4	Effe	et de l'hydrogénation sur la structuration des systèmes 105
	4.1	Un premier bilan des simulations
	$4.1 \\ 4.2$	Un premier bilan des simulations
	$4.1 \\ 4.2 \\ 4.3$	Un premier bilan des simulations
	$ \begin{array}{r} 4.1 \\ 4.2 \\ 4.3 \\ 4.4 \end{array} $	Un premier bilan des simulations106L'hybridation des carbones116Le nombre de cycles121Le tenseur de giration124
	$ \begin{array}{r} 4.1 \\ 4.2 \\ 4.3 \\ 4.4 \\ 4.5 \end{array} $	Un premier bilan des simulations106L'hybridation des carbones116Le nombre de cycles121Le tenseur de giration124Les distributions de distances128
	$\begin{array}{c} 4.1 \\ 4.2 \\ 4.3 \\ 4.4 \\ 4.5 \\ 4.6 \end{array}$	Un premier bilan des simulations106L'hybridation des carbones116Le nombre de cycles121Le tenseur de giration124Les distributions de distances128La densité radiale des atomes138
	$\begin{array}{c} 4.1 \\ 4.2 \\ 4.3 \\ 4.4 \\ 4.5 \\ 4.6 \\ 4.7 \end{array}$	Un premier bilan des simulations106L'hybridation des carbones116Le nombre de cycles121Le tenseur de giration124Les distributions de distances C-C128La densité radiale des atomes138Le RMSD par rapport à la géométrie de référence139
	$\begin{array}{c} 4.1 \\ 4.2 \\ 4.3 \\ 4.4 \\ 4.5 \\ 4.6 \\ 4.7 \\ 4.8 \end{array}$	Un premier bilan des simulations106L'hybridation des carbones116Le nombre de cycles121Le tenseur de giration124Les distributions de distances128La densité radiale des atomes138Le RMSD par rapport à la géométrie de référence139L'influence de la densité dans les simulations REMC143
5	<ul> <li>4.1</li> <li>4.2</li> <li>4.3</li> <li>4.4</li> <li>4.5</li> <li>4.6</li> <li>4.7</li> <li>4.8</li> <li>Ext</li> </ul>	Un premier bilan des simulations       106         L'hybridation des carbones       116         Le nombre de cycles       121         Le tenseur de giration       124         Les distributions de distances C-C       128         La densité radiale des atomes       138         Le RMSD par rapport à la géométrie de référence       139         L'influence de la densité dans les simulations REMC       149
5	4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 4.6 4.7 4.8 <b>Exg</b> 5.1	Un premier bilan des simulations       106         L'hybridation des carbones       116         Le nombre de cycles       121         Le tenseur de giration       121         Le tenseur de giration       124         Les distributions de distances C-C       128         La densité radiale des atomes       138         Le RMSD par rapport à la géométrie de référence       139         L'influence de la densité dans les simulations REMC       143         Dérience d'émission infrarouge       149         Le spectromètre FIREFLY       150
5	<ul> <li>4.1</li> <li>4.2</li> <li>4.3</li> <li>4.4</li> <li>4.5</li> <li>4.6</li> <li>4.7</li> <li>4.8</li> <li>Exp</li> <li>5.1</li> </ul>	Un premier bilan des simulations       106         L'hybridation des carbones       116         Le nombre de cycles       121         Le tenseur de giration       124         Les distributions de distances C-C       128         La densité radiale des atomes       138         Le RMSD par rapport à la géométrie de référence       139         L'influence de la densité dans les simulations REMC       143         Dérience d'émission infrarouge       149         Le spectromètre FIREFLY       150         5.1.1       Les miroirs       150
5	<ul> <li>4.1</li> <li>4.2</li> <li>4.3</li> <li>4.4</li> <li>4.5</li> <li>4.6</li> <li>4.7</li> <li>4.8</li> <li>Exp</li> <li>5.1</li> </ul>	Un premier bilan des simulations106L'hybridation des carbones116Le nombre de cycles121Le tenseur de giration124Les distributions de distances C-C128La densité radiale des atomes138Le RMSD par rapport à la géométrie de référence139L'influence de la densité dans les simulations REMC143 <b>&gt;érience d'émission infrarouge</b> 149Le spectromètre FIREFLY1505.1.1Les miroirs1505.1.2Le filtre circulaire variable152
5	<ul> <li>4.1</li> <li>4.2</li> <li>4.3</li> <li>4.4</li> <li>4.5</li> <li>4.6</li> <li>4.7</li> <li>4.8</li> <li>Exp</li> <li>5.1</li> </ul>	Un premier bilan des simulations106L'hybridation des carbones116Le nombre de cycles121Le tenseur de giration124Les distributions de distances C-C128La densité radiale des atomes138Le RMSD par rapport à la géométrie de référence139L'influence de la densité dans les simulations REMC143Dérience d'émission infrarouge149Le spectromètre FIREFLY1505.1.1Les miroirs1505.1.2Le filtre circulaire variable1525.1.3Le détecteur158
5	<ul> <li>4.1</li> <li>4.2</li> <li>4.3</li> <li>4.4</li> <li>4.5</li> <li>4.6</li> <li>4.7</li> <li>4.8</li> <li>Exp</li> <li>5.1</li> </ul>	Un premier bilan des simulations106L'hybridation des carbones116Le nombre de cycles121Le tenseur de giration124Les distributions de distances C-C128La densité radiale des atomes138Le RMSD par rapport à la géométrie de référence139L'influence de la densité dans les simulations REMC143Dérience d'émission infrarouge149Le spectromètre FIREFLY1505.1.1Les miroirs1505.1.2Le filtre circulaire variable1525.1.3Le détecteur1585.1.4La chaîne d'acquisition159
5	<ul> <li>4.1</li> <li>4.2</li> <li>4.3</li> <li>4.4</li> <li>4.5</li> <li>4.6</li> <li>4.7</li> <li>4.8</li> <li>Exp</li> <li>5.1</li> </ul>	Un premier bilan des simulations106L'hybridation des carbones116Le nombre de cycles121Le tenseur de giration124Les distributions de distances C-C128La densité radiale des atomes138Le RMSD par rapport à la géométrie de référence139L'influence de la densité dans les simulations REMC143 <b>Dérience d'émission infrarouge</b> 149Le spectromètre FIREFLY1505.1.1Les miroirs1525.1.3Le détecteur1585.1.4La chaîne d'acquisition159L'enceinte à gaz161
5	<ul> <li>4.1</li> <li>4.2</li> <li>4.3</li> <li>4.4</li> <li>4.5</li> <li>4.6</li> <li>4.7</li> <li>4.8</li> <li>Exp</li> <li>5.1</li> <li>5.2</li> <li>5.3</li> </ul>	Un premier bilan des simulations106L'hybridation des carbones116Le nombre de cycles121Le tenseur de giration124Les distributions de distances C-C128La densité radiale des atomes138Le RMSD par rapport à la géométrie de référence139L'influence de la densité dans les simulations REMC143Dérience d'émission infrarouge149Le spectromètre FIREFLY1505.1.1Les miroirs1525.1.3Le détecteur1585.1.4La chaîne d'acquisition159L'enceinte à gaz161Les sources UV162

8

		5.3.1	Le laser Excimère	. 162
		5.3.2	Le laser à colorant	162
	5.4	L'étale	$\mathbf{Dnnage}$	162
		5.4.1	Les gaz	163
		5.4.2	La correspondance position / longueur d'onde	163
	5.5	Le can	nal 3 du benzène	166
		5.5.1	Introduction	166
		5.5.2	Le protocole expérimental	. 170
		5.5.3	Les spectres de fluorescence	. 173
		5.5.4	Discussion	. 178
	5.6	Le cou	plage avec NANOGRAINS	. 180
		5.6.1	Le dispositif NANOGRAINS	. 180
		5.6.2	L'arrivée de FIREFLY	. 180
6	Con	clusio	n et Perspectives	191
	6.1	Les rés	sultats obtenus	191
	6.2	Les pe	erspectives	194
		6.2.1	Quelques résultats préliminaires en spectroscopie IR	. 194
		6.2.2	Les perspectives à plus long terme	. 199
	6.3	Le mo	t de la fin $\ldots$	201
Bi	bliog	graphie	2	202

# Chapitre 1

# Introduction

## Sommaire

1.1 Le 1	milieu interstellaire	11
1.1.1	Les phases de l'ISM	13
1.1.2	La composition de l'ISM	13
1.1.3	Les sources d'énergies	17
1.1.4	Le cycle de la matière dans l'ISM	19
1.1.5	Les signatures spectrales	21
1.2 L'hy	ypothèse PAH	26
1.2.1	Un rappel historique	26
1.2.2	Un rappel de spectroscopie	31
1.2.3	La spectroscopie en émission des PAHs	34
1.3 Les	objectifs de ce travail	<b>34</b>

# 1.1 Le milieu interstellaire

Le milieu interstellaire (*InterStellar Medium* en anglais, ou ISM) est, comme son nom l'indique, l'espace situé entre les étoiles et constitue la majorité du volume d'une galaxie. En raison de sa faible densité,  $\sim 1$  particule par cm<sup>3</sup> en moyenne, cet immense volume ne représente que 5 à 10% de la masse baryonique de la Galaxie. Le milieu interstellaire est constitué de gaz et de poussière. Le gaz est composé en majorité de l'élément hydrogène, soit 90% en nombre d'atomes. Suivent l'hélium, à ~ 10%, et des éléments lourds tels que C, N, O, Mg, Si, Fe, ..., à ~ 0.1%. La phase solide de l'ISM, la poussière, ne représente pas plus de 1% en masse de l'ISM. Cependant elle joue un rôle primordial dans de nombreux mécanismes physico-chimiques de l'ISM, depuis la formation de H<sub>2</sub> dans le gaz à la formation des étoiles dans les nuages denses.

Cette matière interstellaire interagit avec des rayonnements stellaire et cosmique et de ces interactions naissent une multitude de processus conduisant à l'évolution du milieu interstellaire. Pour les comprendre, il faut pouvoir interpréter les signatures spectrales en provenance de l'ISM. Une approche multi-longueurs d'onde permet de mettre en lumière les différents éléments de l'ISM et leurs évolutions (voir Fig. 1.1). Observations astronomiques, expériences en laboratoire et modèles théoriques doivent travailler conjointement pour élucider les mystères du milieu interstellaire.

FIGURE 1.1 – Une vue multi-longueurs d'onde de la Voie Lactée (crédits : NASA/The Multiwavelength Milky Way/mwmw.gsfc.nasa.gov)



### 1.1.1 Les phases de l'ISM

L'ISM est découpé en différentes phases. Pour différencier ces phases, on regarde l'état de l'hydrogène : est-il sous forme ionisée (HII), neutre (HI) ou moléculaire ( $H_2$ )? Cela met en évidence l'inhomogénéité de l'ISM et sa structuration sur de grandes échelles spatiales. Les caractéristiques physiques (densité, température, ionisation, ...) des différentes phases sont listées dans la Table 1.1. Cette représentation en 5 phases est schématique, l'ISM est un milieu complexe où les différents milieux interagissent, agités notamment par les vents stellaires et les ondes de chocs.

TABLE 1.1 – Caractéristiques physiques des phases de l'ISM [95].

Dhasa da l'ISM	Densité	Température	Proportion [% du	Masse
Fliase de l'ISM	$[\mathrm{cm}^{-3}]$	[K]	volume de l'ISM]	totale $[M_{\odot}]$
Milieu ionisé chaud (HIM)	$< 10^{-1}$	$10^{5}$ - $10^{7}$	20 - 50	$1.5 \ 10^8$ ?
Milieu ionisé tiède (WIM)	$\approx 0.1$	$10^3$ - $10^4$	$\approx 20$	$10^{9}$
Milieu neutre tiède (WNM)	0.1 - 10	$10^3$ - $10^4$	30 - 60	$1.5 \ 10^9$
Milieu neutre froid (CNM)	$1 - 10^3$	10 - 100	1 - 5	$1.5 \ 10^9$
Nuage moléculaire (MC)	$> 10^2$	5 - 50	1	$10^9 ?$

La présence d'hydrogène ionisé est identifiée par la raie de recombinaison à 656.3 nmn dans la série de Balmer  $(n = 2 \leftarrow 3)$ . L'émission à 21 cm de la structure hyperfine de son niveau fondamental permet de détecter l'hydrogène neutre. L'interface entre une région HII et un nuage moléculaire est appelée région de photodissociation (*PhotoDissociation Region* ou PDR). Les PDRs sont très étudiées pour la diversité des processus physico-chimiques qui s'y déroulent.

## 1.1.2 La composition de l'ISM

L'ISM est composé de gaz et de poussière. Le gaz peut être sous forme ionique, atomique ou moléculaire, suivant les conditions physiques des différentes phases de l'ISM. La composition de la phase gazeuse est indiquée par les abondances cosmiques des différents éléments, la déplétion de certains éléments permettant d'approcher la composition de la phase solide (voir Tables 1.2 et 1.3).

Ζ	Elément	$\log(X/H)$
1	Hydrogène	1
6	Carbone	$-3.45 \pm 0.05$
7	Azote	$-4.03 \pm 0.07$
8	Oxygène	$-3.13 \pm 0.07$
12	Magnésium	$-4.42 \pm 0.02$
13	Aluminium	$-5.52 \pm 0.02$
14	Silicium	$-4.45 \pm 0.02$
16	Soufre	$-4.73 \pm 0.05$
26	Fer	$-4.49 \pm 0.01$

TABLE 1.2 - Les abondances des éléments les plus présents dans la Galaxie estimées par l'absorption UV et mesurées dans l'ISM [148].

TABLE 1.3 – Abondances cosmiques et déplétions des éléments constitutifs des poussières. La première ligne correspond aux abondances déterminées avec le Soleil pour référence. La suivante indique les abondances dans la phase gazeuse de l'ISM (les trois valeurs pour le carbone correspondent à trois raies différentes de l'ion CII).<sup>*a*</sup>[9], <sup>*b*</sup>[36], <sup>*c*</sup>[55], <sup>*d*</sup>[156], <sup>*e*</sup>[111], <sup>*f*</sup>[112]

Elément	С	Ν	0	Mg	Si	Fe
$[X/10^6]^a_{\odot}$	$269 \pm 33$	$68\pm8$	$490 \pm 60$	$40\pm4$	$32\pm2$	$32\pm3$
$[X/10^{6}]_{gaz}$	$140\pm 2^b 75\pm 25^c 90-100^d$	$75 \pm 4^e$	$319 \pm 14^{f}$	$\sim 0$	$\sim 0$	$\sim 0$

#### Les molécules

A ce jour, près de 200 molécules ont été détectées et identifiées dans l'ISM (voir Fig. 1.2). Leur identification a le plus souvent été permise via les transitions rotationnelles des molécules ainsi que les transitions électroniques ou rovibrationnelles plus rarement. Les molécules identifiées sont en majorité de petite taille, avec un nombre d'atomes inférieur à 6. Parmi les molécules de grande taille détectées, les molécules notables incluent le fullerène  $C_{60}$  [33][151] et sa forme cationique  $C_{60}^+$  [20][34][35][82][172]. La détection du benzène [40] démontre la présence de l'hydrocarbure aromatique le plus simple dans l'ISM. La question de la présence de PAHs dans le milieu interstellaire sera discutée plus en détails dans la Section 1.2. D'autres molécules d'intérêt sont les systèmes organiques précurseurs de molécules biologiques [90][124].

#### Les grains

Les poussières, ou grains, du milieu interstellaire ne représentent qu'environ 1 % de la masse totale de la matière interstellaire mais jouent un rôle primordial dans les processus d'évolution. Ces petits solides de taille inférieure au micron interagissent fortement avec le gaz qui les entoure. La catalyse solide de réactions chimiques de formation de molécules à leur surface est étudiée depuis longtemps, notamment dans le cadre de la formation de  $H_2$  [177].

La composition des grains est divisée en deux familles : les grains silicatés et les grains carbonés. Les grains carbonés, qui sont au cœur de ce travail, peuvent prendre de multiples formes à cause de la versatilité chimique du carbone. Un des moyens de classer les différentes formes des grains carbonés est l'hybridation des atomes de carbone. Les chaînes sont composées de carbones sp, les plans aromatiques de carbones  $sp^2$  et les diamantoïdes de carbones  $sp^3$ . Les plus petits grains et les plus grosses molécules se confondent en taille, présentant un continuum de possibilités géométriques.

L'observation des grains par absorption ou émission IR a permis de révéler leurs structures, amorphes ou polyaromatiques [48] et leur degré d'hydrogénation [49]. FIGURE 1.2 – Molécules identifiées dans les milieux interstellaire et circumstellaire (Octobre 2017). Sauf indication contraire, toutes les molécules ont été détectées par spectroscopie rotationnelle dans les domaines radio et IR lointain. Le symbole \* indique que les molécules ont été détectées à partir de leur spectre rovibrationnel et \*\* s'applique aux molécules détectées par spectroscopie électronique uniquement. Des détections provisoires qui ont une probabilité raisonnable d'être correctes sont indiquées par "?". Le nombre de transitions observées qui n'ont pas ou peu de recouvrement est faible. Certaines détections qui sont qualifiées de sûres sont indiquées par "(?)" car un recouvrement, même partiel, ne peut pas être exclu. Source : http://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules

IVIC	Diecules	n the inte	erstellari	wearum o	r Circuin	stellar She	lis (as of	10/2017)			
2 atoms	3 atoms	4 atoms	5 atoms	6 atoms	7 atoms	8 atoms	9 atoms	10 atoms	11 atoms	12 atoms	>12 atoms
H <sub>2</sub>	C3*	c-C₃H	C5*	C₅H	C₅H	CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> N	CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H	CH <sub>3</sub> C₅N	HC <sub>9</sub> N	c-C6H6*	HC11N ?
AIF	C <sub>2</sub> H	<i>I</i> -C₃H	C₄H	1-H2C4	CH <sub>2</sub> CHCN	HC(0)OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CN	C <sub>60</sub> *
AICI	C <sub>2</sub> O	C₃N	C <sub>4</sub> Si	$C_2H_4^*$	CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H	CH₃COOH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCHO	i-C₃H7CN	C70 *
C2**	C <sub>2</sub> S	C₃O	1-C3H2	CH <sub>3</sub> CN	HC₅N	C7H	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH3CH2CHO	CH <sub>3</sub> OC(O)CH <sub>3</sub>	C2H5OCH3?	C60* *
СН	CH <sub>2</sub>	C₃S	c-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	CH₃NC	CH₃CHO	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	HC7N	CH <sub>3</sub> CHCH <sub>2</sub> O 2016			
CH*	HCN	$C_2H_2^*$	H <sub>2</sub> CCN	CH₃OH	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> OHCHO	C <sub>8</sub> H				
CN	HCO	NH <sub>3</sub>	CH₄*	CH₃SH	c-C2H4O	/-HC <sub>6</sub> H *	CH <sub>3</sub> C(O)NH <sub>2</sub>				
со	HCO*	HCCN	HC₃N	HC₃NH*	H <sub>2</sub> CCHOH	CH <sub>2</sub> CHCHO (?)	C₅H⁻				
CO*	HCS*	HCNH*	HC <sub>2</sub> NC	HC <sub>2</sub> CHO	C₀H⁻	CH2CCHCN	C3H6				
СР	HOC*	HNCO	нсоон	NH <sub>2</sub> CHO	CH <sub>3</sub> NCO 2015	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CN	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SH(?)				
SiC	H <sub>2</sub> O	HNCS	H <sub>2</sub> CNH	C5N	HC5O 2017	CH3CHNH	CH <sub>3</sub> NHCHO? 2017				
HCI	H <sub>2</sub> S	HOCO*	$H_2C_2O$	I-HC4H *		CH₃SiH₃ 2017					
KCI	HNC	H <sub>2</sub> CO	H <sub>2</sub> NCN	I-HC₄N							
NH	HNO	H <sub>2</sub> CN	HNC <sub>3</sub>	c-H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O							
NO	MgCN	H <sub>2</sub> CS	SiH4*	H2CCNH (?)							
NS	MgNC	H <sub>3</sub> O*	H <sub>2</sub> COH*	C <sub>5</sub> N <sup>-</sup>							
NaCl	$N_2H^*$	c-SiC <sub>3</sub>	C₄H⁻	HNCHCN							
ОН	N <sub>2</sub> O	CH₃*	HC(O)CN	2017							
PN	NaCN	C₃N⁻	HNCNH								
SO	OCS	PH <sub>3</sub>	CH₃O								
SO*	SO2	HCNO	NH₄*								
SiN	c-SiC <sub>2</sub>	HOCN	H <sub>2</sub> NCO <sup>+</sup> (?)								
SiS	NH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2015 CH <sub>3</sub> Cl								
<u></u>	11+(+)	0.11*	2017								
03	F13										
nr	SIGN	HINGING									
HD	AINC	2015									
FeU?	SINC										
02	HCP										
CF*	CCP										
SiH?	AIOH										
PO	H <sub>2</sub> O*										
AIO	H <sub>2</sub> CI <sup>+</sup>										
OH*	KCN										
CN-	FeCN										
SH*	HO <sub>2</sub>										
SH											
HCI	C <sub>2</sub> N										
TiO	Si <sub>2</sub> C 2015										
ArH*											
N <sub>2</sub>											
NO* ?											

Molecules in the Interstellar Medium or Circumstellar Shells (as of 10/2017)

#### 1.1. LE MILIEU INTERSTELLAIRE

#### 1.1.3 Les sources d'énergies

Pour former, détruire et faire évoluer tous les composants de l'ISM, différentes sources d'énergie sont présentes. Les photons, les rayons cosmiques, les collisions entre grains et molécules, les chocs et le champ magnétique participent ainsi à l'évolution et à la structuration de l'ISM.

#### Photons

Du rayonnement à toute longueur d'onde existe et interagit avec la matière dans l'ISM. Outre la composante extragalactique, composée essentiellement du fond diffus cosmologique à 2.7 K apportant une contribution millimétrique et submillimétrique et interagissant peu avec le milieu interstellaire, les sources de rayonnement sont dominées par l'émission des étoiles et l'émission des poussières. L'émission des étoiles dépend de leur type spectral et produit principalement des photons dans l'UV, le visible et l'IR proche. La distribution des photons stellaires est maximale vers 100 nm. L'interaction de ces photons UV avec la matière conduit à différents processus tels que l'ionisation, la désorption, l'isomérisation, la fragmentation, la fluorescence électronique et l'émission IR par des molécules et grains interstellaires. Cette émission, source de photons IR, sera détaillée dans la partie 1.1.5.

L'intensité de ce rayonnement varie en fonction de la proximité et du type des étoiles environnantes, de l'opacité du milieu, etc... Cependant on peut prendre en compte la résultante de tous les processus d'émission si l'on se place suffisamment loin de toute source particulière. Cette résultante est appelée champ de rayonnement interstellaire moyen (*Interstellar Standard Radiation Field* ou IRSF). L'IRSF représente donc le rayonnement moyen dans le milieu diffus. Un spectre d'IRSF est donné en Figure 1.3.

Dans les milieux denses que sont les nuages moléculaires, les photons UV venant de l'extérieur ne peuvent pas pénétrer en profondeur. Un rayonnement UV secondaire est créé à l'intérieur même des nuages suite à l'interaction de  $H_2$  avec des rayons cosmiques.

#### **Rayons cosmiques**

Les rayons cosmiques sont des particules chargées, électrons ou ions, accélérées à des vitesses relativistes. Les ions sont majoritaires et majoritairement des protons, à ~ 90%. Les noyaux d'Helium représentent ~ 8% des ions et les noyaux plus lourds, notamment le Fer, ~ 2% [71] [95]. La part des électrons est très minoritaire, à environ un centième de celle des protons. FIGURE 1.3 – Spectre d'IRSF issu des travaux Mathis et *al.* (1983) [105] pour une distance galactocentrique de 10 kpc auquel on a ajouté une contribution de corps noir à 2.7 K pour le fond diffus cosmologique (CMB).



#### 1.1. LE MILIEU INTERSTELLAIRE

Les rayons cosmiques interagissent avec la matière interstellaire en la chauffant et en l'ionisant. La très large gamme d'énergie des rayons cosmiques, de quelques keV à plusieurs GeV par particules, donne lieu à une très grande diversité des interactions possibles. En particulier, dans les milieux les plus denses où le rayonnement UV ionisant stellaire ne peut pas pénétrer, les rayons cosmiques excitent des molécules  $H_2$  dans les bandes de Lyman et Werner, engendrant l'émission de photons UV sur une large gamme de longueurs d'onde inférieures à 200 nm [3]. Cette source secondaire de photon UV est à l'origine d'une photochimie diversifiée dans les nuages moléculaires.

#### Autres sources d'énergie

Dans les régions les plus denses de l'ISM, les collisions entre les molécules de la phase gazeuse et les grains donnent lieu à des transferts d'énergie des grains vers le gaz.

Des chocs naissent dans l'ISM lorsque sont produits des mouvements de matière à vitesse supersonique. Les sources de ces ondes de chocs sont par exemple les explosions de supernovae ou les jets de proto-étoiles. Le passage d'une telle onde de choc injecte beaucoup d'énergie dans l'ISM et donne lieu à de nombreux processus chimiques tels que ionisations et dissociations moléculaires. Les effets d'un choc sur les PAHs ont notamment été étudiés par Micelotta et al. (2010) [114].

La présence d'un champ magnétique joue différents rôles dans l'ISM, aussi bien à l'échelle galactique, comme la pression magnétique s'opposant à l'éffondrement gravitationnel du disque galactique, qu'à une échelle plus petite, comme l'effondrement des nuages denses [71].

### 1.1.4 Le cycle de la matière dans l'ISM

Les interactions entre les différents constituants de l'ISM mènent à leur évolution d'une phase à l'autre (voir Fig. 1.4 et section 1.1.1). Ce cycle de vie de la matière décrit l'évolution de toute la Galaxie.

L'évolution gravitationnelle du milieu diffus forme les nuages denses. Au delà d'une certaine masse du nuage, l'effondrement gravitationnel et la fragmentation conduisent à la formation de cœurs très denses. Lorsque la densité est suffisante, température et pression peuvent devenir telles qu'une étoile s'allume quand les conditions de déclenchement de la fusion de l'hydrogène sont atteintes. La nucléosynthèse permettant à l'étoile d'exister crée de nouveaux éléments chimiques (C, N, O, Si, ...). Le nuage de gaz et poussière autour de la nouvelle étoile peut former un disque d'accrétion en rotation où des corps de plus en plus massifs vont se constituer. Lorsque la nucléosynthèse stellaire s'arrête, l'étoile éjecte de la matière dans le milieu diffus environnant.

Au cours de ce cycle, la matière évolue, cette évolution pouvant être à la fois cause et conséquence des différents processus. La formation des molécules et des grains a lieu dans les vents stellaires. Les grains formés peuvent continuer d'évoluer dans les disques d'accrétion. A la fin de la vie de l'étoile, la matière éjectée a évolué. Des poussières peuvent se former autour des étoiles évoluées. Les éléments créés par nucléosynthèse permettent d'enrichir le milieu diffus qui contient déjà la matière d'une nouvelle génération d'étoiles.

L'organisation de la matière à l'échelle de la Galaxie découle donc d'interactions multiples et complexes entre les différents éléments du milieu interstellaire.





#### 1.1. LE MILIEU INTERSTELLAIRE

#### 1.1.5 Les signatures spectrales

Le seul vecteur d'information sur les composantes de l'ISM est leurs interactions avec les photons. Suivant les différentes configurations entre sources émettrices, nuages et observateur, différentes signatures spectrales peuvent être observées : l'émission qui est isotrope ou l'absorption et la diffusion dans le cas où source, nuage et observateur sont alignés. Une diffusion appelée "brillance de cœur" (ou *coreshine* en anglais) a été associée à la présence de grains micrométriques dans les cœurs denses de l'ISM. Ce phénomène a été observé dans l'infrarouge moyen, d'abord dans le cœur dense L183 [158] puis dans de nombreux autres cœurs denses [93].

#### L'extinction

L'extinction correspond à la somme de l'absorption et de la diffusion de la lumière. Une courbe d'extinction est représentée en Figure 1.5. La signature remarquable sur cette courbe est une absorption à 4.6  $\mu$ m<sup>-1</sup> (217.5 nm), appelée "bump" UV. Cette absorption est observée dans de nombreuses sources astrophysiques [62]. Les porteurs proposés responsables de ce "bump" seraient de type organique [52][136]. Différents taux d'hydrogénation pourraient être responsables de la variabilité observée dans la largeur du "bump" [108]. Les PAHs ont également été proposés comme porteurs de cette absorption [83]. La variation de la largeur du "bump" pourrait alors provenir de la variation de la structure électronique des molécules polycycliques aromatiques.

Dans le domaine du visible et du proche infrarouge, le spectre d'extinction contient de nombreuses raies connues sous le nom de DIBs (Diffuse Interstellar Bands). Ces bandes sont observées depuis les années 1920 [77] et la liste des bandes répertoriées n'a cessé de s'allonger depuis. En revanche, seul un faible nombre de ces plusieurs centaines de bandes a pu être formellement identifié à ce jour. Il s'agit de bandes correspondant à l'ion  $C_{60}^+$  [34][35]. Les 5 bandes de l'ion  $C_{60}^+$  ayant été identifiées parmi les DIBs par Campbell et al. (2016) [35] sont représentées en Figure 1.6. D'autres molécules carbonées sont envisagées pour tenter d'identifier les autres bandes [46], notamment les PAHs [30][63][100][147][155].

Une signature spectrale à 3.4  $\mu$ m est également observée dans le spectre d'extinction IR dans le milieu diffus [7]. Elle est typique du mode d'élongation C-H dans un matériau aliphatique. Le milieu diffus présente également des

FIGURE 1.5 – Courbe d'extinction de la poussière interstellaire (losanges gris) et du modèle DustEM (lignes noires) [43]. Les différentes contributions au modèle sont les PAHs, les petits grains carbonés amorphes (SamC), les gros grains carbonés amorphes (LamC) et les grains de silicates amorphes (aSil).



FIGURE 1.6 – Spectre d'absorption de  $C_{60}^{+}$  en phase gaseuse obtenu par Campbell et *al.* (2016) [35]. Ces 5 bandes ont été détectées parmi les DIBs [82][172].



modes de pliage à 6.85 et 7.25  $\mu$ m. Ces absorptions prises ensembles donnent l'image de composés carbonés amorphes hydrogénés [48][71].

#### Les émissions

L'émission constitue l'autre type de signatures spectrales du milieu interstellaire. Elle peut être de différents types, liés à différentes origines.

#### L'émission rouge étendue

L'émission rouge étendue (ERE) proviendrait de la photoluminescence de porteurs encore mal connus. Elle se présente sous la forme d'une large bande d'émission dans le domaine visible, entre 500 et 950 nm, avec un maximum entre 600 et 800 nm, de largeur entre 100 et 220 nm et sans structure particulière. Observée d'abord dans le Rectangle Rouge [42] puis dans différents milieux interstellaires, ces porteurs ne sont pas encore identifiés même si les carbones amorphes hydrogénés semblent être de bons candidats [72].

#### L'émission thermique

Le chauffage de grains de taille supérieure à 10 nm par absorption de photons UV conduit à une émission à l'équilibre thermique dans les domaines de l'infrarouge et du submillimétrique [56] (voir Fig. 1.7). Les grains suffisamment gros vont rester à l'équilibre thermique et conserver une température constante pour un flux de photons UV donné. Cette température détermine la longueur d'onde maximale émise selon un rayonnement de type corps noir.

#### Les AIBs

L'absorption de photons UV par des molécules de taille inférieure à celle des grains mentionnés dans le paragraphe précédent conduit à une émission différente de photons IR. Cette émission hors équilibre a pour porteurs des nanoparticules, de quelques nanomètres et quelques dizaines à centaines d'atomes, et a pour caractéristiques des bandes à 3.3, 6.2, 7.7-8, 8.6, 11.3 et 12.7  $\mu$ m [5] (voir Fig. 1.7). Parce que les porteurs de cette émission sont suspectés depuis longtemps d'être de nature carbonée et aromatique, cette émission est appelée Aromatic Infrared Bands (AIBs). Elle sera plus amplement présentée dans la Section 1.2. FIGURE 1.7 – Emission de la poussière dans le milieu diffus. Les points et courbes gris sont des données issues d'observations par ISOCAM du satellite ISO entre 5 et 15  $\mu$ m, FIRAS du satellite COBE entre 100 et 1000  $\mu$ m, DIRBE du satellite COBE (carrés) et le ballon AROME à 3.3  $\mu$ m (triangle). Les courbes noires sont issues du modèle DustEM [43]. Les différentes contributions au modèle sont les PAHs, les petits grains carbonés amorphes (SamC), les gros grains carbonés amorphes (LamC) et les grains de silicates amorphes (aSil).



## 1.2 L'hypothèse PAH

L'hypothèse PAH a été formulée en 1984 et 1985 [6][94] et indique que les porteurs des AIBs, ces bandes d'émission observées dans l'IR moyen de nombreuses sources astrophysiques, seraient les PAHs. Le méchanisme d'émission proposé est le chauffage stochastique par un photon UV. Cette hypothèse populaire pose la question de la présence et l'ubiquité des PAHs dans le milieu interstellaire et celle de leur formation et évolution.

### 1.2.1 Un rappel historique

La toute première détection remonte à Gillett et al. (1967) [70] qui a observé un excès de lumière IR entre 8 et 14  $\mu$ m dans la nébuleuse planétaire NGC 7027. Si aucune signature spectrale particulière n'a pu être observée, les auteurs proposent que des grains interstellaires absorbant le rayonnement optique soient responsables de cette émission. Des calculs [166] réalisés par la suite montrent une corrélation entre absorption de photons Lyman  $\alpha$  et émission thermique par des grains graphitiques. Lorsque des bandes d'émission sont détectées dans trois nébuleuses différentes [69], elles sont appelées bandes d'émission UIR (Unidentified InfraRed). A ce stade, essentiellement la bande à 11.3  $\mu$ m a été observée. La présence d'autres bandes, à 3.3-3.5  $\mu$ m [109], 6.2 et 7.7  $\mu$ m [145], est confirmée dans la nébuleuse planétaire NGC 7027. Alors que l'identification des ces bandes en est à ses débuts [176], Duley et Williams (1981) [54] invoque un "bulk" aromatique hydrocarboné. Le rôle de l'UV est identifié par Allamandola et al. (1979) [5] et le mécanisme de chauffage stochastique de petits grains par des photons UV est proposé par Sellgren (1984) [150]. En effet, l'absorption d'un seul photon UV peut être responsable d'une forte augmentation de la température des petits grains, étant donné leur faible capacité calorifique. L'hypothèse PAH est alors formulée [6] [94] et propose que ces petits grains chauffés par absorption UV sont des PAHs. Les bandes d'émission UIR sont renommées AIBs.

L'ubiquité de cette émission IR est frappante. On la retrouve dans presque tous les milieux astrophysiques : les milieux diffus, les bords des nuages interstellaires, différents types de nébuleuses, les disques circumstellaires, etc..., et même dans des sources extragalactiques.

#### 1.2. L'HYPOTHÈSE PAH

#### Les observations spatiales

Les observations réalisées en orbite sont importantes car elles permettent de s'affranchir de l'absorption atmosphérique et ainsi de compléter les données IR obtenues depuis le sol. Différents satellites ont marqué, au fil des années, l'observation des AIBs.

Le satellite IR Astronomique IRAS, lancé en 1983 par les Etats-Unis, le Royaume-Uni et les Pays-Bas, a permis pour la première fois de faire des observations IR, entre 8 et 120  $\mu$ m, de tout le ciel.

Les mesures DIRBE (Diffuse Infrared Background Experiment) du satellite COBE, mission de la NASA de 1989 à 1993, ont permis de détecter les émission à 3.5 et 4.9  $\mu$ m et de construire des modèles de poussière interstellaire incluant des espèces carbonées allant du PAH au grain de ~ 1  $\mu$ m [57][96].

Le satellite ISO, lancé par l'ESA en 1995 et en mission jusqu'en 1998, a réalisé des observations entre 2.5 et 240  $\mu$ m grâce à 4 instruments : le SWS (Short Wavelength Spectrometer), le LWS (Long Wavelength Spectrometer), la caméra ISOCAM et le photomètre PHOT. La caméra ISOCAM [2][41] permet de faire des observations entre 2.5 et 5.5  $\mu$ m grâce à un détecteur InSb et entre 4 et 17  $\mu$ m grâce à un détecteur HgCdTe. Un filtre circulaire variable identique à l'un de ceux intégrés à ISOCAM a été utilisé ici pour mesurer des spectres d'émission IR (cf : Chapitre 3). Le satellite ISO a réalisé, au cours de sa mission, plusieurs observations liées aux AIBs [44][79] et confirmé leur présence dans de très nombreuses sources astrophysiques.

Le téléscope Spitzer a été lancé par la NASA en 2003, a connu une première phase "froide" qui a duré 5 ans et demi et est maintenant en "mission chaude" depuis 2009, date à laquelle le liquide de refroidissement a été totalement consommé. Spitzer dispose d'un spectromètre IR permettant de réaliser des observations entre 5.2 et 38  $\mu$ m à basse résolution et entre 10 et 37  $\mu$ m à haute résolution. Sa sensibilité plus grande que celle d'ISO a permis d'observer des sources extragalactiques allant jusqu'à  $z \sim 3$ . Les observations réalisées par Spitzer ont permis de mieux comprendre le lien entre AIBs et PAHs [25][26][27] et de faire évoluer les modèles décrivant l'émission IR dans le milieu interstellaire [53]. Le spectro-imageur IRS de Spitzer a révélé la présence de deux types de signatures spectrales, l'une étant purement constituée des AIBs et l'autre comprenant un continuum sous-jacent dans le domaine de l'infrarouge moyen [17]. Cette seconde contribution permet d'identifier une population de petits grains (VSGs), proposés comme étant à l'origine de la formation des PAHs [133][139][140]. La haute résolution spatiale de Spitzer a permis de réaliser des cartes spectrales des sources astrophysiques et de contraindre la nature des porteurs des AIBs, notamment en faisant appel à des PAHs cationiques [152].

Le satellite AKARI, lancé par la JAXA en 2006 et en activité jusqu'en 2011, avait pour mission de réaliser un relevé de tout le ciel entre 1.7 et 180  $\mu$ m. Les observations faites dans le domaine du proche infrarouge par la caméra IRC ont notamment permis une étude systématique des signatures spectrales autour de 3  $\mu$ m dans différents objets astrophysiques [120]. En particulier, l'étude de l'évolution des bandes à 3.3 et 3.4  $\mu$ m renseigne sur la part de matériaux aliphatique et aromatique chez les porteurs des AIBs [97][132]. Un exemple de spectre obtenu par AKARI entre 2.5 et 5  $\mu$ m est montré en Figure 1.8. On distingue clairement les émissions à 3.3 et 3.4  $\mu$ m

FIGURE 1.8 – Spectre d'émission IR de la nébuleuse M17 observé par la mission AKARI. Source : Onaka et *al.* (2011) [120].



La mission Herschel, lancée en 2009 par l'ESA, compte parmi ses objectifs scientifiques une meilleure compréhension de la chimie moléculaire dans l'Univers. Le satellite dispose de trois instruments : un spectromètre hétérodyne à très haute résolution – Heterodyne Instrument for the Far Infrared (HIFI) –, un spectro-imageur / spectromètre intégral de champ – Photodetector Array Camera and Spectrometer (PACS) – et un spectro-imageur /

spectromètre à transformée de Fourier – Spectral and Photometric Imaging Receiver (SPIRE). HIFI observe dans 7 bandes allant de 157 à 625  $\mu$ m. En mode photo-imagerie, PACS peut observer un champ de 1.75 x 3.5 arcminutes dans 2 bandes allant de 60 à 210  $\mu$ m. En mode spectroscopie intégrale de champ, PACS observe un champ de 47 x 47 arcsecondes entre 51 et 220  $\mu$ m. Le photo-imageur de SPIRE couvre un champ de vue de 4 x 8 arcminutes dans 3 bandes à 25, 350 et 500  $\mu$ m simultanément. Cela fait d'Herschel le plus grand observatoire spatial IR lancé à ce jour. Les dernières observations ont été faites en 2013.

#### Les caractéristiques spectrales des AIBs

Si l'ubiquité des AIBs est frappante, une étude plus détaillée révèle des différences spectrales entre les différentes sources astrophysiques et à l'intérieur de sources étendues. La résolution spatiale des caractéristiques spectrales des AIBs permet de proposer des scénarios d'évolutions physique et chimique des porteurs [17][133].

Les AIBs ont été séparées en trois classes, notées A, B et C, par Peeters et al. (2002) [129]. Cette classification provient au départ des décalages successifs vers le rouge entre les classes A, B et C. Ces trois classes sont un moyen simple de différencier des caractéristiques spectrales mais elles ne représentent pas toujours la diversité des cas rencontrés, avec parfois des classes intermédiaires [154]. Les différentes classes appartiennent à des milieux différents avec des caractéristiques physico-chimiques différentes et des porteurs différents. Par exemple, la classe C est observée dans les enveloppes d'étoiles, là où l'émission thermique est possible. Le passage d'une classe vers l'autre au sein des milieux astrophysiques révèle les scénarios d'évolutions des porteurs [38][134][154].

Pour mieux comprendre les AIBs et leurs porteurs, il est important de les observer sur une large plage spectrale, en confrontant l'ensemble des observations issues de différentes missions spatiales. Pino et *al.* (2008) [134] ont utilisé des données issues de ISO et Spitzer pour avoir toutes les bandes d'émission entre 3 et 14  $\mu$ m (voir Fig. 1.9).

L'intérêt d'avoir accès à des données spectroscopiques sur une large gamme de longueurs d'onde est de pouvoir chercher des corrélations entre les différentes bandes des AIBs [4][38][66][129][130][134]. Ces corrélations de positions ou d'intensités des bandes renseignent sur le nature des porteurs et les processus d'émission mis en jeu. FIGURE 1.9 – Trois spectres d'AIBs entre 3 et 14  $\mu$ m, représentatifs des trois classes d'AIBs comme définies par Peeters et *al.* (2002) [129], obtenus dans trois sources astrophysiques différentes – Orion bar (classe A, en noir), Red Rectangle (classe B, en bleu) & CRL 2688 (classe C, en cyan). Source : Pino et *al.* (2008) [134].



La présence d'un continuum sous-jacent aux AIBs a d'abord été considéré dans le cadre de sa soustraction pour étudier les bandes [28][129]. Cependant, des corrélations existent entre les bandes et le continuum [130]. Les porteurs de ce continuum sous-jacent seraient des très petits grains (VSGs) chauffés par absorption de photons UV.

#### L'identification des porteurs des AIBs

Bien que les premières observations des AIBs remontent à près de 50 ans, l'identification de leurs porteurs reste problématique. L'hypothèse PAH a résisté à 35 ans d'investigation mais ne permet pas à elle seule d'expliquer toutes les signatures spectrales des AIBs. La présence d'hétéro-atomes, de chaînes aliphatiques ou encore l'état de charge des porteurs sont autant de questions encore au cœur des études sur les AIBs. D'autres porteurs, comme par exemple des petits hydrocarbures, ont aussi été proposés [47].

L'hypothèse PAH pause aussi la question épineuse de la formation de telles molécules dans le milieu interstellaire. Plusieurs scénarios sont toujours à l'étude. On oppose traditionnellement les scénarios top-down, où les PAHs sont formés par fragmentation de grains carbonés [18], aux scénarios bottomup, où les PAHs croissent à partir de molécules plus petites [50]. La présence de grains de poussière carbonés pose également question et des travaux ont été menés pour comprendre leur formation et leurs propriétés optiques [106].

Les seules molécules à avoir été formellement identifées à travers leur bandes d'émission IR sont  $C_{60}$  [33][151] et  $C_{60}^{+}$  [20]. Cette observation pose la question de la formation de ce fullerène. De nombreux travaux ont été réalisés pour proposer des scénarios de formation de  $C_{60}$  [119], que ce soient des scénarios de type top-down à partir de grands PAHs [21], comme le circumovalène [18][19], ou à partir d'agrégats carbonés [113] ou bien des scénarios de type bottom-up à partir de molécules  $C_2$  [81]. La détection de  $C_{60}$  confirme la présence de grosses molécules carbonées dans l'ISM et le mécanisme d'émission IR proposé.

#### 1.2.2 Un rappel de spectroscopie

Pour bien comprendre le travail qui a été réalisé au cours de cette thèse, il est important d'avoir certaines notions de physique moléculaire. Elles sont rappelées dans cette Section.

#### La surface d'énergie potentielle

Le point de départ de tout calcul en physique moléculaire est la détermination de l'énergie électronique en fonction de la géométrie de la molécule. Un système à N atomes est caractérisé par 3N - 6 coordonnées indépendantes. On parlera donc d'une surface d'énergie potentielle (*Potential Energy Surface*, PES) à 3N - 6 dimensions, surface qui gouvernera la dynamique des noyaux. Elle est calculée dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, aussi appelée approximation adiabatique, dans laquelle les mouvements des noyaux et des électrons sont considérés séparément. Les minima de la PES correspondent aux différentes structures stables pour la molécule considérée. Les molécules d'intérêt dans ce travail sont de quelques dizaines d'atomes. La PES de ces sytèmes de taille conséquente est très complexe.

Différentes méthodes existent pour calculer la PES, des méthodes *ab initio* aux méthodes empiriques. Le méthode employée ici est décrite en détails dans le chapitre 2. Au voisinage des minima locaux de la PES, les modes propres et énergies propres de vibration sont alors déduits. Les états vibrationnels dans l'approximation adiabatique sont ainsi déterminés.

#### La spectroscopie électronique

L'absorption d'un photon visible ou UV peut induire une transition entre l'état électronique fondamental et des états électroniques excités. Cette transition entre états électroniques est gouvernée par le moment de transition électronique ainsi que par les facteurs de Franck-Condon dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique. Le spectre d'absorption est la fonction qui décrit l'intensité lumineuse absorbée par longueur d'onde dans le cas de transitions de l'état fondamental vers des états excités. A l'inverse, un spectre de fluorescence mesure l'intensité lumineuse émise lors de transitions depuis des états excités vers l'état fondamental. Les transitions de fluorescence sont le miroir de celles en absorption.

Le rendement quantique de fluorescence UV, noté  $Q_f^{UV}$  permet de connaître l'efficacité de la relaxation radiative d'un niveau d'énergie. Il est défini ainsi :

$$Q_f^{UV} = \frac{N_{UV} \text{ émis}}{N_{UV} \text{ absorbés}} \tag{1.1}$$

Ce rendement est souvent faible dans le cas des grosses molécules car des processus non radiatifs dans les états électroniques excités, tels que conversion

32

interne, croisement intersystème, etc..., peuvent se produire sur des échelles de temps beaucoup plus courtes que celle de la fluorescence.

#### La spectroscopie vibrationnelle

Sur le diagramme de Jablonski (vois Fig. 1.10), chaque niveau électronique possède des niveaux vibrationnels. Ces états sont dits vibroniques.

FIGURE 1.10 – Diagramme de Jablonski des principaux processus impliqués dans l'hypothèse PAH.



Le modèle de l'oscillateur harmonique est le plus simple permettant de décrire la vibration des atomes d'une molécule. Ces vibrations, autour d'une position d'équilibre, impliquent des mouvements de deux types : l'élongation, où la distance inter-atomique varie, et le pliage, où l'angle entre les liaisons varie.

Pour qu'un mode vibrationnel soit actif en infrarouge, c'est-à-dire qu'il entraine une absorption ou une émission de photons, il faut que le moment dipolaire varie le long de la coordonnée normale associée au mode vibrationnel. Le moment dipolaire dans l'état électronique  $\vec{\mu}$  s'écrit :

$$\vec{\mu} = \int \Psi^e \vec{\mu}_{elec} \Psi^e d\tau_e + \vec{\mu}_{nuc}$$
(1.2)

où  $\Psi^e$  est la fonction d'onde électronique,  $\vec{\mu}_{elec}$  est la partie électronique du moment dipolaire et  $\vec{\mu}_{nuc}$  est la partie nucléaire du moment dipolaire. L'intensité d'une transition vibrationnelle dépend du moment dipolaire de la transition.

L'équipe SYSTEMAE de l'ISMO, dans laquelle ont été réalisés ses travaux de thèse, s'est depuis longtemps penché sur l'étude des AIBs et de leur lien avec les PAHs, que ce soit à travers des travaux de simulation numérique [11][10][32] ou expérimentaux [38][134].

#### 1.2.3 La spectroscopie en émission des PAHs

L'émission IR des PAHs est étudiée depuis de nombreuses années, en particulier dans le contexte astrophysique des AIBs. Des plus petits PAHs, comme le naphthalène, l'azulène, le phénanthrène, l'anthracène ou encore l'ovalène [103][104][144][164][169], aux PAHs plus grands, comprenant plus d'une centaine d'atomes [12][14], de nombreux travaux ont montré le lien très fort entre les AIBs et l'émission IR des PAHs. Pour tenter d'expliquer toutes les caractéristiques des AIBs, plusieurs travaux ont porter sur des PAHs avec une composante aliphatique aux PAHs de départ [107][146][180] ou bien de considérer des PAHs totalement déshydrogénés [99].

Beaucoup de travaux sur la spectroscopie en émission des PAHs emploient une approche théorique, notamment en utilisant des méthodes type Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (*Density Functional Theory*, DFT) [12][14][99][103][104][107][146][180]. Les études expérimentales ont souvent été réalisées en matrice, parfois d'argon [107][144] ou de para-hydrogène [169], et plus rarement en phase gazeuse [164].

Les PAHs neutres ont beaucoup été étudiés [99][103][104][107][144][146] [164][180]. Certains travaux se sont concentrés sur des PAHs cationiques [12][169] ou sur l'effet de la charge sur les spectres [14].

Etant donné que les observations astrophysiques des AIBs se font en intégrant sur une ligne de visée, l'étude spectroscopique de mélanges de PAHs paraît pertinente [143][149].

## 1.3 Les objectifs de ce travail

Ce travail de thèse, dirigé par Pascal Parneix et Thomas Pino, s'inscrit dans la continuité des travaux réalisés précédemment sur les PAHs, les
## 1.3. LES OBJECTIFS DE CE TRAVAIL

agrégats carbonés et leur lien avec les AIBs. Des travaux de simulations numériques seront mis en place pour étudier la diversité des structures des agrégats hydrocarbonés et l'importance de cette structuration sur leur émission infrarouge. On cherchera ici à générer un très grand nombre d'agrégats hydrocarbonés, de tailles et de taux d'hydrogénation différents, aux géométries les plus variées possible. Des paramètres d'ordre locaux ou globaux seront utilisés afin de caractériser l'organisation structurale et chimique de ces édifices moléculaires. Cette approche permettra ainsi de mieux comprendre comment la taille des systèmes et la présence d'hydrogène peut modifier la structuration du squelette carboné. Le lien pourra ensuite être fait entre ces caractéristiques structurales et les signatures spectrales dans les spectres d'émission IR.

Les méthodes mises en place pour générer les structures des agrégats hydrocarbonés et calculer leurs spectres IR seront décrites dans le chapitre 2. Les résultats pour les systèmes carbonés seront présentés dans le chapitre 3 et ceux pour les systèmes hydrocarbonés dans le chapitre 4.

Le mécanisme d'émission IR suite à l'absorption de photons UV sera étudié expériementalement à l'aide d'un "cas d'école", celui de la molécule de benzène. Dans ce cas, en contrôlant l'énergie déposée dans la molécule, on peut faire une analyse fine des processus radiatifs qui en découlent. D'autres molécules seront également à l'étude, en se limitant à des molécules ayant déjà été étudiées dans le passé, comme par exemple le naphthalène [15][45][68][91]. Le choix de se limiter à des molécules déjà connues est motivé par la mise en place d'un spectromètre construit à l'ISMO. La description de ce spectromètre et du dispositif expérimental installé pour etalonner et produire des premiers résultats et les résultats expérimentaux seront l'objet du chapitre 5. Le chapitre 6 sera consacré à un bilan des travaux effectués et aux différentes perspectives envisagées pour poursuivre cette étude.

# Chapitre 2

# Simulations numériques : principes

# Sommaire

<b>2.1</b>	$\mathbf{Le}$	choix des molécules étudiées	38
2.2	$\mathbf{La}$	procédure de simulation	<b>44</b>
2.3	$\mathbf{Le}$	potentiel AIREBO	<b>44</b>
	2.3.1	Le terme REBO	47
	2.3.2	Le terme de Lennard-Jones	48
	2.3.3	Le terme de torsion $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	48
	2.3.4	Les paramètres du potentiel AIREBO	49
<b>2.4</b>	$\mathbf{La}$	genèse des molécules	<b>49</b>
	2.4.1	La procédure d'échantillonnage	50
	2.4.2	Le déroulement des simulations pour générer les molécules	56
	2.4.3	La minimisation de l'énergie potentielle	58
<b>2.5</b>	L'a	analyse des propriétés structurales	<b>59</b>
2.6	$\mathbf{Le}$	calcul des spectres infrarouges	63
	2.6.1	Le modèle TB	63
	2.6.2	Le calcul des spectres d'absorption : Fréquences et	
		intensités	69
	2.6.3	Les spectres d'émission	71

Afin de simuler et d'interpréter les spectres d'émission infrarouge de systèmes hydrocarbonés d'intérêt astrophysique, pertinents dans le cadre de l'analyse des AIBs, de nombreuses étapes sont nécessaires. Plusieurs choix doivent être faits concernant les systèmes moléculaires à étudier, les modèles de potentiel à utiliser, les méthodes d'échantillonnage de la surface de potentiel à utiliser, les analyses à effectuer, ... Ce chapitre est dédié à la présentation de tous ces éléments.

## 2.1 Le choix des molécules étudiées

Cette étude s'est focalisée sur les systèmes hydrocarbonés et tout particulièrement les systèmes moléculaires  $C_{24}H_{6n}$   $n \in [0,3]$ ,  $C_{42}$ ,  $C_{42}H_{18}$ ,  $C_{60}$  et  $C_{60}H_{22}$ . Ce choix a été motivé par plusieurs éléments. La taille des systèmes moléculaires, entre 24 et 82 atomes, permet d'accéder à des configurations tridimensionelles désordonnées. La large gamme parcourue par le rapport C/H permet d'étudier l'effet de l'hydrogénation sur la structuration des molécules. D'autre part, certains de ces systèmes existent également sous des formes particulièrement stables. En effet,  $C_{24}$  (Fig. 2.1(a)) existe sous différentes formes : fullerène, plan polycyclique ou encore anneau. Savoir laquelle des ces géométries est la plus stable est une question difficile et encore ouverte [8][61][84][85][101][171]. La géométrie polycyclique sera considérée comme référence car elle correspond à la géométrie la plus stable avec le potentiel utilisé dans ce travail. D'autre part,  $C_{42}$  (Fig. 2.1 (b)) et  $C_{60}$  (Fig. 2.1 (c)) existent sous la forme de fullerènes et ces deux structures fulleréniques seront les systèmes de référence. Contrairement à  $C_{60}$ ,  $C_{42}$  possède de nombreux isomères fulleréniques (Fig. 2.3, 2.4, 2.5 et 2.6). Celui représenté sur la Figure 2.1 (b) est le plus stable avec le potentiel utilisé dans ce travail. Les systèmes moléculaires  $C_{24}H_{12}$ ,  $C_{42}H_{18}$  et  $C_{60}H_{22}$  ont, quant à eux, une forme plane de type PAH. La molécule  $C_{24}H_{12}$  (Fig. 2.2 (a)) est le coronène, un PAH péri-condensé bien connu et largement étudié dans le contexte des AIBs [118][126][140]. Le C<sub>42</sub>H<sub>18</sub> (Fig. 2.2 (b)) est l'hexapéribenzocoronène, un PAH péri-condensé obtenu par *supercircumscribing* du benzène [51]. Le  $C_{60}H_{22}$  (Fig. 2.2 (c)) est également un PAH péri-condensé, obtenu par supercircumscribing du biphényle.

FIGURE 2.1 – Molécules de référence pour  ${\rm C}_{24}$  (a),  ${\rm C}_{42}$  (b) et  ${\rm C}_{60}$  (c).



FIGURE 2.2 – Molécules de référence pour  $\rm C_{24}H_{12}$  (a),  $\rm C_{42}H_{18}$  (b) et  $\rm C_{60}H_{22}$  (c).



40

FIGURE 2.3 – Isomères du fullerène  $\mathrm{C}_{42}$  appartenant au groupe de symétrie  $\mathrm{C}_{1}.$ 



FIGURE 2.4 – Isomères du fullerène  $\mathrm{C}_{42}$  appartenant au groupe de symétrie  $\mathrm{C}_2.$ 





FIGURE 2.5 – Isomères du fullerène  $\mathrm{C}_{42}$  appartenant au groupe de symétrie  $\mathrm{C}_{2v}.$ 









FIGURE 2.6 – Isomères du fullerène  $\mathrm{C}_{42}$  appartenant au groupe de symétrie  $\mathrm{C}_s.$ 



## 2.2 La procédure de simulation

FIGURE 2.7 – Vue d'ensemble de la procédure de simulation numérique



L'objectif est ici de simuler et d'interpréter les spectres d'absorption et d'émission IR des molécules hydrocarbonées décrites précédemment. Plusieurs étapes sont nécessaires pour atteindre cet objectif (Fig. 2.7) :

- Générer les molécules : les structures moléculaires étudiés ici sont des structures tri-dimensionnelles désordonnées. Elles n'ont donc pas de géométrie connue *a priori*. On génère un grand nombre de ces géométries en échantillonnant la surface d'énergie potentielle (section 2.4) obtenue avec le potentiel empirique AIREBO (section 2.3).
- Analyser les structures moléculaires : étant donné que les molécules générées sont désordonnées, leurs propriétés structurales sont variées. Une approche statistique est utilisée pour distinguer les propriétés récurrentes et mieux comprendre l'organisation typique des atomes dans les molécules générées (section 2.5).
- Calculer les spectres IR : le calcul des spectres nécessite de faire appel à un autre modèle de potentiel, le modèle TB. En utilisant ce modèle, on peut alors simuler les spectres d'absorption et d'émission des molécules générées (section 2.6).

On cherche au final à pouvoir interpréter les signatures spectrales en terme de propriétés structurales.

# 2.3 Le potentiel AIREBO

Tout système moléculaire peut se décrire à partir de l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\{\vec{R}_I\},\{\vec{r}_i\},t) = \hat{\mathbb{H}}_T\Psi(\{\vec{R}_I\},\{\vec{r}_i\},t)$$
(2.1)

### 2.3. LE POTENTIEL AIREBO

où  $\Psi$  est la fonction d'onde du système,  $\hat{\mathbb{H}}_T$  son Hamiltonien total et  $\{\vec{R}_I\}$  et  $\{\vec{r}_i\}$  les coordonnées des noyaux et des électrons. En négligeant les termes de structure fine, l'Hamiltonien  $\hat{\mathbb{H}}_T$  peut s'écrire de la façon suivante :

$$\hat{\mathbb{H}}_T = \hat{\mathbf{T}}_N + \frac{1}{2} \sum_{IJ} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \hat{\mathbb{H}}_e$$
(2.2)

où  $\hat{\mathbb{H}}_{e}$  est l'Hamiltonien électronique qui s'écrit :

$$\hat{\mathbb{H}}_{e} = \hat{\mathbf{T}}_{e} - \sum_{Ii} \frac{Z_{I}}{|\vec{R}_{I} - \vec{r}_{i}|} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{|\vec{r}_{i} - \vec{r}_{j}|}$$
(2.3)

Avec ces notations, on a  $\hat{\mathbf{T}}_N = \sum_I -\hbar^2 \nabla_I^2 / 2M_I$  et  $\hat{\mathbf{T}}_e = \sum_i -\hbar^2 \nabla_i^2 / 2m_i$  les opérateurs d'énergie cinétique respectivement pour les noyaux et pour les électrons. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'Hamiltonien électronique ne dépend que paramétriquement de  $\{\vec{R}_I\}$ . Si l'on ne considère que l'état électronique fondamental, on peut écrire :

$$\hat{\mathbb{H}}_e \phi_0(\vec{r}_1, ..., \vec{r}_n; \{\vec{R}_I\}) = E_0(\{\vec{R}_I\})\phi_0(\vec{r}_1, ..., \vec{r}_n; \{\vec{R}_I\})$$
(2.4)

où  $E_0$  est l'énergie de l'état électronique fondamental à position des noyaux fixée.

Cette équation générale est trop complexe pour être résolue de manière exacte. Les méthodes explicites *ab initio* cherchent à résoudre l'équation de Schrödinger en traitant les électrons de la molécule; l'objectif est de déterminer les fonctions d'onde des électrons. Ces méthodes sont cependant limitées aux petits systèmes, comprenant peu d'électrons.

Au lieu de déterminer les fonctions d'onde électroniques, on peut chercher à caractériser un état par sa densité électronique totale. Ce sont les méthodes DFT [88]. Si l'on considère  $V_{ext}(\vec{r}) = -\sum Z_I / |\vec{R}_I - \vec{r}_i|$  le potentiel extérieur créé par les noyaux fixes, à une densité électronique donnée  $\rho(\vec{r})$ , il y a un et un seul potentiel extérieur  $V_{ext}(\vec{r})$  dont  $\rho(\vec{r})$  est la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie de l'état fondamental  $E_0[\rho(\vec{r})]$  devient une fonctionnelle de  $\rho(\vec{r})$ :

$$E_0\left[\rho(\vec{r})\right] = \int d^3 \vec{r} \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) + \mathsf{F}\left[\rho\right]$$
(2.5)

Le potentiel  $V_{ext}(\vec{r})$  est défini uniquement par  $\rho(\vec{r})$  à une constante près et à l'état fondamental. La fonctionnelle  $\mathsf{F}[\rho]$  peut être définie pour tout système électronique. L'état fondamental est le minimum global pour un potentiel  $V_{ext}(\vec{r})$  donné et la densité  $\rho(\vec{r})$  qui minimise cette fonctionnelle est l'exact état fondamental de la densité [78]. Introduite en 1965, l'équation de Kohn-Sham [88] est une équation de type Schrödinger décrivant un système fictif de N particules sans interaction ayant la même densité qu'un système avec interactions. Le système fictif de Kohn-Sham est défini par un potentiel extérieur effectif  $V_{eff}(\vec{r})$ :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\right]\phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r})$$
(2.6)

L'intérêt de la DFT est que la connaissance de la densité électronique est suffisante pour déterminer complètement les propriétés moléculaires.

Les méthodes semi-empiriques reposent sur une description quantique mais font d'importantes approximations, portant par exemple sur le calcul des termes non-diagonaux de l'Hamiltonien.

Les méthodes par champs de force ne décrivent pas explicitement les électrons. On cherche à obtenir la carte complète de l'énergie en fonction de la position des atomes. Pour un système de N atomes, il y a 3N-6 coordonnées internes  $Q_i$  et la surface d'énergie potentielle (en anglais *Potential Energy Surface* ou PES)  $E = E(\{Q\})$  dépend de ce jeu de coordonnées. Le calcul de l'énergie repose sur des jeux empiriques de paramètres. Ces méthodes sont donc plus rapides que les précédentes et permettent de traiter les systèmes moléculaires contenant un très grand nombre d'atomes. C'est la raison pour laquelle c'est le choix qui a été fait ici.

Le potentiel réactif empirique AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order) [162] a ici été utilisé pour modéliser les interactions entre les atomes. Ce potentiel a été développé pour les systèmes hydrocarbonés et a été utilisé pour modéliser les interactions chimiques dans les agrégats carbonés [102] [127], les nanotubes de carbone [170] ou encore les PAHs [125]. Le choix de ce potentiel a été motivé par plusieurs éléments :

- l'utilisation d'un potentiel empirique est justifiée par la taille des systèmes moléculaires étudiés et par la nécessité de bien échantillonner la PES qui est caractérisée par un grand nombre de minima locaux et de points de selle,
- l'utilisation d'un potentiel réactif est adaptée à la production d'une multitude de configurations par rupture et formation de liaisons chimiques,

 le potentiel AIREBO a été adapté spécifiquement pour les molécules hydrocarbonées.

Le potentiel prend la forme suivante :

$$E^{AIREBO} = E^{REBO} + E^{LJ} + E^{tors}$$
(2.7)

Comme le montre l'équation (2.7), le potentiel AIREBO se compose de trois termes : le terme REBO, le terme de Lennard-Jones et le terme de torsion, dont les formes analytiques sont détaillées ci-après.

## 2.3.1 Le terme REBO

Le terme REBO s'écrit sous la forme :

$$E_{ij}^{REBO} = V_{ij}^{R}(r_{ij}) + b_{ij}V_{ij}^{A}(r_{ij})$$
(2.8)

Il est basé sur le potentiel réactif empirique d'ordre de liaison de Brenner [29].  $V_{ij}^R$  et  $V_{ij}^A$  sont respectivement les potentiels répulsif et attractif des paires d'atomes. Ils sont déterminés par la nature des atomes i et j séparés par la distance  $r_{ij}$ . L'équation (2.8) présente également le terme  $b_{ij}$  d'ordre de liaison caractéristique d'un potentiel de type Tersoff [168]. Les contributions répulsives et attractives sont alors combinées dans un rapport déterminé par le terme de liaison  $b_{ij}$ . De nombreux effets chimiques impactant la force de la liaison covalente sont décrits dans ce terme.

Le terme répulsif a la forme suivante :

$$V_{ij}^{R}(r_{ij}) = w_{ij}(r_{ij}) \left[ 1 + \frac{Q_{ij}}{r_{ij}} \right] A_{ij} e^{-\alpha_{ij}r_{ij}}$$
(2.9)

où les paramètres  $Q_{ij}$ ,  $A_{ij}$  et  $\alpha_{ij}$  dépendent de la nature des atomes i et j. Les valeurs de ces paramètres sont données dans la Table 2.1. Le terme  $w_{ij}(r_{ij})$  est un facteur de pondération de la liaison :

$$w_{ij}(r_{ij}) = S'(t_c(r_{ij}))$$
(2.10)

qui éteint l'interaction REBO quand la distance  $r_{ij}$  entre les atomes i et j devient supérieure à une longueur typique de liaison. La fonction de coupure S' définit une zone de commutation pour chaque type de liaison qui est déterminée par une fonction d'échelle :

$$t_c(r_{ij}) = \frac{r_{ij} - r_{ij}^{min}}{r_{ij}^{max} - r_{ij}^{min}}.$$
 (2.11)

Les valeurs des paramètres  $r_{ij}^{min}$  et  $r_{ij}^{max}$  sont données dans la Table 2.1.

Le terme attractif de l'équation (2.8) prend la forme :

$$V_{ij}^{A} = -w_{ij}(r_{ij}) \sum_{n=1}^{3} B_{ij}^{(n)} e^{-\beta_{ij}^{(n)} r_{ij}}$$
(2.12)

où  $B_{ij}^{(n)}$  et  $\beta_{ij}^{(n)}$  sont des paramètres dépendants de la nature des atomes i et j et dont les valeurs sont rappelées dans la Table 2.1.

Le terme  $b_{ij}$  de l'équation (2.8) décrit l'ordre de liaison de l'interaction entre les atomes *i* et *j*. Par ce terme, la force de la liaison est modifiée en fonction de son environnement. Plus la liaison est forte, plus  $b_{ij}$  est grand. La contribution la plus importante au terme d'ordre de liaison est l'interaction liaison covalente. On trouve également une contribution des effets radicalaire et de conjugaison, ainsi qu'une pénalité pour les rotations autour de liaisons multiples. Stuart et al. (2000) [162] incluent une description détaillée de la détermination de  $b_{ij}$ .

## 2.3.2 Le terme de Lennard-Jones

L'interaction de Van der Waals est décrite par le terme de Lennard-Jones 12-6

$$E^{LJ} = 4\epsilon_{ij}S\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^6\right]$$
(2.13)

qui ajoute une attraction aux longues distances  $(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}})^6$  et une répulsion aux courtes distances  $(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}})^{12}$  entre les atomes *i* et *j*. La gamme sur laquelle agit l'interaction de Lennard-Jones est déterminée par une fonction de coupure *S* aux courtes distances et une distance de coupure dépendant de la nature des atomes interagissant pour les longues distances. Les paramètres  $\epsilon_{ij}$  et  $\sigma_{ij}$  dépendent de la nature des atomes *i* et *j*; leurs valeurs sont rappelées dans la Table 2.1. Ce terme, initialement introduit pour modéliser les effets de dispersion et de répulsion à courte distance intermoléculaire [162], permet ici de prendre en compte une interaction intramoléculaire à longue distance, nécessaire pour les systèmes de relativement grande taille que l'on étudie.

## 2.3.3 Le terme de torsion

Le potentiel REBO ne contient pas d'interaction torsionnelle autour des liaisons simples. Il n'est donc pas adapté pour la simulation d'hydrocarbures. C'est pourquoi le potentiel AIREBO contient une composante supplémentaire.

Ce terme de torsion s'écrit :

$$E^{tors} = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i,j} \sum_{l \neq i,j,k} w_{ij}(r_{ij}) w_{jk}(r_{jk}) w_{kl}(r_{kl}) \times V^{tors}(\omega_{ijkl})$$
(2.14)

Il est déterminé par les atomes i, j, k et l et est calculé pour tous les angles diédraux  $\omega$  du système et pondéré par les poids des liaisons w. Le potentiel de torsion

$$V^{tors}(\omega_{ijkl}) = \epsilon_{ijkl} \left[ \frac{256}{405} \cos^{10}(\frac{\omega_{ijkl}}{2}) - \frac{1}{10} \right]$$
(2.15)

nécessite de préciser une hauteur de barrière  $\epsilon$  pour les trois types d'angles diédraux H–C–C–H, C–C–H et C–C–C–C. Les valeurs utilisées pour  $\epsilon_{iCCj}$  sont reportées dans la Table 2.1.

## 2.3.4 Les paramètres du potentiel AIREBO

Les paramètres utilisés ici sont ceux donnés par Stuart et al. (2000) [162]. Ils ont été déterminés en utilisant plusieurs propriétés du graphite et de petits hydrocarbures tels que l'éthane. Ces propriétés incluent les enthalpies de vaporisation du méthane et de l'éthane liquides, les barrières de rotation de l'angle dihédral de l'éthane, du propane et du butane et la fonction de corrélation de paires C-C de l'éthane liquide. Les paramètres obtenus par Stuart et al. (2000) [162] sont reportés dans la Table 2.1.

## 2.4 La genèse des molécules

Pour générer une collection de configurations d'un système moléculaire, on cherche à explorer efficacement la surface d'énergie potentielle (PES) de ce système.

Pour étudier une PES, deux types de méthodes existent. Si le but est de déterminer les coordonnées d'un point stationnaire, on préférera les méthodes locales d'évolution à partir d'un "point courant" telles que la méthode de la plus grande pente, l'algorithme du gradient conjugué ou les méthodes de Newton (voir section 2.4.3). A l'opposé, pour explorer la totalité de la PES, comme c'est le cas ici, on se tournera vers les méthodes globales. Les deux approches principales sont :

		Valeurs		
Danamàtras	CC		пп	Équationa
rarametres		UΠ	пп	Equations
$Q_{ij}$ [Å]	0.313460	0.340776	0.370471	(2.9)
$A_{ij}$ [eV]	10953.544	149.94099	32.817356	(2.9)
$\alpha_{ij}$ [Å <sup>-1</sup> ]	4.746539	4.1025498	3.5362986	(2.9)
$r_{ii}^{min}$ [Å]	1.7	1.3	1.1	(2.11)
$r_{ij}^{max}$ [Å]	2.0	1.8	1.7	(2.11)
$B_{ij}^{(1)}$ [eV]	12388.7912	32.3551867	29.632593	(2.12)
$B_{ij}^{(2)}$ [eV]	17.5674065	-	-	(2.12)
$B_{ij}^{(3)}$ [eV]	30.7149321	-	-	(2.12)
$\beta_{ij}^{(1)}$ [Å <sup>-1</sup> ]	4.72045231	1.43445806	1.71589217	(2.12)
$\beta_{ij}^{(2)}  [\text{Å}^{-1}]$	1.43321325	-	-	(2.12)
$\beta_{ij}^{(2)}  [\text{Å}^{-1}]$	1.38269225	-	-	(2.12)
$\epsilon_{ij}$ [eV]	0.00284	$\sqrt{\epsilon_{CC}\epsilon_{HH}}$	0.00150	(2.13)
$\sigma_{ij}$ [Å]	3.40	$\frac{1}{2}(\sigma_{CC}+\sigma_{HH})$	2.65	(2.13)
$\epsilon_{iCCj}$ [eV]	0.307885	0.178660	0.124975	(2.15)

TABLE 2.1 – Paramètres utilisés pour le potentiel AIREBO

 — la dynamique moléculaire, où l'exploration se fait par évolution temporelle sur la PES,

— l'exploration de l'espace des configurations par un algorithme stochastique tel que la marche aléatoire [128], le recuit simulé [1] ou encore l'algorithme génétique [178].

## 2.4.1 La procédure d'échantillonnage

Les systèmes moléculaires ont été générés à l'aide d'une exploration de type Monte Carlo-Metropolis de la PES, couplée avec une technique de simulation dite de *parallel tempering*, ou échange de répliques. Cette méthode permet d'explorer efficacement des PES au paysage chahuté. Elle est donc adapté aux systèmes moléculaires désordonnés que l'on souhaite étudier ici.

Le programme informatique utilisé est un code développé à l'ISMO par Antonio Gamboa et légèrement modifié pour être complètement adapté aux travaux réalisés ici.

## 2.4. LA GENÈSE DES MOLÉCULES

## Chaîne de Markov, marche aléatoire et ergodicité

Un processus stochastique représente l'évolution d'une variable aléatoire. Il est décrit par une trajectoire de points consécutifs  $\mathbf{R}_1$ ,  $\mathbf{R}_2$ , ...,  $\mathbf{R}_M$  avec  $P(\mathbf{R}_M, ..., \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_1)$  la loi de probabilité associée. Par exemple, pour M = 3, la probabilité de la trajectoire est

$$P(\mathbf{R}_3, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_1) = P(\mathbf{R}_3 | \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_1) P(\mathbf{R}_2 | \mathbf{R}_1) P(\mathbf{R}_1)$$
(2.16)

Une chaîne de Markov est un processus stochastique pour lequel la probabilité de transition à un nouveau point  $\mathbf{R}_{k+1}$  ne dépend que du point  $\mathbf{R}_k$ . En d'autres termes, on oublie la façon dont on est arrivé en  $\mathbf{R}_k$ . En reprenant l'exemple pour M = 3, la probabilité de la trajectoire est désormais

$$P(\mathbf{R}_3, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_1) = P(\mathbf{R}_3 | \mathbf{R}_2) P(\mathbf{R}_2 | \mathbf{R}_1) P(\mathbf{R}_1)$$
(2.17)

où  $P(\mathbf{R}_f | \mathbf{R}_i)$  est la probabilité de transition d'un point  $\mathbf{R}_i$  à un point  $\mathbf{R}_f$ . Cette probabilité de transition a les propriétés suivantes :

$$P(\mathbf{R}_f | \mathbf{R}_i) \ge 0$$
 (non négativité) (2.18)

$$\int d\mathbf{R}_f P(\mathbf{R}_f | \mathbf{R}_i) = 1 \quad \text{(normalisation en ligne)} \tag{2.19}$$

On dit qu'il s'agit d'une matrice stochastique et on peut montrer que toutes ses valeurs propres appartiennent à [0, 1] avec au moins une valeur propre égale à 1.

Pour échantillonner la distribution de probabilité  $\rho(\mathbf{R})$ , on veut construire une chaîne de Markov qui converge vers  $\rho(\mathbf{R})$ . Cette distribution doit alors être vecteur propre de P avec la valeur propre 1 :

$$\int d\mathbf{R}_i P(\mathbf{R}_f | \mathbf{R}_i) \rho(\mathbf{R}_i) = \rho(\mathbf{R}_f)$$
(2.20a)

$$= \int d\mathbf{R}_i P(\mathbf{R}_i | \mathbf{R}_f) \rho(\mathbf{R}_f) \quad \forall \mathbf{R}_f \qquad (2.20b)$$

L'équation (2.20) est une condition de stationnarité pour  $\rho(\mathbf{R})$ : en partant de la distribution souhaitée  $\rho(\mathbf{R})$ , l'application de la chaîne de Markov continuera à échantillonner la même distribution. Pour évoluer vers la distribution souhaitée à partir de toute distribution initiale  $\rho_{ini}(\mathbf{R})$  par applications successives de la matrice de transition P,  $\rho(\mathbf{R})$  doit être le vecteur propre dominant P. Ce sera le cas si la condition de stationnarité (2.20) est satisfaite, sauf dans le cas où P a plus d'un vecteur propre de valeur propre 1. La matrice P n'a qu'un seul vecteur propre de valeur propre 1 si elle est une matrice régulière, i.e. s'il existe un entier  $k \ge 1$  tel que  $P^k(\mathbf{R}_i|\mathbf{R}_f) > 0 \quad \forall \mathbf{R}_i, \mathbf{R}_f$ . Dans ce cas, en un nombre k d'itérations, toute transition entre les états  $\mathbf{R}_i$  et  $\mathbf{R}_f$ ,  $\forall \mathbf{R}_i, \mathbf{R}_f$ , doit être possible. Cela signifie que tout l'espace des états est bien visité. On a alors ergodicité de la chaîne de Markov.

La condition de stationnarité (2.20) peut être difficile à imposer. Dans ce cas, on préférera imposer la condition plus simple et plus forte d'équilibre local :

$$P(\mathbf{R}_f | \mathbf{R}_i) \rho(\mathbf{R}_i) = P(\mathbf{R}_i | \mathbf{R}_f) \rho(\mathbf{R}_f)$$
(2.21)

C'est une condition suffisante pour que  $\rho(\mathbf{R})$  soit une distribution stationnaire.

Pour réaliser une chaîne de Markov, on fait une marche aléatoire. A partir d'un point initial  $\mathbf{R}_1$ , on calcule le point suivant  $\mathbf{R}_2$  en faisant un tirage dans la distribution de probabilité  $P(\mathbf{R}_2|\mathbf{R}_1)$  puis le point  $\mathbf{R}_3$  en faisant un tirage dans  $P(\mathbf{R}_3|\mathbf{R}_2)$ , etc ... Pour que la distribution stationnaire  $\rho(\mathbf{R})$  soit atteinte, il faut que la marche aléatoire soit suffisamment longue. Dans ce cas, les transitions entre toutes paires  $\mathbf{R}_i$  et  $\mathbf{R}_f$  doivent avoir une contribution non négligeable à la valeur moyenne. Si certaines transitions sont trop improbables, la véritable distribution stationnaire peut ne pas être atteinte bien que la marche semble avoir convergé.

### L'algorithme de Metropolis-Hastings

Avec l'algorithme de Metropolis-Hastings [110], on utilise la marche aléatoire suivante pour réaliser une chaîne de Markov.

Pour chaque point  $\mathbf{R}_i$ , le point suivant  $\mathbf{R}_f$  est déterminé de la façon suivante :

- un nouveau point temporaire  $\mathbf{R}'_f$  est proposé avec la probabilité de proposition  $P_{prop}(\mathbf{R}'_f|\mathbf{R}_i)$ ,
- ce point est
  - soit accepté avec la probabilité  $P_{acc}(\mathbf{R}'_f|\mathbf{R}_i)$ , dans ce cas  $\mathbf{R}_f = \mathbf{R}'_f$ ,
  - soit rejeté avec la probabilité  $1 P_{acc}(\mathbf{R}'_f | \mathbf{R}_i)$ , dans ce cas  $\mathbf{R}_f = \mathbf{R}_i$ .

La probabilité de transition  $P(\mathbf{R}_f | \mathbf{R}_i)$  peut alors s'écrire

$$P(\mathbf{R}_{f}|\mathbf{R}_{i}) = \begin{cases} P_{acc}(\mathbf{R}_{f}|\mathbf{R}_{i})P_{prop}(\mathbf{R}_{f}|\mathbf{R}_{i}) & \text{si } \mathbf{R}_{f} \neq \mathbf{R}_{i} \\ 1 - \int d\mathbf{R}'_{f}P_{acc}(\mathbf{R}'_{f}|\mathbf{R}_{i})P_{prop}(\mathbf{R}'_{f}|\mathbf{R}_{i}) & \text{si } \mathbf{R}_{f} = \mathbf{R}_{i} \end{cases}$$
(2.22)

## 2.4. LA GENÈSE DES MOLÉCULES

La probabilité de proposition  $P_{prop}(\mathbf{R}_f | \mathbf{R}_i)$  est une matrice stochastique qui respecte donc les propriétés de non négativité et de normalisation rappelées en (2.18). La probabilité d'acceptation  $P_{acc}(\mathbf{R}_f | \mathbf{R}_i)$  est choisie pour respecter la condition d'équilibre local (2.21) pour  $\mathbf{R}_f \neq \mathbf{R}_i$ :

$$\frac{P_{acc}(\mathbf{R}_f | \mathbf{R}_i)}{P_{acc}(\mathbf{R}_i | \mathbf{R}_f)} = \frac{P_{prop}(\mathbf{R}_i | \mathbf{R}_f)\rho(\mathbf{R}_f)}{P_{prop}(\mathbf{R}_f | \mathbf{R}_i)\rho(\mathbf{R}_i)}$$
(2.23)

On note que  $P_{acc}(\mathbf{R}_f | \mathbf{R}_i)$  n'est pas une matrice stochastique. Il existe plusieurs possibilités pour le choix de  $P_{acc}(\mathbf{R}_f | \mathbf{R}_i)$ . Celui proposé par Metropolis et *al.* [110] est celui qui maximise la probabilité d'acceptation :

$$P_{acc}(\mathbf{R}_f | \mathbf{R}_i) = \min\left(1, \frac{P_{prop}(\mathbf{R}_i | \mathbf{R}_f) \rho(\mathbf{R}_f)}{P_{prop}(\mathbf{R}_f | \mathbf{R}_i) \rho(\mathbf{R}_i)}\right)$$
(2.24)

Pour le choix de  $P_{prop}(\mathbf{R}_f | \mathbf{R}_i)$ , les seules contraintes sont :

- $P_{prop}(\mathbf{R}_f | \mathbf{R}_i)$  doit être une matrice stochastique ergodique,
- son échantillonnage doit être efficace avec une méthode directe.

Cette probabilité de proposition  $P_{prop}(\mathbf{R}_f|\mathbf{R}_i)$  détermine l'amplitude moyenne des déplacements  $\mathbf{R}_i \to \mathbf{R}_f$  et leur taux d'acceptation moyen. Si les déplacements sont trop petits, le taux d'acceptation est grand mais la corrélation entre points successifs est forte. Si les déplacements sont trop grands, le taux d'acceptation est faible. En pratique, il faut trouver un compromis entre taille des déplacements et taux d'acceptation. Le choix le plus simple pour  $P_{prop}(\mathbf{R}_f|\mathbf{R}_i)$  est

$$P_{prop}(\mathbf{R}_f | \mathbf{R}_i) = \begin{cases} \frac{1}{\Delta^{3N}} & \text{si } \mathbf{R}_f \in \Omega(\mathbf{R}_i) \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$
(2.25)

où  $\Omega(\mathbf{R}_i)$  est un cube de côté  $\Delta$  centré sur le point  $\mathbf{R}_i$ .

Avec cette probabilité de proposition, un déplacement correspond à

$$\mathbf{R}_f = \mathbf{R}_i + \frac{\Delta}{2}\chi\tag{2.26}$$

où  $\chi$  est un vecteur de 3N nombres aléatoires tirés de la loi uniforme sur [-1, 1]. La taille  $\Delta$  du cube est ajustée :

- si  $\Delta$  est petit, les pas sont petits et il y a une forte corrélation entre les points successifs,
- si  $\Delta$  est grand, les pas proposés sont grands et sont donc rejetés souvent : il y a à nouveau une forte corrélation entre les points.

On cherche donc à ajuster  $\Delta$  pour que le nombre de déplacements acceptés soit similaire au nombre de déplacements rejetés, i.e. que le taux d'acceptation moyen reste proche de 50%. Dans l'ensemble canonique, le taux d'acceptation s'écrit :

$$A = \min\left\{1, \exp\left[\beta(E(\mathbf{R}_i) - E(\mathbf{R}_f))\right]\right\}$$
(2.27)

où  $\beta = 1/(k_B T)$  [75] [110].

## La simulation par échange de répliques

La technique de simulation par échange de répliques [58] a été présentée pour la première fois par Swendsen et Wang (1986) [167] pour la simulation de verres de spin et a depuis été utilisée pour la simulation de systèmes moléculaires présentant une PES complexe, tels que des molécules biologiques [76], le calcul de la structure de protéines [89] et leur repliement [163].

Cette méthode produit  $n_T$  répliques du système d'intérêt. Chaque réplique se trouve dans l'ensemble canonique, à une température différente  $T_1 < T_2 < ... < T_{n_T}$ . Les répliques évoluent indépendamment selon la simulation Monte Carlo à leur propre température jusqu'à ce que l'échange des répliques  $\mathbf{R}_{T_i}$  et  $\mathbf{R}_{T_j}$ , obtenues respectivement aux températures  $T_i$  et  $T_j$  et d'énergies potentielles  $E_{T_i}$  et  $E_{T_j}$ , soit accepté avec la probabilité

$$A = \min\left\{1, \exp\left[(\beta_i - \beta_j)(E(\mathbf{r}_i^N) - E(\mathbf{r}_j^N))\right]\right\}$$
(2.28)

où  $\beta_i = 1/(k_B T_i)$  et  $\mathbf{r}_i^N$  contient les positions des N atomes du système i. Dans la pratique, les échanges ne sont possibles ici qu'entre températures adjacentes, de sorte que j = i + 1 (Fig. 2.8).

Les températures élevées sont capables d'explorer une grande partie de la PES alors que les températures les plus basses explorent davantage des régions localisées de la PES et peuvent rester piégées dans des minima locaux. En optimisant des échanges de configurations entre les températures, cette méthode assure un bon échantillonnage de la PES.

Le choix des températures est d'une grande importance et relève d'un compromis entre efficacité de l'échantillonnage et coût en terme de temps CPU. La température la plus élevée doit être suffisamment élevée pour éviter que les répliques se trouvent piégées dans des minima locaux de la PES. Le nombre de répliques doit être suffisamment élevé pour assurer des échanges fréquents entre répliques adjacentes. A l'opposé, la température la plus basse doit être suffisamment basse pour explorer les minima locaux de la PES FIGURE 2.8 – Représentation schématique d'échanges entre répliques de températures adjacentes (adaptée de [58]). Entre les échanges, plusieurs déplacements Monte Carlo sont réalisés à température constante.



et l'ajout de toute réplique supplémentaire allonge d'autant le temps CPU. L'efficacité des échanges entre les répliques dépend du recouvrement entre les distributions d'énergie potentielle obtenues pour les différentes températures. Elle dépend donc à la fois de l'écart entre les températures et de l'étalement des distributions d'énergie potentielle. La figure 2.9 montre un exemple de distributions d'énergie potentielle obtenues pour  $n_T$  températures utilisées pour le système  $C_{60}$ . On voit que les distributions aux températures les plus basses sont plus fines que celles aux températures les plus élevées. Pour garder un recouvrement similaire entre températures adjacentes, l'écart entre les températures les plus basses doit être moins important que celui entre les températures les plus élevées. Les températures sont donc déterminées par progression géométrique [115] :  $\Delta T_{i+1} = \alpha \Delta T_i$ . Le choix des températures fait dans ce travail est détaillé dans le paragraphe suivant.

# 2.4.2 Le déroulement des simulations pour générer les molécules

Pour chaque type de système moléculaire, cinq simulations par échanges de répliques ont été produites. Chaque simulation commence par une condition initiale aléatoire dans laquelle les atomes de carbone et d'hydrogène sont placés au hasard dans un volume délimité par une sphère assurant une densité fixe allant de 0.9 à 2.5 g.cm<sup>-3</sup>. Les rayons des sphères sont répertoriés dans la Table 3.2. La contrainte sphérique reste en place durant toute la simulation pour éviter une fragmentation trop importante des molécules. Le choix de la gamme de densité est un compromis entre plusieurs éléments :

- si la densité est trop faible, la fragmentation est trop importante et beaucoup de configurations sont éliminées,
- si la densité est trop grande, les déplacements sont trop souvent rejetés car des atomes sortent fréquemment en dehors de la sphère.

Après 10<sup>7</sup> pas d'équilibration de type Monte Carlo-Metropolis, 5.10<sup>7</sup> pas Monte Carlo-Metropolis par échange de réplique ont été réalisés pour chaque réplique, avec des taux d'échange moyens entre les répliques allant de 15 à 20 %. Les différentes températures sont réparties selon une progression géométrique  $\Delta T_{i+1} = \alpha \Delta T_i$  allant de  $T_{min}$  à  $T_{max}$ . Les paramètres  $T_{min}$ ,  $\Delta T_0$  et  $\alpha$  sont choisis pour assurer un taux d'échange autour de 20%, valeur reconnue comme optimale [58]. La température  $T_{min}$  est également choisie en fonction de l'objectif recherché : plus  $T_{min}$  est faible et plus les configurations FIGURE 2.9 – Distributions d'énergie potentielle obtenues pour une simulation Monte Carlo par échange de réplique (REMC) pour la molécule  $C_{60}$ . Les températures utilisées sont 3000 K (bleu), 3310 K (vert), 3723 K (rouge), 4276 K (cyan), 5013 K (magenta) et 5998 K (jaune).



explorent des énergies potentielles basses. En revanche, si  $T_{min}$  est trop faible, il faut un trop grand nombre de températures pour atteindre une température  $T_{max}$  suffisamment élevée pour éviter de rester piégé dans des bassins de la PES.

Comme vu dans l'équation (2.28), la probabilité d'échange A dépend des énergies potentielles des systèmes i et j aux températures  $T_i$  et  $T_j$ . Elle dépend donc du nombre et de la nature des atomes composants les systèmes moléculaires. Les températures ont donc dû être ajustées en fonction des types de systèmes moléculaires afin de garantir que les taux d'échange restent proches de 20 % [141]. Les paramètres  $T_{min}$ ,  $\Delta T_0$  et  $\alpha$ , ainsi que le nombre de températures différentes utilisées, sont listés dans la Table 2.2 pour les différents types de systèmes moléculaires.

TABLE 2.2 – Paramètres utilisés pour déterminer les températures des simulations par échange de répliques

	Paramètres de l'échange de répliques					
Molécules	$T_{min}$ [K]	$T_{max}$ [K]	$\Delta T_0 [\mathrm{K}]$	$\alpha$	$n_T$	$R_s$ [Å]
$C_{24}$	2400	6621	600	1.393	5	4.0648
$C_{24}H_6$	2400	6621	600	1.393	5	4.0930
$C_{24}H_{12}$	2500	6003	500	1.39	5	4.1209
$C_{24}H_{18}$	2500	6003	500	1.39	5	4.1484
$C_{42}$	3000	6470	400	1.55	5	4.8983
$C_{42}\overline{H}_{18}$	3000	5998	310	1.335	6	4.9564
$C_{60}$	3000	5998	310	1.335	6	5.5167
$\mathrm{C}_{60} \widetilde{\mathrm{H}}_{22}$	3000	5998	310	1.335	6	5.5728

Chaque pas Monte Carlo correspond au déplacement aléatoire d'un atome. Afin d'éviter une forte corrélation entre structures adjacentes, seule une structure sur  $2.10^4$  a été extraite pour être étudiée. A ce stade, on compte donc 12500 structures moléculaires pour chacune des  $n_T$  températures et pour chacun des systèmes moléculaires.

## 2.4.3 La minimisation de l'énergie potentielle

A partir des structures extraites au cours des simulations, les configurations moléculaires qui minimisent l'énergie potentielle ont été déterminées en utilisant le potentiel AIREBO implémenté dans le logiciel Large Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) [137]

(http://lammps.sandia.gov). LAMMPS est un code parallèle développé aux Sandia National Laboratories qui permet entre autre de déterminer les minima locaux d'une surface d'énergie potentielle [135]. L'algorithme de minimisation de LAMMPS est une méthode de Newton implicite qui a l'avantage de converger rapidement vers une solution en ne nécessitant que des information d'énergie et de force. La méthode de Newton demande de calculer la matrice hessienne qui peut rapidement devenir très grande et trop coûteuse à calculer. L'alternative choisie ici est de calculer le pas de Newton de manière inexacte en utilisant une forme modifiée du gradient conjugué. La méthode du gradient conjugué ne nécessite de connaître que des produits entre des vecteurs et la matrice hessienne, ils peuvent être approximés sans calculer les dérivées secondes de la matrice hessienne. Cet algorithme de minimisation est connu sous le nom de méthode *Hessian-free truncated Newton* et est utilisé ici.

Lors de la minimisation de l'énergie potentielle, la contrainte sphérique a été levée afin que les molécules puissent se relaxer plus librement vers n'importe quelle géométrie. Les configurations présentant une dissociation du système d'origine en composés plus petits ont été éliminées de l'étude. Pour déterminer quelles structures sont dissociées, on compte pour chaque structure tous les atomes appartenant au même fragment moléculaire en calculant les distances qui les séparent les uns des autres et en appliquant les distances de coupure suivantes : 1.85 Å pour deux atomes de carbone, 1.1 Å pour deux atomes d'hydrogène et 1.4 Å pour un atome de carbone et un atome d'hydrogène.

Cette méthode de production de systèmes moléculaires génère des composés hydrocarbonés avec une grande diversité de configurations désordonnées. Pour étudier leurs propriétés structurales et chimiques, une approche statistique faisant appel à différents paramètres d'ordre est nécessaire.

# 2.5 L'analyse des propriétés structurales

Les paramètres d'ordre utilisés pour déterminer les propriétés structurales des géométries d'énergie minimale sont les suivants :

— L'hybridation des carbones, obtenues avec deux méthodes différentes,

- La distribution des longueurs de liaisons C-C,
- La distribution radiale des atomes dans les structures,
- Le tenseur de giration des structures,
- Le RMSD (Root-Mean-Square Deviation) des structures par rapport à une structure de référence,
- Le nombre de cycles contenus dans chaque structure.

Ces paramètres d'ordre ont été choisis pour les informations qu'ils révèlent sur l'organisation des structures moléculaires. Ainsi, le calcul du tenseur de giration renseigne sur la forme globale et la compacité des molécules. La distribution radiale des atomes dans les structures décrit la répartition de la matière. L'hybridation des carbones et le nombre de cycles par molécule révèle l'organisation des atomes et la structuration du squelette carboné. La distribution des longueurs de liaisons C-C renseigne sur la nature des liaisons chimiques. Le RMSD permet de mesurer l'écart structural par rapport à une géométrie de référence. Le nombre de cycles carbonés donne une approche de l'aromaticité des structures.

### L'hybridation des carbones

La recherche des atomes plus proches voisins a été réalisée à l'aide d'une distance de coupure de 1.85 Å pour les paires C-C, 1.40 Å pour les paires C-H et 1.15 Å pour les paires H-H.

Une approche angulaire a également été utilisée pour déterminer l'hybridation des carbones [67][159]. Dans cette approche, l'arrangement des plus proches voisins est exprimé à l'aide des harmoniques sphériques  $Y_{\ell m}$ . Si N(i)est le nombre de voisins de l'atome *i*, le paramètre d'ordre de liaison  $q_{\ell m}(i)$ est donné par

$$q_{\ell m}(i) = \frac{1}{N(i)} \sum_{j=1}^{N(i)} Y_{\ell m}(\vec{r_{ij}})$$
(2.29)

Le paramètre  $Q_{\ell}(i)$ , dit paramètre de Steinhardt [159] invariant par rotation, est défini, pour l'atome i, comme :

$$Q_{\ell}(i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} |q_{\ell m}(i)|^2}$$
(2.30)

Il a été calculé pour  $\ell = 2$  et  $\ell = 3$ . Pour chaque atome *i*, la valeur du couple  $(Q_2, Q_3)$  porte une information sur l'arrangement local des liaisons

60

et permet de discriminer entre différentes géométries qui auraient la même coordination. Par exemple, un atome avec une coordination de 2 peut quand même être considéré comme sp<sup>2</sup> si les deux liaisons sont séparées par un angle proche de 120°. Après des études sur des géométries de référence, les critères angulaires ont été fixés de la façon suivante :

- tout atome de carbone ayant deux voisins et un angle entre les deux liaisons supérieur à 170° a été compté comme sp,
- tout atome de carbone ayant deux voisins et un angle entre les deux liaisons inférieur à 125° a été compté comme sp<sup>2</sup>,
- tout atome de carbone ayant 3 voisins, aucun angle entre deux liaisons inférieur à 105° et aucune sortie du plan supérieure à 69° a été compté comme sp<sup>2</sup>.

Ces valeurs ont été déterminées de façon à obtenir les bonnes hybridations pour des systèmes de référence tels que les fullerènes  $C_{24}$  et  $C_{60}$  ou encore le PAH complètement déshydrogéné  $C_{24}$ . En effet, le critère angulaire 125° permet d'inclure dans les carbones sp<sup>2</sup> les carbones ayant deux voisins mais faisant partie d'un cycle à 5 ou 6 carbones situé en périphérie de la structure moléculaire, tel que c'est le cas pour la moitié des atomes du PAH complètement déshydrogéné  $C_{24}$ . Le critère de 105° permet d'inclure dans les carbones sp<sup>2</sup> les carbones appartenant à des cycles à 5 carbones, pour lesquels l'angle de référence est de 108.2°, et d'exclure les carbones appartenant à des cycles à 3 ou 4 carbones, pour lesquels l'angle entre deux liaisons peut monter jusqu'à environ 100°. Le critère concernant la sortie de plan pour les carbones à trois voisins permet d'inclure le  $C_{24}$  fullerène dont les carbones peuvent légitimement être considérés comme sp<sup>2</sup>.

Les atomes de carbone qui ne correspondent à aucun des critères sont considérés comme indéterminés.

#### La distribution des longueurs C-C

Les distances séparant chaque atome de carbone de son ou ses voisins carbonés sont calculées en utilisant le même critère de 1.85 Å comme distance de coupure. Les distributions de longueurs de liaisons C-C ainsi obtenues sont ensuite tracées suivant le nombre de plus proches voisins des atomes de carbone. On cherche ainsi à mettre en évidence les liaisons simples, doubles et triples.

#### La densité radiale des atomes

La densité radiale g(r) d'une structure décrit comment la densité de particule varie en fonction de la distance à l'origine O. Si  $\rho(r)$  est la densité numérique d'atomes, alors :

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{4\pi r^2} \tag{2.31}$$

Les densités radiales sont calculées séparément pour les atomes de carbone et d'hydrogène.

#### Le tenseur de giration

Le tenseur de giration  $\mathbf{Q}$  de chaque structure a été calculé comme suit

$$Q_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} (x_n^i - x_{CM}^i)(x_n^j - x_{CM}^j), \quad i, j = 1, 2, 3$$
(2.32)

où  $x_n^i$  sont les coordonnées du vecteur position  $\vec{R}_n$  pour l'atome n et  $x_{CM}^i$ sont les coordonnées du vecteur position  $\vec{R}_{CM}$  du centre de masse [23]. Les valeurs propres  $\lambda_i$  du tenseur de giration décrivent l'asymétrie de la molécule, par exemple pour une configuration sphérique, toutes les valeurs propres sont égales. Trois invariants par rotation ont été utilisés pour caractériser les structures :

$$R_G^2 = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} (\vec{R}_n - \vec{R}_{CM})^2 = \text{Tr } \mathbf{Q}$$
(2.33)

$$A_{3} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^{3} \frac{(\lambda_{i} - \bar{\lambda})^{2}}{\bar{\lambda}^{2}} = \frac{3}{2} \frac{\text{Tr} (\mathbf{Q} - \bar{\lambda}\mathbf{I})^{2}}{(\text{Tr } \mathbf{Q})^{2}}, \quad 0 \leq A_{3} \leq 1$$
(2.34)

$$S = \frac{\prod_{i=1}^{3} (\lambda_i - \bar{\lambda})^3}{\bar{\lambda}^3} = 27 \frac{\det(\mathbf{Q} - \bar{\lambda}\mathbf{I})}{(\operatorname{Tr} \mathbf{Q})^3}, \quad -\frac{1}{4} \leqslant S \leqslant 2 \qquad (2.35)$$

Le carré du rayon de giration  $R_G^2$  décrit par l'équation (3.3) mesure l'extension spatiale du système autour du centre de masse. L'asphéricité est donnée par la quantité  $A_3$  définie dans l'équation (3.4).  $A_3$  prend la valeur nulle pour une structure sphérique et vaut 1 pour une structure linéaire. Enfin, la quantité S, calculée à partir de l'équation (3.5), décrit le caractère *oblate* ou *prolate* des structures. Elle prend la valeur -1/4 pour une géométrie en disque parfaitement *oblate* et la valeur 2 pour une géométrie linéaire parfaitement *prolate*.

## Le RMSD

Le RMSD (Root-Mean-Square Deviation) des positions atomiques mesure l'écart entre la position des atomes de deux structures :

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \delta_i^2}$$
(2.36)

où  $\delta_i$  est la distance entre la structure étudiée et une structure de référence pour l'atome *i*. Pour tenir compte de la formation et de la destruction de liaisons au cours des simulations, les permutations entre atomes sont autorisées dans le calcul du RMSD. Ainsi l'atome *i* de la structure étudiée sera toujours l'atome le plus proche de l'atome *i* dans la structure de référence. Le RMSD correspond à la valeur minimale trouvée pour un grand nombre de rotations, de l'ordre de  $6.10^4$ , de la structure étudiée.

### Le nombre de cycles

Pour finir, le nombre de cycles à 5, 6 et 7 atomes de carbone, respectivement notés  $C_5$ ,  $C_6$  et  $C_7$ , a été déterminé pour chaque structure, ainsi que le nombre de connexions entre cycles  $C_n$  et  $C_m$  avec  $(n,m) \in \{(5,5), (6,6), (5,6), (5,7)\}$ . L'adjacence entre cycles est définie ainsi :

$$R_{nm} = \frac{N(C_n | C_m)}{N_{C_n} N_{C_m}}$$
(2.37)

où  $N_{C_n}$  est le nombre de cycles à n atomes dans la structure et  $N(C_n | C_m)$ est le nombre de liaisons partagées entre des cycles  $C_n$  et  $C_m$ .

# 2.6 Le calcul des spectres infrarouges

## 2.6.1 Le modèle TB

Parce que le potentiel AIREBO ne contient pas de modèle de dipôle, le calcul des spectres infrarouges nécessite de faire appel à un autre modèle de potentiel.

Le potentiel de liaisons fortes, ou *Tight-Binding* (TB), est une méthode semi-empirique décrivant la surface de potentiel d'un système moléculaire. Ce modèle TB développé pour différentes formes de carbone [179] a notamment été utilisé pour étudier les propriétés structurales et vibrationnelles des fullerènes [173] [181] ou encore des solides carbonés amorphes [174]. L'intérêt de ce potentiel est qu'il rend compte partiellement de la structure électronique quantique tout en restant peu coûteux en temps de calcul. Il est donc adapté à la taille des systèmes moléculaires étudiés ici.

Le potentiel TB dépend de paramètres et du choix de ces paramètres dépend la performance du modèle pour le système étudié. Ainsi plusieurs jeux de paramètres ont été développés au cours de ces dernières années. On citera notamment le modèle de Wang et Mak (1995) [175] développé pour les petits hydrocarbures  $CH_3$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  et  $C_6H_6$ .

Les paramètres utilisés ici sont ceux développés par Nguyen-Thi et *al.* [117] pour des petits PAHs.

- Le potentiel TB utilisé ici repose sur les caractéristiques suivantes :
- Il se place dans l'approximation de Born-Oppenheimer,
- Les orbitales atomiques considérées sont 1s pour l'hydrogène et 2s,  $2p_x$ ,  $2p_y$  et  $2p_z$  pour le carbone,
- Les orbitales moléculaires sont décrites par Combinaisons Linéaires des Orbitales Atomiques (en anglais *Linear Combination of Atomic Orbitals* ou LCAO).

### L'Hamiltonien TB

Pour une molécule contenant  $N = N_C + N_H$  atomes, l'Hamiltonien TB s'écrit :

$$H_{TB} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + \underbrace{V_{val} + V_{rep} - \sum_{i=1}^{N} E_{atom}^i}_{V_{TB}}$$
(2.38)

Dans l'équation (2.38), le premier terme correspond à l'énergie cinétique de l'ensemble des noyaux. Le deuxième terme  $V_{val}$  décrit l'interaction entre ions et électrons de valence. Le troisième terme  $V_{rep}$  décrit l'interaction ion-ion. Enfin,  $E^i_{atom}$  est l'énergie de l'atome *i* isolé dans l'état fondamental, la somme correspondant à l'énergie électronique du système dissocié.

### L'interaction ion-électron de valence

Le terme  $V_{val}$  de l'équation (2.38) s'écrit

$$V_{val} = \sum_{\ell}^{n_{occ}} n_{\ell} \epsilon_{\ell} + \sum_{\ell} U \delta_{n_{\ell},2}$$
(2.39)

où  $n_{occ} = 4N_C + N_H$  est le nombre total d'électrons de valence dans la molécule,  $n_{\ell}$  le nombre d'occupation dans le  $\ell^{ieme}$  état moléculaire et  $\epsilon_{\ell}$  l'énergie propre associée aux vecteurs propres de la matrice  $V_{TB}$  décrivant l'interaction entre orbitales atomiques. La dépendance radiale des éléments  $t_{\alpha,\beta}^{(i,j)}(r_{ij})$  de cette matrice s'écrit de la façon suivante :

$$t_{\alpha,\beta}^{(i,j)}(r_{ij}) = t_{\alpha,\beta}^{(i,j)}(r_0) \left(\frac{r_0}{r_{ij}}\right)^{n_a} \exp\left[n_b \left(-\left(\frac{r_{ij}}{r_c}\right)^{n_c} + \left(\frac{r_0}{r_c}\right)^{n_c}\right)\right]$$
(2.40)

Les valeurs de l'ensemble des paramètres sont répertoriées dans la Table 2.3.

Dans l'approche LCAO,

$$\epsilon_{\ell} = \langle \Psi_{\ell} | V_{TB} | \Psi_{\ell} \rangle \tag{2.41}$$

$$=\sum_{i,\alpha}\sum_{j,\beta}c_{i,\alpha}^{(\ell)*}c_{j,\beta}^{(\ell)}\langle\phi_{\alpha}^{(i)}|V_{TB}|\phi_{\beta}^{(j)}\rangle$$
(2.42)

où i et j sont les atomes concernés et  $\alpha$  et  $\beta$  les orbitales concernées.

Pour i = j, les éléments  $\langle \phi_{\alpha}^{(i)} | V_{TB} | \phi_{\beta}^{(i)} \rangle$  sont donnés par : — pour les atomes d'hydrogène :

$$\langle \phi_{\alpha}^{(H_i)} | V_{TB} | \phi_{\beta}^{(H_i)} \rangle = \begin{cases} \epsilon_s^H & \text{si } \alpha = \beta = 1s \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$
(2.43)

— pour les atomes de carbone :

$$\langle \phi_{\alpha}^{(C_i)} | V_{TB} | \phi_{\beta}^{(C_i)} \rangle = \begin{cases} \epsilon_s^C & \text{si } \alpha = \beta = 2s \\ \epsilon_p^C & \text{si } \alpha = \beta = 2p \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$
(2.44)

Les valeurs de  $\epsilon_s^H$ ,  $\epsilon_s^C$  et  $\epsilon_p^C$  sont données dans la Table 2.3.

Pour  $i \neq j$ , les éléments  $\langle \phi_{\alpha}^{(i)} | V_{TB} | \phi_{\beta}^{(j)} \rangle$  sont donnés par :

$$\langle \phi_{\alpha}^{(i)} | V_{TB} | \phi_{\beta}^{(j)} \rangle = E_{i\alpha,j\beta} \tag{2.45}$$

La molécule neutre possède  $4N_C + N_H$  électrons de valence. Il y a donc 10 éléments hors diagonaux dont il faut déterminer l'expression analytique. L'approximation de Slater et Koster [153] consiste à considérer chaque paire d'atomes comme une molécule diatomique. L'approche la plus simple pour déterminer une orbitale moléculaire pour une molécule diatomique est par la combinaison linéaire de deux orbitales atomiques :

$$\left|\phi\right\rangle = c_A \left|\phi_A\right\rangle + c_B \left|\phi_B\right\rangle \tag{2.46}$$

L'intégrale de recouvrement  $S_{AB} = \langle \phi_A | \phi_B \rangle$  dépend de la distance internucléaire R:

$$S_{AB}(R) = \int \phi_A(\mathbf{r} - \frac{1}{2}\mathbf{R})\phi_B(\mathbf{r} + \frac{1}{2}\mathbf{R})d^3\mathbf{r}$$
(2.47)

Les seuls éléments d'intégrale non nuls sont ceux ayant le même moment angulaire par rapport à l'axe internucléaire. Il n'y a donc que 4 intégrales non nulles à calculer :  $ss\sigma$ ,  $sp\sigma$ ,  $pp\sigma$  et  $pp\pi$ , avec  $\sigma$  et  $\pi$  correspondant aux composantes de moment angulaire respectivement égales à 0 et  $\pm 1$ .

En écrivant

$$\mathbf{r} = r(\cos\phi_1 \vec{\imath} + \cos\phi_2 \vec{\jmath} + \cos\phi_3 \vec{k})$$

avec r la distance entre deux orbitales, et à condition que

$$\cos^2 \phi_1 + \cos^2 \phi_2 + \cos^2 \phi_3 = 1,$$

alors les éléments non diagonaux sont donnés par :

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

$$E_{is,jp_{x}} = t_{sp\sigma}^{ij}(r_{ij}) \cos \phi_{1}$$

$$E_{is,jp_{y}} = t_{sp\sigma}^{ij}(r_{ij}) \cos \phi_{2}$$

$$E_{is,jp_{x}} = t_{sp\sigma}^{ij}(r_{ij}) \cos \phi_{3}$$

$$E_{ip_{x},jp_{x}} = t_{pp\sigma}^{ij}(r_{ij}) \cos^{2} \phi_{1} + t_{pp\pi}^{ij}(r_{ij})(1 - \cos^{2} \phi_{1})$$

$$E_{ip_{y},jp_{y}} = t_{pp\sigma}^{ij}(r_{ij}) \cos^{2} \phi_{2} + t_{pp\pi}^{ij}(r_{ij})(1 - \cos^{2} \phi_{2})$$

$$E_{ip_{x},jp_{x}} = t_{pp\sigma}^{ij}(r_{ij}) \cos^{2} \phi_{3} + t_{pp\pi}^{ij}(r_{ij})(1 - \cos^{2} \phi_{3})$$

$$E_{ip_{x},jp_{y}} = (t_{pp\sigma}^{ij}(r_{ij}) - t_{pp\pi}^{ij}(r_{ij})) \cos \phi_{1} \cos \phi_{2}$$

$$E_{ip_{x},jp_{x}} = (t_{pp\sigma}^{ij}(r_{ij}) - t_{pp\pi}^{ij}(r_{ij})) \cos \phi_{1} \cos \phi_{3}$$

$$E_{ip_{y},jp_{x}} = (t_{pp\sigma}^{ij}(r_{ij}) - t_{pp\pi}^{ij}(r_{ij})) \cos \phi_{2} \cos \phi_{3}$$

Les paramètres  $t^{ij}_{\alpha\beta\gamma}$  sont listés dans la Table 2.3.

Le terme U présent dans l'équation (2.39) est un paramètre empirique positif qui s'ajoute au terme  $V_{val}$  [80]. L'approche TB prend en compte de manière empirique l'effet répulsif coulombien ainsi que l'effet de corrélation : pour chaque paire d'électrons de spins opposés dans le même état électronique, on ajoute le terme U. Suivant la différence entre U et l'écart en énergie des niveaux électroniques, il peut être favorable de répartir les électrons sur des orbitales moléculaires d'énergie plus élevée pour minimiser le terme  $\sum_{\ell} \delta_{n_{\ell},2}$ .

## L'interaction ion-ion

Dans l'approche TB, le potentiel répulsif nucléaire  $V_{rep}$ , troisième terme de l'équation (2.38), s'écrit comme la somme des interactions à deux atomes :

$$V_{rep} = \sum_{i} \sum_{j \neq i} V_{core}^{ij}(r_{ij})$$
(2.48)

Le potentiel  $V_{core}^{ij}(r_{ij})$  suit la même forme que la dépendance radiale des éléments de  $H_{TB}$ :

$$V_{core}^{ij}(r_{ij}) = V_{core}^{ij}(r_0) \left(\frac{r_0}{r_{ij}}\right)^{m_a} \exp\left[m_b \left(-\left(\frac{r_{ij}}{r_c}\right)^{m_c} + \left(\frac{r_0}{r_c}\right)^{n_c}\right)\right]$$
(2.49)

L'ensemble des nouveaux paramètres sont répertoriés dans la Table 2.3.

#### L'énergie de référence

L'énergie de référence  $\sum_i E^i_{atom}$  dans le cas limite des atomes isolés à l'état fondamental est donnée par :

$$E_{atom}^C = 2\left(\epsilon_s^C + \epsilon_p^C\right) + U \tag{2.50}$$

$$E_{atom}^{H} = \epsilon_{s}^{H} \tag{2.51}$$

Les énergies  $\epsilon^i_{\alpha}$  sont listées dans la Table 2.3.

#### La paramétrisation

Les paramètres utilisés ici sont ceux développés par Nguyen-Thi et *al.* [117]. Ils ont été déterminés par ajustement sur les fréquences du naphtalène, obtenues par des expériences en matrice. Cette paramétrisation est considérée comme optimale pour les molécules aromatiques.

TABLE 2.3 – Paramètres TB utilisés issus de Nguyen-Thi et al. [117]. La valeur du paramètre de Hubbard U a été modifiée par rapport à Nguyen-Thi et al. [117] afin de mieux reproduire les spectres IR de molécules hautement symétriques comme le fullerène  $C_{60}$ .

Paramètres pour $V_{val}$				
$\epsilon_s^{(H)}$ [eV]	-0.50			
$\epsilon_s^{(C)}$ [eV]	-10.290			
$\epsilon_p^{(C)}$ [eV]	0.0			
U  [eV]	2.0			
Paramètres pour $t_{\alpha,\beta}^{(i,j)}$				
Interaction carbone-carbone				
$r_0^{C-C}$ [Å]	1.312			
$n_a^{C-C}$ pour $t_{ss\sigma}^{C-C}$	1.29827			
$n_a^{C-C}$ pour $t_{sm\sigma}^{C-C}$	0.99055			
$n_a^{C-C}$ pour $t_{m\sigma}^{C-C}$	1.01545			
$n_a^{C-C}$ pour $t_{m\pi}^{C-C}$	1.82460			
$n_{h}^{C-C}$	1.0			
$n_c^{\mathcal{C}-C}$	5.0			
$r_c^{C-C}$ [Å]	1.9			
Interaction carbone-hydrogène				
$r_0^{C-H}$ [Å]	1.047			
$n_a^{C-H}$ pour $t_{ss\sigma}^{C-H}$	1.971			
$n_a^{C-H}$ pour $t_{sp\sigma}^{C-H}$	1.603			
$n_{b}^{C-H}$ pour $t_{ss\sigma}^{C-H}$	1.970			
$n_b^{C-H}$ pour $t_{sp\sigma}^{C-H}$	1.603			
$n_c^{C-H}$	9.0			
$r_c^{C-H}$ [Å]	1.87			
Interaction hydrogène-hydrogène				
$r_0^{H-H}$ [Å]	0.742			
$n_a^{H-H}$ pour $t_{ss\sigma}^{H-H}$	1.59			
$n_b^{H-H}$ pour $t_{ss\sigma}^{H-H}$	1.59			
$n_c^{H-H}$	8.0			
$r_c^{H-H}$ [Å]	1.5			
Paramètres pour $E_{i\alpha,j\beta}$				
Interaction carbone-carbone				
$t_{ss\sigma}^{C-C}$ [eV]	-8.7254			

$t_{sn\sigma}^{C-C}$ [eV]	8.20162	
$t_{m\sigma}^{C-C}$ [eV]	7.75792	
$t_{pp\pi}^{C-C}$ [eV]	-3.87510	
Interaction carbone-hydrogène		
$t_{ss\sigma}^{C-H}$ [eV]	-6.6989	
$t_{sp\sigma}^{C-H}$ [eV]	7.37	
Interaction hydrogène-hydrogène		
$t_{ss\sigma}^{C-H}$ [eV]	-6.374	
Paramètres pour $V_{rep}$		
Interaction carbone-carbone		
$V_{core}^{C-C}$ [eV]	22.58939	
$m_a^{C-C}$	2.62405	
$m_{b}^{\tilde{C}-C}$	1.0	
$m_c^{C-C}$	7.0	
Interaction carbone-hydrogène		
$V_{core}^{C-H}$ [eV]	11.1294	
$m_a^{C-H}$	3.1	
$m_b^{C-H}$	3.1	
$m_c^{C-H}$	10.0	
Interaction hydrogène-hydrogène		
$V_{core}^{C-H}$ [eV]	8.04	
$m_a^{H-H}$	2.52	
$m_b^{H-H}$	2.52	
$m_c^{H-H}$	8.0	

# 2.6.2 Le calcul des spectres d'absorption : Fréquences et intensités

L'absorption infrarouge correspond à des transitions entre états vibrationnels, typiquement entre 10 et quelques  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Dans un spectre infrarouge, la position des pics d'absorption dépend du type de vibration. Les intensités sont déterminées à partir du moment dipolaire qui dépend de la position des noyaux.

## Fréquences

En développant la fonction d'énergie potentielle autour de la géométrie

d'équilibre  $r_{i,0}$ , on obtient :

$$E = E_0 + \sum_{i}^{3N} \left. \frac{\partial E}{\partial r_i} \right|_0 (r_i - r_{i,0}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial r_i \partial r_j} \right|_0 (r_i - r_{i,0}) (r_j - r_{j,0}) + \dots$$
(2.52)

Le premier terme du développement (2.52) correspond à l'énergie du système dans sa configuration à l'équilibre, considérée par la suite comme notre zéro d'énergie. Comme le développement de Taylor est fait autour d'un point stationnaire de la PES, ici autour d'un minimum d'énergie, la dérivée dans le terme linéaire du développement est nulle. En ignorant les termes d'ordre supérieur, termes anharmoniques, il reste :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Delta r_i H_{ij} \Delta r_j \tag{2.53}$$

où H est la matrice hessienne définie telle que :

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial r_i \partial r_j} \Big|_0$$
$$= -\frac{\partial F_j}{\partial r_i} \Big|_0$$

où  $F_j$  représente la force le long de l'axe de coordonnée j. Par construction, **H** est symétrique et les élements de matrice sont réels. Les valeurs propres de la matrice sont donc réelles. Les équations du mouvement s'écrivent en terme du Hessien :

$$-\mathbf{H}\Delta\mathbf{r} = \mathbf{M}\frac{\mathrm{d}^{2}\Delta\mathbf{r}}{\mathrm{d}t^{2}}$$
(2.54)

dont la solution est  $\mathbf{r}_k(t) = \mathbf{a}_k \exp(-i\omega_k t)$ . En injectant cette solution, l'équation du mouvement devient :

$$\mathbf{H}\mathbf{u}_k = \omega_k^2 \mathbf{M}\mathbf{u}_k \tag{2.55}$$

où  $\mathbf{M}$  est la matrice des masses atomiques. Le problème se résume donc à un calcul de valeurs propres. En effet, les fréquences vibrationnelles au carré sont les valeurs propres de  $\mathbf{M}^{-1/2}\mathbf{H}\mathbf{M}^{-1/2}$ . Les vecteurs propres correspondent aux coordonnées normales, notées généralement Q.
#### Intensités

Le moment dipolaire  $\mu$  de la molécule dépend des coordonnées normales et peut se décomposer sous la forme d'une développement de Taylor au voisinage de la configuration d'équilibre :

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_{\mathbf{0}} + \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial Q_i} Q_i + \sum_i \sum_j \frac{\partial^2 \boldsymbol{\mu}}{\partial Q_i \partial Q_j} Q_i Q_j + \dots$$
(2.56)

avec  $\mu_0$  est le moment dipolaire permanent de la molécule. Dans l'approximation dipolaire électrique et dans l'approximation harmonique, les intensités sont obtenues à partir de la dérivée du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales :

$$I_i \propto \left| \frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial Q_i} \right|^2 \tag{2.57}$$

#### Spectres d'absorption

On obtient alors pour chaque structure d'énergie nulle associée à un système moléculaire  $C_nH_m$  la liste des fréquences vibrationnelles et les intensités correspondantes. Pour vérifier la fiabilité du calcul, deux critères sont appliqués :

— Les molécules étant isolées, les 6 premières fréquences, correspondant aux mouvements de translation et rotation globales, doivent être nulles. Le critère appliqué est le rejet de toute molécule pour laquelle au moins une de ces fréquences est supérieure à  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

— La fréquence suivante ne doit pas être inférieure à  $10 \text{ cm}^{-1}$ .

Si au moins un des deux critères ci-dessus n'est pas respecté, la molécule est éliminée. On convolue ensuite les spectres avec une fonction gaussienne de  $\sigma$  entre 10 et 20 cm<sup>-1</sup>. On peut alors moyenner les spectres des différentes molécules ou les étudier en fonction des valeurs prises par les différents paramètres d'ordre décrivant les propriétés structurales des molécules.

#### 2.6.3 Les spectres d'émission

A partir des spectres d'absorption, il est possible de simuler des spectres d'émission infrarouge pour les systèmes moléculaires étudiés ici. On fournit à la molécule étudiée une énergie d'excitation  $E_{ex}$  qui est utilisée en énergie vibrationnelle et répartie statistiquement dans les g = 3N - 6 oscillateurs harmoniques découplés utilisés pour décrire les modes de vibration de la molécule. La molécule émet ainsi une suite de photons d'énergie  $\hbar \omega_i$  pour former une cascade d'émission IR. La durée caractéristique d'une telle désexcitation est assez grande, de l'ordre de la seconde. On peut donc considérer que la molécule connaît un état d'équilibre entre chaque émission de photon et travailler dans l'ensemble microcanonique.

On part donc d'une collection de g oscillateurs harmoniques découplés excités à une énergie  $E_{ex}$ . On note  $\Omega(E)$  la densité d'états vibrationnels à l'énergie E du système à g modes et  $\Omega'(E)$  la densité d'états vibrationnels du sous-système à g-1 modes, excluant le mode émetteur i. Dans ce cas, la probabilité de localiser n quanta dans le mode i s'écrit :

$$P^{(i)}(E,n) = \frac{\Omega'(E - n\hbar\omega_i)}{\Omega(E)}$$
(2.58)

Pour calculer les densités d'états vibrationnels, on utilise l'algorithme de Beyer-Swinehart [22]. Dans cet algorithme, on décompose l'énergie E en plusieurs intervalles de longueurs  $\Delta E$ . On obtient ainsi  $\frac{E}{\Delta E}$  cases en énergie. On peut ensuite placer successivement chaque état vibrationnel dans la bonne case afin d'obtenir le nombre d'états dans chaque intervalle d'énergie, c'est-à-dire la densité d'états vibrationnels entre 0 et E.

On note  $A_i^{n\to n-1}$  le taux de désexcitation spontanée entre les états  $|n\rangle$  et  $|n-1\rangle$  pour l'oscillateur *i*. Dans l'approximation harmonique :

$$A_i^{n \to n-1} = n A_i^{1 \to 0} \tag{2.59}$$

Le taux de désexcitation de l'oscillateur i s'écrit alors :

$$A_i(E) = \sum_{n=1}^{N_{max}} \frac{\Omega'(E - n\hbar\omega_i)}{\Omega(E)} n A_i^{1 \to 0}$$
(2.60)

où  $N_{max} = \frac{E}{\hbar\omega_i}$ . Avec les couples fréquences-intensités  $(\omega_i, I_i)$  des oscillateurs, on peut déterminer les coefficients d'émission spontanée :

$$A_i^{1 \to 0} = 1.2512.10^{-7} \cdot \omega_i^2 I_i \tag{2.61}$$

Etant donnés les g modes de vibration, une molécule d'énergie E a g possibilités de désexcitation de probabilité  $p_i(E) = \frac{A_i(E)}{\sum A_i(E)}$ .

Connaissant cette probabilité pour chacun des modes, on crée le spectre d'émission par une méthode de Monte Carlo cinétique. Partant de l'énergie E, on sélectionne aléatoirement un mode d'émission i. La probabilité de tirer le mode i est d'autant plus grande que la probabilité de désexcitation de ce mode i est grande. Le mode i émet alors un photon et l'énergie de la molécule devient  $E - \hbar \omega_i$ . On recommence l'opération, chaque pas ajoutant un photon supplémentaire pour le mode concerné et diminuant d'autant l'énergie disponible, jusqu'à ce que l'énergie restante ne permette plus d'émettre dans aucun des modes. On a ainsi créé une cascade d'émission. Pour obtenir un spectre d'émission, il faut explorer un grand nombre de chemins de désexcitation jusqu'à obtenir la convergence du spectre. Ici, la convergence est obtenue après avoir générer 5000 cascades d'émission différentes.

On convolue ensuite les spectres avec une fonction lorentzienne de  $\Gamma$  entre 10 et 20 cm<sup>-1</sup>. Comme pour les spectres d'absorption, on peut alors moyenner les spectres des différentes molécules, soit directement, soit en fonction des valeurs prises par les différents paramètres d'ordre décrivant les propriétés structurales des molécules.

# 74 CHAPITRE 2. SIMULATIONS NUMÉRIQUES : PRINCIPES

# Chapitre 3

# Systèmes moléculaires carbonés

#### Sommaire

<b>3.1</b> Introduction
3.2 Methods
3.2.1 Sampling the conformational landscape 79
3.2.2 Potential energy surface for carbon clusters $\ldots$ 80
3.2.3 Reference structures
3.2.4 Computational details $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots 81$
3.2.5 Identification of stable structures $\ldots \ldots \ldots $ 82
3.2.6 Structural analysis $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots 82$
3.3 Results and discussion
3.4 Discussion and conclusions
3.5 Acknowledgments
Bibliography

La matière carbonée, sous ses différentes formes, présente une grande diversité structurale. Cela est dû à l'incroyable versatilité du carbone lorsqu'il s'agit de former des liaisons covalentes. Ainsi, que ce soit dans des solides, des agrégats ou des molécules, la capacité du carbone à s'organiser avec des hybridations différentes conduit à une variété d'isomères importante. Les agrégats carbonés sont au cœur de l'étude menée ici. Ils présentent de nombreux isomères possibles. Les isomères les plus stables sont sous la forme de chaînes ou d'anneaux pour les agrégats de taille  $\leq 20$  atomes de carbone et de fullerènes pour les agrégats de taille plus grande. La détection de  $C_{60}$  et  $C_{70}$  dans le milieu interstellaire [33][151] pose la question du méchanisme de formation de telles molécules. Le scénario priviliégié est celui dit *top-down*. Dans ce scénario, des fragments se séparent de grains de poussière carbonée, sous l'effet de chocs, d'une irradiation VUV ou de rayons cosmiques, et isomérisent jusqu'à former le fullèrene  $C_{60}$ . Pour arriver à former la structure du fullerène, de nombreuses structures doivent être explorées. Cela suggère la présence de nanoparticules carbonées plus ou moins désordonnées dans l'ISM. Il est donc important d'étudier la diversité structurale des agrégats carbonés.

Dans ce travail, le potentiel AIREBO et le protocole de simulations Monte Carlo par échange de répliques (REMC), décrits dans le chapitre 2 ont été utilisés pour générer des structures moléculaires désordonnées, isomères de  $C_{24}$ ,  $C_{42}$  et  $C_{60}$ .

Les caractéristiques structurales des agrégats formés ont été étudiées à partir de l'analyse de différents paramètres d'ordre globaux et locaux. Ces paramètres d'ordre ont été décrits dans le chapitre 2. Ils ont été choisis pour leur capacité à décrire l'organisation des systèmes moléculaires.

Les calculs réalisés et les résultats obtenus sont présentés ici sous la forme d'un article à soumettre dans Journal of Physical Chemistry A.

### 3.1 Introduction

From a few atoms to bulk matter, carbon clusters show a significant ability to hybridize in sp,  $sp^2$  or  $sp^3$  chemical bonds, reflecting at finite size the wide allotropy of bulk carbon matter. Depending on experimental conditions, carbon clusters can be produced into a very large variety of isomers that have been probed by many groups for more than two decades [38, 37, 39, 9, 17, 13, 35, 15]. For sizes below about 20 carbon atoms, (1D) chains and (2D) rings have been identified as the most stable isomers [38, 39] while (3D) fullerenes were shown to be the most stable form of larger carbon clusters [13]. In Space, only the smallest molecules  $C_2$  and  $C_3$ have been observed in many different regions [18, 23]. Recently, the fullerenes  $C_{60}$  and probably  $C_{70}$  could be successfully detected in the interstellar medium (ISM) owing to their very characteristic vibrational infrared bands within an out-of-equilibrium emission mechanism [28, 6]. The possible detection of the cation  $C_{60}^+$  from its infrared emission bands was also suggested [4]. These fullerene bands accompany the so-called aromatic infrared bands (AIBs) which trace polycyclic aromatic aliphatic mixed hydrocarbons widely observed in space [16, 2, 29, 26, 1, 30, 25]. More recently, measurements of the electronic absorption spectrum of  $C_{60}^+$  in the near-IR in a cryogenic ion trap have allowed the first identification of up to 5 diffuse interstellar bands (DIBs) [7, 8, 41]. These DIBs are absorption bands observed on the interstellar extinction curve which have remained unidentified for nearly a century |10, 11|.

The detection of  $C_{60}$  in Space was made possible by its peculiar spectral features originating from the high (icosahedral) symmetry that gives rise to only four IR active bands [24]. Having detected such relatively large and highly organized molecules raises the question of their formation. At present, the two main scenarios for this formation are known as top-down and bottom-up, molecules being formed either from the fragmentation of larger compounds or from the coalescence of smaller entities, respectively. The latter bottom-up scenario appears rather unlikely in such extremely low density media as the ISM [3]. In a top-down process, large fragments released from interstellar dust and subjected to energetic excitation (cosmic rays, shocks, VUV irradiation) and isomerization become all relevant, the system eventually finding its way on the conformational landscape to the measured fullerenes. Such scenarios suggest that other forms of carbon clusters may be present, though they remain to be detected due to very different (and less well understood) spectral signatures. In this respect, amorphous carbon clusters have been suggested to play an important role as well [12]. In order to better constrain the road for cosmic fullerene formation and trace the possible role of other forms of carbon matter in the size range of several tens of atoms, it is thus essential to characterize the possible structural diversity of carbon clusters and map these structures onto their spectroscopic signature for future experimental detection.

The present article aims at addressing the first part of such a project, focusing on structure itself and with the purpose of exploring the structural diversity of carbon clusters as a function of their most important characteristic, namely their internal energy. While we of course expect the degree of chemical ordering to vary with increasing excitation energy, the extent of chemical and conformational variety remains undocumented so far, and as far as we are aware our fundamental study represents the first attempt to construct a library of carbon cluster structures in an unbiased way, not focusing on the lowest-energy structures only but giving as much attention to higher-energy conformers that could contribute as intermediates towards the fullerenic structures already identified as astrochemical structures.

To reach this goal we have systematically explored the conformational landscapes of selected carbon clusters  $C_n$  containing n = 24, 42, and 60 atoms using advanced Monte Carlo methods and systematic quenching. The numerous conformers thus obtaind were sorted and analysed using a range of structural order parameters, some of them to quantify the nature of the chemical bonds within the cluster. Because this computation investigation is highly statistical in nature, we relied on a simplified but still realistic description of the potential energy surface based on the reactive AIREBO bondorder potential [?]. The results obtained using this approach shed light onto the local chemical ordering and global structural arrangement of carbon clusters as their energy varies down to lowest energy polyaromatic conformers.

The article is organized as follows. In the next section, we describe the different computational tools used for generating and characterizing structural diversity for pure carbon clusters. The results are presented in Section III and discussed in Section IV in relation with their astrophysical relevance.

## 3.2 Methods

#### 3.2.1 Sampling the conformational landscape

The energy landscape of carbon clusters  $C_n$  is characterized by an exponentially large number of local minima and transition states with increasing size n, and cannot be sampled exhaustively as soon as this number exceeds a few tens. Furthermore, the barriers separating the various local minima or even, more distant funnels on the landscape are likely to be high and make traditional simulation methods based on molecular dynamics or Monte Carlo methods poorly efficient. We used the parallel tempering Monte Carlo (PTMC) approach [33, 21] to circumvent this broken ergodicity issue and achieve a broader sampling of the potential energy surface over extended energy ranges.

Here PTMC was used in the conventional way in the canonical statistical ensemble, by propagating M simulations at temperatures  $T_i$  (i = 1 ... M)with the Metropolis acceptance rule and occasionally attempting exchanges between the two configurations  $\mathbf{R}_i$  and  $\mathbf{R}_j$  of neighboring replicas i and  $j = i \pm 1$ . Such an exchange is accepted using the following acceptance rule :

$$\operatorname{acc}(\mathbf{R}_{i} \rightleftharpoons \mathbf{R}_{j}) = \min\left\{1, \exp\left[(\beta_{i} - \beta_{j})(E(\mathbf{R}_{i}) - E(\mathbf{R}_{j}))\right]\right\}$$
(3.1)

where we have denoted  $\beta_i = 1/(k_B T_i)$  and  $E(\mathbf{R})$  the potential energy at configuration  $\mathbf{R}$ , discussed below.

The efficiency of this exchange process depends on the overlap between the thermal distributions at temperatures  $T_i$  and  $T_j$ , which itself is driven by various factors, primarily the two temperatures but also the size n which affects the width of the individual distributions. It is thus important to carefully chose the set of temperatures  $\{T_i\}$  for each cluster size, taking also into account the need for the upper temperature  $T_M$  to be high enough to ensure an efficient exploration of configurational space, still below the vaporization temperature. Since the thermal distributions both shift and broaden with increasing temperature, the difference between successive temperatures  $T_{i+1} - T_i$  must also increase with i. Here we employed a geometrical progression in  $T_i$ , namely  $T_{i+1} = \alpha T_i$ , which is optimal in the harmonic limit [22].

In practice, an exchange between a random pair of replicas was attempted once every  $10^4$  MC steps. Configurations were periodically saved for further structural analysis and quenching every P MC steps, after an equilibration period of  $N_{\rm eq}$  MC steps for each replica was discarded for equilibration purposes.

During the simulations it was also important to prevent fragmentation as it an irreversible process preventing the correct sampling of size-selected compounds. Here we used a simple hard-wall spherical container with radius  $R_s$  whose value was chosen differently for the three cluster sizes n to reach a common density of 1.7 g/cm<sup>3</sup> relevant for soot-like materials [?, ?]. The initial conditions of the PTMC simulations also used this spherical container, in which the n atoms were randomly distributed. The simulations were further repeated 5 independent times for a better statistical representation.

#### 3.2.2 Potential energy surface for carbon clusters

The systematic production of large samples of minima at finite temperature, in which chemical bonds are easily broken and reformed, requires an efficient but chemically realistic method for the potential energy surface  $E(\mathbf{R})$ . Here methods with an explicit treatment of electronic structure or based on first principles are not practical, especially considering the multireference character of small carbon clusters that would make the solution to the electronic problem already cumbersome [?].

Only an explicit potential energy surface is currently able to handle the tremendous number of configurations we hope to gather with the currently available computational resources, approximate schemes based on tight-binding [42, 36] or density-based tight-binding [?] remaining still too expensive for the presently rather large clusters.

A few realistic potentials are available for carbon, which correctly account for bond breaking and formation and the various hybridization environments displayed by carbon [?, ?, ?, ?, ?, ?]. Here we have chosen the adaptive intermolecular reactive empirical bond-order potential (AIREBO) of Stuart and coworkers [?] based on the many-body Brenner potential [?, ?]. AIREBO has been notably used to study energetic and mechanical properties of nanotubes [?, ?] but also to describe reactivity and formation of pure carbon clusters or hydrocarbons in the astrophysical context [?, ?], making it a natural choice also for the present investigation.

Reference structure	Point group	Atomization energy $(eV)$
$C_{24}$	$D_{6h}$	-148.81961026
$C_{42}$	$D_3$	-275.86407512
$C_{60}$	$\mathrm{I}_h$	-408.48027627

TABLE 3.1 – Atomization energies of the reference structures obtained with the AIREBO potential, and given in eV.

#### 3.2.3 Reference structures

With our Monte Carlo exploration entirely relying on random initial distributions, it is highly likely that the global minimum with lowest potential energy could be missed, even using such as advanced scheme as parallel tempering. We have thus conducted a distinct search for the lowest-energy structures of  $C_{24}$  by comparing the remarkable structures (polycyclic, chain and ring). The buckminsterfullerene structures of  $C_{42}$  and  $C_{60}$  have been used owing to their known highly stable form.

The lowest-energy structure found for  $C_{24}$  is the planar, fully dehydrogenated coronene structure with  $D_{6h}$  point group, it is depicted in Fig. 3.2- $C_{24}$ -I.

For  $C_{42}$ , 45 fullerene isomers could be identified [?]. The AIREBO potential predicts that the most stable conformer is the  $D_3$  fullerene, also shown in Fig. 3.2- $C_{42}$ -I and in accordance with DFT calculations [32, 19]. In Table 3.1 the atomization energies obtained with the AIREBO potential are reported for the three reference structures corresponding to the three cluster sizes.

#### 3.2.4 Computational details

The number of temperatures allocated for the PTMC trajectories, their lowest and highest values and the container radius employed in the simulations are given for each system size in Table 3.2.

For all cluster sizes and for each of the M replicas,  $10^7$  equilibration steps were performed before configurations were saved every  $2 \times 10^4$  steps, for a total of  $5 \times 10^7$  MC steps thus producing 2500 configurations. Given the numbers of replicas employed for each system, a total of 62 500 instantaneous configurations were kept for further analysis for both C<sub>24</sub> and C<sub>42</sub>, and 75 000 configurations for the larger C<sub>60</sub>.

	Pa	rameters for	REMC simul	lations		
Molecules	$T_{\min}$ (K)	$T_{\rm max}$ (K)	$\Delta T_1$ (K)	α	M	$R_s$ (Å)
C <sub>24</sub>	2400	6621	600	1.393	5	4.0648
$C_{42}$	3000	6470	400	1.55	5	4.8983
$C_{60}$	3000	5998	310	1.335	6	5.5167

TABLE 3.2 – Parameters used for determination of temperatures in the REMC simulations.

#### 3.2.5 Identification of stable structures

From the large sets of instantaneous configurations gathered at finite temperature, the local minima were obtained by systematic quenching using here the hessian-free truncated Newton method as implemented in LAMMPS[138] and disregarding the hard-wall spherical container. Only connected structures were subsequently kept for further analysis, fragmented configurations being discarded. Here fragments are identified using a maximum nearest neighbor distance of 1.85 Å. In order to speed up the analysis, two locally minimized structures were further considered to be identical if their energy difference lies below 0.01 meV, in which case the highest was discarded as well.

After this optimization and screening stage, the numbers of distinct configurations saved for further processing was equal to 44 844, 54 183, and 60 172 for  $C_{24}$ ,  $C_{42}$ , and  $C_{60}$ , respectively.

#### 3.2.6 Structural analysis

Both local and global parameters were used to characterize the various conformers obtained for the three clusters sizes. Global parameters provide information about the overall shape and atomic distribution around the center of mass, while local parameters give insight into the chemical arrangement at the atomic level.

For a *n*-atom cluster  $C_n$  with equilibrium configuration  $\mathbf{R} = {\mathbf{r}_i}$  for  $i = 1 \dots n$ , we introduce the  $3 \times 3$  gyration tensor  $\mathbf{Q}$  from its components  $Q^{\alpha\beta}$  as [40, 34, 5, ?]

$$Q^{\alpha\beta} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (r_i^{\alpha} - \bar{r}^{\alpha}) (r_j^{\beta} - \bar{r}^{\beta}), \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3,$$
(3.2)

#### 3.2. METHODS

where  $r_i^{\alpha}$  are the Cartesian coordinates (x, y or z) of atom  $i, \bar{r}^{\alpha}$  are the corresponding coordinates for the cluster center of mass [5]. Three rotationally invariant quantities can be defined from the tensor **Q** that respectively measure the geometrical extension, the asphericity, and the prolateness of the atomic distribution. The squared radius of gyration  $R_g^2$  is first defined by

$$R_g^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\mathbf{r}_i - \bar{\mathbf{r}})^2 = \text{Tr} \,\mathbf{Q},\tag{3.3}$$

where  $\text{Tr}(\mathbf{Q})$  stands for the trace of the gyration tensor. The other two quantities are defined from the traceless tensor  $\mathbf{D} = \mathbf{Q} - \frac{1}{3}\text{Tr}(\mathbf{Q})$ . The asphericity parameter  $A_3$  is defined by [?]

$$A_3 = \frac{3}{2} \frac{\operatorname{Tr}(\mathbf{D}^2)}{(\operatorname{Tr} \mathbf{Q})^2},\tag{3.4}$$

The asphericity varies from 0 for a purely spherical system to 1 for a perfectly linear structure. Finally, the prolateness S is given for the configuration **R** by

$$S = 27 \,\frac{\det(\mathbf{D})}{(\mathrm{Tr}\,\mathbf{Q})^3},\tag{3.5}$$

and varies from S = -1/4 for a perfectly planar disk (*oblate* structure) to S = 2 for a perfectly linear chain (*prolate* structure).

The tendency to form hollow, planar or close-packed structures was investigated also from the radial density  $\rho(r)$  around the center of mass,

$$\rho(r > 0) = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_{i=1}^{n} \delta(r - |\mathbf{r}_i - \bar{r}|), \qquad (3.6)$$

where  $\delta$  refers to the Dirac function.

Another useful information for pure carbon clusters with a tendency for sp and sp<sup>2</sup> hybridization is the number of rings of each size. Here we counted the numbers of 3-, 5-, 6-, and 7-membered rings, from the analysis of nearest neighbour atoms connectivity.

Turning now to local order parameters, we have quantified the hybridization state of each atom for all stable configurations **R** of the databases. In many computational studies [?, ?, ?, ?, ?] hybridization is defined based on coordination numbers only, however such a definition cannot account for the chemical complexity and possibly reactive atoms that are under coordinated. Here we use both coordination and geometric information to assign hybridization states. More precisely, we define  $N_i$  the coordination number of atom i, neighbors lying within 1.85 Å from atom i, and we evaluate all angles in which atom i is a vertex. There are  $M_i = N_i(N_i - 1)/2$  such angles which we denote by  $\theta_k$  for  $k = 1 \dots M_i$ . Atom i is then said to be in sp hybridization state provided that it is not overcoordinated and the angles in which it is central are close enough to  $180^\circ$ :

$$\operatorname{sp}: \begin{cases} N_i = 1 \text{ or } 2, \\ \theta_k > 170^\circ \quad \forall \ k. \end{cases}$$
(3.7)

Likewise, the atom is assigned  $sp^2$  hybridization with the following criteria

$$\operatorname{sp}^{2}: \begin{cases} N_{i} = 2 \text{ or } 3, \\ 100^{\circ} < \theta_{k} < 125^{\circ} \quad \forall k, \\ \operatorname{Var}(\theta_{k}) < 12^{\circ}, \end{cases}$$
(3.8)

where  $\operatorname{Var}(\theta_k)$  denotes the variance of all angles for which *i* is a vertex. Here again an upper limit for the angular boundary of 12° is chosen in such a way as to include atoms involved in hexagonal and pentagonal rings as properly sp<sup>2</sup>. The variance limit ensures that for  $N_i = 3$  all 4 atoms remain close to a common plane. It was notably chosen to include fullerene structures (for buckminsterfullerene  $\operatorname{Var}(\theta_k) = 6^\circ$ ).

Finally atom i is considered to be in a  $\mathrm{sp}^3$  hybridization state accordingly with

$$sp^{3}: \begin{cases} N_{i} = 4, \\ 100^{\circ} < \theta_{k} < 120^{\circ} \quad \forall k, \\ Var(\theta_{k}) < 12^{\circ}. \end{cases}$$
(3.9)

Here the variance condition on the angles is required to ensure the atom has a 3D tetrahedral environment.

With the above definitions, it may occur that a given atom is neither sp,  $sp^2$  or  $sp^3$  and will thus be referred to as ambiguous.

The local environment of individual atoms was also probed using the bond-orientational order parameters introduced by Steinhardt and coworkers [31], which are based on spherical harmonics and consider nearest neighbors

#### 3.3. RESULTS AND DISCUSSION

as well. For a given carbon atom i with a number of nearest neighbors  $N_i$ , the parameters  $q_{lm}(i)$  are first evaluated as

$$q_{\ell m}(i) = \frac{1}{N_i} \sum_{j=1}^{N_i} Y_{\ell m}(\mathbf{r}_{ij}), \qquad (3.10)$$

in which  $Y_{\ell m}(\mathbf{r}_{ij})$  is the corresponding spherical harmonic for the vector  $\mathbf{r}_{ij}$  joining atoms *i* and *j*. For each atom *i*, the rotationally invariant parameters  $Q_l(i)$  are then defined as

$$Q_{\ell}(i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} |q_{\ell m}(i)|^2},$$
(3.11)

and are rotationally invariant. As will be shown below, the information contained in the bond-orientational order parameters  $Q_2$  and  $Q_3$  can be used to retrieve the hybridization states of individual atoms.

Finally, as our last local structural quantity we have determined the pair correlation function g(r) from

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \rho_S} \sum_{i < j} \delta(r - |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \qquad (3.12)$$

where  $\rho_S = 3n/4\pi R_S^3$  is the original density used to constrain the PTMC simulations. The pair correlation function ignores the overall distribution of atoms within the container and thus provides a complementary information to the radial distribution. Furthermore it is indirectly sensitive to the chemical nature of the bonds, the various hybridization states being related to different equilibrium distances in carbon-carbon bonds. For example, with the potential AIREBO the CC distance of acetylene (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) is 1.21 Å, the CC distance of ethylene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) is 1.33 Åand the CC distance of ethane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) is 1.54 Å.

## 3.3 Results and discussion

The distributions of local minimum energies obtained for the three clusters  $C_{24}$ ,  $C_{42}$  and  $C_{60}$  with our computational scheme and the AIREBO potential are represented in Fig. 3.1. Here the energies were shifted relative



FIGURE 3.1 – Energy distributions of quenched structures for  $C_{24}$ ,  $C_{42}$ , and  $C_{60}$  relative to the corresponding reference structure. The red and blue vertical arrows indicate the lowest and highest energy isomers found in the PTMC simulations, respectively.

to the reference structure energy to highlight the ranges explored by the PTMC simulations, these isomers being depicted at the top of Fig. 3.2 and the ranges themselves highlighted by arrows.

The distributions generally exhibit a broad but asymmetric peak, the lowest isomer found matching the reference structure only for the smallest cluster. For  $C_{42}$  and  $C_{60}$ , the two reference fullerene structures lie 28.1 meV/atom and 50.2 meV/atom below the lowest energy isomers explored in the PTMC simulations, respectively. Despite such an energetic difference, these isomers are structurally very similar to the reference structures, and exhibit an overall fullerene character as well (see Fig. 3.2-C<sub>42</sub>-II and Fig. 3.2-C<sub>60</sub>-II]. The larger energy discrepancy between the lowest energy isomer and the reference structure for  $C_{60}$  than for  $C_{42}$  conveys the greater complexity of the landscape as size increases.

#### 3.3. RESULTS AND DISCUSSION

The energy distributions obtained for the quenched strutures extend over about 80–100 meV/atom, and increasingly broaden with increasing cluster size. These broad distributions convey a structural diversity that is illustrated in Fig. 3.2, and which encompasses conformers with increasing amounts of rings, and branched chains and a decreasing cage character for  $C_{42}$  and  $C_{60}$ .

We now correlate the energetic stability of these conformers to their structural properties, starting with the global structural order parameters provided by the gyration tensor. The energy-resolved distributions of parameters  $R_q^2$ ,  $A_3$  and S are shown in Fig. 3.3 for the three cluster sizes.

At low energy, the three structural parameters smoothly converge to the corresponding values in the reference structure, with a minor residual discrepancy for  $A_3$  in C<sub>60</sub>. Being shown on the same scale, the square gyration radii in the reference structures are rather similar for C<sub>24</sub> and C<sub>42</sub>, despite different topologies (disc versus hollow cage). Such differences are better manifested on the asphericity, which vanishes for both cage conformers C<sub>42</sub> and C<sub>60</sub>.

From these 2D distributions the behavior of  $C_{24}$  stands out as different from the two larger clusters, with non monotonic variations in the average  $R_g^2$  and  $A_3$  with increasing conformer energy while the trends are all monotonically increasing in the latter case. A decrease in the square gyration radius near 0.1 eV/atom indicates structures less extended than fully dehydrogenated coronene, but soon above this energy range  $R_g^2$  shows a much broader distribution exceeding 25 Å<sup>2</sup>, corresponding to the 3D compact structures as shown in Fig. 3.2-C<sub>24</sub>-IV.

For the two larger clusters, the variations of global structural indices with increasing isomer energy more regular, metastable configurations exhibiting larger gyration radii, a greater asphericity and the prolateness remaining low in magnitude but with increasing fluctuations extending mostly to positive values. These fluctuations are most prominent above 0.5 eV/atom, and again convey the greater structural diversity, with spherical, planar, and elongated or disc-like shapes all being visited. In contrast,  $C_{24}$  remains planar until the energy reaches about 0.2 eV/atom, at which stage the rather sharp variations in the three structural indicators are consistent with the appearance of more compact configurations. In particular, the nearly spherical cagelike structures are found with very low  $A_3$  in this energy range.

Above 0.2 eV/atom for  $C_{24}$ , 0.4 eV/atom for  $C_{42}$  and 0.6 eV/atom for  $C_{60}$ , the asphericity and prolateness both explore larger values much deviating from the reference structures. Visual inspection indicates that these high



FIGURE 3.2 – Selection of quenched structures obtained for  $C_{24}$ ,  $C_{42}$ , and  $C_{60}$ . For  $C_{42}$  and  $C_{60}$  the reference structures (lowest energy isomers) are also depicted. Carbon atoms are colored accordingly with their identified hybridization state, sp and sp<sup>2</sup> atoms being shown in red and blue, respectively, and ambiguous atoms in green. No sp<sup>3</sup> atom is present in these structures.



FIGURE 3.3 – Distribution of the squared radius of gyration  $R_g^2$ , asphericity  $A_3$  and prolateness S as a function of the energy per carbon atom for C<sub>24</sub>, C<sub>42</sub>, and C<sub>60</sub>. The blue circles correspond to reference structures.

energy conformers are usually branched with several chains and a few cycles only, as shown in Fig. 3.2-C<sub>24</sub>-V, Fig. 3.2-C<sub>42</sub>-IV, Fig. 3.2-C<sub>42</sub>-V, Fig. 3.2-C<sub>60</sub>-IV, and Fig. 3.2-C<sub>60</sub>-V. The linear chain isomers, for which S = 1, were not explored owing to the spherical container used in the simulations.

The radial densities sorted with increasing configuration energy are represented in Fig. 3.4 for the three cluster sizes. The ranges of variations in the radial density match those exhibited by the global parameters originating from the gyration tensor. In particular, the formation of more compact structures in  $C_{24}$  below 0.2 eV/atom, the clear cagelike character in the two larger clusters at low energies manifested by a main peak in the radial density, and the loss of these fullerenic structures above 0.4 eV/atom are all reflected on Fig. 3.4. Interestingly, carbon atoms also become much more likely near the center of mass when the energy exceeds 0.2–0.3 eV/atom depending on system size, which is consistent with the loss of hollow structures and the increasing occurrence of chains and branched configurations.

Turning to hybridization states, we first show in Fig. 3.5 and on the example of  $C_{60}$  only how the angles between connected triplets of carbon atoms are distributed when the central atom has two or three neighbors, which we anticipate to be potential candidates as sp and  $sp^2$  states, respectively. The angles corresponding to perfect rings  $R_3$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  and  $R_7$  are also shown to highlight the occurrence of such regular polygons in the carbon clusters. At low energies, the angular distribution for carbon atoms having two neighbors only is peaked around 110–120°, indicating a majority of pentagonal and hexagonal rings. The angles open at energies higher than 0.3 eV/atom, consistently with the formation or chains or larger rings. Pentagonal and hexagonal cycles, which are predominant at low energies and in fullerene structures, concomitantly decrease above this same approximate energy threshold. Chains themselves show a signature at an angle slightly below 180°, perfect linearity being disfavored with the AIREBO potential owing to the specific form of the torsional contributions. In 3-coordinated atoms, the distribution is strongly peaked around  $120^{\circ}$  which is the expected value for perfect hexagonal polyaromatics, and pentagonal cycles decrease in magnitude above 0.3 eV/atom. For both coordination numbers, three-membered rings arise above 0.6 eV/atom, but mostly as trace in 2-coordinated atoms and much more significantly fin 3-coordinated atoms. This difference suggests that in clusters that are compact enough, the three-membered rings should be located in their inner region rather than at the surface. Two examples of high-energy configuration showing a  $C_3$  ring are depicted in Fig. 3.2- $C_{42}$ -IV



FIGURE 3.4 – Radial densities of the structures as a function of the distance from the center of mass, for increasing isomer energy of  $C_{24}$ ,  $C_{42}$  and  $C_{60}$ . The blue circles locate the corresponding radial densities in the highly symmetric reference structures.



FIGURE 3.5 – Angular distribution for carbon atom with two neighbours (left panel) or three neighbours (right panel) in  $C_{60}$ . The horizontal dashed lines represent the angles for ideal  $C_3$  rings (60°),  $R_5$  rings (108°),  $R_6$  (120°) and  $R_7$  rings (128.6°).

and Fig.  $3.2-C_{60}-IV$ .

Figure 3.6 correlates the  $Q_2$  and  $Q_3$  order parameters to each other for all triplets of connected atoms, irrespective of their coordination number and for all locally stable structures of C<sub>60</sub>. On this two dimensional plot, atoms categorized as sp, sp<sup>2</sup> or sp<sup>3</sup> based on the geometrical definitions introduced in the previous section have been highlighted in specific colors. The three hybridization states correspond to well defined and correlated values of the  $Q_2$  and  $Q_3$  order parameters, which can equivalently be represented by boxes in Fig. 3.6. Interestingly, a proportion of atoms lie outside the three boxes, typically having  $0.4 < Q_2 < 0.8$  and  $0.2 < Q_3 < 0.7$ . These atoms will be referred to as ambiguous. Another set of ambiguous configurations is manifested in Fig. 3.6 as a line joining the sp and sp<sup>2</sup> boxes, denoting atoms with neighbors forming an angle larger than 170°, an example of which being depicted in Fig. 3.2-C<sub>24</sub>-II. at 0.056 eV/atom.

Having shown how bond-orientational order parameters can be used to determine the hybridization state, we can now discuss the effects of excitation energy on the relative proportion of the various states. The fractions of sp, sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup>, and ambiguous states was thus evaluated for all structures in our databases and for the three cluster sizes, the results being shown in Fig.



FIGURE 3.6 – Two-dimensional histogram in the  $(Q_2,Q_3)$  plane computed from all triplet of connected atoms in all C<sub>60</sub> structures. Red, blue, and purple circles highlight the atoms corresponding to sp, sp<sup>2</sup>, and sp<sup>3</sup> hybridization states, respectively, accordingly with the geometrical definitions found in the text.



FIGURE 3.7 – Probabilities of carbon atoms showing sp, sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup> or ambiguous hybridization states in the various configurations of  $C_{24}$ ,  $C_{42}$  and  $C_{60}$ , as a function of their energy and as defined from their values of  $Q_2$  and  $Q_3$ .

3.7. For the three systems, the reference structures exhibit pure sp<sup>2</sup> hybridization state, as expected for the present polyaromatic conformers. As energy increases, the extent of sp<sup>2</sup> hybridization drops around energies where the most salient structural changes were noted earlier, that is approximately at 0.2 eV/atom for C<sub>24</sub>, 0.4 eV/atom for C<sub>42</sub> and 0.6 eV/atom for C<sub>60</sub>. However, sp hybridization becomes significant only at energies higher than these thresholds, while no signature of sp<sup>3</sup> is seen whatsoever. Ambiguous hybridization states thus populate the intermediate energy range where configurations become less compact, with a rather high amount of curved linear chains or large rings that do not fall in either of the sp or sp<sup>2</sup> categories.

The steady increase in sp hybridization indicates the greater importance of linear chains in high energy structures. At intermediate energies, many configurations show fewer or shorter such chains, at the expense of rings or curved chains, whose atoms are interpreted as ambiguous until the angle



FIGURE 3.8 – Average numbers of  $c_3$ ,  $c_5$ ,  $c_6$ , and  $c_7$  rings as a function of conformer energy in  $C_{24}$ ,  $C_{42}$ , and  $C_{60}$ . The solid circles at zero energy correspond to the values in the reference structures.

becomes small enough and compatible with sp2 hybridization.

The same qualitative trends are noted in larger clusters, the rise in sp atoms and the maximum in the amount of ambiguous atoms being both shifted to higher energies. Extrapolating these trends, we speculate that in even larger clusters the propensity for  $sp^2$  hybridization would become even stronger and more robust against energy excitations, the proportion of linear chains being concomitantly lower and delayed to higher energies.

A complementary quantity is the number and size of the rings contained in the configurations as function of their energy. Figure 3.8 illustrates this specific property, in average, for the 3-, 5-, 6-, and 7-membered rings. For the three clusters, the reference structures only contain 5- and 6-membered rings. In all cases, the number of hexagonal rings steadily decreases with increasing structural excitations. In both  $C_{24}$  and  $C_{60}$  this decrease occurs to the benefit of pentagonal and heptagonal rings, consistently with the appearance of topological defects such as Stone-Wales pairs. In  $C_{42}$ , low-energy structures contain 7-membered rings despite the reference structure has none of them but only 5- and 6-rings. Visual inspection confirms that these structures, while showing a reasonable similarity with the reference structure, still contain topological defects.

As the internal energy reaches the threshold values where global structural changes take place (0.2 eV/atom for  $C_{24}$ , 0.4 eV/atom for  $C_{42}$ , 0.5 eV/atom for  $C_{60}$ ), the numbers of all rings having 5 or more atoms reaches a minimum and only residual 3-rings are noted and with an increasing propensity. The loss of large rings is consistent with more and more atoms being present as linear chains in such structures, as depicted in Fig. 3.2 for  $C_{24}$  at 0.166 eV/atom. 3-membered rings being energetically rather disfavored, they only appear, occasionally, at the highest excitation energy as a way to connect the linear chains into branched structures.

We have finally considered the pair distribution function as another structural indicator sensitive to the chemical arrangement and in particular hybridization state. Such quantities are shown in Fig. 3.9 for the three cluster sizes and at selected energies. At low energy of 0.1 eV/atom, the pair distribution function is dominated by the sp<sup>2</sup> carbons. In the range 1.37–1.42 Å carbon atoms are involved in hexagonal and heptagonal rings. A broad peak near 1.45 Å is noted for the three systems, involving sp<sup>2</sup> carbon atoms in pentagonal rings. The associated peak is rather broad, which concurs with the structural diversity of structures already at this energy. Sp hybridization states become increasingly important at higher energy and are manifested by a narrower peak near 1.35 Å, and eventually 1.31 Å in linear chains. A small residual peak near 1.6 Å is also found at very high energy. This peak results from the few carbon atoms involved in three-carbons rings.

## 3.4 Discussion and conclusions

Owing to their additional free surface, carbon clusters are anticipated to exhibit a structural diversity that matches or even exceeds that of the known carbon allotropy. The present article was aimed at quantifying this diversity from a computational perspective, by performing a broad unbiased sampling of low-energy structures of carbon clusters containing a few tens of atoms. For this purpose the reactive semi-empirical AIREBO potential was employed for its ability to describe to describe all hybridization states



FIGURE 3.9 – Pair distribution function as a function of the carbon-carbon distance for  $C_{24}$ ,  $C_{42}$ , and  $C_{60}$  at various energies.

of carbon atoms together with parallel tempering Monte Carlo simulation as our main exploration tool. The simulations were further processed by systematically performing local optimizations in order to uncover the inherent structures and sort them as a function of energy. Various structural indicators of global or local character were evaluated to relate the structural and energetic features of these conformations to one another.

The lowest energy structures obtained for the three sizes of interest here with 24, 42, or 60 atoms were found to be mostly polyaromatic and be either planar as in the case of the fully dehydrogenated coronene for  $C_{24}$ , or cagelike as in  $C_{42}$ , buckminsterfullerene providing the most symmetric case of a spherical structure for  $C_{60}$ . By initiating the simulations from the least favorable random configurations confined in a spherical container, our algorithm was not always able to find these reference structures but managed to locate very similar minima with the expected trends. Excess energy appears as the main driving force causing the structural diversity of other isomers, and we evaluated 0.15-0.2 eV/atom as a threshold energy above which this diversity explodes, leading to a mixture of conformers that are neither fully planar nor perfectly cage-like but contain an increasing number of rings and connecting chains. Along this transformation the atoms initially keep a mostly  $sp^2$  character but evolve toward a greater proportion of sp hybridization (through an intermediate state where hybridization is ambiguous), no significant  $sp^3$ character being noted. It should be noticed that the computational protocol employed here a spherical container used to prevent dissociated structures, but which also disfavors elongated chains that might be entropically favored at high energies or as reaction intermediates. Periodic boundary conditions at fixed density, possibly with additional step taking procedures in the Monte Carlo simulations to avoid fragmentation, could complement the present approach and possibly generate new relevant configurations.

The fullerene cage  $C_{60}$  and its cation were both recently observed in the ISM. Identification of the neutral buckminsterfullerene could be achieved owing to its few and very specific active bands [24]. The observation of other clusters, even of the fullerene form, should be far more challenging. One important issue is to determine how such highly organized molecules could be formed in such dilute media, notably in the top-down assumption where  $C_{60}$  would be formed by dehydrogenation and subsequent rearrangement of large polycyclic aromatic hydrocarbons. Under such a model, our results indicate that the route to buckminsterfullerene is far from straightforward and encompasses multiple branched isomers along the way. It is noteworthy

that the high energy conformations found in this work resemble the pretzel phase previously identified by Tomanek and coworkers [?] in their simulation of fullerene melting. With the threshold energy reported here, the pretzel phase of  $C_{60}$  might be present as well in the ISM. One natural extension of the present work would be to determine their IR signature and to map the spectral signature to the structural features, thereby contributing to elucidating whether such energetic processes can produce experimentally observable branched carbon clusters.

In addition, only pure carbon clusters were considered here, which is an highly oversimplified description of the chemical ISM. The presence of hydrogen should be considered, especially in relation with the presence of polycyclic aromatic hydrocarbons as the starting point toward fullerene formation. Such effects and the contribution of hydrogen at selected fractions will also be investigated in the near future.

# 3.5 Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge financial support by the Agence Nationale de la Recherche (ANR) grant ANR-16-CE29-0025 as well as the use of the computing center MesoLUM of the LUMAT research federation (FR LU-MAT 2764). This work was supported by grants from Région Ile-de-France.

# Bibliography

- B. Acke, J. Bouwman, A. Juhasz, T. Henning, M. van den Ancker, G. Meeus, A. Tielens, and L. Waters. Spitzer's view on aromatic and aliphatic hydrocarbon emission in Herbig Ae stars. *Astrophys. J.*, 718(1):558, 2010.
- [2] L. Allamandola, A. Tielens, and J. Barker. Polycyclic aromatic hydrocarbons and the unidentified infrared emission bands : auto exhaust along the milky way. Astrophys. J. Lett., 290 :L25–L28, 1985.
- [3] O. Berné, J. Montillaud, and C. Joblin. Top-down formation of fullerenes in the interstellar medium. *Astron. Astrophys.*, 577 :A133, 2015.
- [4] O. Berné, G. Mulas, and C. Joblin. Interstellar  $C_{60}^{+}$ . Astron. Astrophys., 550 :L4, 2013.
- [5] V. Blavatska and W. Janke. Shape anisotropy of polymers in disordered environment. J. Chem. Phys., 133 :184903, 2010.
- [6] J. Cami, J. Bernard-Salas, E. Peeters, and S. Malek. Detection of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  in a young planetary nebula. *Science*, 329 :1180, 2010.
- [7] E. Campbell, M. Holz, D. Gerlich, and J. Maier. Laboratory confirmation of  $C_{60}^{++}$  as the carrier of two diffuse interstellar bands. *Nature*, 523 :322, 2015.
- [8] E. Campbell, M. Holz, J. Maier, D. Gerlich, G. Walker, and D. Bohlender. Gas phase absorption spectroscopy of C<sub>60</sub><sup>+</sup> and C<sub>70</sub><sup>+</sup> in a cryogenic ion trap : comparison with astronomical measurements. Astrophys. J., 822 :17, 2016.
- [9] H. Handschuh, G. Gantefor, B. Kessler, P. S. Bechthold, and W. Eberhardt. Stable configurations of carbon clusters - chains, rings, and fullerenes. *Phys. Rev. Lett.*, 74 :1095–1098, 1995.
- [10] M. Heger. The spectra of certain class B stars in the regions 5630 å-6680å and 3280å-3380å. *Lick Obs. Bull.*, 10 :141–148, 1922.

- [11] L. M. Hobbs, D. G. York, J. A. Thorburn, T. P. Snow, M. Bishof, S. D. Friedman, B. J. McCall, T. Oka, B. Rachford, P. Sonnentrucker, and D. E. Welty. Studies of the diffuse interstellar bands. III. HD 183143. Astrophys. J., 705 :32–45, 2009.
- [12] A. P. Jones, M. Kohler, N. Ysard, M. Bocchio, and L. Verstraete. The global dust modelling framework THEMIS. Astron. Astrophys., 602 :A46, 2017.
- [13] P. Kent, M. Towler, R. Needs, and G. Rajagopal. Carbon clusters near the crossovoer to fullerene stability. *Phys. Rev. B*, 62(23), 2000.
- [14] S. Kim and D. Tomanek. Melting the fullerenes : a molecular dynamics study. *Phys. Rev. Lett.*, 72 :2418, 1994.
- [15] D. P. Kosimov, A. A. Dzhurakhalov, and F. M. Peeters. Carbon clusters : From ring structures to nanographene. *Phys. Rev. B*, 81 :195414, 2010.
- [16] A. Leger and J. Puget. Indentification of the "unidentified" IR emission features of interstellar dust. Astron. Astrophys., 137 :L5–L8, 1984.
- [17] C. Lifshitz. Carbon clusters. Int. J. Mass. Spectrom., 200 :423–442, 2000.
- [18] J. Maier, N. Lakin, G. Walker, and D. Bohlender. Detection of C-3 in diffuse interstellar clouds. Astrophys. J., 553 :267–273, 2001.
- [19] E. Malolepsza, Y. Lee, H. A. Witek, S. Irle, C. Lin, and H. Hsieh. Comparison of geometric, electronic, and vibrational properties for all pentagon/hexagon-bearing isomers of fullerenes C<sub>38</sub>, C<sub>40</sub>, and C<sub>42</sub>. *Int. J. Quantum Chem.*, 109 :1999–2011, 2009.
- [20] D. Manna and J. M. L. Martin. What are the ground state structures of C<sub>20</sub> and C<sub>24</sub>? an explicitly correlated ab initio approach. J. Phys. Chem. A, 120 :153–160, 2016.
- [21] E. Marinari and G. Parisi. Simulated tempering : A new monte carlo scheme. *Europhys. Lett.*, 19:451, 1992.
- [22] A. Mitsutake, Y. Sugita, and Y. Okamoto. Generalized-ensemble algorithms for molecular simulations of biopolymers. *Biopolymers*, 60:96–123, 2001.
- [23] T. Oka, J. Thorburn, B. McCall, S. Friedman, L. Hobbs, P. Sonnentrucker, D. Welty, and D. York. Observations of C-3 in translucent sight lines. Astrophys. J., 582 :823–829, 2003.

- [24] A. Omont. Interstellar fullerene compounds and diffuse interstellar bands. Astron. Astrophys., 590 :A52, 2016.
- [25] P. Pilleri, C. Joblin, F. Boulanger, and T. Onaka. Mixed aliphatic and aromatic composition of evaporating very small grains in NGC 7023 revealed by the  $3.4/3.3 \ \mu m$  ratio. Astron. Astrophys., 577 :A16, 2015.
- [26] T. Pino, E. Dartois, A.-T. Cao, Y. Carpentier, T. Chamaillé, R. Vasquez, A. Jones, L. d'Hendecourt, and P. Bréchignac. The 6.2 μm band position in laboratory and astrophysical spectra : a tracer of the aliphatic to aromatic evolution of interstellar carbonaceous dust. Astron. Astrophys., 490 :665–672, 2008.
- [27] S. Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. J. Comput. Phys., 117 :1–19, 1995.
- [28] K. Sellgren, M. Werner, J. Ingalls, J. Smith, T. Carleton, and C. Joblin. C<sub>60</sub> in reflection nebulae. Astrophys. J. Lett., 722(1) :L54, 2010.
- [29] G. Sloan, M. Jura, W. Duley, K. Kraemer, J. Bernard-Salas, W. Forrest, B. Sargent, A. Li, D. Barry, C. Bohac, D. Watson, and J. R. Houck. The unusual carbon emission form the early carbon star HD 100764 : the connection between aromatics and aliphatics. *Astrophys. J.*, 664(2) :1144, 2007.
- [30] G. C. Sloan, E. Lagadec, A. A. Zijlstra, K. E. Kraemer, A. P. Weis, M. Matsuura, K. Volk, E. Peeters, W. W. Duley, J. Cami, J. Bernard-Salas, F. Kemper, and R. Sahai. Carbon-rich dust past the asymptotic giant branch : Aliphatics, aromatics, and fullerenes in the magellanic clouds. Astrophys. J., 791 :28, 2014.
- [31] P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, and M. Ronchetti. Bond-orientational order in liquids and glasses. *Phys. Rev. B*, 28:784–805, 1983.
- [32] Sun, M. C. Nicklaus, and R.-h. Xie. Structure, stability, and nmr properties of lower fullerenes  $C_{38}$   $C_{50}$  and azafullerene  $C_{44}N_6$ . J. Phys. Chem. A, 109 :4617–4622, 2005.
- [33] R. H. Swendsen and J.-S. Wang. Replica monte carlo simulation of spin-glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 57 :2607–2609, 1986.
- [34] D. N. Theodorou and U. W. Suter. Shape of unperturbed linear polymers : polypropylene. *Macromolecules*, 18 :1206–1214, 1985.
- [35] Y. Ueno and S. Saito. Geometries, stabilities, and reactions of carbon clusters : Towards a microscopic theory of fullerene formation. *Phys. Rev.* B, 77 :085403, 2008.

- [36] N.-T. Van-Oanh, P. Parneix, and P. Bréchignac. Vibrational dynamics of the neutral naphthalene molecule from a tight-binding approach. J. Phys. Chem. A, 106 :10144–10151, 2002.
- [37] G. von Helden, M. Hsu, N. Gotts, P. Kemper, and M. Bowers. Do small fullerenes exist only on the computer? Experimental results on C<sup>+/-</sup><sub>20</sub> and C<sup>+/-</sup><sub>24</sub>. Chem. Phys. Lett., 204 :15, 1993.
- [38] G. von Helden, M. Hsu, P. Kemper, and M. Bowers. Structures of carbon clusters ions from 3 to 60 atoms : linears to rings to fullerenes. J. Chem. Phys., 95(5) :3835, 1991.
- [39] A. von Orden and R. Saykally. Small carbon clusters : spectroscopy, structure, and energetics. *Chem. Rev.*, 98 :2313–2357, 1998.
- [40] K. Solc and W. H. Stockmayer. Shape of a random-flight chain. J. Chem. Phys., 54 :2756–2757, 1971.
- [41] G. Walker, D. Bohlender, J. Maier, and E. Campbell. Indentification of more interstellar C<sub>60</sub><sup>+</sup> bands. Astrophys. J. Lett., 812 :L8, 2015.
- [42] Y. Wang and C. H. Mak. Transferable tight-bonding potential for hydrocarbons. *Chem. Phys. Lett.*, 235 :37–46, 1995.

# Chapitre 4

# Effet de l'hydrogénation sur la structuration des systèmes

#### Sommaire

4.1	Un premier bilan des simulations 106
4.2	L'hybridation des carbones
4.3	Le nombre de cycles
4.4	Le tenseur de giration
4.5	Les distributions de distances C-C
4.6	La densité radiale des atomes
4.7	Le RMSD par rapport à la géométrie de référence139
4.8	L'influence de la densité dans les simulations $\operatorname{REMC143}$

Après avoir discuté des effets de la taille des systèmes moléculaires sur la structuration des molécules carbonées dans le chapitre 3, on s'intéresse désormais aux effets de l'hydrogénation sur l'organisation structurale et chimique des molécules hydrocarbonées. Pour cela, on a choisi d'étudier 8 systèmes moléculaires différents. Ayant déjà analysé  $C_{24}$ ,  $C_{42}$  et  $C_{60}$  dans le chapitre 3, on s'intéresse à des molécules ayant le même nombre d'atomes de carbone mais comprenant également des atomes d'hydrogène.

Pour  $C_{24}$ , on augmente graduellement le degré d'hydrogénation en considérant les systèmes  $C_{24}H_6$ ,  $C_{24}H_{12}$  et  $C_{24}H_{18}$ . Pour  $C_{42}$  et  $C_{60}$ , des systèmes moléculaires de plus grande taille, seules les molécules  $C_{42}H_{18}$  et  $C_{60}H_{22}$  ont été considérées, afin de limiter les temps de calcul.

Pour étudier les effets de l'ajout d'hydrogène, différents paramètres d'ordre vont être utilisés, à savoir l'hybridation des carbones, le nombre de cycles dans les structures, trois invariants par rotation du tenseur de giration, les densités radiales des atomes, les distributions de distances de paires carbonecarbone et le RMSD (Root-Mean-Square-Deviation). Ces paramètres d'ordre ont été décrits dans la section 2.5 et ont, pour la plupart, déjà été utilisés et discutés dans le chapitre 3. Ils seront généralement représentés en fonction de l'énergie potentielle relative des structures  $(V - V_{min})/N_{at}$  où  $V_{min}$  correspond à l'énergie potentielle de la structure la plus stable générée au cours de la simulation. Les valeurs de  $V_{min}$  sont reportées dans la Table 4.1 et comparées aux énergies de liaison associées à la structure de référence pour chacun des systèmes moléculaires. On rappelle que les géométries de référence utilisées sont le plan polycyclique pour  $C_{24}$ , le coronène pour  $C_{24}H_{12}$ , le fullerène pour  $\mathrm{C}_{42},$  l'hexapéribenzo coronène pour  $\mathrm{C}_{42}\mathrm{H}_{18},$  le fullerène pour  $C_{60}$  et le PAH péri-condensé pour  $C_{60}H_{22}$ . Toutes les géométries de référence sont représentées sur les Figures 2.1 et 2.2 de la section 2.1.

## 4.1 Un premier bilan des simulations

Dans un premier temps, des simulations de Monte Carlo par échange de répliques (REMC) ont été réalisées en suivant le protocole décrit dans la section 2.4. Pour les 8 systèmes moléculaires mentionnés plus haut, la densité a été fixée à 1.7 g.cm<sup>-3</sup> au cours de l'exploration de la surface d'énergie potentielle en imposant un volume sphérique, de rayon  $R_s$ , accessible au système. Le choix de cette densité est le résultat d'un compromis. En effet, une densité trop grande confinerait trop fortement les systèmes alors qu'une densité trop faible favoriserait leur dissociation. Les valeurs du rayon  $R_s$  de la sphère sont reportées dans la Table 4.2.
TABLE 4.1 – Caractéristiques structurales et énergétiques des molécules de référence et des molécules de plus basse énergie potentielle obtenues au cours des simulations pour les 8 systèmes moléculaires étudiés. Pour chacun des systèmes moléculaires, la première ligne correspond à la géométrie de référence et la deuxième ligne à la structure de plus basse énergie potentielle obtenue lors des simulations REMC. Pour tous les systèmes moléculaires, on donne les valeurs des paramètres suivants : l'énergie potentielle  $V_{min}$ , la différence d'énergie potentielle entre la structure et la géométrie de référence  $\delta V$ , le pourcentage de carbones sp<sup>2</sup>, les nombres de cycles à 5, 6 et 7 carbones notés N<sub>5</sub>, N<sub>6</sub> et N<sub>7</sub>, les paramètres de giration  $R_G^2$ ,  $A_3$  et S et le RMSD calculé à partir de la molécule de référence. Les méthodes de calcul des paramètres d'ordre sont indiquées dans le chapitre 2.

	$V_{min}[eV]$	$\delta V[eV]$	$\% { m sp}^2$	$N_5/N_6/N_7$	$R_G^2$ [Å <sup>2</sup> ]	$A_3$	S	RMSD [Å]
$C_{24}$	-148.82	0	100	0/7/0	9.28	0.23	-0.22	0
	-148.82	0	100	0/7/0	9.28	0.23	-0.22	0.684
$\mathrm{C}_{24}\mathrm{H}_{12}$	-207.51	0	100	0/7/0	9.21	0.25	-0.25	0
	-202.99	4.52	100	0/0/5	6.31	0.036	-0.010	2.025
$C_{42}$	-275.77	0	100	12/11/0	8.97	0.019	$1.1 \ 10^{-3}$	0
	-274.68	1.09	100	6/8/6	9.18	0.011	$-3.8 \ 10^{-3}$	1.207
$\mathrm{C}_{42}\mathrm{H}_{18}$	-353.88	0	100	0/13/0	17.20	0.25	-0.25	0
	-350.22	3.66	95.2	0/3/5	9.58	0.017	$-1.5 \ 10^{-3}$	2.669
C <sub>60</sub>	-408.48	0	100	12/20/0	12.57	0	0	0
	-405.47	3.01	100	8/18/4	12.78	0.024	$7.1 \ 10^{-3}$	1.178
$\mathrm{C}_{60}\mathrm{H}_{22}$	-481.72	0	100	0/20/0	25.40	0.31	-0.056	0
	-458.56	23.16	95.0	0/6/5	13.22	0.018	$-3.4 \ 10^{-3}$	3.304

Système moléculaire	$\mathbf{R}_s$ [Å]	$V_s/N_{at}$ [Å <sup>3</sup> ]
$C_{24}$	4.065	11.72
$C_{24}H_6$	4.083	9.504
$C_{24}H_{12}$	4.121	8.143
$C_{24}H_{18}$	4.148	7.118
$C_{42}$	4.898	11.72
$C_{42}H_{18}$	4.956	8.653
$C_{60}$	5.517	11.72
$\mathrm{C_{60}H_{22}}$	5.573	8.84

TABLE 4.2 – Rayon de la sphère et volume par atome pour les simulations réalisées à  $1.7 \text{ g.cm}^{-3}$  pour tous les systèmes moléculaires étudiés.

Les énergies potentielles moyennes et écarts-types, calculés à partir de 5 simulations indépendantes, en fonction de la température, obtenus au cours des simulations, sont représentés sur les Figures 4.1 et 4.2. Pour tous les systèmes moléculaires contenant 24 atomes de carbone, on peut noter que l'évolution de l'énergie potentielle moyenne en fonction de la température est quasi linéaire. En revanche, pour les systèmes moléculaires de plus grande taille, on observe deux comportements différents suivant la présence ou non d'atomes d'hydrogène. Pour C<sub>42</sub> et C<sub>60</sub>, il y a un changement de pente se produisant à environ 4000 et 3700 K respectivement. Par contre, pour C<sub>42</sub>H<sub>18</sub> et C<sub>60</sub>H<sub>22</sub>, l'évolution de l'énergie potentielle moyenne en fonction de la température reste linéaire. La présence de ces deux régimes pour les systèmes purement carbonés C<sub>42</sub> et C<sub>60</sub> se traduira dans l'analyse structurale, dans la Section 4.4.

Il est bien évidemment important de vérifier si l'exploration de la surface d'énergie potentielle (PES) a été efficace, c'est-à-dire de s'assurer que le système ne reste pas piégé dans un ou plusieurs bassins de la PES au cours de la simulation canonique. Pour cela, on calcule le RMSD, présenté dans la section 2.5, qui permet de quantifier la différence structurale entre deux configurations. On calcule ici l'écart entre les géométries d'une structure moléculaire, prise comme référence, et toutes les autres géométries générées au cours de la simulation REMC. Un exemple est donné en Figure 4.3 dans le cas de l'agrégat  $C_{24}$  à la température la plus basse, T=2400 K. On a pris comme référence la première géométrie générée, une géométrie au milieu de la simulation et la dernière géométrie générée. On peut ainsi s'assurer de la bonne exploration de la PES tout au long de la simulation. Pour tous les systèmes moléculaires,





FIGURE 4.2 – Energies potentielles moyennes  $\langle V \rangle$  et écarts-types  $\sigma$  obtenus au cours de la simulation en fonction de la température pour les systèmes C<sub>42</sub>, C<sub>42</sub>H<sub>18</sub>, C<sub>60</sub> et C<sub>60</sub>H<sub>22</sub>.



FIGURE 4.3 – RMSD calculé à partir de la première structure (en bleu), de la structure médiane (en vert) et de la dernière structure (en jaune) pour une simulation REMC de  $C_{24}$ , réalisée à 2400 K. La ligne pointillée rouge représente la valeur du RMSD calculée entre le  $C_{24}$  plan polycyclique et le  $C_{24}$  fullerène.



les valeurs suffisamment élevées du RMSD, au voisinage de 1.5 Å, confirment la bonne exploration de la PES lors des simulations. En effet, pour donner un ordre de grandeur, le RMSD entre le plan polycyclique et le fullerène pour  $C_{24}$  est égal à 2.2 Å. Un RMSD moyen de 1.5 Å indique donc que l'écart entre les géométries générées au cours des simulations REMC est suffisant. D'autre part, on n'observe pas d'évolution progressive du RMSD à proximité de la structure utilisée comme référence, que se soit la première structure générée, celle du milieu ou la dernière. On passe directement d'une valeur nulle, le RMSD de la structure de référence par rapport à elle-même, à une valeur proche de la moyenne. Cette absence de valeur intermédiaire indique qu'il y a bien décorrélation entre les géométries des structures adjacentes. En effet, comme indiqué dans le chapitre 2, seule une structure sur 2.10<sup>4</sup> a été extraite pour être étudiée afin justement d'éviter un effet de corrélation entre structures adjacentes.

On réalise ensuite la minimisation des énergies potentielles des structures moléculaires et seules les structures n'ayant pas subi de dissociation d'un ou plusieurs atomes sont conservées. La méthode employée pour identifier les structures dissociées est présentée dans le chapitre 2. Le nombre et le pourcentage de structures dissociées, trouvés pour chacun des systèmes moléculaires, sont listés dans la Table 4.3. Il apparaît que les systèmes les plus hydrogénés sont aussi les plus soumis à la dissociation. On note une forte augmentation du pourcentage des structures dissociées pour  $C_{24}H_{18}$ , ceci étant la conséquence d'une surhydrogénation du système, avec la présence d'atomes d'hydrogène beaucoup moins liés au système [39]. Cette dissociation apparaît naturellement préférentiellement dans le domaine des hautes énergies potentielles. Ainsi, après avoir retiré les structures dissociées, les systèmes les plus hydrogénés ne sont plus répartis sur la même gamme en énergie, les énergies potentielles les plus élevées étant absentes. Les gammes d'énergie analysées sont listées dans la Table 4.3.

Après minimisation de l'ensemble des énergies potentielles des structures moléculaires pour les 8 systèmes moléculaires étudiés, les structures de plus basse et plus haute énergie potentielle peuvent être extraites. Elles sont représentées en Figures 4.4 et 4.5. On remarque que la structure moléculaire de plus basse énergie potentielle pour  $C_{24}$  est polycyclique et celles pour  $C_{42}$ et  $C_{60}$  sont assez sphériques, comme vu dans le chapitre 3. Pour les systèmes contenant 24 atomes de carbone, on remarque également que la présence d'atomes d'hydrogène modifie fortement la géométrie de la structure de plus basse énergie potentielle. D'un plan polycyclique on passe à une géométrie

TABLE 4.3 – Nombre et pour centage de structures dissociées pour les 8 systèmes moléculaires étudiés. On rappelle que le nombre de structures extraites des simulations REMC au départ est de 62500 pour C<sub>24</sub>, C<sub>24</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>, C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>, et C<sub>42</sub> et de 75000 pour C<sub>42</sub>H<sub>18</sub>, C<sub>60</sub> et C<sub>60</sub>H<sub>22</sub>.

	Nombre de	% des structures	$(V_{max} - V_{min})/N_{at}$
	structures dissociées	dissociées	[eV]
C <sub>24</sub>	926	1.5	0.604
$C_{24}H_6$	3125	5.0	0.619
$C_{24}H_{12}$	4048	6.5	0.593
$C_{24}H_{18}$	11009	17.6	0.432
$C_{42}$	454	0.7	0.705
$C_{42}H_{18}$	6794	9.1	0.518
$C_{60}$	189	0.3	0.809
$\mathrm{C}_{60}\mathrm{H}_{22}$	10005	13.3	0.490

plus sphérique.

Pour mieux caractériser ces structures moléculaires de plus basse énergie potentielle, différentes grandeurs énergétiques et structurales sont listées dans la Table 4.1 et comparées à celles des géométries de référence, présentées dans la section 2.1. Pour  $C_{24}$ , on note que les caractéristiques de la structure de plus basse énergie potentielle sont identiques à celles de la géométrie de référence. En effet, comme on le voit dans la Figure 4.4, la structure de plus basse énergie potentielle trouvée est bien le PAH complètement déshydrogéné correspondant à la géométrie de référence.

Pour les autres systèmes, on ne forme jamais les géométries de référence. On rappelle ici que le paramètre  $R_G^2$  renseigne sur l'extension spatiale des structures et que le paramètre  $A_3$  traduit l'asphéricité des structures. En analysant ces deux paramètres, on peut donc avoir une première idée de la forme générale des structures.

Pour  $C_{42}$  et  $C_{60}$ , structures pour lesquelles la géométrie de référence est un fullerène, on remarque que l'écart entre la valeur obtenue pour la structure de plus basse énergie potentielle et celle de la géométrie de référence pour les deux paramètres  $R_G^2$  et  $A_3$  est faible. En effet, comme on peut le voir sur la Figure 4.5, les structures de plus basse énergie potentielle pour  $C_{42}$  et  $C_{60}$ sont assez sphériques et donc proches des géométries de référence. Cependant, si l'on regarde les nombres de cycles à 5, 6 et 7 atomes de carbone, notés N<sub>5</sub>, FIGURE 4.4 – Structures de plus basse énergie potentielle (à gauche) et d'énergie potentielle la plus élevée (à droite) obtenues lors des simulations pour  $C_{24}$ ,  $C_{24}H_6$ ,  $C_{24}H_{12}$  et  $C_{24}H_{18}$  (de haut en bas).



FIGURE 4.5 – Structures de plus basse énergie potentielle (à gauche) et d'énergie potentielle la plus élevée (à droite) obtenues lors des simulations pour  $C_{42}$ ,  $C_{42}H_{18}$ ,  $C_{60}$  et  $C_{60}H_{22}$  (de haut en bas).



 $N_6$  et  $N_7$ , on note que les nombres de cycles pentagonaux et hexagonaux ne sont jamais suffisants pour former la structure fullerénique et que la présence de cycles à 7 carbones témoigne de la présence de défauts qui empêchent de former des structures fulleréniques.

Pour  $C_{24}H_{12}$ ,  $C_{42}H_{18}$  et  $C_{60}H_{22}$ , structures pour lesquelles la géométrie de référence est un PAH, l'écart entre la structure de plus basse énergie potentielle obtenue lors des simulations REMC et la géométrie de référence pour les paramètres  $R_G^2$  et  $A_3$  est nettement plus important. La valeur de  $R_G^2$  est toujours plus faible pour la structure de plus basse énergie potentielle que pour le PAH de référence, ce qui signifie que la structure de plus basse énergie potentielle est toujours plus compacte que le PAH. La valeur de  $A_3$  est également toujours plus faible pour la structure de plus basse énergie potentielle, ce qui traduit que, pour tous ces systèmes, la structure de plus basse énergie potentielle est toujours plus sphérique que la géométrie de référence. On voit bien en Figures 4.4 et 4.5 que, loin de former des structures polycycliques de type PAH, on forme des structures assez compactes et sphériques. Cette difficulté à former des structures planes sera discutée dans la suite de ce chapitre.

Les températures les plus basses utilisées lors des simulations REMC varient entre 2400 et 3000 K (cf : Table 3.2). Ces températures  $T_{min}$  ont été choisies pour que les températures  $T_{max}$  soient suffisamment hautes pour assurer une bonne exploration de la PES et pour que le nombre de températures utilisées  $n_T$  ne soit pas trop grand. En effet, si  $T_{max}$  est trop basse, le système peut rester piégé dans un ou plusieurs bassins de la PES. Et le temps de calcul pour chaque simulation REMC est proportionnel à  $n_T$ , qui doit donc ne pas être trop grand. Les valeurs choisies pour  $T_{min}$ , compte tenu de ces contraintes, sont assez élevées. En utilisant des valeurs plus basses pour  $T_{min}$ , il serait alors plus probable de former les géométries de référence, qui sont les structures de plus basse énergie potentielle possible.

### 4.2 L'hybridation des carbones

L'étude de l'hybridation des atomes de carbone renseigne sur l'organisation et la structuration du squelette carboné. On se concentrera uniquement sur les carbones sp et sp<sup>2</sup> car les carbones sp<sup>3</sup> sont très rares dans les simulations réalisées ici. Comme expliqué dans le chapitre 2, l'hybridation des carbones est déterminée de deux façons différentes, soit à partir du nombre

#### 4.2. L'HYBRIDATION DES CARBONES

de coordination, nombre de plus proches voisins, soit à partir de critères angulaires décrits dans la section 2.5.

Les résultats sont représentés dans les Figures 4.6 et 4.7. Pour les systèmes non hydrogénés, le pourcentage de carbone sp<sup>3</sup> est de l'ordre de 0.1 %. Il est à noter que l'ajout d'hydrogène dans les systèmes étudiés augmente cette contribution pour atteindre typiquement 5 %. Les deux méthodes de calcul de l'hybridation peuvent parfois donner des résultats assez différents. Le cas de  $\mathrm{C}_{24}$  (figure en haut à gauche de la Figure 4.6) est assez édifiant. En effet, aux plus basses énergies potentielles, les structures moléculaires générées adoptent la géométrie du PAH complètement déshydrogéné  $C_{24}$ . De par la nature complètement polycyclique de cette géométrie, on voudrait que tous les carbones soient considérés comme sp<sup>2</sup>. C'est effectivement le cas lorsque l'on utilise la seconde méthode qui s'appuie sur des critères angulaires. En revanche, dans le cas de la première méthode, seul le nombre de plus proches voisins est pris en compte dans l'analyse. La moitié des atomes de carbone, les atomes périphériques, est donc identifiée comme sp. Dans ce cas, cette première méthode n'est pas satisfaisante. Par la suite, la méthode angulaire basée sur le calcul des paramètres de Steinhardt  $Q_2$  et  $Q_3$  sera toujours utilisée.

On remarque également sur ces deux figures que la gamme d'énergie potentielle relative n'est pas la même pour tous les systèmes moléculaires. Elle est moins étendue pour les systèmes les plus hydrogénés. Cela est dû à la dissociation des structures, plus importante pour les systèmes les plus hydrogénés aux énergies potentielles les plus élevées, comme discuté précédemment. Comme on élimine les structures dissociées avant de faire l'analyse structurale et qu'on s'impose un minimum de 100 événements par bin en énergie potentielle relative pour représenter ce bin, il n'y a plus assez d'évènements au-delà d'une certaine énergie potentielle relative pour les systèmes les plus hydrogénés, à savoir ici 0.41 eV pour  $C_{24}H_{18}$ , 0.51 eV pour  $C_{42}H_{18}$  et 0.49 eV pour  $C_{60}H_{22}$ . Cependant, même pour le système  $C_{24}H_{18}$ , la méthode utilisée permet d'analyser des formes isomériques sur une large gamme d'énergie, à savoir 0.41x42=17.2 eV, ce qui permet quand même de générer une grande diversité structurale.

Sur la Figure 4.6, on peut noter pour  $C_{24}$  un changement brutal du nombre de carbones sp<sup>2</sup> au voisinage de 0.15 eV. Ce comportement disparaît lorsque des atomes d'hydrogène sont introduits. Cette cassure, encore présente dans une moindre mesure pour  $C_{42}$  à une énergie potentielle relative de 0.4 eV, disparaît pour  $C_{60}$ , comme on peut l'observer sur la Figure 4.7. Sur cette

FIGURE 4.6 – Hybridation calculée avec les deux méthodes (voir texte) en fonction de l'énergie potentielle relative des structures pour les systèmes moléculaires  $C_{24}$ ,  $C_{24}H_6$ ,  $C_{24}H_{12}$  et  $C_{24}H_{18}$ . L'hybridation obtenue à partir des paramètres de Steinhardt sont représentés en traits pleins, l'hybridation obtenue à partir de la coordination en traits pointillés.



FIGURE 4.7 – Hybridation calculée avec les deux méthodes (voir texte) en fonction de l'énergie potentielle relative des structures pour les systèmes moléculaires  $C_{42}$ ,  $C_{42}H_{18}$ ,  $C_{60}$  et  $C_{60}H_{22}$ . L'hybridation obtenue à partir des paramètres de Steinhardt sont représentés en traits pleins, l'hybridation obtenue à partir de la coordination en traits pointillés.



même Figure, on remarque également une cassure à une énergie potentielle de 0.35 eV pour le nombre de carbones sp pour le système  $C_{42}$ . Suite à l'ajout d'hydrogène dans  $C_{42}H_{18}$ , ce phénomène disparaît et l'évolution du nombre de carbones sp en fonction de l'énergie potentielle relative devient quasi-linéaire. Le même effet est visible pour  $C_{60}$ , avec une cassure à 0.45 eV, et  $C_{60}H_{22}$ , avec une évolution lisse. A même énergie potentielle relative, le pourcentage de carbones sp est plus élevé pour les systèmes moléculaires hydrogénés, avec par exemple 10% de carbones sp à 0.4 eV pour  $C_{42}H_{18}$  et  $C_{60}H_{22}$  contre 3% pour  $C_{42}$  et  $C_{60}$ .

Sur les Figures 4.6 et 4.7, on voit qu'aux plus basses énergies potentielles, le pourcentage de carbones sp<sup>2</sup> (en bleu sur les Figures) tend toujours vers 100 %. Quand l'énergie potentielle augmente, des différences nettes se font sentir entre les différents degrés d'hydrogénation. Le pourcentage de carbones sp<sup>2</sup> diminue moins vite avec l'énergie potentielle quand le nombre d'hydrogènes augmente. Dans la Table 4.4 sont listées les pourcentages de carbones sp<sup>2</sup> pour une énergie potentielle relative de 0.4 eV pour tous les systèmes moléculaires simulés. A une même énergie potentielle relative, il apparaît que le pourcentage d'atomes de carbone sp<sup>2</sup> augmente quand le nombre d'atomes d'hydrogène augmente. On remarque également un effet de taille des systèmes lorsque l'on compare les trois systèmes composés uniquement de carbone. Pour ces systèmes, le pourcentage de carbones sp<sup>2</sup> est d'autant plus élevé que le système est grand, comme mentionné dans le chapitre 3.

TABLE 4.4 - Pourcentages de carbones sp<sup>2</sup> obtenus à une énergie potentielle relative de 0.4 eV pour tous les systèmes moléculaires étudiés.

Rapport C/H	Carbone pur	4.0	2.72	2.33	2.0	1.33
	$C_{24}/20$	$\mathrm{C}_{24}\mathrm{H}_6/\mathrm{35}$	-	-	$C_{24}H_{12}/58$	$C_{24}H_{18}/60$
$Système/\% sp^2$	$C_{42}/31$	-	-	$C_{42}H_{18}/60$	-	-
	$\mathrm{C_{60}}/\mathrm{55}$	-	$C_{60}H_{22}/60$	-	-	-

Pour que les pourcentages de carbones sp et sp<sup>2</sup> augmentent conjointement quand le nombre d'atomes d'hydrogène augmente alors que le nombre d'atomes de carbone reste le même, il faut libérer des carbones autre part. Le nombre de carbones sp<sup>3</sup> évolue en fonction de l'hydrogénation des systèmes mais reste toujours en faible proportion, de ~ 0.01 pour C<sub>24</sub> à ~ 6 % pour C<sub>24</sub>H<sub>18</sub> à 0.4 eV. Ce sont en fait principalement des carbones dits non-identifiés (en vert sur les Figures 4.6 et 4.7) qui sont affectés par le degré d'hydrogénation. Le pourcentage de carbones dont l'hybridation n'est pas déterminée diminue nettement lorsque le degré d'hydrogénation augmente à même énergie potentielle relative. Cela signifie qu'en présence d'hydrogène, le nombre de carbones ayant un environnement ne correspondant pas clairement à une hybridation bien définie diminue pour favoriser des hybridations clairement identifiées.

En conclusion, il semble donc que l'ajout d'atomes d'hydrogène contribue à organiser davantage les géométries, notamment aux hautes énergies potentielles, les géométries aux basses énergies potentielles ayant, elles, toujours un degré d'organisation élevé. Nous allons chercher à savoir si cette plus grande organisation chimique se reflète dans l'augmentation du nombre de cycles  $C_5$ ,  $C_6$  et  $C_7$ .

### 4.3 Le nombre de cycles

L'organisation chimique des systèmes va être ici étudiée en analysant l'évolution du nombre de cycles à 5, 6 et 7 atomes de carbone, respectivement notés  $C_5$ ,  $C_6$  et  $C_7$ , en fonction de l'énergie potentielle relative. Ces nombres de cycles carbonés renseignent sur l'aromaticité des structures. La Figure 4.8 présente les résultats obtenus pour les systèmes moléculaires à 24 atomes de carbone et pour différents degrés d'hydrogénation. La Figure 4.9 présente les résultats obtenus pour les systèmes  $C_{42}$ ,  $C_{42}H_{18}$ ,  $C_{60}$  et  $C_{60}H_{22}$ . Pour les deux Figures, le nombre de cycles à 5 carbones est représenté en vert, nombre de cycles à 6 carbones en rouge et nombre de cycles à 7 carbones en bleu. Les traits en pointillés, utilisant le même code couleur, représentent la valeur maximale du nombre de cycles rencontrée dans chaque bin en énergie.

Dans la Figure 4.8, pour l'agrégat  $C_{24}$ , on atteint bien à basse énergie potentielle le maximum de 7 cycles hexagonaux, correspondant au coronène entièrement déshydrogéné. Le nombre de cycles hexagonaux, présents à basse énergie potentielle, diminue fortement avec l'ajout d'atomes d'hydrogène. Comme on l'a vu avec la Figure 4.4, les systèmes hydrogénés ne prennent pas une géométrie plane aromatique, contrairement au système purement carboné. Ce résultat peut être une conséquence de la contrainte sphérique imposée lors des simulations REMC; cet effet sera discuté dans la Section 4.8. Cela entraîne alors une diminution du nombre de cycles à 6 carbones. On peut cependant remarquer que des structures à 6 cycles hexagonaux sont quand même obtenues au cours de la simulation pour  $C_{24}H_6$  et  $C_{24}H_{12}$ . On note également que l'évolution du nombre de cycles hexagonaux en fonction

FIGURE 4.8 – Nombres de cycles à 5, 6 et 7 atomes de carbone en fonction de l'énergie potentielle relative des structures pour les systèmes moléculaires  $C_{24}$ ,  $C_{24}H_6$ ,  $C_{24}H_{12}$  et  $C_{24}H_{18}$ . Les traits pointillés représentent le nombre maximum de cycles.



FIGURE 4.9 – Nombres de cycles à 5, 6 et 7 atomes de carbone en fonction de l'énergie potentielle relative des structures pour les systèmes moléculaires  $C_{42}$ ,  $C_{42}H_{18}$ ,  $C_{60}$  et  $C_{60}H_{22}$ . Les traits pointillés représentent le nombre maximum de cycles.



de l'énergie potentielle relative ne présente pas de discontinuité en fonction de l'énergie potentielle quand des atomes d'hydrogène sont présents dans le système. Pour les cycles pentagonaux et heptagonaux dans les systèmes  $C_{24}H_x$ ,  $x \in \{0, 6, 12, 18\}$ , il n'y a pas vraiment d'effet de l'hydrogénation quel que soit le domaine d'énergie potentielle relative. En particulier, à haute énergie potentielle, on ne remarque pas d'influence de l'hydrogénation sur les nombres de cycles à 5, 6 ou 7 carbones.

Pour les systèmes moléculaires représentés en Figure 4.9, on voit à nouveau une forte diminution du nombre de cycles à 6 carbones à basse énergie potentielle lorsque l'on ajoute des atomes d'hydrogène. Alors que l'évolution du nombre de cycles hexagonaux en fonction de l'énergie présente deux régions distinctes pour  $C_{42}$  et  $C_{60}$ , la diminution du nombre de cycles à 6 carbones devient quasi-linéaire en fonction de l'énergie pour les systèmes hydrogénés. Cette différence de comportement est identique avec celle observée pour l'évolution de l'hybridation sp<sup>2</sup> dans ces mêmes systèmes. Ici encore, les structures aux plus hautes énergies potentielles demeurent faiblement aromatiques quel que soit le degré d'hydrogénation.

En conclusion, l'hydrogénation tend à fortement diminuer le nombre de cycles hexagonaux pour les structures les plus stables, malgré une augmentation du pourcentage de carbones  $sp^2$ .

#### 4.4 Le tenseur de giration

L'analyse des valeurs moyennes des trois invariants par rotation du tenseur de giration  $\langle R_G^2 \rangle$ ,  $\langle A_3 \rangle$  et  $\langle S \rangle$  (voir chapitre 2) en fonction de l'énergie potentielle relative donne une information globale sur l'évolution de la géométrie des structures moléculaires en fonction de la stabilité de ces édifices moléculaires. Nous rappelons que ces trois grandeurs sont :

- le carré du rayon de giration  $R_G^2$  qui mesure l'extension spatiale du système autour du centre de masse,
- L'asphéricité  $A_3$  qui vaut 0 pour une structure sphérique, vaut 0.25 pour un disque et vaut 1 pour une structure linéaire,
- la quantité S qui décrit le caractère *oblate* ou *prolate* des structures : elle prend la valeur -1/4 pour une géométrie en disque parfaitement *oblate* et la valeur 2 pour une géométrie linéaire parfaitement *prolate*.

Les résultats obtenus pour les systèmes à 24 atomes de carbone, i.e.  $C_{24}$ ,  $C_{24}H_6$ ,  $C_{24}H_{12}$  et  $C_{24}H_{18}$ , sont représentés en fonction de l'énergie potentielle

relative des structures en Figure 4.10. La Figure 4.11 présente les résultats obtenus pour les systèmes  $C_{42}$ ,  $C_{42}H_{18}$ ,  $C_{60}$  et  $C_{60}H_{22}$ . Sont également représentées sur ces deux dernières figures les évolutions des écarts-types en fonction de l'énergie potentielle relative pour tous les systèmes. Les écarts-types renseignent sur la diversité structurale des géométries générées.

Sur la Figure 4.10, on remarque le cas particulier de  $C_{24}$  qui, à basse énergie potentielle, prend la géométrie du PAH complètement déshydrogéné. En effet, les valeurs des paramètres  $\langle R_G^2 \rangle$ ,  $\langle A_3 \rangle$  et  $\langle S \rangle$  à basse énergie potentielle pour l'agrégat  $C_{24}$  sont les mêmes que celles du coronène complètement déshydrogéné listées dans la Table 4.1. Pour ce système, l'évolution de  $\langle A_3 \rangle$  et  $\langle S \rangle$  est clairement non linéaire en fonction de l'énergie, comme discuté dans le chapitre 3. Les systèmes hydrogénés, quant à eux, se comportent différemment de  $C_{24}$  et tous de la même manière : la sphéricité diminue, c'est-à-dire que  $\langle A_3 \rangle$  augmente, linéairement pour  $C_{24}H_{12}$  et  $C_{24}H_{18}$  et la diversité des géométries rencontrées augmente également à peu près linéairement pour ces deux systèmes quand l'énergie potentielle augmente. Le système  $C_{24}H_6$ apparaît comme un système intermédiaire.

On remarque cependant que ces deux évolutions sont fortement atténuées par l'augmentation du degré d'hydrogénation. Ainsi,  $C_{24}H_{12}$  et  $C_{24}H_{18}$  restent plus compacts et sphériques à plus haute énergie potentielle que  $C_{24}$ et  $C_{24}H_6$ . Ils présentent également des écarts-types plus faibles, indiquant une plus faible diversité des géométries. L'ajout d'hydrogène conduit à une compression des structures moléculaires. Cela est très visible en analysant le paramètre  $\langle R_g^2 \rangle$  qui diminue lorsque le degré d'hydrogénation augmente. Les structures des systèmes hydrogénés sont moins étendues, elles contiennent donc a priori moins de chaînes carbonées.

Pour les systèmes non hydrogénés, les atomes impliqués dans les grands cycles seront souvent considérés avec une hybridation indéterminée du fait des critères angulaires utilisés. Quand ces systèmes sont hydrogénés, les atomes de carbone présents dans ces grands cycles vont être partiellement hydrogénés, ce qui a pour conséquence d'augmenter le pourcentage de carbones sp<sup>2</sup> au détriment des carbones à l'hybridation indéterminée. Cette hydrogénation sur les grands cycles permet également d'expliquer l'augmentation du pourcentage de carbones sp<sup>3</sup>. L'extension moins grande des systèmes hydrogénés a conduit à proposer une diminution des chaînes carbonées quand le degré d'hydrogénation augmente. Ceci semble être en désaccord avec l'observation d'une augmentation du pourcentage de carbones sp. Cette incohérence apparente peut être levée en remarquant que les atomes de carbone terminaux FIGURE 4.10 – Paramètres  $\langle R_G^2 \rangle$ ,  $\langle A_3 \rangle$  et  $\langle S \rangle$  en fonction de l'énergie potentielle relative des structures pour les systèmes moléculaires C<sub>24</sub>, C<sub>24</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>24</sub>H<sub>12</sub> et C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>. Les figures de gauche représentent les valeurs moyennes et les figures de droite les écarts-types.



FIGURE 4.11 – Paramètres  $\langle R_G^2 \rangle$ ,  $\langle A_3 \rangle$  et  $\langle S \rangle$  en fonction de l'énergie potentielle relative des structures pour les systèmes moléculaires  $C_{42}$ ,  $C_{42}H_{18}$ ,  $C_{60}$  et  $C_{60}H_{22}$ . Les figures de gauche représentent les valeurs moyennes et les figures de droite les écarts-types.



peuvent être passivés par la présence d'hydrogène. Cette passivation peut entraîner une linéarisation des chaînes carbonées courbées, observées dans les systèmes non hydrogénés, et ainsi donner une hybridation sp à des carbones préalablement non identifiés.

Sur la Figure 4.11, on note à nouveau l'effet de compression induit par l'ajout d'atomes d'hydrogène : le changement de régime caractérisé par une augmentation rapide des écarts-types à partir de 0.35 eV en énergie relative pour  $\mathrm{C}_{42}$  et 0.50 eV pour  $\mathrm{C}_{60}$  disparaît pour  $\mathrm{C}_{42}\mathrm{H}_{18}$  et  $\mathrm{C}_{60}\mathrm{H}_{22}.$  La même observation avait été faite pour l'hybridation des carbones en Figure 4.7. Cela est également cohérent avec l'observation de la présence de deux régimes pour l'évolution de l'énergie potentielle moyenne en fonction de la température lors des simulations REMC (cf : Fig. 4.2). Pour ces systèmes, on avait noté une augmentation du pourcentage de carbones sp avec l'ajout d'atomes d'hydrogène. Cependant cela ne s'accompagne pas d'une augmentation de l'asphéricité  $\langle A_3 \rangle$  ou de la prolateness  $\langle S \rangle$ . Cela signifie que ces nouveaux carbones sp ne sont pas dans des chaînes mais préférentiellement dans des cycles de très grande taille. Une hypothèse alternative pour expliquer l'augmentation du pourcentage de carbones sp pourrait être la linéarisation des chaînes carbonées suite à l'hydrogénation de leur carbone terminal, comme proposé précédemment. Une analyse structurale adaptée pourra permettre de confirmer cette hypothèse.

## 4.5 Les distributions de distances C-C

La nature de la liaison chimique influe bien évidemment sur les distances C-C. Les distributions de distances entre atomes de carbone, représentées en Figures 4.12 et 4.13 pour les distances inférieures à 12 Å, vont donc permettre d'obtenir des informations complémentaires sur les systèmes moléculaires. Au-delà de 12 Å, le nombre d'évènements devient trop faible. Il est important de noter que les résultats ne sont plus représentés en fonction de l'énergie potentielle. Ils sont intégrés sur toutes les énergies potentielles relatives et normalisés de façon à ce que l'intégrale soit égale à 1.

On observe sur ces deux Figures un premier pic à 1.4 Å correspondant aux atomes de carbone liés entre eux, il sera étudié plus en détail par la suite. On observe ensuite une série de pics qui laissent progressivement place à un continuum. Ces pics sont placés aux distances 2.4, 3.6, 4.7 et 5.5 Å. Le pic à 2.4 Å fait penser à deux carbones non voisins séparés par un atome et celui à 3.6 Å à deux carbones non voisins séparés par deux atomes au sein d'un cycle. Ces deux pics seront étudiés plus en détail par la suite. On voit sur la Figure 4.13 que le continuun est assez étendu vers les grandes distances C-C pour C<sub>42</sub> et moins étendu pour C<sub>42</sub>H<sub>18</sub>. La présence de chaînes carbonées à haute énergie potentielle pour C<sub>42</sub> est limitée par la présence d'hydrogène. En revanche, pour C<sub>60</sub> et C<sub>60</sub>H<sub>22</sub>, cette différence aux grandes distances C-C n'apparaît pas. En effet, C<sub>60</sub> reste davantage sphérique que C<sub>42</sub> aux hautes énergies potentielles et est donc moins perturbé par l'ajout d'atomes d'hydrogène.

FIGURE 4.12 – Distributions des distances carbone-carbone, notées  $L_{C-C}$ , inférieures à 12 Å pour les systèmes  $C_{24}$ ,  $C_{24}H_6$ ,  $C_{24}H_{12}$  et  $C_{24}H_{18}$ .



Un zoom sur les deux premiers pics est représenté en Figures 4.14 et 4.15. On remarque que le premier pic au voisinage de 1.4 Å correspondant aux liaisons C-C se divise en trois à quatre pics, à 1.34, 1.40, 1.52 et 1.60 Å, dont la largeur et l'intégrale évoluent avec le degré d'hydrogénation.

Le pic à 1.34 Å disparaît clairement avec l'augmentation de l'hydrogénation. Ce pic est caractéristique de la distance C-C dans les chaînes carbonées (voir Fig. 4.20). On voit dans la Figure 4.15 que le pic à 1.40 Å, typique de la présence de carbones sp<sup>2</sup> (voir Fig. 4.21), est plus important en présence FIGURE 4.13 – Distributions des distances carbone-carbone, notées  $L_{C-C}$ , inférieures à 12 Å pour les systèmes  $C_{42}$ ,  $C_{42}H_{18}$ ,  $C_{60}$  et  $C_{60}H_{22}$ .



d'atomes d'hydrogène. Cela est compatible avec l'observation faite précédemment sur l'augmentation du pourcentage de carbones sp<sup>2</sup> aux degrés d'hydrogénation élevé (cf : Table 4.4). On a tracé en Figures 4.16 et 4.17 le rapport d'intensité de ces deux pics en fonction de l'énergie potentielle relative et en fonction de l'asphéricité pour C<sub>24</sub>. Les bornes d'intégration utilisées sont [1.31,1.365] pour le pic à 1.34 Å et [1.365,1.50] pour le pic à 1.40 Å. On voit qu'à basse énergie potentielle, régime d'énergie dans lequel les carbones sp<sup>2</sup> dominent, le rapport 1.40/1.34 est très grand et diminue ensuite rapidement en fonction de l'asphéricité  $A_3 = 0.25$ , ce qui correspond à l'asphéricité du plan aromatique dominé par les carbones sp<sup>2</sup>. Lorsque l'asphéricité tend vers 0, ce qui correspond à une géométrie sphérique, le rapport 1.40/1.34 augmente, ce qui traduit une augmentation du nombre de carbones sp<sup>2</sup>. L'augmentation conjointe de la sphéricité et de l'hybridation sp<sup>2</sup> traduit un comportement de type fullerénique.

Le pic d'intensité faible à 1.60 Å est présent pour  $C_{24}$ ,  $C_{42}$  et  $C_{60}$  et quasiment inexistant pour les systèmes hydrogénés. Il est causé par la présence de quelques cycles à 3 carbones, principalement dans le cas de  $C_{24}$ , et de FIGURE 4.14 – Distributions des distances carbone-carbone, notées  $L_{C-C}$ , entre 1.2 et 3 Å pour les systèmes  $C_{24}$ ,  $C_{24}H_6$ ,  $C_{24}H_{12}$  et  $C_{24}H_{18}$ .



FIGURE 4.15 – Distributions des distances carbone-carbone, notées  $L_{C-C}$ , entre 1.2 et 3 Å pour les systèmes  $C_{42}$ ,  $C_{42}H_{18}$ ,  $C_{60}$  et  $C_{60}H_{22}$ .



carbones sp<sup>3</sup>, surtout dans le cas de C<sub>42</sub> et C<sub>60</sub> (voir Fig. 4.22). L'évolution de l'intensité de ce pic en fonction de l'énergie potentielle relative pour le système C<sub>24</sub> est tracée en Figure 4.18. Les bornes d'intégration utilisées sont [1.57,1.64]. Ce pic est surtout présent à haute énergie potentielle où l'on forme des cycles C<sub>3</sub>, de l'ordre de un par structure en moyenne. Les systèmes moléculaires les plus hydrogénés, C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>, C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>, C<sub>42</sub>H<sub>18</sub> et C<sub>60</sub>H<sub>22</sub> présentent un pic à 1.52 Å. Ce pic, également d'intensité faible, correspond aux longueurs C-C impliquant un carbone sp<sup>3</sup> porteur de deux atomes d'hydrogène (voir Fig. 4.22). Il apparaît sur la Figure 4.19 que l'intensité de ce pic, tracée pour le système C<sub>24</sub>H<sub>18</sub> avec les bornes d'intégration [1.48,1.57], n'évolue que faiblement en fonction de l'énergie potentielle.

Pour des distances comprises entre 2 et 3 Å, des sous-structures sont également visibles. La présence de deux pics, à 2.40 et 2.60 Å, est observée, notamment pour  $C_{24}$  et dans une moindre mesure pour  $C_{42}$ . Le pic à 2.60 Å pourrait traduire la présence de chaînes car il correspond à deux fois la distance C-C de 1.3 Å, caractéristique des chaînes. Il peut aussi correspondre à la distance entre deux carbones non voisins séparés d'un atome dans des cycles de grande taille (voir Fig. 4.20). Le pic à 2.40 Å pourrait traduire la présence de cycles car cette valeur de 2.40 Å correspond à la distance entre deux carbones non voisins séparés d'un atome dans des cycles à 5, 6 ou 7 atomes de carbone (voir Fig. 4.21). La largeur de ce pic traduit la diversité des tailles de cycles.

Afin d'interpréter la présence de ces deux pics, on a tracé leur rapport en fonction de l'énergie potentielle relative (voir Fig. 4.16) et de l'asphéricité (voir Fig. 4.17) pour  $C_{24}$ . Les bornes d'intégration utilisées sont [2.30,2.50] pour le pic à 2.40 Å et [2.50,2.75] pour le pic à 2.60 Å. On observe une évolution presque identique pour les rapports 2.40/2.60 et 1.40/1.34. Une différence de comportement entre les deux rapports d'intensité apparaît cependant dans leur évolution en fonction de l'énergie potentielle relative entre  $\sim 0.05$  et  $\sim 0.18$  eV (voir Fig. 4.16). Cela correspond à une gamme d'énergie où  $\mathrm{C}_{24}$  prend des géométries assez sphériques contenant des grands cycles comme celle représentée à gauche dans la Figure 4.20, comme on l'a vu grâce à l'analyse du paramètre  $\langle A_3 \rangle$  (cf : Fig. 4.10). Cette gamme d'énergie potentielle est donc une zone intermédiaire où coexistent des structures planes polycycliques avec défauts et des structures sphériques composées de grands cycles. Comme ces deux types de structures ont des asphéricités très différentes, cette zone intermédiaire n'apparaît pas lorsque l'on représente le rapport entre les deux pics en fonction de  $A_3$ . C'est la raison pour laquelle, l'évolution en fonction de  $A_3$  est quasi identique pour les deux rapports d'intensités, comme on le voit sur la Figure 4.17. A plus haute énergie potentielle, la contribution au pic à 2.60 Å est dominée par les chaînes carbonées. La présence de chaînes entraînant l'augmentation de l'asphéricité des structures, on comprend alors pourquoi le rapport 2.40/2.60 diminue lorsque  $A_3$  augmente. Le pic à 2.60 Å disparaît avec l'introduction d'atomes d'hydrogène. Son intensité dépend également de la taille des systèmes puisque, s'il est clairement présent pour C<sub>24</sub>, il diminue fortement pour C<sub>42</sub> et n'apparaît plus que sous la forme d'un épaulement pour C<sub>60</sub>. Cela correspond à l'observation faite dans le chapitre 3 de la diminution du nombre de chaînes carbonées pour les systèmes moléculaires de plus grande taille.

Dans le cas de  $C_{42}$  et  $C_{60}$  (voir Fig. 4.15), il apparaît également un pic à 2.80 Å. Cette longueur C-C correspond à la distance entre deux carbones non voisins séparés de deux atomes dans un cycle à 6 atomes de carbone (voir Fig. 4.23). Le pic à 3.60 Å, observé sur les Figures 4.12 et 4.13, correspond à des distances C-C entre des carbones séparés de 2 ou 3 atomes à l'intérieur de cycles de grande taille. L'évolution de l'intensité de ce pic en fonction de l'énergie potentielle relative pour le système  $C_{24}$  est représentée en Figure 4.18, avec les bornes d'intégration [2.95,3.89]. Elle connaît un maximum dans la gamme d'énergie discutée précédemment qui contient des structures sphériques composées de grands cycles. En revanche, l'intensité de ce pic reste constante pour toutes les énergies potentielles dans le cas de  $C_{24}H_{18}$  (voir Fig. 4.19).

Il est a noter que toutes les structures montrées en Figures 4.20, 4.21, 4.22 et 4.23 ont été obtenues lors des simulations REMC.

FIGURE 4.16 – Rapports d'intensité des pics à 1.40 Å et 1.34 Å (en noir) et des pics à 2.40 Å et 2.60 Å (en rouge) en fonction de l'énergie potentielle relative pour le système moléculaire  $C_{24}$ .



FIGURE 4.17 – Rapports d'intensité des pics à 1.40 Å et 1.34 Å (en noir) et des pics à 2.40 Å et 2.60 Å (en rouge) en fonction de l'asphéricité pour le système moléculaire  $C_{24}$ .





FIGURE 4.18 – Intensités des pics à 1.60 Å et 3.60 Å pour  $\rm C_{24}.$ 

FIGURE 4.19 – Intensités des pics à 1.52 Å et 3.60 Å pour  $\rm C_{24}H_{18}.$ 



FIGURE 4.20 – Exemples de structures dans les quelles des distances C-C contribuent aux pics à 1.34 Å et 2.60 Å.



FIGURE 4.21 – Exemples de structures dans les quelles des distances C-C contribuent aux pics à 1.40 Å et 2.40 Å.



FIGURE 4.22 – Exemples de structures dans les quelles des distances C-C contribuent aux pics à 1.52 Å et 1.60 Å.



FIGURE 4.23 – Exemples de structures dans les quelles des distances C-C contribuent aux pics à 2.80 Å et 3.6 Å.



#### 4.6 La densité radiale des atomes

La densité radiale g(r) d'une structure décrit comment la densité de particule varie en fonction de la distance au centre de masse de la molécule. Si  $\rho(r)$  est la densité numérique d'atomes, alors :

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{4\pi r^2} \tag{4.1}$$

Les densités radiales sont calculées séparément pour les atomes de carbone et d'hydrogène. Les densités radiales des atomes de carbone et d'hydrogène pour tous les systèmes moléculaires étudiés sont représentées sur les Figure 4.24.

FIGURE 4.24 – Densités radiales des atomes de carbone (en haut) et d'hydrogène (en bas) pour les systèmes  $C_{24}$ ,  $C_{24}H_6$ ,  $C_{24}H_{12}$  et  $C_{24}H_{18}$  (à gauche) et  $C_{42}$ ,  $C_{42}H_{18}$ ,  $C_{60}$  et  $C_{60}H_{22}$  (à droite).



On remarque dans un premier temps que les densités radiales des atomes d'hydrogène piquent à des distances au centre de masse plus grandes que

celles des atomes de carbone. On voit également que, plus le nombre de carbones dans le système moléculaire est important, plus les atomes d'hydrogène se placent loin du centre de masse, à 3.7 Å pour 24 carbones, à 4.3 Å pour 42 carbones et à 5.2 Å pour 60 carbones. On note tout de même la présence d'atomes d'hydrogène au centre des structures pour les systèmes  $C_{42}H_{18}$  et  $C_{60}H_{22}$ .

Si l'on se concentre sur les densités radiales des atomes de carbone pour les systèmes moléculaires à 24 carbones (voir Figure 4.24 en haut à gauche), on remarque que la densité radiale pour  $C_{24}$  comporte plusieurs pics. En particulier, le pic à 1.4 Å correspond aux structures polycycliques planes. Ce pic particulier disparaît lors de l'ajout d'atomes d'hydrogène pour laisser place à un seul pic à 2.2 Å. La présence d'atomes de carbone au centre des structures diminue fortement pour les taux d'hydrogénation les plus élevés. Ceci indique que, pour les taux d'hydrogénation forts, les atomes de carbone tendent à s'organiser davantage sous la forme d'une coquille. On voit également que, plus le degré d'hydrogénation augmente, moins la densité radiale des atomes de carbone est étendue vers les grandes distances. Ce résultat est cohérent avec l'observation de la diminution de  $\langle R_G^2 \rangle$  pour les systèmes moléculaires hydrogénés (cf : Fig. 4.10). La figure en haut à droite renseigne sur les densités radiales des carbones pour les systèmes moléculaires les plus grands. On remarque à nouveau que les densités radiales pour les systèmes hydrogénés sont moins étendues vers les plus grandes distances que leur homologue carboné. En revanche, les pics de densité radiale sont situés à des distances plus grandes pour les systèmes hydrogénés avec un pic à 2.8 Å pour  $C_{42}$  contre un pic à 3.1 Å pour  $C_{42}H_{18}$  et un pic à 3.2 Å pour  $C_{60}$  contre un pic à 3.7 Å pour  $C_{60}H_{22}$ . Ici, pour les deux nombres d'atomes de carbone, les systèmes hydrogénés présentent davantage de carbones au centre des structures que leur homologue carboné, traduisant une augmentation de structures ramifiées au détriment des structures de type cage.

# 4.7 Le RMSD par rapport à la géométrie de référence

Le RMSD (Root-Mean-Square Deviation) des positions atomiques mesure l'écart entre la position des atomes de deux structures. On compare ici les géométries obtenues lors des simulations REMC avec la géométrie de référence du système moléculaire correspondant. Les résultats sont représentés en Figure 4.25.

FIGURE 4.25 – RMSD calculé par rapport à la géométrie de référence pour les systèmes  $C_{24}$ ,  $C_{24}H_{12}$ ,  $C_{60}$  et  $C_{60}H_{22}$ , en fonction de l'énergie potentielle relative. Pour  $C_{24}$ , la valeur RMSD=2.2 Å entre le plan polycyclique et le fullerène est tracée en pointillés rouges.



Si l'on regarde la figure en haut à gauche, représentant le RMSD par rapport à la géométrie de référence pour  $C_{24}$ , on voit à  $(V - V_{min})/N_{at} = 0$ les structures correspondant à la géométrie de référence et ayant donc un RMSD très petit. On remarque que la valeur moyenne du RMSD se situe autour de la valeur de 2.2 Å correspondant à l'écart entre le PAH déshydrogéné et le fullerène. La géométrie de référence étant ici le PAH déshydrogéné, cela signifie qu'un grand nombre de structures sont de type sphérique. On voit également que, dès qu'on atteint une valeur d'énergie potentielle relative de 0.2 eV, la diversité des valeurs de RMSD explose, ce qui correspond à la formation de nombreuses chaînes carbonées. En effet, pour une même

valeur d'énergie potentielle relative, il y a une grande diversité des valeurs du RMSD. Cela rappelle l'augmentation très forte de l'écart-type des paramètres de giration à cette même énergie potentielle relative de 0.2 eV. A basse énergie potentielle, toutes les valeurs d'énergie potentielle ne sont pas explorées. Cela correspond à une exploration des différents défauts du plan polycylique. Les structures sont représentées en Figure 4.27. La nature des défauts, l'énergie potentielle associée et le  $\langle RMSD \rangle$  sont listées dans la Table 4.5. On voit une exploration progressive des systèmes plans contenant des paires de cycles pentagonal et heptagonal ainsi que l'ouverture de cycles à 6 carbones pour former un grand cycle à 10 carbones. Cet effet d'isomérisation du plan polycyclique a déjà été étudié par Parneix et *al.* [125].

TABLE 4.5 – Nature des défauts du plan polycyclique sous la forme de l'enchaînement des cycles, énergie potentielle et  $\langle \text{RMSD} \rangle$  pour C<sub>24</sub>. Le zéro d'énergie correspond au coronène totalement déshydrogéné.

Enchaînement des cycles	Energie potentielle [eV]	$\langle \text{RMSD} \rangle$ [Å]
$\mathrm{C}_{5}/\mathrm{C}_{7}$	0.923	0.858
$\mathrm{C}_{5}/\mathrm{C}_{6}/\mathrm{C}_{7}$	1.19	0.945
$\mathrm{C}_5/\mathrm{C}_6/\mathrm{C}_6/\mathrm{C}_7$	1.32	0.910
C <sub>10</sub>	1.37	0.990

Sur la figure en bas à gauche, où est représenté le RMSD de  $C_{60}$  avec le fullerène comme géométrie de référence, on observe une augmentation du RMSD en fonction de l'énergie potentielle. Il faut cependant atteindre une énergie potentielle relative de 0.6 eV pour observer une forte augmentation de la diversité.  $C_{60}$  est plus robuste que  $C_{24}$  et moins enclin à former des chaînes carbonées. La figure en haut à droite représente le RMSD pour  $C_{24}H_{12}$  pour qui la géométrie de référence est le PAH. On voit que, quelle que soit la valeur de l'énergie potentielle relative, le RMSD reste assez grand : les structures sont toutes de type sphérique et on ne forme jamais de plan. On peut faire la même observation pour  $C_{60}H_{22}$  (figure en bas à droite) pour qui la géométrie de référence est aussi le PAH. Le RMSD reste très élevé à toutes les énergies potentielles car on ne s'approche jamais de la géométrie plane.

On a calculé le RMSD entre les carbones des structures  $C_{60}H_{22}$  et le fullerène  $C_{60}$  (voir Fig. 4.27 à droite) afin d'analyser l'éventuelle perturbation induite par la présence des atomes d'hydrogène. On remarque que les valeurs obtenues sont très inférieures aux valeurs du RMSD de  $C_{60}H_{22}$  calculé à

FIGURE 4.26 – Quelques isomères du plan polycyclique  $C_{24}$  avec des enchaînements de cycles  $C_5/C_7$  (en haut à gauche),  $C_5/C_6/C_7$  (en haut à droite),  $C_5/C_6/C_7$  (en bas à gauche) et  $C_{10}$  (en bas à droite).


partir de la géométrie de référence de  $C_{60}H_{22}$  qui est un PAH. Cela confirme le caractère sphérique pris par les structures  $C_{60}H_{22}$  issues des simulations REMC. Si l'on compare ce RMSD avec celui de  $C_{60}$  calculé à partir du fullerène (voir Fig. 4.27 à gauche), on trouve des valeurs assez proches mais toujours légèrement plus élevées dans le cas de  $C_{60}H_{22}$ , avec par exemple un RMSD moyen de 1.5 Å pour une énergie potentielle relative de 0.2 eV pour  $C_{60}$  et de 1.6 Å à la même énergie potentielle relative pour  $C_{60}H_{22}$ . Le squelette carboné de  $C_{60}$  est donc peu perturbé par l'ajout d'hydrogène car  $C_{60}H_{22}$  conserve la même géométrie de type sphérique.

FIGURE 4.27 – RMSD calculé par rapport au fullerène  $C_{60}$  pour les systèmes  $C_{60}$  et  $C_{60}H_{22}$ , en fonction de l'énergie potentielle relative. Pour  $C_{60}H_{22}$ , seuls les atomes de carbone ont été pris en compte dans le calcul du RMSD.



# 4.8 L'influence de la densité dans les simulations REMC

Comme présenté dans le chapitre 2, les simulations qui permettent de générer les géométries étudiées ici se font en fixant une contrainte sphérique sur le volume accessible par les atomes au cours de la simulation REMC. La dimension de la sphère est déterminée à partir de la densité du gaz d'atome initial. Tous les résultats présentés précédemment sont issus de simulations réalisées en partant d'une densité de  $1.7 \text{ g.cm}^{-3}$ . Les rayons des sphères dans lesquelles les géométries ont pu être générées sont reportés dans la Table 4.2.

Comme le rayon de la sphère est déterminé par une densité, c'est en augmentant la masse du système moléculaire que l'on augmente l'espace disponible. Or l'ajout d'atomes d'hydrogène n'augmente que faiblement la masse. Donc, même si le nombre d'atomes augmente beaucoup, le rayon de la sphère n'augmente pas beaucoup. La contrainte sphérique se fait donc plus forte pour les systèmes les plus hydrogénés. On le voit en regardant l'importante diminution du volume par atome  $V_s/N_{at}$  quand le degré d'hydrogénation augmente, dans la Table 4.2.

Cette contrainte plus forte sur les systèmes les plus hydrogénés peut être responsable de leur plus grande sphéricité et de leur plus faible diversité observées précédemment.

Pour étudier cet effet, des simulations pour  $C_{24}H_{12}$  ont été réalisées à 0.9, 1.7 et 2.0 g.cm<sup>-3</sup>. Les énergies potentielles moyennes obtenues au cours des simulations sont représentées en fonction de la température pour les trois densités pour  $C_{24}H_{12}$  (voir Fig. 4.28). On remarque que l'énergie potentielle moyenne est toujours plus élevée lors des simulations à 0.9 g.cm<sup>-3</sup>, la plus faible densité. Cet effet est le résultat de la dissociation plus fréquente des atomes au cours de la simulation. Les pourcentages de structures moléculaires dissociées pour les trois densités sont listés dans la Table 4.6. On note que ce pourcentage est nettement plus important dans le cas de la densité la plus basse à 0.9 g.cm<sup>-3</sup>. En revanche, on ne remarque pas de différence sur  $\langle V \rangle$ entre 1.7 et 2.0 g.cm<sup>-3</sup> quelle que soit la température. Il n'y a pas d'effet de confinement pour ces densités.

TABLE 4.6 – Pourcentage de structures dissociées et différence d'énergie potentielle entre la structure de plus basse énergie potentielle obtenue et la géométrie de référence pour  $C_{24}H_{12}$  pour les trois densités étudiées, après minimisation de l'énergie potentielle. Pour chacune des densités, le nombre de structures générées initialement par simulations REMC est de 62500.

Densité $[g.cm^{-3}]$	% de structures dissociées	$V_{min} - V_{ref}$ [eV]
0.9	23.7	5.15
1.7	6.5	4.52
2.0	3.8	4.69

Pour analyser l'effet de la contrainte sphérique sur les géométries générées après minimisation de l'énergie potentielle, on trace  $\langle R_G^2 \rangle$ ,  $\langle A_3 \rangle$  et  $\langle S \rangle$  en fonction de l'énergie potentielle relative pour les trois densités (voir Fig. 4.29). FIGURE 4.28 – Énergie potentielle moyenne en fonction de la température pour différentes densités pour  $C_{24}H_{12}$ .



Dans un premier temps, on peut remarquer que, pour les trois densités, les valeurs moyennes de  $R_G^2$ , toujours inférieures à 15 Å<sup>2</sup>, restent en-dessous des valeurs de  $R_s^2$ , le rayon de la sphère au carré. En effet, les rayons des sphères sont de 5.09, 4.12 et 3.90 Å pour 0.9, 1.7 et 2.0 g.cm<sup>-3</sup> respectivement, ce qui donne des rayons au carré de 25.91, 16.98 et 15.21 Å<sup>2</sup> respectivement. On remarque que les deux densités les plus élevées présentent des résultats très proches, il n'y a pas d'effet de confinement. De son côté, la densité la plus faible a un comportement différent. On voit notamment que son asphéricité augmente à basse énergie potentielle. On retrouve le même comportement de l'asphéricité que celui observé pour  $C_{24}$  (voir Fig. 4.10), système qui présentait des structures polycycliques à basse énergie potentielle. Même si la structure la plus plane ne correspond pas au PAH  $C_{24}H_{12}$ , on a réussi à tendre vers des structures très planes. En effet, la géométrie la plus oblate obtenue, correspondant à  $A_3 = 0.24$  est représentée en Figure 4.30. Son  $R_G^2$ est égal à 9.75 Å<sup>2</sup>, valeur proche de celle du coronène pour qui  $R_G^2 = 9.21$ Å<sup>2</sup>. L'utilisation de simulations REMC à une densité plus faible permet ainsi d'accéder à des géométries plus étendues. D'autre part, à haute énergie potentielle, l'asphéricité moyenne de  $\mathrm{C}_{24}$  à 1.7 g. cm^^3 monte jusqu'à 0.35 pour

FIGURE 4.29 – Paramètres  $\langle R_G^2 \rangle$ ,  $\langle A_3 \rangle$  et  $\langle S \rangle$  en fonction de l'énergie potentielle relative des structures pour le système moléculaire  $C_{24}H_{12}$  à 2.0, 1.7 et 0.9 g.cm<sup>-3</sup>. Les figures de gauche représentent les valeurs moyennes et les figures de droite les écarts-types. Les lignes pointillées représentent  $R_s^2$ , le carré des rayons des sphères appliquées pendant les simulations REMC aux différentes densités.



une énergie potentielle relative de 0.5 eV alors que l'asphéricité de  $C_{24}H_{12}$  à 0.9 g.cm<sup>-3</sup> n'est que de 0.23 à 0.5 eV. Cela montre l'absence de longues chaînes carbonées dans le cas de  $C_{24}H_{12}$ .

L'analyse de la dispersion (voir Figure 4.29 à droite) dans la région des basses énergies potentielles montre qu'une plus grande diversité de structures est obtenue avec la plus faible densité à  $0.9 \text{ g.cm}^{-3}$ .

En conclusion, on voit que réaliser des simulations REMC à des densités différentes permet de générer des structures différentes. Dans un souci de création d'une grande diversité de structures moléculaires, il pourrait être intéressant de faire des simulations à plusieurs densités, en n'oubliant pas qu'à une densité plus faible est associée une dissociation plus importante des molécules au cours des simulations REMC.

FIGURE 4.30 – Géométrie la plus *oblate* correspondant à  $A_3 = 0.24$  et S = -0.24 obtenue lors de la simulation REMC de C<sub>24</sub>H<sub>12</sub> à 0.9 g.cm<sup>-3</sup>.



#### **Conclusion et Perspectives**

Afin d'étudier l'effet du degré d'hydrogénation sur la structuration des molécules hydrocarbonées désordonnées, nous avons réalisé des simulations Monte Carlo par échange de répliques sur 8 systèmes moléculaires à divers degrés d'hydrogénation et de tailles différentes,  $C_{24}$ ,  $C_{24}H_6$ ,  $C_{24}H_{12}$ ,  $C_{24}H_{18}$ ,  $C_{42}$ ,  $C_{42}H_{18}$ ,  $C_{60}$  et  $C_{60}H_{22}$ . Ces simulations ont permis de générer pour chaque système moléculaire plusieurs dizaines de milliers de structures aux géométries différentes afin d'avoir une approche statistique rendue nécessaire par le caractère désordonné des molécules. Dans un premier temps, nous avons pu valider le protocole de création de ces multiples géométries avec comme objectif une exploration maximale de leur diversité. Différents paramètres d'ordre ont été utilisés pour comprendre la structuration des molécules, l'hybridation des carbones, le nombre de cycles dans les structures, trois invariants par rotation du tenseur de giration, les densités radiales des atomes, les distributions de distances de paires carbone-carbone et le RMSD. L'analyse de ces paramètres d'ordre a révélé plusieurs effets de l'hydrogénation sur la géométrie privilégiée par les molécules. L'effet le plus notable mis en évidence ici est la compression du squelette carboné dans le cas ou les taux d'hydrogénation sont élevés. La présence, ou l'absence, de structures de types PAH et fullerène dans la large collection de molécules générées pose la question des conditions d'existence de ces types de molécules dans des milieux où la quantité d'hydrogène peut varier. En effet, il semble que la structuration dépende très fortement de la fraction d'hydrogène.

La quantité d'hydrogène disponible a donc une influence forte sur la structuration des molécules, ce qui devrait impacter les spectres d'absorption et d'émission IR de ces molécules. Pour quantifier cet effet spectral dans le domaine IR, un travail de simulations des spectres doit être entrepris. Les méthodes de calcul des spectres d'absorption et d'émission, expliquées dans la chapitre 2, ont été perfectionnées durant ce travail et sont désormais opérationnelles. Quelques résultats préliminaires concernant les spectres d'absorption des agrégats carbonés seront présentés dans le chapitre 6.

Bien sûr, la simulation numérique ne suffit pas pour comprendre les spectres IR de ces molécules. C'est pourquoi il convient de réaliser des mesures expérimentales. De telles mesures d'émission IR sont délicates à mettre en œuvre. La mise au point et le test d'une expérience permettant d'enregistrer des spectres d'émission IR en phase gazeuse sont développés dans les chapitres suivants.

# Chapitre 5

# Expérience d'émission infrarouge

# Sommaire

5.1 Le	spectromètre FIREFLY
5.1.1	Les miroirs $\ldots \ldots 150$
5.1.2	Le filtre circulaire variable
5.1.3	Le détecteur
5.1.4	La chaîne d'acquisition
5.2 L'ei	nceinte à gaz
5.3 Les	sources UV
5.3.1	Le laser Excimère
5.3.2	Le laser à colorant $\ldots \ldots 162$
5.4 L'é	talonnage
5.4.1	Les gaz
5.4.2	La correspondance position / longueur d'onde 163
5.5 Le	canal 3 du benzène
5.5.1	Introduction
5.5.2	Le protocole expérimental
5.5.3	Les spectres de fluorescence
5.5.4	Discussion $\ldots \ldots 178$
5.6 Le	couplage avec NANOGRAINS
5.6.1	Le dispositif NANOGRAINS
5.6.2	L'arrivée de FIREFLY

Les expériences de mesure d'émission IR en phase gazeuse sont difficiles à mettre en place. Elles sont pourtant indispensables pour obtenir les bonnes données spectroscopiques permettant d'interpréter les mesures astrophysiques. Ce chapitre est consacré à la description du spectromètre FIRE-FLY, entièrement développé à l'ISMO dans le but de mesurer l'émission IR spontanée après photoexcitation de molécules hydrocarbonées. Le travail de développement et de mise en service de FIREFLY s'est étalée sur de nombreuses années et plusieurs thèses dirigées par Thomas Pino. La description présentée ici est issue de celle faite par Géraldine Féraud, en thèse de 2009 à 2012 avec T. Pino, dans son excellent manuscrit de thèse [64].

# 5.1 Le spectromètre FIREFLY

Le spectromètre FIREFLY (Fluorescence in the InfraRed from Excited FLYing molecules) a été conçu à l'ISMO afin de mesurer l'émission IR de molécules excitées. Sa conception a débuté en 2006 et a réuni les savoir-faire de nombreux chercheurs et ingénieurs : Thomas Pino, Yvain Carpentier (thèse [37]), Géraldine Féraud (thèse [64]), Philippe Bréchignac, Thierry Chamaillé, Ramon Vasquez et Julien Vincent à l'ISMO, Emmanuel Dartois et Yuying Longval à l'IAS.

La Conception Assistée par Ordinateur (CAO) de FIREFLY a été réalisée par Thierry Chamaillé à l'aide du logiciel CATIA. Les miroirs ellipsoïdaux ont été modélisés par Yvain Carpentier et Yuying Longval dans le but de façonner le faisceau aux dimensions adaptées au filtre circulaire variable et au détecteur IR. Le filtre circulaire variable (CVF) est une réplique d'un filtre du canal SW utilisé dans l'instrument ISOCAM du satellite ISO, lancé le 17 Novembre 1995 et en service jusqu'au 16 Mai 1998. La réalisation mécanique du spectromètre a été confiée à Ramon Vasquez. La chaîne d'acquisition des données, depuis la rotation du filtre jusqu'à la sauvegarde des spectres, a été réalisée par Julien Vincent.

## 5.1.1 Les miroirs

Les miroirs utilisés dans FIREFLY sont conçus pour façonner le faisceau aux bonnes dimensions pour le CVF et le détecteur IR. Le trajet optique FIGURE 5.1 – Schéma de FIREFLY, réalisé par Thierry Chamaillé avec le logiciel CATIA.







comprend trois miroirs. Le premier miroir M1 (voir Fig. 5.2) est un miroir plan de diamètre 2.5 cm. Il permet de replier le trajet optique du faisceau IR afin de diminuer l'encombrement du spectromètre. Les second et troisièmes miroirs M2 et M3 sont ellipsoïdaux non sphéroïdaux et hors-axe. M2 sert à façonner le faisceau avec une section rectangulaire 2.5 x 7.5 mm<sup>2</sup> afin de traverser le filtre. M3 confère au faisceau une section carré 2 x 2 mm<sup>2</sup>, la dimension de la surface active du détecteur IR. Les trois miroirs sont couverts d'une fine couche d'or sans durcisseur afin d'avoir une réflectivité maximale dans la gamme 2-15  $\mu$ m. L'absence de protection rend le nettoyage des miroirs impossible et une couche de poussière s'est déposée, entrainant une diminution de la réflectivité.

# 5.1.2 Le filtre circulaire variable

Le filtre circulaire variable (CVF) est un filtre interférentiel dans lequel chaque aire élémentaire se comporte comme un filtre passe-bande centré autour d'une certaine longueur d'onde avec une certaine résolution. Longueur d'onde transmise et résolution spectrale dépendent de la position du faisceau sur le filtre. Le balayage en longueur d'onde est donc obtenu en faisant tourner le filtre. Le filtre est une réplique d'un filtre utilisé dans l'instrument ISOCAM et couvre la gamme 2.45-4.55  $\mu$ m [41]. Le CVF est fixé sur une roue dentée dite porte-filtre mesurant 128 mm de diamètre et comportant 255 dents.

La transmission du CVF a été mesurée en fonction de sa position angulaire à l'aide d'un spectromètre à Transformée de Fourier. Ces mesures ont été réalisées par Thomas Pino (ISMO) et Emmanuel Dartois (IAS) en 2004 (voir Fig. 5.3). La transmission se situe entre 0.745 (3.309  $\mu$ m) et 0.82 (2.5  $\mu$ m). La résolution du CVF à 3.31  $\mu$ m est de 0.07  $\mu$ m, son pouvoir de résolution est donc de 45 à cette longueur d'onde (voir Fig. 5.4).

La rotation de la roue porte-filtre est assurée par une moteur de type pas-à-pas (Mclennan XMOT34A). Le moteur est placé à l'extérieur du spectromètre pour éviter que la chaleur qu'il génère ajoute une source de bruit. Une traversée sous vide permet l'entraînement de l'axe de la roue porte-filtre par l'axe du moteur grâce à des engrenages (voir Fig. 5.1). Le système d'engrenages a été mis au point par Ramon Vasquez (ISMO) et se décompose comme suit :

- l'axe du moteur est terminé par une roue de 120 dents,
- cette roue entraîne une roue de 80 dents dont l'axe est monté sur un ressort,
- le ressort assure la mise en contact de cette roue avec une roue de 120 dents qui entraîne la rotation de la traversée,
- la traversée est terminée par une roue de 80 dents qui entraîne la rotation de la roue porte-filtre qui comprend 255 dents.

Un tour de moteur correspond à 400 pas mais le réducteur du moteur multiplie par 9 le nombre de pas, ce qui porte à 3600 le nombre pas moteur nécessaire pour faire un tour. L'axe du moteur étant terminé par une roue de 80 roue et la roue porte-filtre comprenant 255 dents, il faut donc 255\*3600/80=11475 pas moteur pour effectuer un tour complet de roue porte-filtre. Grâce aux engrenages successifs, le plus petit déplacement, 1 pas moteur, correspond alors à 0.03° sur la roue porte-filtre, soit un intervalle spectral de  $8.10^{-4} \ \mu m$ bien inférieur à la résolution spectrale de 0.07  $\mu m$  du CVF.

La rotation du CVF est contrôlée par un programme LabView développé par Julien Vincent. Elle s'effectue ainsi :

- Le programme donne un ordre de déplacement au boîtier de contrôle du moteur.
- Le boîtier de contrôle du moteur envoie un signal au moteur pour

FIGURE 5.3 – Fonction de réponse spectrale du CVF par spectrométrie IR à Transformée de Fourier (en haut) et du CVF de l'instrument ISOCAM par photométrie de l'étoile HIC 96441 (en bas). Les barres d'erreur (sur la courbe du bas) représentent la variance sur les 4 mesures effectuées (source : Blommaert (2003) [24]).



FIGURE 5.4 – Absorption d'une portion du filtre circulaire variable segment 1 (en noir) mesurée par spectrométrie IR à Transformée de Fourier et ajustement gaussien (en rouge) :  $0.001 + \frac{186}{58.68\sqrt{\pi/2}} \exp\left(\frac{\sigma-30217}{58.68}\right)^2$ .



effectuer le déplacement.

- Un codeur optique monté sur l'arbre du moteur renseigne son boîtier de contrôle sur le déplacement effectué.
- Le programme interroge le boîtier de contrôle du codeur pour connaître la position exacte du moteur.

Le nombre de pas moteur demandé par l'utilisateur pour le déplacement peut ne pas correspondre exactement au nombre de pas réellement effectués. Grâce au codeur optique, la position exacte du moteur est toujours connue. Ce codeur (Avago Technologies HEDS 5540) doit toujours être alimenté pour ne pas perdre la position du moteur. Une batterie permet une certaine autonomie en cas de coupure de courant. Afin de ne pas risquer de perdre la position du moteur, le programme LabView sauvegarde la dernière position connue à chaque fois qu'un ordre de déplacement est donné.

Lors de ce travail, le moteur a été changé. Ce changement a nécessité un nouvel étalonnage de la rotation pour établir la correspondance entre position angulaire et longueur d'onde, détaillé dans le paragraphe 5.4. A l'occasion du changement de moteur, Julien Vincent a également diminué à 1 Ampère le courant maximal délivré par le boîtier de contrôle du moteur. En effet, auparavant le courant maximal était trop élevé et le moteur chauffait fortement (jusqu'à plus de 60°C) et une sécurité s'enclenchait, rendant le moteur inopérant.

Une mauvaise reproductibilité de la rotation de la roue porte-filtre à été observée. En effet, d'un tour à l'autre, la position de la bande d'absorption du  $CO_2$  est décalée d'un intervalle allant jusqu'à 30 pas, ce qui correspond à un décalage de 0.22  $\mu$ m supérieur à la résolution spectrale du CVF (voir Figure 5.5). Géraldine Féraud avait déterminé lors de son travail de thèse [64] la raison de ce décalage : la roue porte-filtre comprend 255 dents et la roue qui l'entraîne 80 dents. 255 n'étant pas un multiple de 80, d'un tour à l'autre les dents en contact ne sont pas les mêmes. Un léger défaut de position de l'axe du moteur ou de l'axe de de la roue porte-filtre ou encore une légère inclinaison des roues peuvent entraîner un décalage de la position angulaire réelle du CVF et expliquer cette non-reproductibilité. Lors de l'étalonnage, une étape supplémentaire est nécessaire pour corriger cet effet ; elle est détaillée dans le paragraphe 5.4.

FIGURE 5.5 – Spectres d'absorption du  $\mathrm{CO}_2$  mesurés pour de nombreux tours de roue porte-filtre consécutifs.



#### 5.1.3 Le détecteur

Le détecteur IR utilisé est de type InSb (Antimoniure d'Indium). Ce type de détecteur est très courant dans les systèmes de détection IR. L'InSb est un semi-conducteur et la détection repose sur l'effet photovoltaïque : lorsque l'énergie du photon IR incident dépasse la bande d'énergie interdite, une paire électron-trou est créée, ce qui forme un potentiel dans la jonction P-N et agit comme une source de courant.

La courbe de réponse du détecteur InSb est montrée en Figure 5.6 (donnée d'IR Associates). Elle est maximale à 5  $\mu$ m (donné à titre indicatif car cette longueur d'onde n'est pas dispersée par le filtre CVF), est à 58 % à 3.3  $\mu$ m, chute à 13 % à 2.9  $\mu$ m et remonte légèrement à 22 % à 2.5  $\mu$ m. Le détecteur a subit une réparation en 2011. A son retour de réparation, la forme de la courbe de réponse a un peu changé et son amplitude a un peu baissé (voir Figure 5.6).

FIGURE 5.6 – Courbe de réponse du détecteur InSb (avant la réparation d'automne 2011 en noir; après cette réparation en rouge).



La fenêtre d'entrée est en ZnSe et son champ de vue est de 70°. Le détecteur comporte un réservoir de type dewar permettant de refroidir l'élément sensible à l'azote liquide pendant environ 8 heures. L'élément sensible (2x2 mm<sup>2</sup>) du détecteur est normalement sous vide. Ce vide n'étant pas parfait,

de l'eau peut s'accumuler avec le temps dans la cellule sous vide contenant l'élément sensible. Cette cellule a donc besoin d'être pompée régulièrement pour éliminer l'eau résiduelle. En effet, la présence d'eau devant l'élément sensible entraîne une forte absorption autour de  $3\mu$ m et perturbe l'obtention des spectres des molécules d'intérêt.

# 5.1.4 La chaîne d'acquisition

Le détecteur InSb est relié à un pré-amplificateur (InSb-1000) de bandepassante 1.5Hz-20kHz et de gain 100. Ce pré-amplificateur commercial a été démonté par Julien Vincent puis installé dans un boîtier afin de le blinder pour diminuer le bruit électronique.

Le spectromètre FIREFLY peut être utilisé dans deux configurations différentes (voir Fig. 5.21). Une première configuration permet de faire des mesures de spectres d'absorption IR. C'est notamment la configuration utilisée lors de la phase d'étalonnage du spectromètre. La seconde configuration permet la mesure de l'excitation de fluorescence IR résolue en temps.

#### L'absorption IR

Dans cette configuration, la source de lumière est une lampe de type corps noir pouvant être chauffée jusqu'à 980°C. Elle a souvent été utilisée à 700°C. Une fourchette vibrant à 200Hz permet de hacher le signal IR à l'entrée du spectromètre. Ce hachage est nécessaire à la détection. La fourchette est constituée de deux plaques métalliques effectuent un mouvement de ciseaux, laissant passer et bloquant la lumière à une fréquence de 200Hz. Pour retrouver la composante continue, le signal IR obtenu par le détecteur est démodulé par un amplificateur à détection synchrone (DSP 7225). La sinusoïde à 200Hz de la fourchette est câblée directement à l'amplificateur à détection synchrone et sert de référence pour extraire le signal IR continu.

#### L'émission IR

Dans cette seconde configuration, la source des photons est la fluorescence des molécules de l'enceinte à gaz après excitation UV. Dans ce cas, l'excitation UV étant pulsée, la fluorescence IR peut être détectée directement sans utiliser ni fourchette ni amplificateur à détection synchrone. Le signal en sortie du pré-amplificateur peut être enregistré directement. FIGURE 5.7 – Schéma global de l'expérience. Les éléments liés à l'enceinte et aux gaz sont indiqués en noir, ceux liés au spectromètre en orange, ceux liés à la configuration en absorption IR en vert et ceux liés à la configuration en émission IR en bleu.



#### L'enregistrement des signaux

Une carte d'acquisition (Acqiris DC438 de référence Agilent Technologies U1066A-002) a été utilisée. Il s'agit d'un convertisseur analogique numérique (ADC) permettant la transformation du signal IR en donnée numérique codée sur 12 bits. Sa précision est de 1.2 mV sur une plage de 5V. Son taux d'échantillonnage est de  $2.10^8$  et elle permet l'enregistrement sur 2 voies différentes et synchrones.

Un programme LabView permet l'enregistrement simultané des signaux temporel et spectral. Les données enregistrées sont sauvegardées sous la forme de fichiers binaires. Ce programme a été développé par Julien Vincent dans le cadre de la thèse de Géraldine Féraud. Il s'agit du même programme qui contrôle la rotation du CVF (voir 5.1.2). Deux modifications ont été apportées durant ce travail durant la phase d'étalonnage (voir paragraphe 5.4).

# 5.2 L'enceinte à gaz

Une enceinte à gaz en forme de croix à 6 branches est placée devant l'entrée du spectromètre (voir Fig. 5.21). Une direction correspond à la traversée du rayonnement UV excitateur. La direction IR est la direction selon laquelle les photons IR entrent dans le spectromètre. La dernière direction est celle d'injection du gaz et de pompage. Les fenêtres sont en  $CaF_2$  dans la direction UV, en KCl et en  $CaF_2$  dans la direction IR.

Le pompage est assuré par une pompe Hicube (Pfeiffer Vacuum) comprenant une pompe primaire sèche d'environ 1 m<sup>3</sup>/heure avec une turbo 60 L/s.

Une fiole contient la molécule d'intérêt, ici le benzène, à l'état liquide à température et pression normales. Ainsi le tuyau directement au-dessus de la fiole contient du benzène gazeux pur à pression de vapeur saturante et une vanne graduée permet de maîtriser la pression partielle de benzène introduite dans l'enceinte. Le gaz porteur, ici l'argon, est introduit directement dans l'enceinte au plus proche des fenêtres d'entrée et de sortie du faisceau UV dans le but de limiter au maximum la formation d'un dépôt carboné dû à la fragmentation d'une partie des molécules de benzène sous l'effet des photons excitateurs.

# 5.3 Les sources UV

Deux lasers différents ont été utilisés comme source de photons UV excitateurs.

# 5.3.1 Le laser Excimère

Un laser Ecximère (PSX-501-2, Neweks) à 193 nm a d'abord été utilisé. La cavité laser contient un mélange  $Ar/F_2$  commercial (Spectra UN 1956) à une pression de ~ 8 bars. Une décharge électrique de 15 kV forme des dimères excités  $ArF^*$  qui se désexcitent en émettant des photons à 193 nm. Le taux de répétition du laser est réglable et ceux utilisés ici sont 25 et 100 Hz. L'énergie du faisceau est d'environ 4 mJ à l'entrée de l'enceinte.

### 5.3.2 Le laser à colorant

Un laser à colorant (TDL Quantel) pompé par un laser YAG a ensuite été utilisé. Pour couvrir la gamme de longueur d'onde nécessaire aux expériences impliquant le benzène, deux colorants ont été utilisés : DCM et Rhodamine 640, en solution dans l'éthanol absolu. Un mélange de ces deux colorants a été réalisé par Catherine Le Bris pour tenter d'étendre la gamme de longueurs d'onde accessibles pour un même spectre. Ce mélange est fait de façon à maximiser l'énergie du faisceau sur la plage spectrale ciblée, les concentrations des deux colorants sont telles que

$$\frac{[Rh640]}{[DCM]} \approx 0.25.$$

Le fait de réaliser un mélange a permis de réaliser des spectres allant de 236 à 242 nm (voir paragraphe 5.4). Le taux de répétition de ce laser est de 10 Hz. Etant donné l'organisation géométrique de l'expérience, le laser à colorant est assez éloigné de l'entrée de l'enceinte, 2 prismes et un miroir plan sont nécessaires à l'arrivée du faisceau dans l'enceinte (voir Fig. 5.21). L'énergie à l'entrée de l'enceinte n'est donc que de  $\sim 2$  à 3 mJ.

# 5.4 L'étalonnage

L'étalonnage du spectromètre FIREFLY correspond à la connaissance de la correspondance entre la position angulaire du CVF, contrôlée par la position du moteur, et la longueur d'onde filtrée par le CVF à cette position. Suite au changement du moteur, un nouvel étalonnage était nécessaire. Il a été réalisé avec l'aide de Julien Vincent.

## 5.4.1 Les gaz

Pour étalonner le spectromètre FIREFLY, on a utilisé l'absorption du  $\operatorname{CO}_2$  (élongation CO à  $\approx 2350 \ \mathrm{cm}^{-1}$ ) et de l'éthanol (élongation OH à  $\approx 3690 \ \mathrm{cm}^{-1}$  et élongations CH à  $\approx 2920 \ \mathrm{et} \approx 2980 \ \mathrm{cm}^{-1}$ ). On introduit dans l'enceinte à gaz une pression partielle de  $\approx 2.7 \ \mathrm{mbar}$  de  $\operatorname{CO}_2$  et une pression partielle de  $\approx 1.7 \ \mathrm{mbar}$  d'éthanol. Ces pressions ont été choisies afin d'avoir suffisamment d'absorption pour visualiser les bandes mais sans atteindre la saturation. La Figure 5.8 montre deux spectres d'absorption obtenus sans puis avec les gaz. La source IR est ici la lampe de type corps noir chauffée à 700°C.

# 5.4.2 La correspondance position / longueur d'onde

La correspondance entre les positions du CVF et les bandes d'absorption est répertoriée dans la Table 5.1 et sur la Figure 5.9. On peut ainsi trouver une relation linéaire entre position du CVF et longueur d'onde IR mesurée.

TABLE 5.1 – Mesures des positions du CVF correspondant aux bandes d'absorption de référence.

Position CVF	Longueur d'onde (NIST) $[\mu m]$
2500	$4.243 (CO_2)$
3560	3.425 (éthanol)
3669	3.356 (éthanol)
4503	2.727 (éthanol)

Cette correspondance est entrée dans le programme LabView d'enregistrement des signaux. Une modification a été apportée par Julien Vincent au programme afin d'utiliser non plus 2 points mais 3 points de correspondance pour établir la relation entre position et longueur d'onde.

Pour corriger la non-reproductibilité de la rotation d'un tour de roue porte-filtre à l'autre, de nombreux spectres d'absorption ont été mesurés. Pour chaque spectre pris sur un certain tour de la roue porte-filtre, la position

FIGURE 5.8 – Spectres d'absorption obtenus sans puis avec les gaz. La source IR est ici la lampe de type corps noir chauffée à  $700^{\circ}$ C.



FIGURE 5.9 – Correspondance entre la position du CVF et la longueur d'onde fournie par la base de données NIST pour le  $CO_2$  et l'éthanol. La relation est linéaire.



de l'absorption du  $CO_2$  est répertoriée. Les résultats sont représentés dans la Figure 5.10. Le meilleur ajustement est la fonction :

Position = 
$$C_1 + \sin(\omega_1 t + \phi_1)(A\sin(\omega_2 t + \phi_2) + C_2)$$
 (5.1)

où t est le numéro de l'acquisition, donc le numéro du tour de la roue porte-filtre, et  $\omega_1$  et  $\omega_2$  sont deux contributions à la correction de la nonreproductibilité de la rotation de la roue :

$$\omega_1 = 2\pi/(16 \text{ tours})$$
  
 $\omega_2 = 2\pi/(8 \text{ tours})$ 

Les paramètres obtenus sont répertoriés dans la Table 5.2. Cette correction permet la reproductibilité entre tous les tours de la roue porte-filtre. Elle est différente de la correction appliquée précédemment et a donc nécessité une modification du programme LabView.

TABLE 5.2 – Paramètres utilisés pour corriger la non-reproductibilité de la rotation de la roue porte-filtre

$$\begin{array}{c|c|c} A & 16.2(2.1) \\ \phi_1 & -2.9(5.5).10^{-2} \\ \phi_2 & 1.39(0.09) \\ C_1 & 3686.1(0.8) \\ C_2 & 7.3(1.6) \end{array}$$

Après l'étalonnage, on peut alors tracer le spectre en transmission du  $CO_2$  et de l'éthanol (voir Figure 5.11).

# 5.5 Le canal 3 du benzène

## 5.5.1 Introduction

Le benzène est la plus petite des molécules aromatiques. Malgré cela, sa relaxation après excitation électronique est un problème complexe. De nombreuses études expérimentales et théoriques ont porté sur ce sujet dans les dernières décennies. Les premières études ont permis la détermination des rendements quantiques de fluorescence électronique de bandes vibroniques individuelles ainsi que celle des sections efficaces d'absorption UV  ${}^{1}B_{2u}(S_{1})$  FIGURE 5.10 – Position de l'absorption du  $\mathrm{CO}_2$  pour différents tours de la roue porte-filtre et ajustement.



FIGURE 5.11 – Spectre de transmission du  $\rm CO_2$  et de l'éthanol obtenu après correction obtenue par l'étalonnage.



 $\leftarrow {}^{1}A_{1g}(S_0)$  [31][59][74][86][87][121][122][157][160][161][164][165]. Ces études ont mis en évidence l'existence d'un chemin de relaxation non radiatif, appelé canal 3, accessible à ~3000 cm<sup>-1</sup> au-dessus de l'origine de l'état électronique S<sub>1</sub>. Dans cette terminologie, le canal 1 est la fluorescence UV et le canal 2 la conversion intersystème (ISC). Les caractéristiques de ce canal 3 sont une baisse rapide du rendement quantique de fluorescence électronique UV et une augmentation concomitante du taux de relaxation électronique, ce qui se manifeste par une diminution du temps de vie de l'état excité [116][123][157][164].

Des mesures spectroscopiques à haute résolution ont permis d'accéder aux états rovibroniques [98][142]. Pour identifier les processus non-radiatifs à des échelles de temps très courtes, des simulations théoriques ont été réalisées dans la région du canal 3 [16][131].

Le spectre d'excitation de fluorescence UV disparaît autour de la bande associée à la transition vibronique  $6_0^1 1_0^3$  [160] alors que des photons IR sont émis efficacement. Cette diminution du rendement quantique de fluorescence électronique est la caractéristique du canal 3 du benzène. Afin de sonder complètement la transition  $S_0 \leftarrow S_1$ , le recours à la fluorescence IR induite par laser UV est donc intéressant.

Une nouvelle technique spectroscopique a été développée par Féraud et al. [65] pour mieux comprendre les processus photo-physiques autour du canal 3 du benzène : la spectroscopie d'excitation de fluorescence infrarouge induite par laser UV (UV-LIIRF). Ces mesures ont été réalisées avec le spectromètre FIREFLY. Lors de ces mesures, la fluorescence IR est enregistrée en fonction de la longueur d'onde d'excitation UV. Dans cette étude, deux bandes vibroniques de la transition électronique  $S_1 \leftarrow S_0$  dominent le spectre à 247.1 nm (40469 cm<sup>-1</sup>) et 241.6 nm (41391 cm<sup>-1</sup>). Elle correspondent aux transitions vibroniques  $6_0^1 1_0^2$  et  $6_0^1 1_0^3$  respectivement, situées de part et d'autre du canal 3 du benzène.

Des travaux, menées par Thomas Pino, dans le cadre du stage de Thomas Combriat en 2013, ont montré que l'utilisation de FIREFLY devait permettre d'observer la transition suivante dans la progression vibrationnelle, i.e. la transition  $6_0^1 1_0^4$  située à 236.3 nm (42319 cm<sup>-1</sup>) pour laquelle le rendement quantique de fluorescence n'est pas connu pour l'instant. Le trop faible rapport signal sur bruit obtenu lors de ces mesures de 2013 n'a pas permis de déterminer avec suffisamment de certitude le rendement quantique de fluorescence IR de cette transition. C'est l'objet du travail présenté ici.

#### 5.5.2 Le protocole expérimental

Les signaux perçus sont de nature temporelle. Un fichier de déclin de fluorescence est enregistré à la fréquence du laser. Le déclenchement de l'enregistrement des signaux est synchronisé sur les tirs du laser grâce à une photodiode. A t=0, une partie croissante commence dans le signal temporel. Elle correspond au temps de réponse du détecteur et du pré-amplificateur. La partie décroissante qui suit correspond au déclin de l'émission IR après l'excitation UV des molécules de benzène. Un exemple de trace temporelle obtenue suite à l'excitation du benzène par un rayonnement UV à 236.32 nm est présenté en Figure 5.12.

FIGURE 5.12 – Signal temporel de déclin de fluorescence enregistré suite à l'excitation du benzène par un rayonnement UV à 236.32 nm.



On mesure ici des signaux de fluorescence totale, i.e. sans filtre interférentiel, tous les photons entre 2.5 et 5.5  $\mu$ m sont détectés. L'intensité IR obtenue

pour une certaine longueur d'onde excitatrice correspond à l'intégrale du signal temporel sur un intervalle de temps appelé porte. Une porte temporelle centrée autour du maximum de l'émission IR permet de connaître le niveau de signal IR. Une seconde porte située après le déclin de fluorescence permet de retrancher une ligne de base. En effet, la ligne de base du signal temporel fluctue fortement au cours du temps. Il est donc indispensable de pouvoir la soustraire pour avoir le niveau de signal IR réel. Ces portes temporelles sont représentées en Figure 5.13.

FIGURE 5.13 – Signal temporel de déclin de fluorescence enregistré suite à l'excitation du benzène par un rayonnement UV à 236.32 nm. Les portes temporelles utilisées pour le signal et la ligne de base sont représentées respectivement en bleu et rouge.



Afin de réduire le bruit, on moyenne le signal sur quelques dizaines de tirs laser.

Une vérification de l'absorption d'un seul photon UV par les molécules

FIGURE 5.14 – Mesure de la puissance du signal de fluorescence en fonction de la puissance du faisceau laser en sortie de l'enceinte à gaz.



de benzène a été effectuée en mesurant la puissance du signal de fluorescence en fonction de la puissance du faisceau laser en sortie de l'enceinte à gaz. La pente mesurée est de 0.983, ce qui confirme le régime linéaire (voir Fig. 5.14).

Plusieurs spectres d'excitation de fluorescence ont été réalisés dans des conditions différentes afin d'avoir accès à des informations différentes.

Dans un premier temps, on a cherché à mesurer sur un même spectre les transitions  $6_0^1 1_0^3$  et  $6_0^1 1_0^4$ , respectivement à 241.6 et 236.3 nm. Pour couvrir la gamme de longueur d'onde nécessaire, il a fallu réaliser un mélange des deux colorants Rh 640 et DCM (voir chapitre 5). La puissance du faisceau laser est plus faible que dans le cas de l'utilisation de la Rhodamine 640 seule. C'est malheureusement inévitable dans le cas d'un mélange de colorants.

Dans un second temps, on a cherché à observer la transition vibronique  $6_0^1 1_0^4$  excitée à 236.3 nm. Pour cette transition, deux spectres ont été enregistrés, le premier sur une gamme de longueur d'onde assez large pour localiser la transition (voir Fig. 5.16), le second sur une gamme de longueur d'onde plus restreinte afin d'avoir une meilleure résolution UV (voir Fig. 5.17). Le nombre de tirs laser utilisés pour moyenner le signal a également été augmenté pour ce second spectre afin d'avoir une meilleure sensibilité. Pour ces deux spectres, le colorant utilisé dans le laser à colorant était la Rhodamine 640. Les gammes de longueur d'onde parcourue sont répertoriées dans la Table 5.3. La puissance du faisceau laser à l'entrée de l'enceinte à gaz est la plus haute qu'on a réussi à obtenir.

Pour tous les spectres, la pression partielle de benzène recherchée était 10% de la pression totale. Cette pression avait été déterminée par Géraldine Féraud lors de son travail de thèse [64]. Les pressions obtenues lors des expériences sont répertoriées dans la Table 5.3, avec tous les paramètres des conditions expérimentales. Dans tous les spectres, le signal est corrigé des fluctuations de l'intensité du laser UV.

#### 5.5.3 Les spectres de fluorescence

Le spectre 1 (voir Fig. 5.15) a été enregistré sur la gamme 236.14-242.15 nm. Il permet de voir les deux transitions recherchées à 236.3 nm et 241.6 nm ainsi que la transition  $7_0^1 1_0^1$  à 237.6 nm. On peut noter le bon accord entre les spectres obtenus avec FIREFLY et celui obtenu par Etzkorn et *al.* (1999) [59]. A partir de ces spectres, on peut déduire les efficacités d'émission IR expérimentales  $Q_{IR}^{exp}$  pour les bandes vibroniques  $6_0^1 1_0^3$  et  $6_0^1 1_0^4$ .  $Q_{IR}^{exp}$  est définie

	Spectre 1	Spectre 2	Spectre 3
$P_{bz}$ [mbar]	$9.6 \ 10^{-2}$	$9.9 \ 10^{-2}$	$1.00 \ 10^{-1}$
$P_{Ar}$ [mbar]	0.89	0.89	0.89
$P_{laser}(entrée) [mJ]$	2.2	3.2	3.0
$P_{laser}(sortie) [mJ]$	1.5	1.9	2.1
Gamme de longueur d'onde [nm]	236.14 - 242.15	236.17 - 238.59	236.17 - 237.10
Colorant	$\rm Rh640{+}DCM$	Rh640	Rh640
Pas en longueur d'onde [nm]	$2.1  10^{-3}$	$1.5 \ 10^{-3}$	$1.5 \ 10^{-3}$
Nombre de tirs	30	30	100

TABLE 5.3 – Conditions expérimentales des spectres

FIGURE 5.15 – Spectre 1 de fluorescence du benzène autour des transitions vibroniques  $6_0^1 1_0^3$  et  $6_0^1 1_0^4$  excitées respectivement à 241.6 nm et 236.3 nm. Les conditions expérimentales sont résumées dans la Table 5.3. La section efficace d'absorption obtenue par Etzkorn et *al.* (1999) [59] est reportée en rouge pour comparaison.



comme l'intégrale de la bande dans le spectre d'excitation de fluorescence IR divisée par l'intégrale de la bande dans le spectre d'absorption UV. Les valeurs de  $Q_{IB}^{exp}$  obtenues sont listées dans la Table 5.4.

FIGURE 5.16 – Spectre 2 de fluorescence du benzène autour de la transition vibronique  $6_0^1 1_0^4$  excitée à 236.3 nm. Les conditions expérimentales sont résumées dans la Table 5.3.



Le spectre 2 (voir Fig. 5.16) a été enregistré sur la gamme 236.17-238.59 nm. Il permet de voir la transition recherchée à 236.3 nm mais également une autre émission vers 237.7 nm. Cette émission est celle de la transition  $7_0^1 1_0^1$ .

Le spectre 3 (voir Fig. 5.17) a été enregistré sur la gamme 236.17-237.10 nm. Il permet de voir plus précisément la transition recherchée à 236.3 nm. On distingue également des contributions rotationelles.

Sur la Figure 5.18, on peut à nouveau voir le bon accord entre les spectres obtenus avec FIREFLY et celui obtenu par Etzkorn et al. (1999) [59].

FIGURE 5.17 – Spectre 3 de fluorescence du benzène autour de la transition vibronique  $6_0^1 1_0^4$  excitée à 236.3 nm. Les conditions expérimentales sont résumées dans la Table 5.3.



FIGURE 5.18 – Spectres 2 et 3 de fluorescence du benzène autour de la transition vibronique  $6_0^1 1_0^4$  excitée à 236.3 nm. Les conditions expérimentales sont résumées dans la Table 5.3. Le spectre obtenu par Etzkorn et *al.* (1999) [59] est reporté en rouge pour comparaison.



## 5.5.4 Discussion

TABLE 5.4 – Rendements de fluorescence IR  $Q_f^{IR}$  obtenus par Thomas Pino, dans le cadre du stage de Thomas Combriat en 2013.

$\lambda_{UV}$ [nm]	Transition	$\eta$	$Q_{el}$	$Q_f^{IR}$	$Q_f^{IR} _{rel}$
236.3	$6^1_0 1^4_0$	3.0	< 0.07	0.2(0.1)	3.3(0.1)
241.6	$6^1_0 1^3_0$	1	0.07	0.061	1
247.1	$6^1_0 1^2_0$	0.46	0.16	0.028	0.46
252.9	$6^1_0 1^1_0$	0.57	0.21	0.035	0.57
258.9	$6^{1}_{0}$	0.73	0.27	0.042	0.69

TABLE 5.5 – Rendements de fluorescence IR  $Q_f^{IR}$  obtenus lors de ce travail.

$\lambda_{UV}$ [nm]	Transition	$\eta$	$Q_{el}$	$Q_f^{IR}$	$Q_f^{IR} _{rel}$
236.3	$6^1_0 1^4_0$	0.8	$<\!\!0.07$	0.05(0.01)	0.8(0.1)
241.6	$6^1_0 1^3_0$	1	0.07	0.068	1

La Table 5.4 contient les rendements de fluorescence IR  $Q_f^{IR}$  obtenus par Thomas Pino, dans le cadre du stage de Thomas Combriat en 2013. Les rendements de fluorescence obtenus lors de ce travail sont présentés dans la Table 5.5. Ces rendements de fluorescence  $Q_f^{IR}$  ont été calculés à partir de la relation suivante :

$$Q_f^{IR} = (1 - Q_{el}) \frac{\lambda_{UV}}{\lambda_{IR}} \eta$$
(5.2)

où  $Q_{el}$  est le rendement quantique de fluorescence électronique (issu de Spears & Rice (1971) [157]),  $\lambda_{UV}$  et  $\lambda_{IR}$  les longueurs d'onde excitatrice et émettrice respectivement et  $\eta$  l'intensité relative des bandes.

Les valeurs obtenues pour la transition excitée à 241.6 nm sont utilisées comme référence pour présenter les résultats. On observe une différence importante pour la transition excitée à 236.3 nm. Dans les deux cas, le spectre de section efficace d'absorption utilisé est celui obtenu par Etzkorn et *al.* (1999) [59]. Cependant, une différence importante réside dans le rapport signal sur bruit et la résolution spectrale UV, bien meilleurs dans le cas de cette thèse.

Les sections efficaces d'absorption d'Etzkorn et *al.* (1999) [59] ne disposent pas d'une bonne résolution spectrale. Une étude plus récente des sections
efficaces d'absorption UV du benzène a été réalisée par Fally et *al.* (2009) [60][73]. Malheureusement, cette étude s'arrête à la transition  $6_0^1 1_0^3$  excitée à 241.6 nm et ne contient donc pas la transition  $6_0^1 1_0^4$  excitée à 236.3 nm.

Pour pouvoir interpréter complètement les valeurs obtenues, il aurait fallu pouvoir mesurer les spectres de fluorescence IR dispersée pour ces deux transitions (voir Fig. 5.19). Malheureusement, le trop faible rapport signal sur bruit n'a pas permis de faire ces mesures. Le rendement de fluorescence IR relatif à la transition à 241.6 nm  $Q_f^{IR}|_{rel}$  de la transition à 236.3 nm est proche de 1, ce qui montre que la fluorescence IR est le canal principal de relaxation radiative au-dessus du canal 3. L'absence de spectre de fluorescence dispersée empêche de confirmer l'absence de photoisomérisation à partir de la transition  $6_0^1 1_0^4$ , comme suggéré par la valeur du rendement quantique.

Ce travail conclut une étude complète par émission IR induite par laser UV de la transition  $S_1 \leftarrow S_0$  du benzène en régime collisionnel, réalisée par Géraldine Féraud [64][65].

FIGURE 5.19 – Spectre de fluorescence dispersée du benzène excité à 247.1 nm réalisé avec FIREFLY. Ce spectre a été obtenu dans le cadre du stage de Thomas Combriat. L'expérience a été menée trois fois pour augmenter le rapport signal sur bruit. Chaque point de chaque acquisition est obtenu en moyennant sur 300 coups laser. La rotation du CVF se fait par pas de 0.01  $\mu$ m. Une moyenne glissante sur 10 points est tracée en bleu.



Ces travaux en cellule ont permis de préparer le couplage de FIREFLY avec le dispositif NANOGRAINS. On a pu s'assurer du bon fonctionnement de FIREFLY et tester des conditions expérimentales aux limites de détection par le spectromètre. Il est temps de monter FIREFLY sur NANOGRAINS.

# 5.6 Le couplage avec NANOGRAINS

Dans le but de mesurer l'émission IR de nanoparticules carbonées désordonnées, il faut désormais coupler le spectromètre FIREFLY avec une source permettant de produire lesdites particules. Cette source est le dispositif expérimental NANOGRAINS.

### 5.6.1 Le dispositif NANOGRAINS

Le dispositif expérimental NANOGRAINS a été développé à l'ISMO pour produire des molécules carbonées et de la suie [92]. Il est représenté dans sa globalité sur le schéma en Figure 5.21.

La chambre de combustion contient un brûleur Mckenna en acier inoxydable de 60 mm de diamètre (Holthuis & Associates). On peut déclencher une flamme avec une décharge donnée par une électrode. Les produits issus de la flamme peuvent être extraits par un cône de quartz. Après extraction, les produits passent dans une tuyère de Laval de 4 mm de diamètre avant de s'étendre dans une chambre de thermalisation. Un écorceur de 1 mm de diamètre la sépare de la chambre contenant le spectromètre FIREFLY. Là, les molécules rencontrent le faisceau UV excitateur avant d'être évacuées par pompage. Une chambre d'ionisation a été prévue pour charger et dévier les molécules vers un spectromètre de masse à temps de vol. Mais cette possibilité n'a pas été utilisée dans ce travail.

Le laser utilisé comme source UV excitatrice est le laser Excimère décrit dans la section 5.3.1 et produisant un rayonnement à 193 nm. L'utilisation de ce laser ajoute un signal dans la trace temporelle au moment du déclenchement (voir Fig. 5.20).

### 5.6.2 L'arrivée de FIREFLY

Le jour où FIREFLY a été connecté à NANOGRAINS était un jour attendu depuis longtemps dans l'équipe (voir Figures 5.22 et 5.23). FIGURE 5.20 – Signal temporel de déclin de fluorescence enregistré suite à l'excitation du benzène par un rayonnement UV à 193 nm.



FIGURE 5.21 – Schéma global de l'expérience NANOGRAINS. Les éléments liés à l'enceinte globale sont indiqués en noir, ceux liés au spectromètre FI-REFLY en orange, ceux liés à l'arrivée des gaz en vert et ceux liés à la source de rayonnement UV en bleu.



FIGURE 5.22 – Photographie de la connexion de FIREFLY sur NANO-GRAINS. La partie contenant le spectromètre est ici encore ouverte car le déplacement du spectromètre a entraîné le besoin d'un nouvel étalonnage rapide.



FIGURE 5.23 – Photographie de la connexion de FIREFLY sur NANO-GRAINS. La partie contenant le spectromètre est ici en cours de fermeture.



#### Le refroidissement du détecteur

Le détecteur InSb de FIREFLY doit être refroidi à l'azote liquide. Après la fermeture de l'enceinte contenant le spectromètre, l'accès au réservoir d'azote liquide du détecteur ne peut se faire que par l'extérieur. Un système de refroidissement continu et "à distance" a donc du être installé. Il est représenté sur le schéma en Figure 5.21. Un grand réservoir d'azote liquide est connecté au réservoir du détecteur. Un pompage en continu permet d'aspirer l'azote liquide vers le détecteur et d'évacuer l'azote gazeux issu de l'évaporation. Afin de surveiller la mise en froid du détecteur, une sonde Pt est placée au niveau de l'arrivée d'azote liquide du détecteur. On peut ainsi mesurer la température pendant toute la durée de la mise en froid et veiller ensuite sur sa stabilité. Ces mesures sont représentées en Figures 5.24 et 5.25.

#### Les premières tentatives

Suite à l'arrivée de FIREFLY sur NANOGRAINS et après avoir mis en place le système de refroidissement du détecteur, des premiers essais ont pu être réalisés. Dans le cadre de ces expériences, les molécules étudiées n'étaient pas des produits de la flamme de NANOGRAINS mais des petits hydrocarFIGURE 5.24 – Mesure de la descente en température du détecteur. La sonde Pt est située au dessus du réservoir à azote liquide du détecteur.



FIGURE 5.25 – Mesure de la descente en température du détecteur. Les deux sondes Pt sont situées respectivement au dessus du réservoir à azote liquide du détecteur et dans le tuyau d'évacuation vers la pompe.



#### 5.6. LE COUPLAGE AVEC NANOGRAINS

bures connus : le benzène, le naphtalène, l'azulène et le phénylacétylène. Comme indiqué sur la Figure 5.21, le cône de quartz a été bouché avec de la résine afin d'isoler la chambre de combustion qui ne sert pas. L'arrivée des molécules d'intérêt se fait alors directement par la chambre de thermalisation. Un flux d'argon est envoyé sur la molécule contenue dans une fiole, à l'état liquide pour le benzène et solide pour les autres. Le flux d'argon détermine la pression obtenue dans la chambre de thermalisation. La fiole contenant la molécule d'intérêt peut être chauffée afin d'augmenter la pression partielle de la molécule étudiée dans le gaz porteur.

Des mesures ont été réalisées pour déterminer la pression partielle de la molécule d'intérêt en fonction du flux d'argon à différentes températures. Les résultats obtenus pour le benzène et le naphtalène sont représentés en Figure 5.26. Les pressions partielles obtenues sont faibles et ne permettent pas de retrouver les conditions qui avaient permis d'obtenir un signal d'émission IR lors de la phase de test de FIREFLY et d'étudier la transition  $S_1 \leftarrow S_0$  du benzène.

FIGURE 5.26 – Mesure de la pression partielle de benzène (a) et de naphtalène (b) en fonction du flux d'argon délivré dans la fiole à température ambiante (noir) et avec chauffage (rouge).



Molécule	Pression partielle [mbar]	Températures $[^{o}C]$	Puissance laser [W]
Benzène	Benzène 0.45		0.2
Naphtalène	0.32	40	0.34
Azulène	0.09	22	0.3
	0.19	27	0.2
	0.42	40	0.34
Phénylacétylène	0.35	20	0.1

TABLE 5.6 – Conditions expérimentales lors des tests réalisés avec FIRE-FLY suite au couplage avec NANOGRAINS. Toutes les acquisitions ont été réalisées en accumulant 1000 tirs laser et en soustrayant le bruit de fond.

Plusieurs tentatives d'obtenir un signal d'émission IR ont été réalisées. Les conditions expérimentales sont résumées dans la Table 5.6. Malgré ces tentatives répétées, ces premiers essais sont restés infructueux. Aucun signal de fluorescence n'a pu être détecté. Les conditions expérimentales sont ici très différentes de celles en cellule qui ont permis les mesures sur le canal 3 du benzène. En effet, on travaille ici avec un jet moléculaire formé par l'écorceur qui doit être parfaitement aligné avec le faisceau laser pour pouvoir espérer exciter un nombre suffisant de molécules. Le jet peut ne pas assurer une densité de molécules suffisante dans la zone d'interaction. En jet, le refroidissement collisionnel est beaucoup moins efficace, ce qui signifie que le déclin de fluorescence peut être trop long et donc ne pas être visible. Enfin, la connexion de FIREFLY à NANOGRAINS a entraîné la mise sous vide de FIREFLY et donc une profonde modification de la façon dont le détecteur IR est refroidi. La mise en froid du détecteur s'est avérée très problématique et n'a pas permis d'obtenir une stabilité suffisante pour travailler efficacement.

Les perspectives pour améliorer les conditions expérimentales et obtenir un signal d'émission IR ne manquent pas. On peut travailler sur la densité de molécules dans la zone d'interaction pour maximiser l'émission IR. L'utilisation du spectromètre à temps de vol peut permettre de caractériser le faisceau moléculaire. Cela aiderait à déterminer quelle molécule et quelle longueur d'onde excitatrice il faut privilégier. Le mise en froid du détecteur IR de FIREFLY doit être améliorée afin d'accroître sa stabilité. Un autre problème rencontré pendant les acquisitions réalisées était le bruit électronique important par rapport au niveau de signal attendu. Le nouveau bâtiment de l'ISMO est équipé d'un plancher CEM et on peut espérer une bien meilleure compatibilité électromagnétique dans ce nouvel environnement et espérer augmenter la sensibilité. Afin de prédire le comportement de l'émission IR dans nos conditions expérimentales et la densité minimale à atteindre dans la zone d'interaction, on peut réaliser des simulations du déclin de fluores-cence IR et du signal émis à 3  $\mu$ m. Cela permettrait également de déterminer quelle molécule et quelle longueur d'onde excitatrice privilégier. Pour vérifier le bon fonctionnement de FIREFLY suite à la mise sous vide, on pourrait aussi remplacer son détecteur IR par un photomultiplicateur pour détecter la fluorescence électronique. Les améliorations de FIREFLY/NANOGRAINS pour parvenir à un bon signal d'émission IR sont désormais entre les mains d'Ozan Lacinbala, qui réalise son travail de thèse sous la direction de Thomas Pino.

190

# Chapitre 6

# **Conclusion et Perspectives**

#### Sommaire

6.1 Les résultats obtenus $\dots \dots 191$	6.1
6.2 Les perspectives	6.2
6.2.1 Quelques résultats préliminaires en spectroscopie IR194	
6.2.2 Les perspectives à plus long terme	
$6.3  \text{Le mot de la fin}  \ldots  \ldots  \ldots  \ldots  \ldots  \ldots  \ldots  201$	6.3

L'objectif de cette thèse était d'étudier la structuration et la spectroscopie d'émission infrarouge d'agrégats hydrocarbonés d'intérêt astrophysique. Cette étude s'inscrit dans la lignée de nombreux travaux qui tentent d'éclairer la question des porteurs des AIBs (*Aromatic Infrared Bands*). Deux approches ont été mises en place pour atteindre cet objectif : des simulations numériques de type Monte Carlo par échanges de répliques (REMC) et une expérience de spectroscopie IR en phase gazeuse.

# 6.1 Les résultats obtenus

Les simulations REMC ont permis d'étudier largement la question de la structuration des agrégats hydrocarbonés en fonction de leur taille et de leur composition. La mise en place d'un protocole de simulation permettant d'explorer efficacement les surfaces d'énergie potentielle et de générer des structures moléculaires aux géométries variées a demandé de nombreux essais infructueux. Après plusieurs tentatives de simulations Monte Carlo, l'utilisation de l'échange de répliques s'est imposé. Ce type de simulations multiplie le temps de calcul; il a donc fallu faire des choix judicieux, à la fois sur la taille des systèmes moléculaires étudiés et sur les jeux de températures utilisés. Les premières températures utilisées se sont avérées trop basses et l'exploration de la PES restait piégée dans un certain nombre de bassins d'énergie potentielle. Plusieurs essais ont été nécessaires avant de trouver les bonnes conditions des simulation pour optimiser l'exploration de la PES. Le choix des systèmes moléculaires étudiés s'est porté sur des systèmes de taille raisonnable, de quelques dizaines d'atomes. Des tentatives ont été faites sur des systèmes plus grands, contenant jusqu'à 120 atomes. Enfin, toutes les simulations REMC ont été faites à l'aide du code AIRPOT, développé à l'ISMO. Dans un premier temps, l'étape de minimisation de l'énergie potentielle des structures générées était également réalisée avec ce code et a même nécessité une modification significative du code réalisée durant ce travail. Mais la découverte tardive d'une erreur dans le code AIRPOT a demandé de refaire toutes les minimisations en utilisant l'implémentation du modèle AIREBO dans le code LAMMPS, cette erreur n'ayant pas pu être corrigée rapidement.

Un aspect important du développement méthodologique de ce travail a été l'élaboration des paramètres d'ordre utilisés pour analyser les structures moléculaires produites par les simulations REMC. Il a fallu faire des choix pour décider quels paramètres d'ordre utiliser et comment implémenter les calculs. Tous les codes permettant l'analyse structurale des molécules ont été écrits durant cette thèse. En faisant appel à la fois à des grandeurs typiques des molécules et agrégats et à des paramètres inspirés de la physique des matériaux, on a cherché à classer et comprendre les structures observées. D'autres analyses n'ayant pas été effectuées s'avèrent maintenant nécessaires étant donnés les résultats observés.

Des simulations REMC ont été réalisées sur 8 systèmes moléculaires à divers degrés d'hydrogénation et de tailles différentes,  $C_{24}$ ,  $C_{24}H_6$ ,  $C_{24}H_{12}$ ,  $C_{24}H_{18}$ ,  $C_{42}$ ,  $C_{42}H_{18}$ ,  $C_{60}$  et  $C_{60}H_{22}$ . En générant pour chaque système moléculaire plusieurs dizaines de milliers de structures aux géométries différentes, une approche statistique de l'étude de leurs propriétés a pu être mise en place.

Grâce à tous ces outils, développés durant ce travail, nous avons trouvé plusieurs résultats intéressants et parfois surprenants sur la structuration des agrégats comportant quelques dizaines d'atomes de carbone. Le premier résultat à noter est sûrement la grande diversité des structures obtenues à partir du protocole de simulation utilisé. Depuis des cages sphériques jusqu'à des longs filaments, depuis des structures presque exclusivement  $sp^2$ jusqu'à des structures presque exclusivement sp, le protocole de simulation mis en place ici a réellement permis l'exploration de géométries extrêmement variées. A travers l'étude statistique des différents paramètres d'ordre, des tendances sont sorties de cette diversité. On a ainsi pu observer que le degré d'organisation est plus fort pour les systèmes moléculaires les plus grands. La forme globale prise par les agrégats dépend également de leur taille, avec une organisation planaire favorisée pour l'agrégat le plus petit étudié ici,  $\mathrm{C}_{24},$  et une organisation en cage sphérique pour les systèmes plus grands. L'effet de la composition, i.e. le taux d'hydrogénation, sur la structuration a aussi été étudié. On a trouvé que la présence d'hydrogène est à l'origine de structures plus compactes, moins filamentaires. Les atomes d'hydrogène, très souvent périphériques sur les structures de type cage, favorisent un degré d'organisation plus fort.

Un résultat surprenant a été la présence assez importante des cycles pentagonaux et heptagonaux dans les structures générées avec, à l'inverse, une difficulté notable à explorer des systèmes polyaromatiques. Des pistes sont à l'étude pour aller explorer des structures contenant davantage de cycles hexagonaux. La grande complexité des PES pour des systèmes de cette taille rend cette exploration difficile. L'analyse structurale a également mis en évidence une autre difficulté : la dissociation, parfois importante notamment pour les systèmes hydrogénés, se fait au détriment de l'isomérisation et rend moins efficace la production de structures moléculaires. En effet, si une température minimum de 4000 K est nécessaire pour explorer la PES sans rester piégé dans des bassins d'énergie potentielle, cette même température est suffisante pour produire une dissociation des structures moléculaires. Ici aussi, des pistes sont à l'étude pour contrer ce problème.

Une grande quantité de données a été générée par les différentes simulations effectuées. Pour les systèmes moléculaires présentés ici, de  $C_{24}$  à  $C_{60}H_{22}$ , certains paramètres d'ordre ont été calculés mais pas encore analysés, comme par exemple la connectivité entre les cycles présentée dans le chapitre 2. D'autre part, toutes les analyses structurales possibles et pertinentes n'ont pas pu être réalisées, comme par exemple la présence des grands cycles carbonés. Des simulations REMC ont également été réalisées sur d'autres systèmes moléculaires que ceux présentés ici. L'étape de production des structures moléculaires est donc passée mais la minimisation de l'énergie potentielle et, a fortiori, l'analyse structurale restent à faire.

Le spectromètre FIREFLY est au cœur d'un travail de longue haleine mené depuis plusieurs années au sein de l'équipe SYSTEMAE de l'ISMO, sous la direction de Thomas Pino.

La mise en place d'une expérience de spectroscopie d'émission IR en phase gazeuse présente de nombreuses difficultés. L'utilisation d'un spectromètre "fait-maison" permet une grande plasticité et une grande adaptabilité aux besoins spécifiques de l'expérience. Mais cela implique également un grand nombre de réglages faits à la main, avec un faible degré d'automatisation. Chaque modification apportée demande ainsi une exigence importante sur la précision des réglages et donc beaucoup de temps. Comme il n'existe aucun instrument commercial permettant de réaliser ce type de mesures, cette démarche est nécessaire.

Au cours de cette thèse, FIREFLY a connu plusieurs changements. Tout d'abord, le remplacement du moteur entraînant la roue porte-filtre et l'étalonnage qui a suivi ont été réalisés avec succès. Cela a permis ensuite de compléter l'étude sur la transition  $S_1 \leftarrow S_0$  du benzène, commencée lors de la thèse de Géraldine Féraud [64], et de mesurer le rendement de fluorescence IR de la transition  $6_0^1 1_0^4$  excitée à 236.3 nm. Enfin, le bouleversement le plus important vécu par FIREFLY a été sa connexion avec la source NANO-GRAINS. De très nombreux réglages ont été nécessaires suite au déplacement de FIREFLY et à son installation au sein de NANOGRAINS.

# 6.2 Les perspectives

## 6.2.1 Quelques résultats préliminaires en spectroscopie IR

Le lien entre ces caractéristiques structurales et des signatures spectrales IR n'a pas pu être établi dans un premier temps. Les outils de simulations permettant de calculer les spectres d'absorption et d'émission des structures moléculaires générées pour l'analyse structurale sont opérationnels et ne demandent plus qu'à être utilisés. On pourra ainsi étudier l'effet de la taille et de la composition des agrégats hydrocarbonés sur leurs spectres IR et tenter d'éclairer différemment la question des porteurs des AIBs.

Sur la Figure 6.1, le spectre d'absorption IR du coronène complètement

#### 6.2. LES PERSPECTIVES

FIGURE 6.1 – Spectres d'absorption IR de molécules remarquables. En haut, le spectre d'absorption IR du coronène complètement déshydrogéné obtenu avec le modèle TB dans ce travail est comparé aux spectres de la même molécule obtenus par Martin et *al.* (1996) [103] et par Bauschlicher et *al.* (2013) [13]. En bas, on a calculé le spectre d'absorption IR d'une structure contenant un grand nombre de carbones sp, obtenue après minimisation de l'énergie potentielle dans le modèle TB.



déshydrogéné obtenu avec le modèle TB dans ce travail est comparé aux spectres de la même molécule obtenus en DFT par Martin et *al.* (1996) [103], avec la fonctionnelle B3LYP et la base cc-pVDZ, et Bauschlicher et *al.* (2013) [13], avec la fonctionnelle B3LYP et la base 4-31G. Les différences significatives entre les deux spectres s'expliquent par l'utilisation de modèles différents pour le calcul. Sur cette même Figure, le spectre d'une molécule composée presque exclusivement de carbones sp a été calculé avec le modèle TB. On observe la présence de deux fortes bandes d'absorption vers 1600 cm<sup>-1</sup>, typique de modes d'élongation C=C, très proches d'une bande d'intensité élevée vers 1600 cm<sup>-1</sup> obtenue dans le spectre du coronène complètement déshydrogéné. Cela montre que l'interprétation des spectres sera complexe.

Sur les Figures 6.2, 6.3 et 6.4 sont représentés les spectres d'absorption calculés avec le modèle TB pour les 3 systèmes moléculaires non hydrogénés,  $C_{24}$ ,  $C_{42}$  et  $C_{60}$ . Sur ces Figures, les spectres des structures sont moyennés sur plusieurs bins en énergie potentielle, avec la consigne d'avoir au moins 1500 structures dans un bin, et représentés avec un décalage vertical pour une lecture facilitée. Les gammes d'énergie utilisées sont listées dans la Table 6.1. Un facteur de correction de 0.96 a été appliqué sur les positions des absorptions. Ce facteur de correction, très préliminaire, a été déterminé par comparaison avec les positions des élongations C–H de petits hydrocarbures. Tous les spectres ont été convolués avec une fonction gaussienne de largeur à mi-hauteur 15 cm<sup>-1</sup>.

TABLE 6.1 – Gammes d'énergie potentielle utilisées pour le binage des spectres présentés en Figures 6.2, 6.3 et 6.4.

Système	Nombre	Largeur	$V_{min}$	Nombre de structures
	de bins	des bins $[eV]$	[eV]	conservées
$C_{24}$	3	7	-209.41	19803
$C_{42}$	4	7.5	-367.36	46161
$C_{60}$	5	7	-524.43	51270

Sur la Figure 6.2, il apparaît que la signature spectrale de la chaîne carbonée à 970 et 1010 cm<sup>-1</sup> est très présente dans les spectres d'absorption des agrégats C<sub>24</sub>, pour les trois gammes d'énergie. Les spectres des agrégats C<sub>24</sub> sont également dominés par une absorption continue dont le maximum se situe à ~ 1400 cm<sup>-1</sup>. Sur la Figure 6.3, les spectres d'absorption de C<sub>42</sub> sont dominés par un continuum possédant un maximum à ~ 1300 cm<sup>-1</sup>. A plus haute énergie potentielle, une absorption vers 700 cm<sup>-1</sup> et un pic à 460 cm<sup>-1</sup> apparaissent. Les spectres des agrégats  $C_{60}$  (cf : Fig. 6.4) ne présentent jamais de signature spectrale typique du fullerène, même à basse énergie potentielle. Ils évoluent en fonction de l'énergie potentielle vers un spectre de plus en plus lisse présentant deux absorptions larges à ~ 750 et 1150 cm<sup>-1</sup> et un plateau entre 1460 et 1880 cm<sup>-1</sup>.

FIGURE 6.2 – Spectres d'absorption calculés avec le modèle TB pour les agrégats  $C_{24}$  pour 3 bins en énergie, de l'énergie la plus basse (bleu) à l'énergie la plus élevée (rouge). Les spectres d'absorption du coronène complètement déshydrogéné (vert) et de la chaîne linéaire composée de 24 atomes de carbone (jaune) ont été calculés avec la même méthode.



L'identification des bandes d'absorption observées dans ces spectres demande un travail supplémentaire d'attribution des modes de vibration. Ce travail n'a pas pu être réalisé à ce jour mais fait partie des perspectives à court terme. Les spectres IR sont calculés ici en faisant appel au modèle TB. Les structures étudiées dans le chapitre 4 ont donc subi une nouvelle minimisation de leur énergie potentielle selon le modèle TB. Une nouvelle analyse structurale est nécessaire pour relier caractéristiques géométriques et signatures spectrales. Par exemple, on voit sur le spectre en Figure 6.2 que la signature spectrale de la chaîne carbonée est présente dans les trois bins en énergie. Une analyse structurale est indispensable pour comprendre la pré-

FIGURE 6.3 – Spectres d'absorption calculés avec le modèle TB pour les agrégats  $C_{42}$  pour 4 bins en énergie, de l'énergie la plus basse (bleu) à l'énergie la plus élevée (rouge).



FIGURE 6.4 – Spectres d'absorption calculés avec le modèle TB pour les agrégats  $C_{60}$  pour 5 bins en énergie, de l'énergie la plus basse (bleu) à l'énergie la plus élevée (rouge). Le spectre d'absorption du fullerène (vert) a été calculé avec la même méthode.



sence de géométries filamentaires à basse énergie potentielle. Cette analyse structurale permettra de représenter les spectres d'absorption IR en fonction des valeurs prises par les paramètres d'ordre, de la même façon qu'ils sont représentés en fonction de l'énergie potentielle dans les Figures 6.2, 6.3 et 6.4. Un lien entre caractéristiques structurales et signatures spectrales pourra alors être établi. Il s'agit donc d'un travail qu'il reste à faire dans le futur. Le temps a également manqué pour réaliser les calculs des spectres d'absorption des espèces hydrogénées et les spectres d'émission de tous les systèmes moléculaires étudiés.

## 6.2.2 Les perspectives à plus long terme

Dans le futur, on cherchera à réaliser les mêmes simulations REMC sur des systèmes moléculaires de plus grande taille, contenant plus d'une centaine d'atomes. On pourra également faire des simulations REMC utilisant davantage de températures différentes, notamment des températures plus basses qui permettent de bien explorer les bassins de la surface d'énergie potentielle. On a vu dans le chapitre 4 que modifier la densité à laquelle se font les simulations permet d'accéder à des géométries différentes. Il sera intéressant dans le futur de systématiser le recours à des densités différentes pour maximiser la diversité des structures générées. On a jusqu'alors réalisé des simulations dans lesquelles les atomes sont contraints à l'intérieur d'une sphère. Afin de produire des géométries différentes, on pourra modifier la forme de cette contrainte pour, par exemple, favoriser des géométries plus planes. L'utilisation de simulations Monte Carlo biaisée, de type Wang-Landau, permettra d'explorer des valeurs de paramètres d'ordre très variées.

Toutes les simulations réalisées ici se plaçaient dans l'ensemble canonique. Se placer dans l'ensemble grand canonique, i.e. permettre au nombre d'atomes par structures de changer, permettra d'étudier d'autres aspects, comme la distribution de tailles des agrégats formés, leur réactivité et leur stabilité. Dans le travail réalisé ici, on a toujours écarté les structures ayant dissocié en plusieurs fragments. En étudiant ces fragments, on pourra chercher à mettre en évidence si certaines molécules, comme  $H_2$  ou des petits hydrocarbures, apparaissent de façon récurrente. En permettant que le nombre d'atomes dans la structure moléculaire étudiée ne soit pas fixe, on pourra alors prendre en compte le fragment principal dans les cas de dissociation pour l'inclure à l'étude structurale. On pourra également faire appel à des conditions aux limites périodiques au lieu de travailler avec des agrégats isolés.

Si les premiers essais suite à la connexion de FIREFLY sur NANO-GRAINS ont été infructueux, plusieurs pistes sont actuellement à l'étude au sein de l'équipe SYSTEMAE afin de rendre opérationnel ce bel instrument scientifique. Une fois que la connexion de FIREFLY à NANOGRAINS sera opérationnelle, l'utilisation de la flamme de NANOGRAINS pour produire une distributions de PAHs et d'agrégats hydrocarbonés permettra d'étudier les spectres d'émission IR en phase gazeuse de multiples candidats aux AIBs. Lors d'un précédent travail de thèse réalisé de NANOGRAINS [92], des produits de issus de la flamme ont été trouvés qui contenaient 30 à 40 % de carbones d'hybridation sp, principalement sous la forme de cycles de grande taille. L'utilisation de FIREFLY, couplé avec NANOGRAINS, pourrait alors permettre de mesurer les spectres IR de telles espèces, les comparer aux spectres simulés d'espèces similaires et faire le lien avec les observations astrophysiques.

## 6.3 Le mot de la fin

L'exploration de toutes ces structures de type nanoparticules désordonnées s'inscrit dans une démarche d'étude des porteurs des AIBs. En effet, les signatures spectrales de ces espèces, qui peuplent le milieu interstellaire, ne sont pas connues à l'heure actuelle et leur étude est de la plus haute importance pour mieux comprendre la place et l'évolution de la matière carbonée dans le milieu interstellaire. La présence importante d'un continuum sousjacent aux bandes d'émission IR reste une question ouverte et peu explorée, beaucoup d'études portant sur les AIBs commencent en effet par la soustraction dudit continuum. Il est crucial d'étudier les agrégats hydrocarbonés du type de ceux présentés dans ce travail car leur aspect désordonné en fait de bons candidats pour le continuum observé sous les AIBs. Ces agrégats, à mi-chemin entre grains amorphes et PAHs structurés, présentent une grande diversité structurale allant d'une très forte aromaticité à une très forte aliphaticité. Les spectres IR de ce type d'espèces, entre grain et molécule, ne sont pour l'heure pas connus et sont pourtant necessaires pour comprendre davantage l'émission IR des sources astrophysiques. En raison de la difficulté à synthétiser ces agrégats expérimentalement, le recours à la simulation numérique pour obtenir leurs spectres est aujourd'hui indispensable.

202

# Bibliographie

- E.H.L Aarts and P.J.M. Van Laarhoven. Statistical cooling : a general approach to combinatorial optimization problems. *Philips J. Res.*, 40 :193–226, 1985.
- [2] A. Abergel, D. Teyssier, J.P. Bernard, F. Boulanger, A. Coulais, D. Fosse, E. Falgarone, M. Gerin, M. Perault, J.-L. Puget, L. Nordh, G. Olofsson, M. Huldtgren, A.A. Kaas, P. André, S. Bontemps, M.M. Casali, C.J. Cesarsky, E. Copet, J. Davies, T. Montmerle, P. Persi, and F. Sibille. ISOCAM and molecular observations of the edge of the Horsehead nebula. *Astron. Astrophys.*, 410 :577–585, 2003.
- [3] H. Abgrall, E. Roueff, F. Launay, J.-Y. Roncin, and J.-L. Subtil. The Lyman and Werner band systems of molecular hydrogen. J. Mol. Spectrosc., 157 :512–523, 1993.
- [4] B. Acke, J. Bouwman, A. Juhasz, T. Henning, M.E. van den Ancker, G. Meeus, A.G.G.M. Tielens, and L.B.F.M. Waters. Spitzer's view on aromatic and aliphatic hydrocarbon emission in Herbig Ae stars. *Astrophys. J.*, 718(1) :558, 2010.
- [5] L.J. Allamandola, J.M. Greenberg, and C.A. Norman. On the middle infrared fluorescence and absorption of molecules in grain mantles. Astron. Astrophys., 77 :66–74, 1979.
- [6] L.J. Allamandola, A.G.G.M. Tielens, and J.R. Barker. Polycyclic aromatic hydrocarbons and the unidentified infrared emission bands : auto exhaust along the milky way. *Astrophys. J. Lett.*, 290 :L25–L28, 1985.
- [7] D.A. Allen and D.T. Wickramasinghe. Diffuse interstellar absorption bands between 2.9 and 4.0 microns. *Nature*, 294 :239, 1981.
- [8] W. An, N. Shao, S. Bulusu, and X.C. Zeng. Ab initio calculation of carbon clusters. ii. relative stibilities of fullerene and nonfullerene C<sub>24</sub>. J. Chem. Phys., 128, 2008.

- [9] M. Asplund, N. Grevesse, A.J. Sauval, and P. Scott. The chemical composition of the sun. Annu. Rev. Astron. Astrophys., 47:585–597, 2009.
- [10] M. Basire, P. Parneix, and F. Calvo. Finite-temperature IR spectroscopy of polyatomic molecules : a theoretical assessment of scaling factors. J. Phys. Chem. A, 114 :3139–3146, 2010.
- [11] M. Basire, P. Parneix, F. Calvo, T. Pino, and Ph. Bréchignac. Tenperature and anharmonic effects on the infrared absorption spectrum from a quantum statistical approach : application to naphtalene. J. Phys. Chem. A, 113 :6947–6954, 2009.
- [12] C.W. Bauschlicher. The infrared spectra of  $C_{96}H_{24}$ ,  $C_{96}H_{24}^+$  and  $C_{96}H_{25}^-$ . Astrophys. J., 564 :782–786, 2002.
- [13] C.W. Bauschlicher and A. Ricca. The infrared spectra of polycyclic aromatic hydrocarbonswith some or all hydrogen atoms removed. Astrophys. J., 776 :102, 2013.
- [14] E. Bauschlicher, C.W. ADN Peeters and L.J. Allamandola. The infrared spectra of very large, compact, highly symmetric, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Astrophys. J., 678 :316–327, 2008.
- [15] S.M. Beck, D.E. Powers, J.B. Hopkins, and R.E. Smalley. Jet-cooled naphthalene. i. Absorption spectra and line profiles. J. Chem. Phys., 73(5), 1980.
- [16] R. Berger, C. Fischer, and M. Klessinger. Calculation of the vibronic fine structure in electronic spectra at higher temperatures. 1. benzene and pyrazine. J. Phys. Chem. A, 102 :7157–7167, 1998.
- [17] O. Berné, C. Joblin, Y. Deville, J.D. Smith, M. Rapacioli, J.P. Bernard, J. Thomas, W. Reach, and A. Abergel. Analysis of the emission of very small dust particles from Spitzer spectro-imagery data using blind signal separation methods. *Astron. Astrophys.*, 49 :575–586, 2007.
- [18] O. Berné, J. Montillaud, and C. Joblin. Top-down formation of fullerenes in the interstellar medium. Astron. Astrophys., 577 :A133, 2015.
- [19] O. Berné, J. Montillaud, and C. Joblin. Top-down formation of fullerenes in the interstellar medium (corrigendum). Astron. Astrophys., 588 :C1, 2016.
- [20] O. Berné, G. Mulas, and C. Joblin. Interstellar  ${\rm C_{60}}^+.$  Astron. Astrophys., 550 :L4, 2013.

- [21] O. Berné and A.G.G.M. Tielens. Formation of buckminterfullerene (C<sub>60</sub>) in interstellar space. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 109(2) :401–406, 2012.
- [22] T. Beyer and D.F. Swinehart. Algorithm 448 number of multiply restricted partitions. Commun. ACM, 16:379, 1973.
- [23] V. Blavatska and W. Janke. Shape anisotropy of polymers in disordered environment. J. Chem. Phys., 133(18) :184903, 2010.
- [24] Blommaert. The ISO handbook : CAM the ISO camera. Vol.2 in Special Publications, esa publ. division edition, 2003.
- [25] C. Boersma, J.D. Bregman, and L.J. Allamandola. Properties of polycyclic aromatic hydrocarbons in the northwestern photon dominated region of NGC 7023. i. PAH size, charge, composition, and structure distribution. Astrophys. J., 769 :117, 2013.
- [26] C. Boersma, J.D. Bregman, and L.J. Allamandola. Properties of polycyclic aromatic hydrocarbons in the northwestern photon dominated region of NGC 7023. ii. traditional PAH analysis using k-means as a visualization tool. Astrophys. J., 795 :110, 2014.
- [27] C. Boersma, J.D. Bregman, and L.J. Allamandola. Properties of polycyclic aromatic hydrocarbons in the northwestern photon dominated region of NGC 7023. iii. quantifying the traditional proxy for PAH charge and assessing its role. Astrophys. J., 806 :121, 2015.
- [28] F. Boulanger, A. Abergel, J.P. Bernard, D. Cesarsky, J.L. Puget, W.T. Reach, C.J. Ryter, C. Cesarsky, M. Sauvage, D. Tran, L. Vigroux, E. Falgarone, J. Lequeux, M. Perault, and D. Rouan. The nature of small interstellar dust particles. In J. Yun and L. Liseau, editors, *Star formation with the Infrared Space Observatory*, volume 132, page 15, 1998.
- [29] D.W. Brenner. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Phys. Rev. B*, 42(15) :9458, 1990.
- [30] P. Bréchignac and T. Pino. Electronic spectra of cold gas phase PAH cations : towards the identification of the diffuse interstellar bands carriers. *Astron. Astrophys.*, 343 :L49–L52, 1999.
- [31] J.H. Callomon, J.E. Parkin, and R. Lopez-Delgado. Non-radiative relaxation of the excited  $A^{1}b_{2u}$  states of benzene. *Chem. Phys. Lett.*, 13(2):125–131, 1972.

- [32] F. Calvo, M. Basire, and P. Parneix. Temperature effects on the rovibrational spectra do pyrene-based PAHs. J. Phys. Chem. A, 115:8845–8854, 2011.
- [33] J. Cami, J. Bernard-Salas, E. Peeters, and S.E. Malek. Detection of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> in a young planetary nebula. *Science*, 329 :1180, 2010.
- [34] E.K. Campbell, M. Holz, D. Gerlich, and J.P. Maier. Laboratory confirmation of  $C_{60}^{+}$  as the carrier of two diffuse interstellar bands. *Nature*, 523 :322, 2015.
- [35] E.K. Campbell, M. Holz, J.P. Maier, D. Gerlich, G.A.H. Walker, and D Bohlender. Gas phase absorption spectroscopy of  $C_{60}^{++}$  and  $C_{70}^{++}$  in a cryogenic ion trap : comparison with astronomical measurements. *Astrophys. J.*, 822 :17, 2016.
- [36] J.A. Cardelli, D.M. Meyer, M. Jura, and B.D. Savage. The abundance of interstellar carbon. Astrophys. J., 467 :334, 1996.
- [37] Y. Carpentier. De la flamme de laboratoire au milieu interstellaire : signatures spectrales d entités aromatiques libres ou assemblées. PhD thesis, Université Paris Sud, 2009.
- [38] Y. Carpentier, G. Féraud, E. Dartois, R. Brunetto, E. Charon, A.-T. Cao, L. d'Hendecourt, Ph. Bréchignac, J.-N. Rouzaud, and T. Pino. Nanostructuration of carbonaceous dust as seen through the positions of the 6.2 and 7.7 μm AIBs. Astron. Astrophys., 548 :A40, 2012.
- [39] S. Cazaux, L. Boschman, N. Rougeau, G. Reitsma, R. Hoekstra, D. Teillet-Billy, S. Morisset, M. Spaans, and T. Schlathölter. The sequence to hydrogenante coronene caations : a journey guided y magic number. *Sci. Rep.*, 6(19835), 2016.
- [40] J. Cernicharo, A.M. Heras, A.G.G.M. Tielens, J.R. Pardo, F. Herpin, M. Guelin, and L.B.F.M. Waters. Infrared Space Observatory's discovery of C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> and benzene in CRL 618. Astrophys. J., 546 :L123, 2001.
- [41] C.J. Cesarsky, A. Abergel, P. Agnese, B. Altieri, J.L. Augueres, H. Aussel, A. Biviano, J. Blommaert, J.F. Bonnal, F. Bortoletto, O. Boulade, F. Boulanger, S. Cazesy, D.A. Cesarsky, A. Chedin, A. Claret, M. Combes, J. Cretolle, J.K. Davies, F.X. Desert, D. Elbaz, J.J. Engelmann, G. Epstein, A. Franceschini, P. Gallais, R. Gastaud, M. Gorisse, S. Guest, T. Hawarden, D. Imbault, M. Kleczewski, F. Lacombe,

D. Landriu, J. Lapegue, P. Lena, M.S. Longair, R. Mandolesi, L. Metcalfe, N. Mosquet, L. Nordh, K. Okumura, S. Ott, M. Perault, F. Perrier, P. Persi, P. Puget, T. Purkins, Y. Rio, T. Robert, D. Rouan, A. Roy, O. Saint-Pe, J. Sam Lone, A. Sargent, M. Sauvage, F. Sibille, R. Siebenmorgen, A. Sirou, F.AND Soufflot, J.L. Starck, D. Tiphene, D. Tran, G. Ventura, L. Vigroux, F. Vivares, and R. Wade. ISOCAM in flight. Astron. Astrophys., 315 :L32–L37, 1996.

- [42] M. Cohen, C.M. Anderson, A. Cowley, A. Coyne, W. Fawley, T.R. Gull, E.A. Harlan, G.H. Herbig, F. Holden, H.S. Hudson, R.O. Jakoubek, H.M. Johnson, K.M. Merrill, F.H. Schiffer, B.T Soifer, and B. Zuckerman. The peculiar objet HD 44179 ("the red rectangle"). Astrophys. J., 196 :179–189, 1975.
- [43] M. Compiègne, L. Verstraete, A. Jones, J.-P. Bernard, F. Boulanger, N. Flagey, J. Le Bourlot, D. Paradis, and N. Ysard. The global dust SED : tracing the nature and evolution of dust with DustEM. Astron. Astrophys., 525 :A103, 2011.
- [44] A. Contursi, J. Lequeux, D. Cesarsky, F. Boulanger, M. Rubio, M. Hanus, M. Sauvage, D. Tran, A. Bosma, S. Madden, and L. Vigroux. Midinfrared imaging and spectrophotometry of N66 in the SMC with iSO-CAM. Astron. Astrophys., 362 :310–324, 2000.
- [45] D.J. Cook, S. Schlemmer, N. Balucani, D.R. Wagner, J.A. Harrison, Steiner B., and R.J Saykally. Single photon infrared emission spectroscopy : a study of IR emission from UV laser excited PAHs between 3 and 15 μm. J. Phys. Chem. A, 102 :1465–1481, 1998.
- [46] N.L.J. Cox. The diffuse interstellar bands : an elderly astro-puzzle rejuvenated. IAU Symposium, 280 :163–176, 2011.
- [47] S. Cuadrado, J.R. Goicoechea, P. Pilleri, J. Cernicharo, A. Fuente, and C. Joblin. The chemistry and spatial distribution of small hydrocarbons in UV-irradiated coulds : the Orion bar PDR. Astron. Astrophys., 575 :A82, 2015.
- [48] E. Dartois, G.M. Caro Munoz, D. Deboffle, and L. d'Hendecourt. Diffuse interstellar medium organic polymers. Astron. Astrophys., 423(3) :L33, 2004.
- [49] E. Dartois, T.R. Geballe, T. Pino, A.-T. Cao, A. Jones, D. Deboffle, V. Guerrini, P. Bréchignac, and L. d'Hendecourt. IRAS 08572+3615 :

constraining the aromatic versus aliphatic content of interstellar HACs. *Astron. Astrophys.*, 463(2) :635, 2007.

- [50] R. Delaunay, M. Gatchell, P. Rousseau, A. Domaracka, S. Maclot, Y. Wang, M.H. Stockett, T. Chen, L. Adoui, M. Alcami, F. Martin, H. Zettergren, H. Cederquist, and B.A. Huber. Molecular growth inside polycyclic aromatic hydrocarbon clusters induced by ion collisions. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6 :1536–1542, 2015.
- [51] J.R. Dias. The polyhex-polypent topological paradigm : regularities in the isomer numbers and topological properties of select subclasses of benzenoid hydrocarbons and related systems. *Chem. Soc. Rev.*, 39 :1913–1924, 2010.
- [52] B. Donn. Polycyclic hydrocarbons, Platt particles, and interstellar extinction. Astrophys. J., 152 :L129, 1968.
- [53] B.T. Draine and A. Li. Infrared emission from interstellar dust. iv. the silicate-graphite-pah model in the post-spitzer era. Astrophys. J, 657 :810–837, 2007.
- [54] W.W. Duley and D.A. Williams. The infrared spectrum of interstellar dust - surface functional groups on carbon. *Mon. Notices Royal Astron. Soc.*, 196 :269–274, 1981.
- [55] E. Dwek, R.G Arendt, D.J. Fixsen, T.J. Sodroski, N. Odegard, J.L. Weiland, W.T. Reach, M.G. Hauser, T. Kelsall, S.H. Moseley, R.F. Silverberg, R.A. Shafer, J. Ballester, D. Bazell, and R. Isaacman. Detection and characterization of cold interstellar dust and polycyclic aromatic hydrocarbon emission from COBE observations. *Astrophys. J.*, 475 :565, 1997.
- [56] E. Dwek, K. Sellgren, B.T. Soifer, and M.W. Werner. Excitation mechanisms for the unidentified infrared emission features. Astrophys. J., 238 :140–147, 1980.
- [57] F.-X. Désert, F. Boulanger, and J.L. Puget. Interstellar dust models for extinction and emission. Astron. Astrophys., 237 :215–236, 1990.
- [58] D.J. Earl and M.W. Deem. Parallel tempering : Theory, applications, and new perspectives. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7 :3910–3916, 2005.
- [59] T. Etzkorn, B. Klotz, S. Sorensen, I.V. Patroescu, I. Barnes, K.H. Becker, and Platt U. Gas-phase absorption cross sections of 24 monocylcic aromatic hydrocarbons in the UV and IR spectral ranges. *Atmospheric Environment*, 33 :525–540, 1999.

- [60] S. Fally, M. Carleer, and A.C. Vandaele. UV Fourier transform absorption cross section of benzene, toluene, meta-, ortho- and para-xylene. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 110 :766–782, 2009.
- [61] M. Feyereisen, M. Gutowski, J. Simons, and J. Almlöf. Relative stabilities of fullerene, cumulene, and polyacetylene structures for  $C_n$ : n = 18 - 60. J. Chem. Phys., 96(4) :2926, 1992.
- [62] E.L. Fitzpatrick and D. Massa. An analysis on the shapes of ultraviolet extinction curves. I- the 2175 å bump. Astrophys. J., 307:286–264, 1986.
- [63] H. Friha, G. Féraud, T. Pino, P. Parneix, H. Dhaouadi, and P. Bréchignac. Electronic spectra of cationic PAH and PAH clusters. *Proceedings* of the European Conference on Laboratory Astrophysics, 2012.
- [64] G. Féraud. Molécules et nanoparticules aromatiques du milieu interstellaire : production et caractérisation au laboratoire. PhD thesis, Université Paris Sud, 2012.
- [65] G. Féraud, T Pino, C. Falvo, P. Parneix, T. Combriat, and Ph. Bréchignac. Intramolecular processes revealed using UV-Laser-Induced IR-Fluorescence : A new perspective on the "Channel 3" of benzene. J. Phys. Chem. Let., 5 :1083–1090, 2014.
- [66] F. Galliano, S.C. Madden, A.G.G.M. Tielens, E. Peeters, and A.P. Jones. Variations of the mid-IR aromatic features inside and among galaxies. *Astrophys. J.*, 679 :310–345, 2008.
- [67] U. Gasser, F. Ziese, and G. Maret. Characterization of local structures with bond-order parameters and graphs of the nearest neighbors, a comparison. *Eur. Phys. J. Special Topics*, 223 :455–467, 2014.
- [68] G.A. George and G.C. Morris. The intensity of absorption of naphthalene from 30 000 cm<sup>-1</sup> to 53 000 cm<sup>-1</sup>. J. Mol. Spectrosc., 26 :67–71, 1968.
- [69] F.C. Gillett, W.J. Forrest, and K.M. Merrill. 8-13 micron spectra of NGC 7027, BD+30 3639, and NGC 6572. Astrophys. J., 183 :87–93, 1973.
- [70] F.C. Gillett, F.J. Low, and W.A. Stein. Infrared observations of the planetary nebula NGC 7027. Astrophys. J. Lett., 149 :L97, 1967.
- [71] M. Godard. Les carbones amorphes hydrogénés : observations, synthèse et caractérisation en laboratoire de poussières interstellaires. PhD thesis, Université Paris Sud, 2011.

- [72] M. Godard and E. Dartois. Photoluminscence of hydrogenated amorphous carbons. Astron. Astrophys., 519 :A39, 2010.
- [73] I.E. Gordon, L.S. Rothman, C. Hill, R.V. Kochanov, Y. Tan, P.F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, A. Campargue, K.V. Chance, B.J. Drouin, J.-M. Flaud, R.R. Gamache, J.T. Hodges, D. Jacquemart, V.I. Perevalov, A. Perrin, K.P. Shine, M.-A.H. Smith, J. Tennyson, G.C. Toon, H. Tran, V.G. Tyuterev, A. Barbe, A.G. Csaszar, V.M. Devi, T. Furtenbacher, J.J. Harrison, J.-M. Hartmann, A. Jolly, T.J. Johnson, T. Karman, I. Kleiner, A.A. Kyuberis, J. Loos, O.M. Lyulin, S.T. Massie, S.N. Mikhailenko, N. Moazzen-Ahmadi, H.S.P. Muller, O.V. Naumenko, A.V. Nikitin, O.L. Polyansky, M. Rey, M. Rotger, S.W. Sharpe, K. Sung, E. Starikova, S.A. Tashkun, J. Vander Auwera, G. Wagner, J. Wilzewski, P. Wcislo, S. Yu, and E.J. Zak. The HITRAN2016 Molecular Spectroscopic Database. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 203 :3–69, 2017.
- [74] S.G. Grubb, C.E. Otis, K.S. Haber, and A.C. Albrecht. The threephoton spectrum of the  ${}^{1}B_{2u} \leftarrow {}^{1}A_{1g}$  transition in benzene : analysis of vibronic and rotational structure. J. Chem. Phys., 81(12) :5255, 1984.
- [75] T. Hamelryck, K.V. Mardia, and J. Ferkinghoff-Borg. Bayesian methods in structural bioinformatics. Springer, 2012.
- [76] U.H.E. Hansmann. Parallel tempering algorithm for confirmational studies of biological molecules. *Chem. Phys. Lett.*, 281 :140–150, 1997.
- [77] M.L. Heger. The spectra of certain class B stars in the regions 5630 å-6680å and 3280å-3380å. *Lick Obs. Bull.*, 10 :141–148, 1922.
- [78] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136(3B) :B864, 1964.
- [79] S. Hony, C. Van Kerckhoven, E. Peeters, A.G.G.M. Tielens, D.M. Hudgins, and L.J. Allamandola. The CH out-of-plan bending modes of PAH molecules in astrophysical environments. *Astron. Astrophys.*, 370 :1030– 1043, 2001.
- [80] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands. In Proc. Roy. Soc. London A, volume 276, pages 238–257. The Royal Society, November 1963.
- [81] S. Irle, G. Zheng, M. Elstner, and K. Morokuma. From C<sub>2</sub> molecules to self-assembled fullerenes in quantum chemical molecular dynamics. *Nano Lett.*, 3(12) :1657–1664, 2003.

- [82] P. Jenniskens, G. Mulas, I. Porceddu, and P. Benvenuti. Diffuse interstellar bands near 9600 å : not due to  $C_{60}^{+}$  yet. Astron. Astrophys., 327 :337, 1997.
- [83] C. Joblin, A. Leger, and P. Martin. Contribution of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules to the interstellar extinction curve. Astrophys. J., 393 :L79, 1992.
- [84] R.O. Jones and G. Seifert. Structure and bonding in carbon clusters  $C_{14}$  to  $C_{24}$ : chains, rings, bowls, plates, and cages. *Phys. Rev. Lett.*, 79(3):443, 1997.
- [85] P.R.C. Kent, M.D. Towler, R.J. Needs, and G. Rajagopal. Carbon clusters near the crossovoer to fullerene stability. *Phys. Rev. B*, 62(23), 2000.
- [86] A.E.W. Knight, C.S. Parmenter, and M.W. Schuyler. An extented view of the benzene 260-nm transition via single vibronic level fluorescence. i. General aspects of benzene single vibronic level fluorescence. J. Am. Chem. Soc., 97(8) :2005, 1975.
- [87] A.E.W. Knight, C.S. Parmenter, and M.W. Schuyler. An extented view of the benzene 260-nm transition via single vibronic level fluorescence. ii. Single vibronic level fluorescence as a probe in the assignment of the absorption spectrum. J. Am. Chem. Soc., 97(8) :2005, 1975.
- [88] W. Kohn and J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A*, 140 :1133–1138, 1965.
- [89] H. Kokubo and Y. Okamoto. Prediction of membrane protein structures by replica-exchange Monte Carlo simulations : case of two helices. J. Chem. Phys., 120(22) :10837–10847, 2004.
- [90] L. Koziol and N. Goldman. Prebiotic hydrocarbon synthesis in impacting reduced astrophysical icy mixtures. Astrophys. J., 803 :91, 2015.
- [91] S.R. Langhoff. Theoretical infrared spectra for polycyclic aromatic hydrocarbon neutrals, cations and anions. J. Chem. Phys., 100:2819–2841, 1996.
- [92] T.K.C. Le. Raman spectroscopy of soot produced in low pressure flames : ex situ analysis and online gas phase studies. PhD thesis, Université Paris Sud, 2017.
- [93] C. Lefèvre. Coreshine, un phénomène et un outil. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2015.

- [94] A. Leger and J.L. Puget. Indentification of the "unidentified" IR emission features of interstellar dust. Astron. Astrophys., 137 :L5–L8, 1984.
- [95] J. Lequeux. Le milieu interstellaire. Astronomy and Astrophysics Library. EDP Sciences, CNRS Editions, berlin : springer edition, 2002.
- [96] A. Li and B.T. Draine. Infrared emission form interstellar dust. ii. The diffuse interstellar medium. Astrophys. J., 554 :778–802, 2001.
- [97] A. Li and B.T. Draine. The carriers of the interstellar unidentified infrared emission features : aromatic or aliphatic? *Astrophys. J. Lett.*, 760 :L35(5pp), 2012.
- [98] R.J. Longfellow, D.B. Moss, and C.S. Parmenter. Rovibrational level mixing below and within the channel three region of S<sub>1</sub> benzene. J. Phys. Chem., 92 :9438–5449, 1988.
- [99] C.J. Mackie, E. Peeters, C.W. Bauschlicher, and J. Cami. Characterizing the infrared spectra of small, neutral, fully dehydrogenated PAHs. *Astrophys. J.*, 799(2), 2015.
- [100] J.P. Maier, G.A.H. Walker, D.A. Bohlender, F.J. Mazzotti, R. Raghunandan, J. Fulara, I. Garkusha, and A. Nagy. identification of H<sub>2</sub>CCC as a diffuse interstellar band carrier. *Astrophys. J.*, 726 :41, 2011.
- [101] D. Manna and J.M.L. Martin. What are the ground state structures of  $C_{20}$  and  $C_{24}$ ? an explicitly correlated ab initio approach. J. Phys. Chem. A, 120 :153–160, 2016.
- [102] D.W. Marshall and H.R. Sadeghpour. Simulating the formation of carbon-rich molecules on an idealised graphitic surface. Mon. Not. R. Astron. Soc., 455(3) :2889–2900, 2016.
- [103] J.M.L. Martin, J. El-Yazal, and J.-P. François. On the structure ad vibrational frequencies of C<sub>24</sub>. Chem. Phys. Lett., 255 :7–14, 1996.
- [104] J.M.L. Martin, J. El-Yazal, and J.-P. François. Structure and vibrational spectrum of some polycyclic aromatic compounds studied by Density Functional Theory. 1. Naphthalene, azulene, phenanthrene, and anthracene. J. Phys. Chem., 100 :15358–15367, 1996.
- [105] J.S. Mathis, P.G. Mezger, and N. Panagia. Interstellar radiation field and dust temperatures in the diffuse interstellar matter and in giant molecular clouds. Astron. Astrophys., 128 :212–229, 1983.
- [106] C. Mauney, M.B. Nardelli, and D. Lazzati. Formation and properties of astrophysical carbonaceous dust. i. an-initio calculations of the confi-

guration and binding energies of small carbon clusters. Astrophys. J., 800:30, 2015.

- [107] A. Maurya, S. Rastogi, G. Rouillé, F. Huisken, and T. Henning. Experimental and theoretical study on the infrared spectroscopy of astrophysically relevant polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives 2- and 9-vinylanthracene. Astrophys. J., 755(2), 2012.
- [108] V Mennella, L. Colangeli, Blanco A., E. Bussoletti, S. Fonti, P. Palumbo, and H.C. Mertins. A dehydrogenation study of cosmic carbon analogue grains. *Astrophys. J.*, 444 :288–292, 1995.
- [109] K.M. Merrill, B.T. Soifer, and R.W. Russel. The 2-4 micron spectrum of NGC 7027. Astrophys. J. Lett., 200 :L37–L39, 1975.
- [110] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. J. Chem. Phys., 21(6) :1087–1092, 1953.
- [111] D.M. Meyer, J.A. Cardelli, and U.J. Sofia. The abundance of interstellar nitrogen. Astrophys. J., 490 :L103, 1997.
- [112] D.M. Meyer, M. Jura, and J.A. Cardelli. The definitive abundance of interstellar oxygen. Astrophys. J., 493 :222, 1998.
- [113] E.R. Micelotta, A.P. Jones, J. Cami, and E. Peeters. The formation of cosmic fullerenes from arophatic clusters. Astrophys. J., 761 :35, 2012.
- [114] E.R. Micelotta, A.P. Jones, and A.G.G.M. Tielens. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon processing in shocks. Astron. Astrophys., 510 :A36, 2010.
- [115] A. Mitsutake, Y. Sugita, and Y. Okamoto. Generalized-ensemble algorithms for molecular simulations of biopolymers. *Peptide Science*, 60(2):96–123, 2001.
- [116] D.B. Moss and C.S. Parmenter. A time-resolved fluorescence observation of intramolecular vibrationally redistribution within the channel three region of  $S_1$  benzene. J. Phys. Chem. Lett., 90(6) :1011–1014, 1986.
- [117] V.-O. Nguyen-Thi, P. Parneix, and Ph. Bréchignac. Vibrational dynamics of the neutral naphtalene molecule from a tight-binding approach. J. Phys. Chem. A, 106(43) :10144–10151, 2002.
- [118] J.A. Noble, C. Jouvet, C. Aupetit, A. Moudens, and J. Mascetti. Efficient photochemistry of coronene : water complexes. Astron. & Astrophys., 599 :A124, 2016.

- [119] A. Omont. Interstellar fullerene compounds and diffuse interstellar bands. Astron. Astrophys., 590 :A52, 2016.
- [120] T. Onaka, I. Sakon, R. Ohsawa, T. Shimonishi, Y. Okda, M. Tanaka, and H. Kaneda. Akari near-infrared spectroscopy of 3 micron PAH and 4 micron PAD features. *EAS Publications Series*, 46:55–60, 2011.
- [121] G. Orlandi, P. Palmieri, R. Tarroni, F. Zerbetto, and M.Z. Zgierski. The  $S_0({}^1A_g)-S_1({}^1B_{2u})$  vibronic transition in benzene : an ab-initio study. *J. Chem. Phys.*, 100(4) :2458, 1994.
- [122] C.E. Otis, J.L. Knee, and P.M. Johnson. The identification of channel three in isolated benzene. J. Chem. Phys., 78(4) :2091, 1983.
- [123] C.E. Otis, J.L Knee, and P.M. Johnsons. Nonradiative processes in the channel three region of the  $S_1$  state of ultracold benzene. J. Phys. Chem., 87(12) :2232–2239, 1983.
- [124] D.S.N. Parker, R.I. Kaiser, O. Kostko, T.P. Troy, M. Ahmed, A.M. Mebel, and A.G.G.M. Tielens. Gas phase synthesis of (iso)quinoline and its role in the formation of nucleobases in the interstellar medium. *Astron. Astrophys.*, 803 :53, 2015.
- [125] P. Parneix, A. Gamboa, C. Flavo, M.A. Bonnin, T. Pino, and F. Calvo. Dehydrogenation effects on the stability of aromatic units in polycyclic aromatic hydrocarbons in the interstellar medium : a computational study at finite temperature. *Mol. Astrophys.*, 7 :9–18, 2017.
- [126] A. Pathak and S. Rastogi. Computational study of neutral and cationic pericondensed polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chem. Phys.*, 326 :315–328, 2006.
- [127] N. Patra, P. Kral, and H.R. Sadeghpour. Nucleation and stabilization of carbon-rich structures in interstellar media. Astrophys. J., 785(1), 2014.
- [128] K. Pearson. The problem of the random walk. *Nature*, 72:342, 1905.
- [129] E. Peeters, S. Hony, C. Van Kerckhoven, A.G.G.M. Tielens, L.J. Allamandola, D.M. Hudgins, and C.W. Bauschlicher. The rich 6 to 9 μm spectrum of interstellar PAHs. Astron. Astrophys., 390 :1089–1113, 2002.
- [130] E. Peeters, A.G.G.M. Tielens, L.J. Allamandola, and M.G. Wolfire. The 15-20  $\mu$ m emission in the reflection nebula NGC 2023. Astrophys. J., 747(1):44, 2012.
- [131] T.J. Penfold, R. Spesyvtsev, O.M. Kirkby, R.S. Minns, D.S.N. Parker, H.H. Fielding, and G.A. Woth. Quantum dynamics study of the competing ultrafast intersystem crossing and internal conversion in the "channel 3" region of benzene. J. Chem. Phys., 137 :204310, 2012.
- [132] P. Pilleri, C. Joblin, F. Boulanger, and T. Onaka. Mixed aliphatic and aromatic composition of evaporating very small grains in NGC 7023 revealed by the 3.4/3.3 μm ratio. Astron. Astrophys., 577 :A16, 2015.
- [133] P. Pilleri, J. Montillaud, O. Berné, and C. Joblin. Evaporating very small grains as tracers of the UV radiation field in photo-dissociation regions. Astron. Astrophys., 542 :A69, 2012.
- [134] T. Pino, E. Dartois, A.-T. Cao, Y. Carpentier, Th. Chamaillé, R. Vasquez, A.P. Jones, L. d'Hendecourt, and Ph. Bréchignac. The 6.2 μm band position in laboratory and astrophysical spectra : a tracer of the aliphatic to aromatic evolution of interstellar carbonaceous dust. Astron. Astrophys., 490 :665–672, 2008.
- [135] T. Plantenga. Parallel unconstrained minimization of potential energy in LAMMPS. Technical Report SAND98-8201, Sandia National Laboratories, 1997.
- [136] J.R. Platt. On the optical properties of interstellar dust. Astrophys. J., 123 :486, 1956.
- [137] S. Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. J. Comp. Phys., 117(1) :1–19, 1995.
- [138] Steve Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. J. Comput. Phys., 117 :1–19, 1995.
- [139] M. Rapacioli, F. Calvo, C. Joblin, P. Parniex, D. Toublanc, and F. Spiegelman. Formation and destruction of polycyclic aromatic hydrocarbons clusters in the interstellar medium. *Astron. & Astrophys.*, 429 :193–204, 2006.
- [140] M. Rapacioli, C. Joblin, and P. Boissel. Spectroscopy of polycyclic aromatic hydrocarbons and very small grains in photodissociation regions. *Astron. & Astrophys.*, 460 :519–531, 2005.
- [141] N. Rathore, M. Chopra, and J.J. de Pablo. Optimal allocation of replicas in parallel tempering simulations. J. Chem. Phys., 122 :24111, 2005.

- [142] E. Riedle, Th. Weber, U. Schubert, H.J. Neusser, and E.W. Schlag. Back to the roots of "channel 3" : rotationally resolved spectra of the  $6_0^1 1_0^3$  band of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. J. Chem. Phys., 93(2) :967, 1990.
- [143] M.J.F. Rosenberg, O. Berné, and C. Boersam. Random mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbon spectra match interstellar infrared emission. Astron. Astrophys., 566 :L4, 2014.
- [144] J.E. Roser and A. Ricca. Polycyclic aromatic hydrocarbon clusters as sources of interstellar infrared emission. Astrophys. J., 801 :108, 2015.
- [145] R.W. Russell, B.T. Soifer, and S.P. Willner. The 4 to 8 micron spectrum of NGC 7027. Astrophys. J. Lett., 217 :L149, 1977.
- [146] S.A. Sadjadi, Y. Zhang, and S. Kwok. A theoretical study on the vibrational spectra of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules with aliphatic sidegroups. *Astrophys. J.*, 801 :34, 2015.
- [147] F. Salama, E.L.O. Bakes, L.J. Allamandola, and A.G.G.M. Tielens. Assessment of the polycyclic aromatic hydrocarbon - diffuse interstellar band proposal. *Astrophys. J.*, 458 :621, 1996.
- [148] B.D. Savage and K.R. Sembach. Interstellar abundances from absorption-line observations with the hubble space telescope. Annu. Rev. Astron. Astrophys., 34 :279–329, 1996.
- [149] W.A. Schutte, A.G.G.M. Tielens, and L.J. Allamandola. Theoretical modeling of the infrared fluorescence from interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons. *Astrophys. J.*, 415 :397–414, 1993.
- [150] K. Sellgren. The near -infrared continuum emission of visual reflection nebulae. Astrophys. J., 277 :623–633, 1984.
- [151] K. Sellgren, M.W. Werner, J.G. Ingalls, J.D.T. Smith, T.M. Carleton, and C. Joblin. C<sub>60</sub> in reflection nebulae. *Astrophys. J. Lett.*, 722(1) :L54, 2010.
- [152] M.J. Shannon, D.J. Stock, and E. Peeters. Interpreting the subtle spectral variations of the 11.2 and 12.7  $\mu$ m polycyclic aromatic hydrocarbon bands. Astrophys. J., 824 :111, 2016.
- [153] J.C. Slater and G.F. Koster. Simplfied LCAO method for the periodic potential problem. *Phys. Rev.*, 94(6) :1498, 1954.
- [154] G.C. Sloan, M. Jura, W.W. Duley, K.E. Kraemer, J. Bernard-Salas, W.J. Forrest, B. Sargent, A. Li, D.J. Barry, C.J. Bohac, D.M. Watson, and J. R. Houck. The unusual carbon emission form the early carbon

star HD 100764 : the connection between aromatics and aliphatics. Astrophys. J., 664(2) :1144, 2007.

- [155] T.P. Snow, V. Le Page, Y. Keheyan, and V.M. Bierbaum. The interstellar chemistry of PAH cations. *Nature*, 391 :259, 1998.
- [156] U.J. Sofia, V.S. Parvathi, B.R.S. Babu, and J. Murthy. Determining interstellar carbon abundances from strong-line transitions. *Astron. J.*, 141 :22, 2011.
- [157] K.G. Spears and S.A. Rice. Study of the lifetimes of individual vibronic states of the isolated benzene molecule. J. Chem. Phys., 55(12):5561– 5581, 1971.
- [158] J. Steinacker, L. Pagani, A. Bacmann, and S. Guieu. Direct evidence of dust growth in 1183 from mid-infrared light scattering. Astron. Astrophys., 511 :A9, 2010.
- [159] P.J. Steinhardt, D.R. Nelson, and M. Ronchetti. Bond-orientational order in liquids and glasses. *Phys. Rev. B*, 28(2) :784, 1983.
- [160] T.A. Stephenson, P.L. Radloff, and S.A. Rice.  ${}^{1}B_{2u} \leftarrow {}^{1}A_{1g}$  spectroscopy of jet-cooled benzene : single vibronic level fluorescence studies. *J. Chem. Phys.*, 81(3) :1060, 1984.
- [161] T.A. Stephenson and S.A. Rice. Vibrational state dependence of radiationless processes in  ${}^{1}B_{2u}$  benzene. J. Chem. Phys., 81(3) :1073, 1984.
- [162] S.J. Stuart, A.B. Tutein, and J.A. Harrison. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. J. Chem. Phys., 112(14) :6472, 2000.
- [163] Y. Sugita and Y. Okamoto. Replica-exchange molecular dynamics method for protein folding. *Chem. Phys. Lett.*, 314 :141–151, 1999.
- [164] M. Suto, X. Wang, J. Shan, and L.C. Lee. Quantitative photoabsorption and fluorescence spectroscopy of benzene, naphtalene and some derivatives at 106-295 nm. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 48(1):79– 89, 1992.
- [165] T. Suzuki and M. Ito. Dispersed fluorescence spectra of jet-cooled benzene from the levels near the channel three threshold. J. Chem. Phys0, 91(8) :4564, 1989.
- [166] K.S.K. Swamy and C.R. O'Dell. Thermal emission by particles in NGC 7027. Astrophys. J., 151 :L61, 1968.

- [167] R.H. Swendsen and J.-S. Wang. Replica Monte Carlo simulation of spin-glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 57(21) :2607, 1986.
- [168] J. Tersoff. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Phys. Rev. B*, 37(12):6991, 1988.
- [169] M. Tsuge, M. Bahou, Y.-J. Wu, L.J. Allamandola, and Y.-P. Lee. The infrared spectrum of protonated ovalene in solid para-hydrogen and its possible contribution to interstellar unidentified infrared emission. Astrophys. J., 825 :96, 2016.
- [170] A.N. Volkov and L.V. Zhigilei. Mesoscopic interaction potential for carbon nanotubes of arbitrary length and orientation. J. Phys. Chem. C, 114 :5513–5531, 2010.
- [171] G. von Helden, M.T. Hsu, N.G. Gotts, P.R. Kemper, and M.T. Bowers. Do small fullerenes exist only on the computer? Experimental results on  $C_{20}^{+/-}$  and  $C_{24}^{+/-}$ . *Chem. Phys. Lett.*, 204 :15, 1993.
- [172] G.A.H. Walker, D.A. Bohlender, J.P. Maier, and E.K. Campbell. Indentification of more interstellar C<sub>60</sub><sup>+</sup> bands. Astrophys. J. Lett., 812 :L8, 2015.
- [173] C.Z. Wang, C.T. Chan, and K.M. Ho. Structures and dynamics of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  from tight-binding molecular dynamics. *Phys. Rev. B*, 46(15) :9761, 1992.
- [174] C.Z. Wang and K.M. Ho. Strucural trends in amorphous carbon. Phys. Rev. B, 50(17) :12429, 1994.
- [175] Y. Wang and C.H. Mak. Transferable tight-binding potential for hydrocarbons. *Chem. Phys. Lett.*, 235 :37–46, 1995.
- [176] S.P. Willner, R.C. Puetter, R.W. Russel, and B.T. Soifer. Unidentified infrared spectral features. Astrophys. Space Sci., 65:95, 1979.
- [177] M.G. Wolfire, A.G.G.M. Tielens, D. Hollenbach, and M.J. Kaufman. Chemical rates on small grains en PAHs :  $C^+$  recombination and  $H_2$  formation. Astrophys. J., 680 :384–397, 208.
- [178] S.M. Woodley, P.D. Battle, J.D. Gale, and C.R.A Catlow. The prediction of inorganic crystal structures using a genetic algorithm and energy minimization. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 1999.
- [179] C.H. Xu, C.Z. Wang, C.T. Chan, and K.M. Ho. A transferable tightbinding potential for carbon. J. Phys. Condens. Matter, 4 :6047–6054, 1992.

- [180] X.J. Yang, A. Li, R. Glaser, and J.X. Zhong. The C-H stretching features at 3.2-3.5  $\mu$ m of polycyclic aromatic hydrocarbons with aliphatic sidegroups. *Astrophys. J.*, 825 :22, 2016.
- [181] J. Yu, L. Bi, R.K. Kalia, and P. Vashishta. Intermolecular and intramolecular phonons in solid  $C_{60}$ : effects of orientational disorder and pressure. *Phys. Rev. B*, 49(7):5008, 1994.



**Titre :** Diversité structurale des agrégats de carbone et d'hydrogène, implications pour les porteurs des Bandes Aromatiques Infrarouges

Mots clés : MIS, Matière carbonée, nanoparticules, spectroscopie, infrarouge

**Résumé :** L'émission IR de nombreuses lignes de visée dans le milieu interstellaire (ISM) présente des bandes d'émission appelées AIBs, habituellement attribuées aux hydrocarbures aromatiques polycyliques (PAHs). Identifier les porteurs des AIBs permettrait une meilleure compréhension de l'évolution de la matière carbonée dans l'ISM. Le but est ici de pouvoir comparer les AIBs avec des spectres IR théoriques et expérimentaux de nanoparticules hydrocarbonées. Le travail réalisé ici a porté sur l'analyse structurale de ces systèmes. Des systèmes moléculaires désordonnés contenant de 24 à 60 atomes de carbone sont générés par des simulations Monte Carlo par échange de répliques à l'aide du potentiel réactif empirique AIREBO. Après minimisation de leur énergie potentielle, les structures ainsi créées sont caractérisées à l'aide de divers paramètres d'ordre.

L'évolution de l'organisation structurale est analysée en fonction de la taille et de la composition chimique (rapport C/H) des systèmes. Les structures obtenues présentent une grande diversité. L'étude statistique des différents paramètres d'ordre permet de mettre en évidence des tendances. La forme globale prise par les agrégats dépend de leur taille. Les atomes d'hydrogène, souvent périphériques sur les structures de type cage, favorisent un degré d'organisation plus fort. Le calcul des spectres IR de ces structures sera réalisé dans le futur. Pour obtenir des spectres expérimentaux de nanoparticules hydrocarbonées en phase gaseuse, le développement du spectromètre en émission IR FIREFLY a été poursuivi et FIREFLY a été couplé avec une source de nanoparticules. Ces développements permettront bientôt de mesurer les spectres expérimentaux des systèmes d'intérêt.

**Title :** Structural diversity of carbon and hydrogen clusters, implications for the Aromatic Infrared Bands carriers

Keywords : ISM, carbonaceous matter, nanoparticles, spectroscopy, infrared

**Abstract :** The mid-IR emission of many lines of sight in the Interstellar Medium (ISM) displays Aromatic Infrared Bands (AIBs) commonly attributed to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Identifying AIB carriers would allow for a clearer view of carbon matter evolution in the ISM. We intend to compare AIBs with theoretically derived and expermentally obtained IR spectra of hydrocarbon nanoparticles. The work done here focused on the structural analysis of such systems. Disordered molecular systems containing 24 to 60 C-atoms are generated by multi-tempering Monte Carlo simulations using empirical potential AIREBO. After the quenching the potential energy, the created structures are characterized with various order parameters. The evolution of the structural

organization is analyzed as a function size and chemical composition (C/H ratio) of the systems. Generated structures display a great diversity, The statistical study of the order parameters shows tendancies. The global shape of the clusters depends on their size. H-atoms, often found on the edges of cage-like structures, favour a higher degree of organization. The calculation of IR spectra for those structures will be done in the future. To obtain experimental spectra of gas-phase hydrocarbon nanoparticles, the development of the IR emission spectrometer FIREFLY was continued. FIREFLY was coupled with a source of nanoparticles. Thoses developments will soon allow to measure experimental spectra of the molecular systems of interest.