Etude théorique de la fragmentation des petits agrégats neutres de carbone Cn et des hydrocarbures CnH

Nga Do-Thi

▶ **To cite this version:**

Nga Do-Thi. Etude théorique de la fragmentation des petits agrégats neutres de carbone Cn et des hydrocarbures CnH. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2011. Français. NNT : 2011PA112272 . tel-00651020

HAL Id: tel-00651020

https://theses.hal.science/tel-00651020

Submitted on 12 Dec 2011

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.

UNIVERSITÉ PARIS-SUD
U.F.R SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THÈSE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR EN SCIENCES DE
L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD ORSAY

présentée par
DO-THI Nga

ETUDE THÉORIQUE DE LA FRAGMENTATION DES PETITS AGRÉGATS NEUTRES DE CARBONE C_n et DES HYDROCARBURES C_nH

Soutenue le 30 Novembre 2011 devant le jury composé de :

M. Pascal Parneix	Président du jury
M. Lamri Adoui	Rapporteur
Mme. Marie-Pierre Gaigeot	Rapporteur
M. Pierre Désesquelles	Directeur de thèse
M. Paul-Antoine Hervieux	Co-directeur de thèse

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire CSNSM. Je voudrais tout d'abord remercier le directeur du laboratoire, Gabriel Chardin de m'avoir accueillie dans ce laboratoire pour me permettre de mener à bien ce travail de recherche.

Je voudrais remercier l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté la tâche de jury et d'avoir contribué avec tant d'attention et de gentillesse. Je tiens donc à remercier Pascal Parneix d'avoir accepté de présider le jury de soutenance de thèse et j'exprime toute ma reconnaissance à Lamri Adoui et Marie-Pierre Gaigeot qui ont accepté la tâche difficile d'être les rapporteurs de ce travail.

Je voudrais consacrer toute ma gratitude la plus sincère à Pierre Désesquelles, mon directeur de thèse. De part sa rigueur et son exigence, il m'a permis d'acquérir un grand nombre de nouveaux savoirs non seulement la physique mais aussi la culture générale, la façon de bien vivre et d'avancer. Pour moi, il est non seulement un directeur de thèse, mais aussi un collaborateur qui a été toujours là pour m'aider, me conseiller, m'encourager en me faisant confiance. J'exprime également chaleuresement ma reconnaissance à Paul-Antoine Hervieux, mon co-directeur de thèse, pour ses idées efficaces dans la mise en oeuvre et l'extension du modèle de physique statistique MMMC aux agrégats hétérogènes et pour sa gentillesse.

Je remercie infiniment Nguyen Thi Van Oanh qui m'a encadré sur une partie de ma thèse. Pour moi, elle est une sincère amie et une grande soeur qui m'a aidé et donné la possibilité de mener à terme ce que j'ai entrepris. Les petits voyages "sur le Vespa" très sympas et les repas sont inoubliables.

J'adresse un grand merci à Chantal Briançon d'avoir contribué à ma présentation. Les repas très sympas qu'elle a organisé avec un accueil chaleureux chez elle sont aussi très mémorables. Je remercie chaleureusement la famille de Nguyen Dac Loc, leur maison est l'endroit où je suis invité "par défaut" aux fêtes traditionnelles vietnamiennes et aux fêtes françaises.

Il m'est très agréable d'adresser mes salutations et mes remerciements à Romain, Alexis et Thilleli, les thésards avec qui j'ai partagé le même bureau de travail. Je leur souhaite, aussi qu'à tous les autres thésards du labo que j'ai rencontré pendant trois ans, du courage et une bonne continuation pour la suite.

Enfin, je ne pourrais oublier le rôle essentiel de ma famille qui a toujours su m'encourager dans les choix que j'ai entrepris.

Table des matières

Introduction **1**

1 Structure et stabilité des petits agrégats neutres de carbone C_n et des hydrocarbures C_nH **6**

1.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité 7

1.1.1 Principe de la DFT 7

1.1.2 Base de fonctions d'onde 10

1.2 Résultats et commentaires 11

1.2.1 Géométrie d'équilibre 12

1.2.2 Fréquences vibrationnelles harmoniques 15

1.2.3 Energétiques des états fondamentaux 19

1.2.4 Energie de liaison des agrégats C_nH 21

1.2.5 Effet de la base de fonctions atomiques 23

1.2.6 Ingrédients de base du modèle microcanonique de la fragmentation . 24

1.3 Conclusion 27

2 Solution exacte du modèle de Percolation de Champ Moyen de taille finie pour la fragmentation des agrégats **29**

2.1 Solution du modèle MFP homogène 32

2.1.1 Description du modèle 32

2.1.1.1 Partitions 32

2.1.1.2 Conservation de l'énergie 32

2.1.2 Probabilité des partitions 35

2.1.2.1 Le facteur combinatoire 35

2.1.2.2 La densité d'états 35

2.1.2.3 Poids de la partition 37

2.1.2.4 Relation de récurrence pour la densité d'états des agrégats . 37

2.1.2.5 Résultats concernant la structure des GA 39

2.1.2.6 Poids des partitions en ajoutant l'énergie cinétique 40
2.2 Solution du modèle MFP hétérogène 42
2.2.1 Partitions hétérogènes 43
2.2.2 Facteur combinatoire des partitions hétérogènes 43
2.2.3 Poids microcanonique des partitions hétérogènes 44
2.3 Caractérisation du modèle MFP et validation par simulation Monte Carlo . . 44
2.3.1 Diagramme de fragmentation des agrégats obtenu par le modèle MFP 45
2.3.2 Probabilité des multiplicités en fonction de l'énergie d'excitation . . . 47
2.3.3 Caractérisation des distributions de probabilité 49
2.3.4 Validation du modèle MFP par simulation Monte Carlo 52
2.4 Comparaison du modèle MFP aux données expérimentales 55
2.5 Conclusion 59

3 Approche statistique microscopique microcanonique pour la fragmentation des petits agrégats neutres de carbone et des hydrocarbures 61
3.1 Le principe du modèle 63
3.2 La version précédente de MMMC 65
3.2.1 Poids microcanonique d'un état dans l'espace des phases 65
3.2.1.1 Le poids w_{comb} 66
3.2.1.2 Le poids w_e 66
3.2.1.3 Le poids w_ϕ 66
3.2.1.4 Le poids w_r 67
3.2.1.5 Les poids liés aux énergies d'excitation et cinétiques des fragments $w_q\, w_{pl}$ 68
3.2.2 Principe de l'algorithme du calcul Metropolis 70
3.2.3 La probabilité d'apparition de la partition 73
3.3 Notre évolution du modèle 73
3.3.1 Poids microcanonique de la partition 74
3.3.1.1 Le poids combinatoire w_{comb} 75
3.3.1.2 Le poids w_e 75
3.3.1.3 Le poids w_ϕ 76
3.3.1.4 Le poids w_r 76
3.3.1.5 Le poids lié aux énergies d'excitation et cinétiques des fragments w_{qpl} 77
3.3.2 La probabilité d'apparition de la partition 79
3.4 Résultats 80

3.4.1 Les résultats pour les C_5, C_7 et C_9 80
3.4.1.1 Diagramme de fragmentation pour le C_5 82
3.4.1.2 Diagramme de fragmentation pour le C_7 85
3.4.1.3 Diagramme de fragmentation pour le C_9 87
3.4.2 Comparaison des deux versions de MMMC 89
3.4.3 Les résultats pour les C_nH ($n \leq 4$) 92
3.4.3.1 Diagramme de fragmentation pour le CH 92
3.4.3.2 Diagramme de fragmentation pour le C_2H 94
3.4.3.3 Diagramme de fragmentation pour le C_3H 94
3.4.3.4 Diagramme de fragmentation pour le C_4H 95

4 Confrontation du modèle MMMC aux données expérimentales 98
4.1 L'algorithme Non-Negative Least Squares 99
4.2 L'algorithme de backtracing 101
4.3 Comparaison des méthodes d'inversion 102
4.4 Résultats sur les distributions d'énergie d'excitation et les rapports de branchement des partitions 104
4.4.1 Les résultats pour les C_5, C_7 et C_9 105
4.4.1.1 Analyse du C_5 105
4.4.1.2 Analyse du C_7 108
4.4.1.3 Analyse du C_9 110
4.4.2 Les résultats pour les C_nH ($n \leq 4$) 112
4.4.2.1 Analyse du C_2H 112
4.4.2.2 Analyse du C_3H 114
4.4.2.3 Analyse du C_4H 116
4.4.3 Conclusions sur la comparaison aux données expérimentales. 118
4.5 Analyse statistique sur les résultats des probabilités des partitions 119
4.5.1 Méthode 119
4.5.2 Conclusion 121

Conclusion 124

Introduction

Les petits agrégats de carbone C_n et des hydrocarbures C_nH_m neutres sont le sujet d'intenses recherches tant théoriques qu'expérimentales. Ils jouent un rôle important dans la chimie de l'univers. Les petits agrégats de carbone ont été observés dans les milieux stellaires et inter-stellaires [60] ainsi que dans les comètes [61]. Ils ont été également vus dans les flammes. Leur rôle est prépondérant dans les plasmas froids basse pression utilisés pour la dépollution de fumées. Leur complexification avec d'autres espèces atomiques donne naissance à la chimie organique. Les radicaux d'hydrocarbure C_nH ont été également observés dans des situations très diverses, par exemple dans les nuages interstellaires diffus [62], dans les régions denses de photodissociation [63, 64] et dans les enveloppes circumstellaires [65, 66]. Ils interviennent également dans les processus de combustion [67], dans la composition atmosphérique des planètes ainsi que dans celle de leurs satellites [68] et dans les comètes [69]. L'étude de la structure et des propriétés des agrégats libres est réalisée presque toujours en perturbant l'édifice avec une "sonde". On peut utiliser des photons ou bien des particules chargées : électrons, collisions atomiques de basse vitesse ou de haute vitesse. Si l'énergie apportée par la perturbation est inférieure à l'énergie de liaison, la désexcitation est effectuée par émission de photons ou d'électrons. Si, par contre, l'énergie est supérieure à l'énergie de liaison, il y a compétition entre ce processus et la fragmentation. Devant le grand nombre de degrés de liberté de ces agrégats les approches de type *ab initio* sont, malgré leur pertinence théorique, difficiles et coûteuses en temps de calcul. Les outils de la physique statistique, dès que la taille est grandes, sont par conséquent souvent l'unique moyen pour étudier le comportement et les propriétés des agrégats. La fragmentation est une voie dominante de désexcitation des agrégats excités. L'étude de la fragmentation des agrégats nous donne donc les informations de leur stabilité aussi bien que sur la dynamique des processus excités.

La connaissance de leurs caractéristiques physico-chimiques est notamment un enjeu important pour la protection de l'environnement. La fragmentation des hydrocarbures, suite à l'excitation par photon UV ou par recombinaison dissociative, joue un rôle majeur sur leur chimie. Ces mécanismes de fragmentation conduisent à une redistributions des espèces qu'il

est important de connaître.

Expérimentalement, l'étude de la fragmentation pose le problème de la détection aussi exhaustive que possible de tous les fragments, pour toutes les voies de fragmentation accessibles du système, et de la corrélation de ces différentes détections pour remonter aux fractions relatives des différentes voies dans l'ensemble des événements détectés. A cause de ce problème, dans la littérature, les données expérimentales sur la fragmentation des petits C_n ($n \leq 10$) et des C_nH sont rares et incomplètes. Choi et al. (2000) [59] ont étudié la photodissociation des agrégats de carbone neutres linéaires. Chabot et al. (2002) [58] ont effectué des expériences auprès l'accélérateur Tandem d'Orsay dans lesquels les agrégats de carbone neutres C_n ($n \leq 9$) excités sont produits par capture électronique suite à une collision à haute vitesse $C_n{}^+$ (2 MeV/carbone, $v = 2.6$ u.a.) + He. Pour ces expériences, dites en cinématique inverse, de haute vitesse, l'énergie des fragments dans le laboratoire est proportionnelle à la masse. Le dispositif de détection AGAT comprend un déflecteur électrostatique afin de trier les fragments en fonction de leur rapport charge sur masse (q/m) et des détecteurs silicium pour mesurer en coïncidence les énergies cinétiques. Ce dispositif comprend, pour la première fois, un multi-détecteur 100% efficace capable de résoudre l'ensemble des voies de fragmentation quelle que soit la charge. Néanmoins, dans le cas des agrégats neutres fragmentés, tous les fragments touchent un même détecteur placé dans l'axe du faisceau. La mesure de l'énergie cinétique fournit la masse totale du système et n'est donc plus suffisante pour discriminer les partitions. Ce problème a été résolu grâce au développement d'une nouvelle technique d'analyse en forme des signaux délivrés par le détecteur silicium [58]. Les rapports de branchement de toutes les partitions accessibles sont donc mesurés. Dans la mesure de la fragmentation des petits hydrocarbures neutres, la technique d'analyse en forme des signaux possède des limitations. Une des limitations que cette technique est insuffisante, pour la résolution des différentes voies de fragmentation des liaisons C-H. La forme du signal, qui au premier ordre se caractérise par son amplitude, ne varie pas de manière assez conséquente entre une molécule CH et deux fragments atomiques C et H pour permettre de les discerner. Cette limitation technologique sur la résolution des empilements de carbones et d'hydrogènes par la reconnaissance de forme a obligé à utiliser une méthode supplémentaire. Cette méthode, dite de la grille, a été décrite dans la référence Tuna et al. [49]. Grâce aux avancées de cette technique, tous les rapports de branchement des voies de fragmentation des C_nH ($n \leq 4$) ont été mesurés, pour la capture électronique suite à une collision à haute vitesse ($v = 4.5$ u.a.) des agrégats monochargés C_nH^+ avec une cible d'hélium. Cette réussite nous a permis de comparer notre modèle théorique à des résultats expérimentaux. L'étude théorique de ces données expérimentales est l'un des buts de cette thèse.

Afin d'étudier la stabilité des agrégats atomiques métalliques de manière théorique, Gross et Hervieux avaient adapté il y a une dizaine d'années un modèle statistique développé en physique nucléaire pour décrire la multi-fragmentation des noyaux excités lors de collision de hautes énergies [51]. Il s'agit du modèle Microcanonical Metropolis Monte Carlo (MMMC). Ce modèle décrit, à contrainte d'énergie fixée, l'espace des phases associé à tous les degrés de liberté accessibles au système (partition des masses, mouvements de translation et de rotation, spin et moment angulaire des fragments ...). Ce modèle statistique est numériquement mis en jeu, en se déplaçant aléatoirement dans l'espace des phases, par un algorithme dit de Metropolis. Les ingrédients de base du modèle MMMC (énergies de liaison, géométries, fréquences de vibration,...) doivent être obtenus par un même calcul quantique *ab initio*. Ce modèle a été validé par des données expérimentales du groupe de K. Wohrer et M. Chabot d'Orsay dans le cas des C_n ($5 \leq n \leq 9$) [52, 54, 55]. La nécessité d'adapter le modèle MMMC aux hydrocarbures nous a conduit à cette thèse. Dans un second temps, ces extensions théoriques seront incluses dans le générateur d'événements MMMC puis elles seront validées par des résultats expérimentaux obtenus auprès du Tandem d'Orsay. Ce travail de thèse constitue une contribution à la mise au point de modèles de physique statistiques et au développement des codes de simulation par sa validation via la confrontation à des données expérimentales.

Ce manuscrit de thèse est divisé en quatre chapitres :

Dans le **chapitre 1**, nous présentons les calculs théoriques de structure et d'énergétique des petits agrégats carbonés et des hydrocarbures neutres au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité au niveau de calcul B3LYP/6-311+G(3df). Ces calculs permettent d'obtenir les seuils de dissociation des voies de fragmentation et tous les ingrédients de base du modèle MMMC.

Dans le **chapitre 2**, nous présenterons le modèle mathématique le plus général permettant de décrire et d'interpréter la fragmentation : la percolation de champ moyen. Ce modèle est introduit dans deux buts : le premier est de déterminer et valider le facteur combinatoire représentant le nombre de manières de répartir les atomes dans les fragments et le deuxième est de créer un premier programme de fragmentation statistique qui servira de base au nouvel MMMC. Nous en avons profité pour trouver la solution d'un problème pas encore résolu : la détermination de la probabilité des partitions dans la percolation de champ moyen.

Le **chapitre 3** est consacré à la présentation de la version précédente de MMMC pour la fragmentation des C_n et de celle de notre évolution du modèle pour la fragmentation des agrégats d'hydrocarbure C_nH_m. A la fin de ce chapitre nous présenterons les distributions de probabilité en fonction de l'énergie d'excitation de toutes les voies de fragmentation des C_n et C_nH, obtenues par notre code et nous les comparons à celles obtenues par l'ancien code.

Le **chapitre 4** est consacré à la confrontation des résultats obtenus par notre nouvelle version de MMMC aux données expérimentales. Pour cela, nous utiliserons deux méthodes d'ajustement : Non-Negative Least Squares et backtracing Bayesien. De plus, nous introduirons une méthode indépendente purement statistique reposant sur l'étude des corrélations entre types de fragments pour interpréter les résultats obtenus sur la distribution d'énergie d'excitation.

Enfin, les dernières phrases de ce mémoire seront consacrées à la conclusion et aux perspectives de ce travail.

Chapitre 1

Structure et stabilité des petits agrégats neutres de carbone C_n et des hydrocarbures C_nH

Afin d'étudier la fragmentation des petits agrégats neutres de carbone C_n ($n \leq 9$) et des hydrocarbures C_nH ($n \leq 4$) qui sont l'objet de notre thèse, à l'aide des approches microcanoniques, nous avons besoin de connaître les propriétés structurales et énergétiques de tous les fragments possibles. Ces propriétés, telles que la géométrie, les fréquences vibrationnelles harmoniques, l'énergie de liaison et les moments d'inertie principaux, peuvent être obtenues par un calcul quantique *ab initio*. Pour cela, il est nécessaire de définir une méthode de calcul ainsi que des fonctions de base sur lesquelles développer la fonction d'onde moléculaire. De nombreux calculs théoriques de structure de ces agrégats ont été réalisés en utilisant différentes méthodes de calcul : méthodes *Hartree-Fock* (HF) et *Post Hartree-Fock*, théorie de la *fonctionnelle de la densité* (DFT[1]). Le type de méthode à utiliser dépend fortement du système étudié et surtout de l'état de charge et de composants de l'agrégat. Le choix de la méthode de calcul mieux adaptée au système considéré, aura une influence importante sur les résultats et sur le temps de calcul.

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord la théorie DFT que nous avons utilisée en insistant sur les points principaux tels que son principe, les fonctionnelles et les bases utilisées pour caractériser nos agrégats. Ensuite, les résultats obtenus pour ces agrégats neutres seront comparés à ceux disponibles dans la littérature.

[1]Density Functional Theory

1.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

1.1.1 Principe de la DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité [1, 2, 3] est l'un des outils informatiques les plus fréquemment utilisés pour étudier et prédire les propriétés structurales et énergétiques de la matière (atomes, molécules, agrégats atomiques, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT est basée sur le postulat, proposé à l'origine par Thomas [13] et Fermi [14], selon lequel les propriétés électroniques d'un système peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique.

Hohenberg et Kohn [15], en 1964, ont prouvé que l'énergie électronique E et toutes les autres propriétés électroniques d'un système à l'état fondamental, sont entièrement déterminées par la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. L'énergie E est une fonctionelle de $\rho(\mathbf{r})$ que l'on représente par $E[\rho]$. Ils ont montré que la fonctionnelle de l'énergie est associée à un principe variationnel. Par la suite, en s'appuyant sur l'approche de Kohn et Sham [16], ils ont montré en 1965, qu'il est en principe possible d'obtenir la densité électronique du système et donc son énergie électronique fondamentale, à partir d'un ensemble d'équations monoélectroniques.

L'idée de l'approche de Kohn-Sham est de remplacer le système à N électrons en interaction par un système dans lequel les électrons n'interagissent pas entre eux et sont placés dans un potentiel externe effectif $v_s(\mathbf{r})$. Dans ce cas, l'hamiltonien du système sans interaction s'écrit :

$$H_s = \sum_{i=1}^{N} -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N} v_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} h_i^{KS} \tag{1.1}$$

avec

$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}) \tag{1.2}$$

où h_i^{KS} est l'opérateur de Kohn-Sham mono-électronique.

Par conséquent, les équations de Kohn-Sham monoélectroniques, pour l'électron i, peuvent s'écrire comme suit :

$$[-\frac{1}{2}\,\nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r})]\,\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\,\phi_i(\mathbf{r}) \tag{1.3}$$

Cette équation peut être résolue analytiquement. La résolution des équations Kohn-Sham va permettre de déterminer les orbitales $\phi_i(\mathbf{r})$ qui correspondent à la densité électronique du système multiélectronique d'origine :

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 = \rho(\mathbf{r}) \tag{1.4}$$

ainsi que l'énergie cinétique du système :

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^{N} \langle\phi_i| -\frac{1}{2}\,\nabla^2|\phi_i\rangle. \tag{1.5}$$

Par ailleurs, l'énergie électronique du système à M noyaux et N électrons réels en terme de la fonctionnelle de la densité électronique, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, est représentée par :

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{Me}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + V_{ee}[\rho] \tag{1.6}$$

où $T[\rho]$ est l'énergie cinétique des N électrons, $V_{Me}(\mathbf{r})$ est le potentiel d'interaction noyaux-électrons et $V_{ee}[\rho]$ le potentiel d'interaction électron-électron.

Terme d'échange-corrélation

On introduit la différence entre l'énergie cinétique du système réel $T[\rho]$ (avec interaction) et celle du système sans interaction $T_s[\rho]$:

$$T_c[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] \tag{1.7}$$

ainsi que la différence entre l'énergie de la répulsion électron-électron vraie et la répulsion coulombienne :

$$W_{xc}[\rho] = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \tag{1.8}$$

de sorte qu'en injectant les équations (1.7) et (1.8) dans l'équation (1.6), on obtient :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{Me}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + T_c[\rho] + W_{xc}[\rho] \tag{1.9}$$

En regroupant les énergies de corrélation en un seul terme dit échange-corrélation $E_{xc}[\rho] = T_c[\rho] + W_{xc}[\rho]$, on obtient finalement l'expression suivante pour l'énergie :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r}) V_{Me}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] \tag{1.10}$$

où les trois premiers termes sont calculables de manière exacte à partir des orbitales de Kohn-Sham $\phi_i(\mathbf{r})$ et de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Le terme E_{xc}, appelé *fonctionnelle d'échange-corrélation*, est le seul à ne pas être connu précisément. On doit chercher à l'approcher. Le problème principal de la DFT, selon la méthode de Kohn et Sham, est donc de trouver la meilleure fonctionnelle d'échange-corrélation possible.

En appliquant le principe variationnel pour la fonctionnelle d'énergie électronique $E[\rho]$, on obtient une équation fondamentale de la DFT, qui est une équation de type Euler-Lagrange :

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V_{Me}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \mu \tag{1.11}$$

où μ est le coefficient indéterminé de *Lagrange* correspondant au potentiel chimique.

On peut écrire l'Eq. (1.11) comme une équation régissant un système d'électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif externe $v_{eff}(\mathbf{r})$:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{eff}(\mathbf{r}) = \mu \tag{1.12}$$

où le potentiel effectif est :

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = V_{Me}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}\int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \tag{1.13}$$

En pratique, le processus itératif pour résoudre les équations de Kohn-Sham, procède comme suit :

- On choisit une densité électronique d'essai par l'estimation initiale des orbitales atomiques $\phi_i(\mathbf{r})$.
- A partir de celle-ci, avec le choix préalable de la fonctionnelle d'échange-corrélation, on calcule le potentiel effectif $v_{eff}(\mathbf{r})$.
- Puis on résout l'équation (1.3) en remplaçant $v_s(\mathbf{r})$ par $v_{eff}(\mathbf{r})$, on obtient une nouvelle densité électronique.
- On continue ce processus jusqu'à ce qu'il converge. La convergence est atteinte lorsque le potentiel effectif ne varie plus.

Cependant, le problème posé est celui du choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Actuellement, les plus utilisées sont :

- L'*Approximation de la densité locale* (LDA) : c'est l'approche la plus simple. Dans cette approximation, la densité électronique peut être considérée comme étant localement constante. On peut utiliser cette fonctionnelle pour des systèmes où la densité varie lentement. Cette fonctionnelle fournit de bonnes propriétés moléculaires comme la géométrie et les fréquences vibrationnelles, mais de très mauvaises données énergétiques.

- L'*Approximation du gradient généralisé* (GGA) : d'après cette approximation, la densité électronique possède une variation spatiale. La fonctionnelle d'échange-corrélation est alors représentée en fonction à la fois, de la densité électronique et de son gradient. Cependant, l'approximation GGA n'est pas forcément suffisante pour décrire correctement les diverses propriétés chimiques du système composé.

- Les *Fonctionnelles hybrides* : ce sont des fonctionnelles obtenues par combinaison linéaire des fonctionnelles d'échange et de corrélation. Il existe de nombreuses fonctionnelles hybrides pour la DFT, la plus connue est B3LYP obtenue par combinaison entre des potentiels d'échange non-local de Becke à trois paramètres [5] et de corrélations non-locales de Lee, Yang et Parr [6].

En conclusion, de nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs de DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de systèmes très divers (métalliques, ioniques, moléculaires complexes ou même biologiques ...) pour de nombreuses

propriétés (structures, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation ...) et en particulier avec la fonctionnelle hybride B3LYP. Cependant, ces méthodes ont encore des limites. Par exemple, les forces de dispersion ou de van der Waals ne sont pas encore traitées correctement en DFT sauf par des fonctionnelles développées spécialement. De plus, il n'existe aucun véritable critère pour choisir la meilleure fonctionnelle. Ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. Moyennant tous les critères cités ci-dessus, nous avons choisi la fonctionnelle B3LYP dans nos calculs.

1.1.2 Base de fonctions d'onde

Le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques (OA) joue un rôle important dans les calculs théoriques de chimie quantique, par leur influence sur la précision des résultats obtenus ainsi que par le temps de calcul. Dans cette section, nous présentons donc les caractéristiques fondamentales des principales bases d'orbitales atomiques ainsi que la base que nous utiliserons dans notre calcul DFT.

La base d'orbitales atomiques la plus simple est celle des orbitales de Slater. Sa partie radiale comporte d'un polynôme multiplié par une exponentielle décroissante. Elle décrit correctement le comportement de différents types de liaisons chimiques. Cette base donne de bons résultats pour les calculs atomiques. Cependant, ces fonctions posent de grandes difficultés dans le calcul des intégrales lorsqu'on les utilise pour effectuer des calculs sur des systèmes à plusieurs atomes. Dans la plupart des calculs, en particulier pour la chimie organique, on remplace donc la partie radiale de chaque OA par une combinaison linéaire de n gaussiennes. Une orbitale atomique est alors représentée par :

$$\phi_i \propto Y_{lm}(\theta, \varphi) \sum_{j=1}^{n} C_{ij}\, e^{-\zeta_{ij} r^2} \tag{1.14}$$

où les $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ sont des harmoniques sphériques. Ainsi, une base d'orbitales est un ensemble de coefficients (C_{ij}, ζ_{ij}) fixés au cours du calcul qui permettent de décrire les OA ϕ_i. Le terme en $e^{-\zeta_{ij} r^2}$ s'appelle une gaussienne primitive et la somme des primitives s'appelle une contraction. La base contient les coefficients pour les OA des différents atomes de la molécule. Le nombre de gaussiennes utilisées n permet d'affiner l'expression de l'orbitale atomique.

Pour représenter les OA de molécules complexes, Pople *et al.* ont proposé une famille de bases d'orbitales notées N-MLG [17, 18]. Dans ces bases, chaque orbitale de couche interne est représentée par une contraction de N gaussiennes. Les orbitales de valence sont représentées par deux contractions, la première de M gaussiennes proches du noyau et la

seconde de L gaussiennes plus éloignées du noyau. Le G signifie que les primitives sont des gaussiennes. Cette base est appelée base *Double-ζ* (DZ). La base 6-31G par exemple, est une base très connue de cette famille. Pour mieux décrire des OA de valence, on peut aussi utiliser trois contractions *Triple-ζ* (TZ) ou quatre contractions *Quadruple-ζ* (QZ). Pour prendre en compte des effets moléculaires tels que la délocalisation des électrons, on rajoute généralement des *orbitales de polarisation* et des *orbitales diffuses*. Les *Orbitales de polarisation*, s'obtiennent en ajoutant à l'orbitale de valence des orbitales de nombre quantique secondaire supérieur. Par exemple, la base notée 6-311G(d,p) contient des orbitales de polarisation d sur tous les atomes autres que l'hydrogène et des orbitales de polarisation p sur l'hydrogène. Les *Orbitales diffuses*, sont utilisées pour décrire les électrons faiblement liés ou éloignés des noyaux (systèmes complexes de van der Waals ou des anions). Les bases d'orbitales atomiques comportant des orbitales de polarisation et des orbitales diffuses, les plus connues sont 6-31+G(d,p), 6-31++G(d,p), 6-311+G(d,p) et 6-311++G(d,p).

Dans notre calcul de la structure des agrégats étudiés dans cette thèse, à l'aide de la méthode DFT/B3LYP, nous avons utilisé la base 6-311+G(3df). Cette base correspond à la base *Triple-ζ*, modifiée par des fonctions de polarisation de type $3df$ et des fonctions diffuses de type sp. Nous avons également effectué des calculs avec une autre famille de base *Triple-ζ* à corrélations consistantes augmentés avec la polarisation de valence : aug-cc-pVTZ. La comparaison entre les deux bases sera discutée en détail ci-dessous.

1.2 Résultats et commentaires

Les résultats obtenus ici concernent principalement la structure des agrégats dans l'état électronique fondamental (quelques états excités pourraient être éventuellement considérés si ceux-ci sont proches en énergie). L'énergie de ces molécules atteint alors sa valeur minimale et la géométrie obtenue est la géométrie d'équilibre. Cependant, la surface d'énergie potentielle des agrégats peut présenter plusieurs minima. Il est donc nécessaire de chercher le minimum global sur la surface d'énergie potentielle. Les calculs structuraux et énergétiques des molécules sont donc réalisés par optimisation de leurs géométries.

Nous présenterons dans la suite les résultats obtenus par le calcul B3LYP/6-311+G(3df), à l'aide du logiciel GAUSSIAN 03 [4], pour les agrégats neutres C_n et C_nH ($n \leq 4$) correspondant aux états les plus stables et nous les confronterons avec ceux de la littérature. Ce travail a été effectué en collaboration avec Van Oanh Nguyen Thi du Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay.

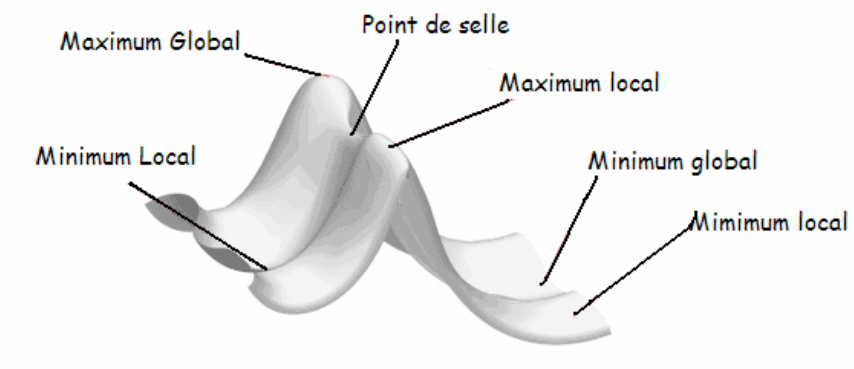

FIG. 1.1 – *Illustration de la surface d'énergie potentielle avec des minima et maxima.*

1.2.1 Géométrie d'équilibre

Les résultats obtenus sur la géométrie à l'équilibre des agrégats neutres linéaires et cycliques des C_n et C_nH sont reportés dans le tableau 1.1 et le tableau 1.2 respectivement. Nos résultats obtenus par B3LYP/6-311+G(3df), sont indiqués en gras. Nous allons maintenant comparer les résultats obtenus avec ceux existant dans la littérature aux autres niveaux de calcul et avec des valeurs expérimentales. Pour les C_n, nos résultats sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux et avec ceux obtenus par les calculs CCSD(T) (*Coupled Cluster Singles and Doubles with perturbative Triples*) (voir table 1.1). Pour C_2 et C_3, les écarts relatifs par rapport aux valeurs expérimentales sont très inférieurs à 1%. Les longueurs de liaisons C-C et C-H du C_3H obtenues par notre calcul sont les mêmes que celles d'autres calculs *ab initio*, par contre, elles sont plus grandes que celles obtenues expérimentalement par Kanada *et al.* [25] (4.74% pour la liaison C-H, 1.19% et 0.32% pour les deux liaisons C-C). Pour les longueurs de liaison du C_4H, les résultats obtenus par notre calcul et les calculs MCSCF/cc-pVTZ (*Multi-Configuration Self Consistent Field*) de Stephan et al. [27] et UHF-CCSD(T)/cc-pVTZ de Fortenberry et al. [24] prédisent des distances de liaison C-H et de deuxième liaison C-C plus grandes que celles mesurées expérimentalement et des longueurs de liaison C-C première et troisième plus petites que celles des résultats expérimentaux de McCarthy et al. [28]. Les différences relatives de longueurs des liaisons du C_4H obtenues par notre calcul en comparaison des valeurs expérimentales sont égales à 0.8% pour des liaisons C-H et à 0.94%, 0.29% et 1.36% pour les trois liaisons C-C. En conclusion, nos résultats obtenus par le calcul B3LYP/6-311+G(3df) sur la structure géométrique des petits agrégats neutres linéaires, sont donc en bon accord avec l'expérience et avec résultats obtenus par d'autres niveaux de calcul *ab initio* plus coûteux en temps de calcul.

Dans ce qui suit, comme pour les linéaires vus précédemment, nous présentons les structures géométriques des agrégats neutres cycliques et une structure quasi-linéaire du C_3H

Agrégat	Théorie ou expérience	Ref.	r_{1-2}(Å)	r_{2-3}(Å)	r_{3-4}(Å)	r_{4-5}(Å)
$C_2(^1\Sigma_g^+)$	**B3LYP/6-311+G(3df)**		**1.2471**			
$C_2(^1\Sigma_g^+)$	CCSD(T)/cc-pVQZ	[23]	1.242			
$C_2(^1\Sigma_g^+)$	Expérience	[20]	1.2429			
$C_2(^3\Pi_u)$	**B3LYP/6-311+G(3df)**		**1.3011**			
$C_2(^3\Pi_u)$	CCSD(T)/cc-pVQZ	[23]	1.311			
$C_2(^3\Pi_u)$	Expérience	[20]	1.3119			
$C_3(^1\Sigma_g^+)$	**B3LYP/6-311+G(3df)**		**1.2868**	**1.2868**		
$C_3(^1\Sigma_g^+)$	CCSD(T)/cc-pVTZ	[21]	1.3021	1.3021		
$C_3(^1\Sigma_g^+)$	Expérience	[22]	1.2968	1.2968		
$C_3(^3\Pi_u)$	**B3LYP/6-311+G(3df)**		**1.2902**	**1.2902**		
$C_4(^1\Sigma_g^+)$	**B3LYP/6-311+G(3df)**		**1.3057**	**1.2894**	**1.3057**	
$C_4(^3\Sigma_g)$	**B3LYP/6-311+G(3df)**		**1.3047**	**1.2859**	**1.3047**	
$C_4(^3\Sigma_g)$	CCSD(T)/pVTZ	[23]	1.306	1.284	1.306	
$C_4(^3\Sigma_g)$	HF/6-31G*	[29]	1.2994	1.2758	1.2994	
$CH(^2\Pi)$	**B3LYP/6-311+G(3df)**		**1.1234**			
$C_2H(^2\Sigma)$	**B3LYP/6-311+G(3df)**		**1.0648**	**1.1990**		
$C_2H(^2\Sigma^+)$	UHF-CCSD(T)/cc-pVTZ	[24]	1.058	1.208		
$C_3H(^2\Pi)$	**B3LYP/6-311+G(3df)**		**1.0653**	**1.239**	**1.3307**	
$C_3H(^2\Pi)$	UHF/DZ	[25]	1.0577	1.2536	1.3739	
$C_3H(^2\Pi)$	MCSCF/DZP	[25]	1.0595	1.2536	1.3739	
$C_3H(^2\Pi)$	Full valence	[26]	1.0755	1.2457	1.3639	
	CASSCF/[5s3p2d1f/3s2p1d]					
$C_3H(^2\Pi)$	RCCSD(T)/aug-cc-pVTZ	[26]	1.0659	1.2473	1.3480	
$C_3H(^2\Pi)$	Expérience	[25]	1.0171	1.2539	1.3263	
$C_4H(^2\Sigma^+)$	**B3LYP/6-311+G(3df)**		**1.0634**	**1.2036**	**1.3629**	**1.2074**
$C_4H(^2\Sigma^+)$	UHF-CCSD(T)/cc-pVTZ	[24]	1.057	1.203	1.376	1.209
$C_4H(^2\Sigma^+)$	MCSCF/cc-pVTZ	[27]	1.0527	1.2057	1.3778	1.2109
$C_4H(^2\Sigma^+)$	Expérience	[28]	1.055	1.215	1.359	1.224

TAB. 1.1 – Géométries des agrégats neutres linéaires de carbone C_n et d'hydrocarbure C_nH. Les longueurs de liaison sont exprimées en Å (pour les calculs théoriques et l'expérience). Références [23] : Watts and Bartlett, 1992 ; [20] : Huber et al., 1979 ; [21] : Martin and Taylor, 1994 ; [22] : Martin and Taylor, 1996 ; [23] : Watts et al., 1992 ; [29] : Martin et al., 1991 ; [24] : Fortenberry et al., 2010 ; [26] : Shigeru Ikuta, 1997 ; [25] : Kanada et al. 1996 ; [27] : Stephan et al., 2001 ; [28] : McCarthy et al., 1995.

Agrégat	Théorie	Ref.	Longueur de liaison (Å)				Angle (^{0})	
$C_3(^1A_1)$	**B3LYP/6-311+G(3df)**		**1.4654**	**1.255**	**1.4654**			
$C_3(^3A_1^{'})$	**B3LYP/6-311+G(3df)**		**1.3634**	**1.3634**	**1.3634**		**60**	
$C_3(^3A_1)$	B3LYP/6-311+G(2df)	[30]	1.363	1.363	1.363		60	
$C_4(^1A_g)$	**B3LYP/6-311+G(3df)**		1.4416	1.4416	**1.4416**	**1.4416**	**117.6277**	**62.3723**
$C_4(^1A_g)$	B3LYP/6-311+G(2df)	[30]	1.442	1.442	1.442	1.442	117.6	62.4
$C_4(^3B_{3u})$	**B3LYP/6-311+G(3df)**		**1.4265**	**1.4265**	**1.4265**	**1.4265**	**113.2145**	**66.7855**
Agrégat	Théorie ou expérience	Ref.	l(H-C_1)	l(C_1-C_2)	l(C_2-C_3)	l(C_3-C_4)	$\angle HC_1C_2$	$\angle C_1C_2C_3$
b-$C_3H(^2A^{'})$	**B3LYP/6-311+G(3df)**		**1.0682**	**1.2451**	**1.3254**		**161.3485**	**176.2191**
b-$C_3H(^2A^{'})$	CCSD(T)/TZP	[31]	1.072	1.253	1.336		156.5	174.0
$C_3H(^2B_2)$	**B3LYP/6-311+G(3df)**		**1.081**	**1.3677**	**1.361**		**150.1627**	
$C_3H(^2B_2)$	Full valence CASSCF/[5s3p2d1f/3s2p1d]	[26]	1.0919	1.3914	1.3945		149.92	
$C_3H(^2B_2)$	RCCSD(T)/aug-cc-pVTZ	[26]	1.0800	1.3809	1.3818		149.98	
$C_3H(^2B_2)$	Expérience	[32]	1.0760	1.3739	1.3771			
$C_4H(^2B_1)$	**B3LYP/6-311+G(3df)**		**1.072**	**1.3885**	**1.4519**	**1.3885**	**147.1927**	**115.9822**

TAB. 1.2 – Géométries d'équilibre des agrégats neutres cycliques de carbone C_n et d'hydrocarbure C_nH ($n \leq 4$) et géométrie d'une isomère quasi-linéaire du C_3H (appelée bend b-C_3H). Les longueurs de liaison entre les atomes sont exprimées en Å et les angles en degrés (pour les calculs théoriques et les résultats expérimentaux). Références [30] : Fura et al., 2002 ; [31] : Ochsenfeld et al., 1997 ; [26] : Shigeru Ikuta, 1997 ; [32] : Yamamoto and Saito, 1994.

(qu'on appellera structure bend b-C_3H) obtenues par notre calcul B3LYP/6-311+G(3df) dans le tableau 1.2. Pour les C_3 et C_4 cycliques, nos résultats sont en parfait accord avec les résultats obtenus en utilisant la même méthode de calcul avec une base un peu plus petite B3LYP/6-311+G(2df) de Fura et al. [30]. Pour C_3H cyclique, notre résultat sur les longueurs de liaison est en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus par Yamamoto et Saito [32]. Les écarts relatifs par rapport aux valeurs expérimentales sont inférieurs à 1.17%. De plus, l'accord entre notre calcul B3LYP, CASSCF (*Complete Active Space Self Consistent Field*) et RCCSD(T) (*Restricted CCSD(T)*) de Shigeru Ikuta [26] pour la structure géométrique (longueurs de liaison et l'angle entre des liaisons) du C_3H est satisfaisant (voir table 1.2).

Toutes les informations concernant la structure géométrique telles que les longueurs de liaison et l'angle entre les liaisons des agrégats neutres C_n et C_nH des tableaux 1.1 et 1.2, correspondent aux isomères les plus stables. Elles seront utilisées notamment afin de calculer le rayon de la molécule qui est une grandeur physique d'entrée nécessaire dans le modèle microcanonique de la fragmentation de ces agrégats (présenté en détail dans les chapitres

suivants).

1.2.2 Fréquences vibrationnelles harmoniques

La détermination des fréquences vibrationnelles harmoniques revient à analyser la surface d'énergie potentielle en la développant en séries de Taylor à l'ordre deux autour de la position d'équilibre. La connaissance de ces fréquences (le signe et la valeur) nous permet non seulement de déterminer les points caractéristiques (minimum, maximum et point selle) sur cette surface mais également d'effectuer une correction de l'énergie de point zéro sur les données énergétiques.

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

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

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

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

$$\text{avec } \xi_1 = \sqrt{m_1}\, x_1,\, \xi_2 = \sqrt{m_1}\, y_1,\, \xi_3 = \sqrt{m_1}\, z_1, \cdots \tag{1.15}$$

Techniquement, on diagonalise la matrice Hessian dont les éléments h_{ij} sont définis par la dérivée seconde de l'énergie potentielle par rapport aux coordonnées pondérées par les masses, à la position d'équilibre :

$$h_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \, \partial \xi_j} \right)_{\xi = \xi_0} \tag{1.16}$$

avec ξ_0 : coordonnées à la position d'équilibre.
Les valeurs propres de cette matrice nous permettent de déterminer les fréquences de vibration. Les vecteurs propres constituent la matrice de passage $\mathcal{P}$ dont chaque vecteur correspond aux directions des déplacements relatifs des atomes par rapport à la position d'équilibre. Les coordonnées normales Q_i sont reliées aux coordonnées pondérées ξ_i par la relation suivante :

$$\boldsymbol{\xi} = \mathcal{P}\, \mathbf{Q} \tag{1.17}$$

Une molécule non linéaire composée de N atomes possède $(3N - 6)$ fréquences vibrationnelles harmoniques, car il y a 6 fréquences égales à zéro. Elles correspondent aux 3 mouvements translationnels et 3 mouvements rotationnels. Une molécule linéaire ne possède que $(3N - 5)$ modes normaux de vibration, puisque la rotation autour de son axe

moléculaire ne peut être observée. Dans le cas où toutes les fréquences sont positives, la géométrie obtenue correspond alors à un minimum de la surface de potentiel. Un point selle sur la surface potentielle serait caractérisé par une fréquence négative.

Dans tous les calculs, nous avons trouvé des fréquences positives sauf pour le C_3H linéaire, pour lequel nous avons obtenu une fréquence négative correspondant au mode d'élongation de vibration C-H. Pour le C_3H linéaire, qui possède 7 fréquences de vibration harmoniques, toutes les valeurs des fréquences sont reportées dans la table 1.3 ci-dessous. Dans ce tableau, nous rassemblons également les fréquences obtenues pour le C_3H linéaire par Kanada et al. [25] pour différents niveaux de calcul.

fréquence	B3LYP/6-311+G(3df)	UHF/DZ [25]	UHF/DZP [25]	MCSCF/DZP [25]
ν_1	$157.6427i$	199	$177i$	$247i$
ν_2	247.1670	381	346	281
ν_3	381.6061	394	383	393
ν_4	837.8674	789	764	727
ν_5	1177.5724	1088	1132	1139
ν_6	1906.1331	1710	1655	1906
ν_7	3446.8850	3607	3580	3607

TAB. 1.3 – Fréquences vibrationnelles harmoniques de l'agrégat neutre C_3H linéaire exprimées en cm^{-1}. Les colonnes contiennent les valeurs des fréquences obtenues par notre calcul B3LYP/6-311+G(3df) et par 3 niveaux de calcul différents de Kanada et al. (1996) [25]. Le nombre imaginaire i représente le signe négatif de la fréquence.

Nous constatons que toutes les fréquences de vibration obtenues par Kanada et al. [25] à l'aide de la méthode *Unrestricted Hartree-Fock* (UHF) avec la base *Double-*ζ (DZ), sont positives pour C_3H linéaire. Par contre, les calculs de niveaux plus élevés que UHF/DZ comme UHF/DZP et MCSCF/DZP, ont obtenu une fréquence négative correspondant au premier mode de vibration (dans le tableau 1.3, le signe de cette valeur qui sont notées par le nombre imaginaire i). Avec notre calcul B3LYP/6-311+G(3df), nous avons obtenu également une fréquence négative. Un calcul avec une base plus petite ne donne pas de fréquence négative.

L'objectif de cette partie est de comprendre cette fréquence négative du C_3H linéaire. Pour cela, nous avons tracé la surface d'énergie potentielle le long de la coordonnée normale correspondant au premier mode normal de vibration (notée Q_1) du C_3H linéaire autour de sa position d'équilibre, obtenue par notre calcul B3LYP/6-311+G(3df). La génération

des coordonnées cartésiennes correspondant à chaque incrémentation de 0.001 Å du Q_1 se fait par l'utilisation d'abord de l'Eq. (1.17) puis de l'Eq. (1.15). La surface d'énergie potentielle autour du premier mode de vibration de C_3H linéaire à une dimension, proche de la position d'équilibre (Q_1 =0), est exposée sur la figure 1.2(a). On constate qu'à la position d'équilibre, l'énergie potentielle ne correspond pas à un vrai minimum, mais à un point selle. Les deux minima correspondent en fait à une structure légèrement courbée (bend) du C_3H. Cependant, la différence de l'énergie correspond au point selle et aux deux minima de part et d'autre, est d'environ 2 10^{-5} (eV). La molécule sortira donc du point selle pour aller vers le minimum le plus profond grâce à une petite variation de la température. Expérimentalement, il est difficile de distinguer ces deux structures. Théoriquement, l'allure de notre courbe ressemble beaucoup à ce phénomène bien connu sous le nom de l'effet Renner-Teller dans les molécules linéaires. Ce dernier provoque une déformation de la surface de potentiel en présence du couplage vibronique (couplage entre les degrés de liberté des électrons et des noyaux). Cela concerne en général des molécules linéaires de haute symétrie dont les orbitales moléculaires les plus occupées sont dégénérées. Elles ont tendance à se courber (bend). Du point de vue de la structure électronique, il y a levée de dégénérescence. Cela rend la structure bend plus stable. L'effet Renner-Teller a aussi une conséquence directe mais faible sur la structure vibrationnelle. Pour éviter le problème de la fréquence négative dans le calcul de l'énergie de point zéro, nous avons adopté une procédure d'ajustement de cette surface de potentiel par une parabole de la forme $A\,Q_1^2 + B$. Sur la figure 1.2(b), nous montrons quatre ajustements paraboliques avec les 2, 4, 6 et 8 premiers points utilisés pour les ajustements respectivement. Les quatre ajustements donnent des valeurs de fréquence de résonance très proches. On trouve que la différence d'énergie entre elle est très petite, de 8 10^{-5}(eV) entre les mimima des deux paraboles avec les 2 et 4 premiers points utilisés pour les ajustements, par exemple. Et la différence de l'énergie entre le point selle sur la surface de potentiel à la position d'équilibre et le minimum de la meilleure parabole (correspondant à 4 points utilisés pour le fit) est en fait de 0.33 10^{-3}(eV). Donc, la correction d'énergie électronique totale peut être négligée.

A partir des valeurs des facteurs A et B obtenues, nous pouvons calculer directement la valeur de la fréquence du mode normal de vibration. En assimilant la liaison entre deux atomes à deux masses (m_1 et m_2) reliées par un ressort, on a alors la relation suivante entre le facteur A et la fréquence : $A = \frac{1}{2}\,\mu\,\omega^2$. Dans ce cas, la fréquence du premier mode normal de vibration du C_3H linéaire est la fréquence typique du mode d'élongation C-H. La fréquence de cette vibration peut être calculée grâce à la formule suivante :

$$\nu_1 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{2A}{\mu}} \tag{1.18}$$

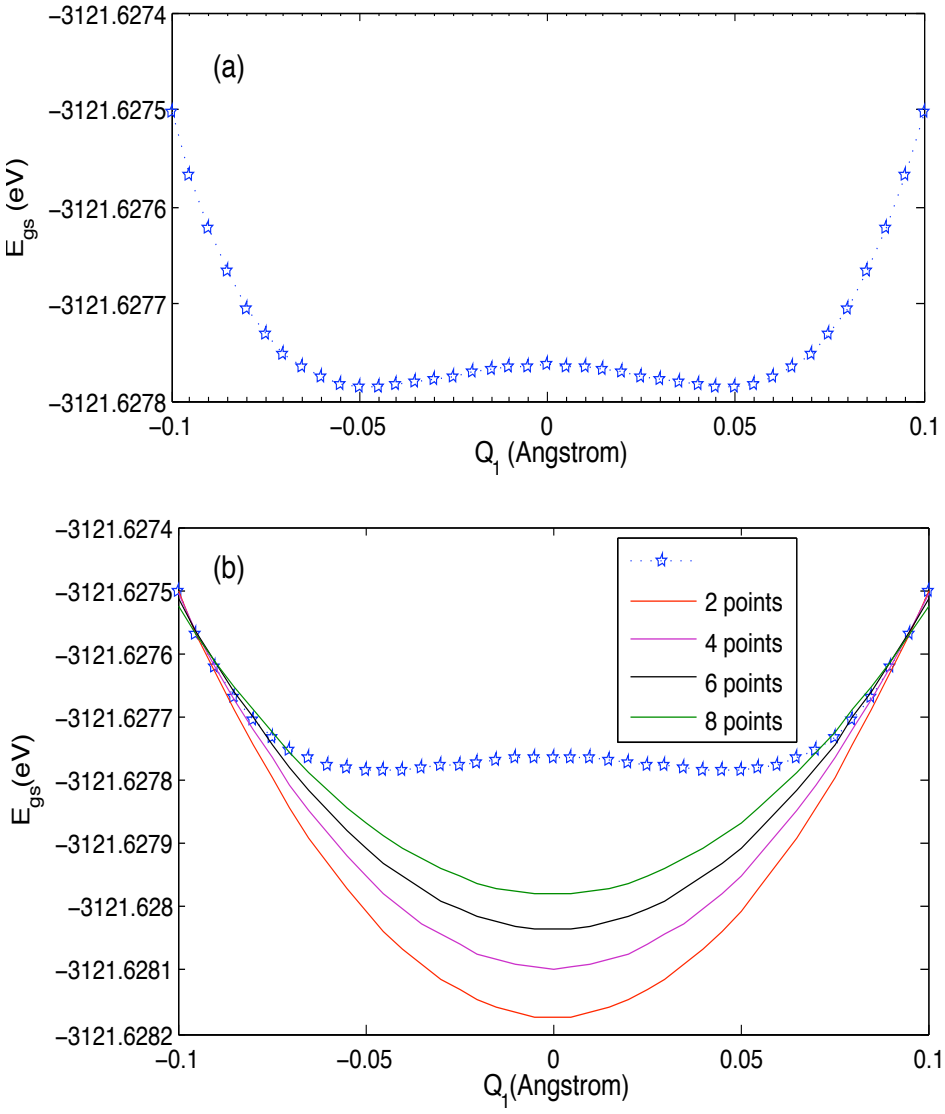

FIG. 1.2 – *(a) : Visualisation de la surface d'énergie potentielle correspondant au premier mode normal de vibration du C_3H linéaire ; (b) : les quatre ajustements paraboliques avec la surface d'énergie potentielle en utilisant les 2, 4, 6 et 8 premiers points respectivement.*

où μ, la masse réduite correspondant à ce mode de vibration, est égale à 1.3686 uma. La valeur du facteur A obtenue est égale $A = 0.059037$ eV/Å^2 (correspondant au meilleur ajustement parabolique en violet sur la figure 1.2(b)). En utilisant les unités correspondantes, nous obtenons la valeur de la fréquence du premier mode normal de vibration pour C_3H linéaire suivante : $\nu_1 = 153.1684$ cm^{-1}. Cette valeur est très proche de la valeur de la fréquence négative (voir table 1.3). Dorénavant, dans tous les calculs, nous utiliserons la valeur positive de ν_1 comme première fréquence du C_3H linéaire au lieu de la valeur négative.

1.2.3 Energétiques des états fondamentaux

Le tableau 1.4, ci-dessous, regroupe les énergies électroniques avec la correction de l'énergie de vibration au point zéro (ZPE) des agrégats neutres de carbone C_n et d'hydrocarbure C_nH obtenues par notre calcul B3LYP/6-311+G(3df), en comparaison avec celles obtenues par les autres auteurs (voir table 1.4). Les données en gras correspondent à l'état le plus stable prévu par chacune des théories.

Pour les agrégats neutres C_n, nous comparons nos résultats à ceux obtenus par la théorie CCSD(T) avec la même base 6-311+G(3df) par Díaz-Tendero et al. (2005) [54]. Nous constatons que l'accord entre les deux théories est satisfaisant pour la prédiction de l'état le plus stable du C et du C_3. Les états les plus stables pour ces agrégats correspondent dans les deux modèles à l'état ^3P et à l'état $^1\Sigma_g^+$ de l'isomère linéaire respectivement. Nos calculs B3LYP pour le C_2 prévoient l'état triplet comme état le plus stable, mais CCSD(T) trouve que son état le plus stable correspond à l'état singlet. Pour C_4, les calculs de CCSD(T) prévoient que la structure cyclique est la plus stable tandis que notre calcul B3LYP prévoit que l'état le plus stable correspondant à la structure linéaire. Notre résultat pour le C_3H montre que l'isomère le plus stable correspond à la structure bend b(C_s) tandis que les calculs CCSD(T)/cc-pVQZ de Ochsenfeld et al. (1997) [31] donnent la structure cyclique. En pratique, tous les isomères (linéaire, cyclique et bend) du C_3H obtenus par notre calcul et le calcul de Ochsenfeld et al. [31] sont presque dégénérés. Notre calcul montre que l'isomère le plus stable b-C_3H se situe à une énergie de 0.0242 eV au-dessous du cyclique et de 0.0422 eV au-dessous du linéaire. Finalement, notre calcul prévoit que l'état le plus stable de C_4H est la structure linéaire. Dans notre simulation de la fragmentation de ces agrégats, nous introduirons tous les isomères les plus stables que nous avons obtenus. Donc, tous les fragments qui peuvent jouer un rôle dans la fragmentation sont pris en considération.

Agrégat	Géométrie	Théorie	Ref.	E+ZPE (Hartree)
C(^1D)	Atome	B3LYP/6-311+G(3df)		-37.792482
C(^1D)	Atome	CCSD(T)/6-311+G(3df)	[54]	-37.72589
C(^3P)	**Atome**	**B3LYP/6-311+G(3df)**		**-37.857471**
C(^3P)	**Atome**	**CCSD(T)/6-311+G(3df)**	[54]	**-37.77917**
$C_2(^1\Sigma_g^+)$	L($D_{\infty h}$)	B3LYP/6-311+G(3df)		-75.901476
$C_2(^1\Sigma_g^+)$	**L($D_{\infty h}$)**	**CCSD(T)/6-311+G(3df)**	[54]	**-75.77837**
$C_2(^3\Pi_u)$	**L($D_{\infty h}$)**	**B3LYP/6-311+G(3df)**		**-75.938481**
$C_2(^3\Pi_u)$	L($D_{\infty h}$)	CCSD(T)/6-311+G(3df)	[54]	-75.75791
$C_3(^1\Sigma_g^+)$	**L($D_{\infty h}$)**	**B3LYP/6-311+G(3df)**		**-114.075409**
$C_3(^1\Sigma_g^+)$	**L($D_{\infty h}$)**	**CCSD(T)/6-311+G(3df)**	[54]	**-113.82422**
$C_3(^3\Pi_u)$	L($D_{\infty h}$)	B3LYP/6-311+G(3df)		-113.998764
$C_3(^3\Pi_u)$	L($D_{\infty h}$)	CCSD(T)/6-311+G(3df)	[54]	-113.74810
$C_3(^1A_1)$	C($C_{2\nu}$)	B3LYP/6-311+G(3df)		-114.029636
$C_3(^1A_g)$	C($C_{2\nu}$)	CCSD(T)/6-311+G(3df)	[54]	-113.78543
$C_3(^3A_1)$	C(D_{3h})	B3LYP/6-311+G(3df)		-114.045190
$C_3(^3A_1)$	C(D_{3h})	CCSD(T)/6-311+G(3df)	[54]	-113.79267
$C_4(^1\Sigma_g^+)$	L($D_{\infty h}$)	B3LYP/6-311+G(3df)		-152.100209
$C_4(^1\Sigma_g^+)$	L($D_{\infty h}$)	CCSD(T)/6-311+G(3df)	[54]	-151.76200
$C_4(^3\Sigma_g)$	**L($D_{\infty h}$)**	**B3LYP/6-311+G(3df)**		**-152.128687**
$C_4(^3\Sigma_g)$	L($D_{\infty h}$)	CCSD(T)/6-311+G(3df)	[54]	-151.73920
$C_4(^1A_g)$	C(D_{2h})	B3LYP/6-311+G(3df)		-152.104071
$C_4(^1A_g)$	**C(D_{2h})**	**CCSD(T)/6-311+G(3df)**	[54]	**-151.78067**
$C_4(^3B_{3u})$	C(D_{2h})	B3LYP/6-311+G(3df)		-152.073945
$C_4(^3B_{3u})$	C(D_{2h})	CCSD(T)/6-311+G(3df)	[54]	-151.74738
H(^2S)	**Atome**	**B3LYP/6-311+G(3df)**		**-0.502156**
CH($^2\Pi$)	**L($C_{\infty\nu}$)**	**B3LYP/6-311+G(3df)**		**-38.488146**
C_2H($^2\Sigma$)	**L($C_{\infty\nu}$)**	**B3LYP/6-311+G(3df)**		**-76.620538**
C_3H($^2\Pi$)	L($C_{\infty\nu}$)	B3LYP/6-311+G(3df)		-114.699459
C_3H($^2\Pi$)	L($C_{\infty\nu}$)	CCSD(T)/cc-pVQZ	[31]	-114.554072
C_3H($^2A'$)	**b-(C_s)**	**B3LYP/6-311+G(3df)**		**-114.701010**
C_3H($^2A'$)	b-(C_s)	CCSD(T)/cc-pVQZ	[31]	-114.553806
C_3H($^2B_2$)	C($C_{2\nu}$)	B3LYP/6-311+G(3df)		-114.700118
C_3H($^2B_2$)	**C($C_{2\nu}$)**	**CCSD(T)/cc-pVQZ**	[31]	**-114.556777**
C_4H($^2\Sigma$)	**L($C_{\infty\nu}$)**	**B3LYP/6-311+G(3df)**		**-152.784722**
C_4H($^2B_1$)	C($C_{2\nu}$)	B3LYP/6-311+G(3df)		-152.751478

TAB. 1.4 – E+ZPE est l'énergie électronique corrigée par l'énergie de vibration au point zéro (ZPE) exprimée en unité atomique (Hartree) pour les petits agrégats neutres de carbone C_n et des hydrocarbures C_nH issus de notre calcul B3LYP/6-311+G(3df). Les données en gras correspondent à l'état le plus stable prévu par chaque théorie. Réf.[54] : Díaz-Tendero et al., 2005 ; [31] : Ochsenfeld et al., 1997.

1.2.4 Energie de liaison des agrégats C_nH

Les tableaux de 1.5 à 1.8 présentent l'énergie de liaison pour différentes voies de fragmentation des agrégats C_nH. C'est la différence d'énergie relative des agrégats fils et de l'agrégat parent, pris dans leurs états les plus stables. Nos résultats sont comparés à ceux obtenus par l'expérience et par calcul théorique B3LYP/6-311G** de Pan et al. [9].

Voie	E_{bind}(eV)	E_{bind}(eV)^a	E_{bind}(eV)^b
CH			
C/H	3.49718	3.65	3.45(0.01)

TAB. 1.5 – Energie de liaison de CH. Notre résultat, avec le calcul B3LYP/6-311+G(3df), est présenté dans la 1ère colonne. ^{a}Valeur obtenue avec le calcul B3LYP/6-311G** par Pan et al., (2003) [9]. ^{b}Valeur expérimentale obtenue par Herzberg et Johns, (1969) [10].

Voie	E_{bind}(eV)	E_{bind}(eV)^a	E_{bind}(eV)^b
C_2H			
C_2/H	4.89535	5.01	5.10
C/CH	7.4809	7.86	7.88
2C/H	10.978	11.51	

TAB. 1.6 – Energie de liaison de C_2H pour différentes voies de fragmentation. Notre résultat avec le calcul B3LYP/6-311+G(3df) est présenté dans la 1ère colonne. ^{a}Valeurs obtenues avec le calcul B3LYP/6-311G** par Pan et al. [9]. ^{b}Valeurs expérimentales obtenues par Urdahl et al., (1991) [11] pour C_2/H et par Ervin et al., (1990) [12] pour C/CH.

Les données de Pan et al. [9] sont obtenues par la même théorie B3LYP que la nôtre, mais ces auteurs ont utilisé une base de fonctions 6-311G** plus petite. Cette base correspond à la base *Triple-*ζ, modifiée par des fonctions de polarisation de type (d, p), mais ne contient pas de fonctions diffuses. On trouve que, les valeurs de l'énergie de liaison pour différentes voies de fragmentation des C_nH obtenues par Pan et al. [9], sont plus grandes que celles obtenues par nos calculs, sauf pour la voie de fragmentation C_3H/C du C_4H. Cependant, la différence entre les deux calculs n'excède pas 1 eV, sauf pour la voie 4C/H où elle est de 1.42 eV.

Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales obtenues pour la voie C/H par Herzberg et Johns [10], pour la voie C_2/H par Urdahl et al. [11] et pour la voie C/CH par Ervin et al. [12]. La différence d'énergie relative par rapport à la valeur de l'expérience est égale à 1.37%, à 4.01% et à 5.06% pour les voies de fragmentation C/H, C_2/H et C/CH

Voie	E_{bind}(eV)	E_{bind}(eV)[a]
C_3H		
C_3/H	3.35911	3.46
C_2H/C	6.06816	6.21
C_2/CH	7.46634	7.57
$C_2/C/H$	10.96352	11.22
$2C/CH$	13.54915	14.07
$3C/H$	17.04633	17.72

TAB. 1.7 – Energie de liaison de C_3H pour différentes voies de fragmentation. Notre résultat est présenté dans la 1ère colonne. [a]Valeurs obtenues avec le calcul B3LYP/6-311G** par Pan et al. [9].

Voie	E_{bind}(eV)	E_{bind}(eV)[a]
C_4H		
C_4/H	4.18726	4.87
C_3H/C	6.15633	6.90
C_2H/C_2	6.14169	6.61
CH/C_3	6.01826	6.71
$C_3/C/H$	9.51544	10.36
$2C_2/H$	11.03705	11.62
$CH/C_2/C$	13.62267	14.47
$C_2H/2C$	12.2245	13.11
$C_2/2C/H$	17.11985	18.12
$3C/CH$	19.70548	20.97
$4C/H$	23.20266	24.62

TAB. 1.8 – Energie de liaison de C_4H pour différentes voies de fragmentation. Notre résultat avec le calcul B3LYP/6-311+G(3df) est présenté dans la 1ère colonne. [a]Valeurs obtenues avec le calcul B3LYP/6-311G** par Pan et al. [9].

respectivement. Bien entendu, la voie de fragmentation de plus basse énergie des agrégats C_nH correspond à la perte d'un H.

1.2.5 Effet de la base de fonctions atomiques

Comme nous l'avons dit précédemment, le choix de la base de fonctions d'onde utilisée pour un calcul structural de chimie quantique a également une influence importante sur les résultats et sur le temps de calcul.
En général, plus la base est grande, plus l'écart d'énergie par rapport à la solution "exacte" (dans la limite d'une méthode donnée) est faible. L'écart nul serait obtenu en théorie avec la base de taille infinie. Dans la pratique, on effectue une série de calculs de l'énergie pour une géométrie donnée en variant la taille de la base et on effectue une procédure de correction par extrapolation. Cependant, par manque de temps, nous avons effectué les calculs DFT/B3LYP avec la base aug-cc-pVTZ. Cette dernière est la base à corrélations consistantes polarisées qui correspond à la base *Triple-*ζ, modifiée par des fonctions diffuses. Cependant, elle est assez coûteuse en temps de calcul. Nous comparerons par la suite, ses résultats avec ceux obtenus précédemment avec la base 6-311+G(3df).

Label	Molécule	Géométrie	B3LYP/6-311+G(3df)		B3LYP/aug-cc-pVTZ	
			$E+ZPE$ (Hartree)	$D(k,l)$ (eV)	$E+ZPE$ (Hartree)	$D(k,l)$ (eV)
1	$H(^2A_{1g})$	Atome	-0.502156	0.00000	-0.502260	0.00000
2	$C(^1D)$	Atome	-37.792482	0.00000	-37.794131	0.00000
3	$C(^3P)$	Atome	-37.857471	0.00000	-37.859061	0.00000
4	$C_2(^1\Sigma_g)$	$L(D_{\infty h})$	-75.901476	5.07585 (3,3)	-75.903866	5.05435 (3,3)
5	$C_2(^3\Pi_u)$	$L(D_{\infty h})$	-75.938481	6.08280 (3,3)	-75.895999	4.84028 (3,3)
6	$CH(^2\Pi)$	$L(C_{\infty\nu})$	-38.488146	3.49718 (1,3)	-38.490976	3.52809 (1,3)
7	$C_2H(^2\Sigma)$	$L(C_{\infty\nu})$	-76.620538	4.89535 (1,5)	-76.624385	5.93913 (1,4)

TAB. 1.9 – Présentation des résultats issus de la théorie B3LYP/6-311+G(3df) et de la théorie B3LYP/aug-cc-pVTZ à l'aide du programme GAUSSIAN 03. $E+ZPE$ est l'énergie électronique corrigée par l'énergie de vibration au point zéro exprimée en unités atomiques. $D(k,l)$ est la plus basse énergie de dissociation correspondant à la voie de fragmentation en agrégats de labels k et l.

Dans le tableau 1.9, nous confrontons les énergies électronique et de dissociation pour les molécules C_n et C_nH ($n \leq 2$) obtenues par la méthode de calcul B3LYP avec deux jeux de base différents 6-311+G(3df) (jeu I) et aug-cc-pVTZ (jeu II). Nous constatons que les valeurs des énergies électroniques des molécules obtenues par le jeu I sont systématiquement inférieures à celles obtenues par le jeu II, sauf pour l'agrégat de C_2 à l'état électronique

triplet ($^3\Pi_u$) (voir table 1.9). Le calcul utilisant le jeu II prévoit que l'état fondamental du C_2 correspond à l'état électronique singlet. Cette prédiction est en bon accord avec le calcul CCSD(T)/6-311+G(3df) de Díaz-Tendero et al. [54]. Par contre, le calcul utilisant le jeu I prévoit que l'état fondamental du C_2 correspond à l'état électronique triplet. Cependant, nous remarquons que les différences relatives d'énergie électronique par rapport au jeu II sont inférieures à 0.056%. La différence relative la plus grande est pour C_2 à l'état ($^3\Pi_u$) de 0.056%. L'énergie de dissociation obtenue pour C_2 à l'état singlet et pour CH est satisfaisant pour les deux jeux de base. Toutefois, les différences des énergies de dissociation obtenues par les deux jeux de base pour C_2 et C_2H sont grandes. Les différences relatives sont égales à 25.67% et à 17.57% pour C_2 et C_2H respectivement.
En conclusion, pour une méthode de calcul donnée, l'influence de la base sur les énergies de dissociation est relativement faible, sauf dans les cas de C_2 et de C_2H (1 eV d'écart). Ces dernières vont probablement influencer le mécanisme de la fragmentation de ces agrégats car lénergie de dissociation joue un rôle, comme nous le verrons dans le chapitre 3, sur la convolution des énergies du système. Le poids lié à l'énergie d'excitation des fragments, est une partie importante du poids total d'une voie de fragmentation.

1.2.6 Ingrédients de base du modèle microcanonique de la fragmentation

Dans cette section, nous présentons toutes les grandeurs physiques nécessaires au modèle microcanonique utilisées pour l'étude de la fragmentation des petits hydrocarbures neutres (pour l'étude de la fragmentation des C_n ($n \leq 9$), nous avons utilisé les mêmes données physiques [54] que celles utilisées avec la version précédente du programme MMMC de sorte que les deux versions puissent être comparées). Les valeurs obtenues pour tous les fragments sont évaluées en optimisant la géométrie au même niveau de calcul B3LYP/6-311+G(3df). Les résultats sont reportés dans la table 1.10, pour les isomères les plus stables des fragments C_n et C_nH ($n \leq 4$) avec la multiplicité de spin correspondante. Elle comprend toutes les données nécessaires pour les calculs microcanoniques sur la fragmentation. Cette table contient la fréquence moyenne géométrique de la molécule $\bar{\nu}$, qui est déterminée par l'expression suivante :

$$\bar{\nu} = \Big(\prod_{i=1}^{f_{vj}} \nu_{ij} \Big)^{1/f_{vj}} \tag{1.19}$$

où
- f_{vj} est le nombre de degrés de liberté de vibration de la molécule
- $f_{vj} = 3N_j - 5$ pour les molécules linéaires
- $f_{vj} = 3N_j - 6$ pour les molécules cycliques ou bent
- N_j est le nombre d'atomes d'une molécule
- ν_{ij} est la fréquence harmonique du $i^{\text{ème}}$ mode de vibration

Les moments d'inertie principaux I_1, I_2 et I_3 d'une molécule, seront utilisés dans le code dans les termes tenant compte de l'énergie cinétique de rotation des fragments. Les valeurs des moments d'inertie dépendent de la géométrie de ceux-ci. Une molécule dont les atomes sont répartis sur une droite a pour moments d'inertie :

$$I = I_1 = I_2 = \frac{1}{\mu} \sum_{a \neq b} m_a \, m_b \, l_{ab}^2 \;\; ; \; I_3 = 0 \tag{1.20}$$

où m_a et m_b sont des masses des atomes, l_{ab} la distance entre les atomes a et b et μ=$\sum_i m_i$; la sommation est effectuée pour tous les couples d'atomes dans la molécule (chaque couple a, b entrant une seule fois dans la somme). Dans le tableau 1.10, ci-dessous, nous montrons les valeurs des moments d'inertie obtenus pour les isomères les plus stables des fragments.

Le rayon moyen de la molécule R est également utile pour le code. Il est défini comme la moitié de la distance la plus grande entre deux atomes de la molécule. Cependant, pour l'agrégat de C_3 cyclique, le rayon est la distance du centre du triangle aux atomes. Pour les atomes isolés, R est le rayon atomique. Les rayons de tous les agrégats présentés dans la table 1.10, sont calculés à partir de la géométrie d'équilibre donnée dans les tableaux 1.1 et 1.2. Nous montrons également dans cette table la plus basse énergie de dissociation $D(l, k)$ pour les isomères les plus stables des agrégats. Ces énergies correspondent à la voie de fragmentation en deux agrégats labélisés l et k dans ce tableau.

label	Agrégat	G	S_e	O_e	σ_r	$E+ZPE$ (Hartree)	$\bar{\nu}$ (eV)	I_1/m_C (Bohr^2)	I_2/m_C (Bohr^2)	I_3/m_C (Bohr^2)	R (Å)	D (l,k) (eV)
1	C	Atome	1	5	0	-37.792482	0.000000	0.0000	0.0000	0.0000	0.76720	0.00000
2	C	Atome	3	3	0	-37.857471	0.000000	0.0000	0.0000	0.0000	0.76720	0.00000
3	C_2	L($D_{\infty h}$)	1	1	2	-75.901476	0.232203	2.7769	2.7769	0.0000	0.62355	5.07585 (2,2)
4	C_2	L($D_{\infty h}$)	3	3	2	-75.938481	0.209982	3.0225	3.0225	0.0000	0.65055	6.08280 (2,2)
5	C_3	L($D_{\infty h}$)	1	1	2	-114.075409	0.049728	11.8261	11.8261	0.0000	1.28680	7.60441 (2,4)
6	C_3	L($D_{\infty h}$)	3	3	2	-113.998764	0.051797	11.8888	11.8888	0.0000	1.29020	5.51879 (2,4)
7	C_3	C($C_{2\nu}$)	1	1	2	-114.029636	0.164659	2.8122	4.1747	6.9868	0.8108	6.35886 (2,4)
8	C_3	C(D_{3h})	3	1	6	-114.045190	0.161172	3.3191	3.3191	6.6382	0.78716	6.78211 (2,4)
9	C_4	L($D_{\infty h}$)	1	1	2	-152.100209	0.067667	30.1379	30.1379	0.0000	1.95040	4.55325 (2,5)
10	C_4	L($D_{\infty h}$)	3	1	2	-152.128687	0.068049	30.0457	30.0457	0.0000	1.94765	5.32818 (2,5)
11	C_4	C(D_{2h})	1	1	4	-152.104071	0.099807	3.9800	10.8631	14.8431	1.23327	4.65834 (2,5)
12	C_4	C(D_{2h})	3	1	4	-152.073945	0.089869	4.4021	10.1305	14.5326	1.19016	3.83857 (2,5)
13	H	Atome	2	1	0	-0.502156	0.000000	0.0000	0.0000	0.0000	0.52900	0.00000
14	CH	L($C_{\infty\nu}$)	2	3	1	-38.488146	0.352880	0.3492	0.3492	0.0000	0.56170	3.49718 (2,13)
15	C_2H	L($C_{\infty\nu}$)	2	1	1	-76.620538	0.115667	3.3642	3.3642	0.0000	1.13190	4.89535 (4,13)
16	C_3H	L($C_{\infty\nu}$)	2	3	1	-114.699459	0.088394	13.3865	13.3865	0.0000	1.81750	3.31690 (5,13)
17	C_3H	b-(C_s)	2	1	1	-114.701010	0.091561	0.0263	13.3271	13.3271	1.80255	3.35911 (5,13)
18	C_3H	C($C_{2\nu}$)	2	3	2	-114.700118	0.149516	3.3074	4.3735	7.6810	1.18400	3.33484 (5,13)
19	C_4H	L($C_{\infty\nu}$)	2	1	1	-152.784722	0.114800	31.3024	31.3024	0.0000	2.41865	4.18726 (10,13)
20	C_4H	C($C_{2\nu}$)	2	3	2	-152.751478	0.102197	4.0425	11.8627	15.9052	1.74040	3.28264 (10,13)

TAB. 1.10 – Table des données obtenues par le calcul B3LYP/6-311+G(3df) : G indique la géométrie (L, géométrie linéaire ; C, géométrie cyclique ; b, géométrie bend) et la symétrie ; $S_e = 2S_e+1$ est la multiplicité de spin électronique ; O_e est la multiplicité d'orbitale électronique ; σ_r est le nombre de symétrie apparaissant dans le facteur de poids correspondant à la rotation propre du fragment, il dépend du groupe de symétrie ; $E+ZPE$ est l'énergie électronique corrigée par l'énergie de vibration au point zéro ; $\bar{\nu}$ la fréquence moyenne géométrique ; I_1, I_2 et I_3 sont les moments d'inertie principaux ; R représente le rayon d'occupation du fragment. Finalement, D est le seuil d'énergie de dissociation correspondant à la voie de fragmentation en agrégats de labels l et k.

1.3 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre de manière succincte les fondements et la mise en œuvre de la méthode DFT employée dans cette thèse pour caractériser les propriétés structurales et électroniques des petits agrégats neutres C_n et C_nH. La suite du chapitre a été consacrée à la présentation des données obtenues pour la structure géométrique, les fréquences vibrationnelles harmoniques, les caractéristiques énergétiques et de stabilité de ces agrégats. Les résultats obtenus par notre calcul B3LYP/6-311+G(3df), au moyen du logiciel GAUSSIAN 03, sont en bon accord avec les données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature. En particulier, l'effet de Renner-Teller a été observé sur C_3H linéaire. Il est du au couplage vibroniques qui fait que l'approximation de Born-Oppenheimer n'est plus valide. Cependant, cet effet est faible dans notre cas. Nous avons surmonté le problème du signe négatif de la fréquence du mode d'élongation de vibration C-H du C_3H linéaire en effectuant l'ajustement de la surface de potentiel le long de la coordonnée normale du mode concerné avec une parabole. Nous avons montré également l'influence de la méthode de calcul et des bases sur les grandeurs énergétiques des agrégats considérés. Finalement, les caractéristiques de tous les fragments possibles ont été évalués au même niveau de calcul *ab initio*, car il est très important que les énergies de dissociation obtenues à partir des énergies électroniques de l'agrégat parent et de ses fils soient cohérentes. La fonctionnelle B3LYP et la base 6-311+G(3df) que nous avons utilisées, se sont révélées être un bon compromis pour la description des petits agrégats neutres de carbone et des hydrocarbures.

Chapitre 2

Solution exacte du modèle de Percolation de Champ Moyen de taille finie pour la fragmentation des agrégats

Quand des noyaux, des agrégats atomiques, des ensembles de molécules reliés par liaisons hydrogènes ou des macromolécules, sont soumis à de fortes contraintes de température, de pression ou d'énergie d'excitation, ces systèmes évoluent par fragmentation. L'information physique sur de tels systèmes peut se déduire des probabilités de leurs *partitions* (ensemble des tailles de leurs fragments). Ces probabilités sont également conditionnées par les contraintes de conservation, de taille finie et par des facteurs combinatoires liés par exemple à l'indiscernabilité de leur constituants ou aux densités d'états de leurs fragments. Notre but, dans ce chapitre, est de présenter le modèle mathématique le plus général de la fragmentation. Il s'agit du modèle de Percolation de Champ Moyen (appelé aussi Graphes Aléatoires dans le cadre de l'analyse des réseaux). Ce modèle apporte un formalisme rigoureux permettant de décrire et d'interpréter la fragmentation. De plus, il permet de distinguer les corrélations physiques, porteuses d'information sur le système, des corrélations triviales, dues aux contraintes combinatoires ou de conservation.

Les Graphes Aléatoires (GA), sont le modèle mathématique le plus général pour des systèmes composés d'un ensemble d'objets en interaction. Ce modèle est composé seulement de sites connectés par des liens. Il a de nombreuses applications dans l'étude de réseaux réels aussi bien que de systèmes physiques. Des exemples typiques sont la structure complexe des nids de termite [33], les réseaux électriques ou la diffusion de maladies [34]. Pour les systèmes physiques, les sites représentent des nucléons [35], des atomes [36] ou des molécules [37] et

les liens représentent leurs énergies de liaison. L'importance théorique de ce modèle est due à sa simplicité et sa flexibilité. Il permet de décrire des systèmes de natures très différentes [38]. Par exemple, le modèle des GA, appelé aussi le modèle Erdös et Rényi [39], montre une transition de phase quand le nombre moyen de liens par site est égal à un et l'évolution des caractéristiques du système près du point critique est décrite par un jeu d'exposants universels [40, 41]. D'autre part, quand ce modèle est utilisé pour étudier la manière dont les sites se séparent en fragments lorsque le nombre de liens n'est pas suffisant de maintenir son intégrité, il est appelé Percolation de Champ Moyen (MFP[1]) [40]. Ce modèle montre comment un système sans corrélations physiques se dissocie quand il est soumis à de l'énergie d'excitation qui casse les liens. Le modèle MFP a été utilisé pour étudier des nucléons dans un noyau [42, 43], des atomes formant un agrégat atomique [55, 44] ou la fragmentation des molécules [45]. La structure du réseau de liens n'a pas de signification particulière, l'information pertinente est la probabilité des partitions. Dans les applications physiques, les sites sont placés dans un champ moyen commun où la géométrie du réseau ne joue pas de rôle.

Nous allons montrer que les probabilités de toutes les partitions possibles, pour une énergie d'excitation donnée, peuvent être obtenues de manière exacte par des équations algébriques. L'application du modèle MFP à la fragmentation d'un noyau a été publiée par P. Désesquelles, (2011) [46]. Dans le cadre de ce chapitre, nous allons utiliser ce modèle pour décrire et interpréter la fragmentation des agrégats homogènes et hétérogènes soumis à une énergie d'excitation.

Quand on dépose une énergie donnée dans l'agrégat, on obtient un ensemble microcanonique de partitions, chaque partition possède un poids. Le calcul exact du poids d'une partition quelconque à l'aide du modèle MFP, procède de la manière suivante :

Dans la première étape, nous établissons les équations algébriques des facteurs combinatoires intervenants dans l'expression des poids microcanoniques de toutes les partitions homogènes et hétérogènes. Puis, nous poursuivons ce travail en calculant le terme de densité d'états dans ce modèle, ce qui nous permet de résoudre de manière exacte le mécanisme de fragmentation des Graphes Aléatoires. Ensuite, nous introduisons une extension de ce modèle en ajoutant un terme lié à l'énergie cinétique des fragments. A partir de cette modification, nous montrons qu'il n'existe pas de loi d'échelle des probabilités des partitions avec l'énergie déposée dans l'agrégat parent. Enfin, pour valider les équations algébriques, les probabilités calculées des partitions seront comparées aux probabilités obtenues par simulation Monte Carlo.

Dans le cadre de cette thèse, nous avions deux buts en résolvant ce modèle :

[1]Mean Field Percolation

- Le premier est de déterminer et de valider le facteur combinatoire représentant le nombre de possibilités de répartition des atomes dans les fragments.
- Le deuxième est de créer un premier programme de fragmentation statistique, pour un modèle plus simple que MMMC[2], dont nous serons capables de valider les résultats (probabilités des partitions) à l'aide des équations algébriques.

[2]Microcanonical Metropolis Monte Carlo

2.1 Solution du modèle MFP homogène

Nous allons consacrer cette partie à la présentation de la solution exacte du modèle MFP pour la fragmentation des agrégats homogènes (c'est-à-dire formés d'un seul type d'atomes). Notre but est d'établir les équations algébriques donnant la probabilité de toutes les partitions possibles pour une énergie d'excitation donnée de l'agrégat parent.

2.1.1 Description du modèle

2.1.1.1 Partitions

Une fragmentation d'un agrégat parent de S sites, est représentée par une *partition* (ensemble des tailles de ses fragments). Chaque partition est caractérisée par un vecteur $\mathbf{n}$ sous la forme : $\mathbf{n} = (n_1, ..., n_s, ..., n_S)$, dont la composante n_s est le nombre de fragments de s sites. La somme des composantes du vecteur $\mathbf{n}$, appelée multiplicité, $M = \sum_s n_s$, est le nombre de fragments de la partition et la conservation de la "masse" (nombre total de sites) est satisfaite si $\sum_s s\, n_s = S$.

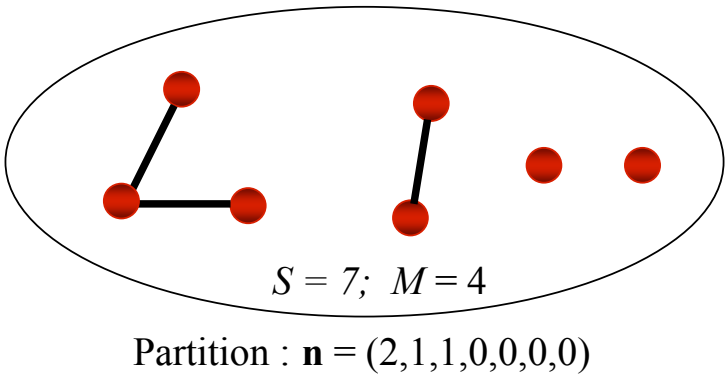

FIG. 2.1 – *Illustration d'une partition de l'agrégat de $S = 7$ sites en $M = 4$ fragments.*

2.1.1.2 Conservation de l'énergie

Dans ce modèle, on considère un agrégat de S sites indiscernables. L'état fondamental du système est défini comme la situation dans laquelle des liens connectent toutes les paires de sites. Dans cet état, deux sites quelconques sont reliés par un lien d'énergie $E_{\text{lien}} = -1$. Pour briser un lien, il faut fournir une unité d'énergie, ainsi, l'énergie de l'état fondamental d'un agrégat de S sites est :

$$E_{\text{g}}(S) = -\frac{S(S-1)}{2} \tag{2.1}$$

Un agrégat est à l'état excité si des liens sont cassés à partir de l'état fondamental et à condition qu'il n'y ait pas de fragmentation de l'agrégat. Tous les sites sont connectés directement ou indirectement via les autres sites. Par exemple, l'agrégat avec un ou deux sites n'a pas d'état excité et l'agrégat de trois sites a un état fondamental $E_{\rm g}(3) = -3$ et un seul état excité $E^* = 1$.

L'énergie de liaison $E_{\rm b}(\mathbf{n})$ d'une partition est l'énergie minimale que le milieu extérieur doit fournir à l'agrégat parent à l'état fondamental pour le dissocier en fragments dans l'état fondamental. Dans ce modèle, elle est la différence du nombre de liens de l'agrégat parent et des fils dans leurs états fondamentaux. A l'aide de l'Eq. (2.1), on peut montrer qu'elle peut aussi s'écrire :

$$E_{\rm b}(\mathbf{n}) = \frac{1}{2}(S^2 - \sum_{s=1}^{S} s^2\, n_s) \tag{2.2}$$

Si l'énergie d'excitation de l'agrégat parent E^* est strictement supérieure à l'énergie de liaison $E_{\rm b}(\mathbf{n})$ de la partition $\mathbf{n}$, l'énergie restante est répartie entre les fragments sous forme d'énergies d'excitation. L'énergie d'excitation totale des fragments s'écrit alors :

$$E^* = E_{\rm b}(\mathbf{n}) + \sum_{i=1}^{M} E_i^* \tag{2.3}$$

où E_i^* est l'énergie d'excitation de $i^{\rm ème}$ fragment.

Un exemple de répartition de l'énergie déposée dans l'agrégat parent E^* entre énergie de liaison et énergie d'excitation des fragments, est montré dans la figure 2.2. Chaque lien brisé est associé soit à de l'énergie de liaison soit à de l'énergie d'excitation.

Pour illustrer ce modèle, nous présentons toutes les partitions accessibles, avec leurs énergies de liaison, de l'agrégat de $S = 7$ sites dans la table 2.1. Si l'énergie d'excitation est $E^* = 16$, on obtient 8 partitions possibles. Les 7 autres partitions ne peuvent se produire car l'énergie fournie à l'agrégat parent est soit inférieure à leurs énergies de liaison soit supérieure à l'énergie permettant à l'agrégat de rester connecté. On trouve que la partition de plus basse énergie de liaison (ou de dissociation) est celle comprenant deux fragments de un et six sites (voir table 2.1). Si l'énergie déposée dans l'agrégat parent est inférieure à six, la fragmentation ne peut pas se produire. A partir de l'énergie déposée $E^* \geq 6$, on obtient les chaînes de fragmentation et quand $E^* = 21$, tous les sites sont séparés.

Partition (**n**)	Multiplicité (M)	$E_{\rm b}$(**n**)	$\sum_{i=1}^{M} E_i^*$ si $E^* = 16$
n=(0,0,0,0,0,0,1)	1	0	impossible
n=(1,0,0,0,0,1,0)	2	6	10
n=(0,1,0,0,1,0,0)	2	10	6
n=(0,0,1,1,0,0,0)	2	12	4
n=(2,0,0,0,1,0,0)	3	11	5
n=(1,1,0,1,0,0,0)	3	14	2
n=(1,0,2,0,0,0,0)	3	15	1
n=(0,2,1,0,0,0,0)	3	16	0
n=(3,0,0,1,0,0,0)	4	15	1
n=(2,1,1,0,0,0,0)	4	17	impossible
n=(1,3,0,0,0,0,0)	4	18	impossible
n=(4,0,1,0,0,0,0)	5	18	impossible
n=(3,2,0,0,0,0,0)	5	19	impossible
n=(5,1,0,0,0,0,0)	6	20	impossible
n=(7,0,0,0,0,0,0)	7	21	impossible

TAB. 2.1 – Les 15 partitions, avec leurs énergies de liaison, de l'agrégat de $S = 7$ sites. La dernière colonne donne l'énergie d'excitation des fragments si l'énergie d'excitation est $E^* = 16$. On obtient 8 partitions, "impossible" indique que l'énergie d'excitation est excessive ou insuffisante pour produire la partition.

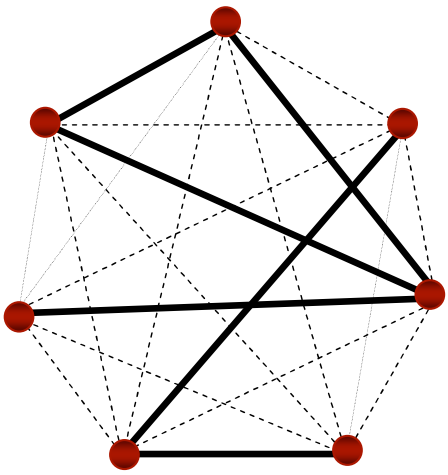

FIG. 2.2 – *Un exemple de fragmentation de l'agrégat de $S = 7$ sites en 2 fragments de 3 et 4 sites indiqués par des points rouges. Les segments gras correspondent aux liens. Les trois segments fins montrent les positions des liens cassés qui contribuent à l'énergie d'excitation des fragments et les segments tiretés montrent les liens cassés correspondant à l'énergie de liaison.*

2.1.2 Probabilité des partitions

Pour déterminer la probabilité de toutes les partitions possibles pour une énergie d'excitation donnée, pour le modèle MFP, nous établissons les expressions algébriques du poids microcanonique de chaque partition dans le cas général. Ce poids dépend de deux facteurs qui représentent respectivement le nombre de manières de répartir les sites dans les fragments et la répartition de l'énergie d'excitation parmi les fragments.

2.1.2.1 Le facteur combinatoire

Nous considérons tout d'abord le facteur combinatoire représentant le nombre de manières de répartir les S sites dans une partition $\mathbf{n}$. Il y a $S!$ manières de trier les sites. Cependant, la permutation des sites à l'intérieur de chaque fragment ne change rien, il faut donc diviser ce produit par $\prod_s s!^{n_s}$. Il faut aussi tenir compte du fait que plusieurs fragments ayant la même taille sont indiscernables, il faut donc pondérer par $\prod_s n_s!$. Finalement, le facteur combinatoire d'une partition donnée est :

$$w_{\text{comb}}(\mathbf{n}) = \frac{S!}{\prod_{s=1}^{S} s!^{n_s}\, n_s!} \tag{2.4}$$

2.1.2.2 La densité d'états

Comme nous l'avons dit précédemment, le second facteur rend compte du poids de la partition lié à l'énergie d'excitation des fragments. Pour l'obtenir, il est important de

connaître leurs densités d'états en fonction de l'énergie d'excitation ($\rho(s_i, E_i^*)$ pour le $i^{\text{ème}}$ fragment). Dans le modèle MFP, la densité d'états correspondant à chaque niveau d'énergie d'excitation E^* (la dégénéressence du niveau d'énergie) d'un agrégat, est égale au nombre de manières de choisir les E^* liens cassés sans fragmentation de l'agrégat.
Par exemple, l'agrégat de $S = 4$ sites a trois niveaux excités correspondant aux énergies d'excitation $E^* = \{1, 2, 3\}$. Les densités d'états $\rho(S, E^*)$ sont respectivement égales à 6, 15 et 16. Ces valeurs correspondent aux nombres de manières de choisir 1, 2 et 3 liens cassés sans fragmentation du cluster, montrés dans la figure 2.3. Il y a une seule configuration correspondant à l'état fondamental $E^* = 0$, ainsi, la densité d'états $\rho(4, 0) = 1$. Quand 1 ou 2 liens sont brisés, le cluster reste toujours connecté donc $\rho(4, 1) = \binom{6}{1} = 6$, $\rho(4, 2) = \binom{6}{2} = 15$. Par contre, lorsque 3 liens sont brisés seules $\rho(4, 3) = 16$ configurations parmi les $\binom{6}{3} = 20$ possibles ne libèrent pas de site. Quand le nombre de liens cassés est supérieur ou égal à 4, le nombre de liens restants n'est pas suffisant de maintenir l'intégrité du cluster. Il n'existe donc aucune configuration correspondant à ces niveaux d'énergie, ainsi, les densités d'états sont égales à zéro.

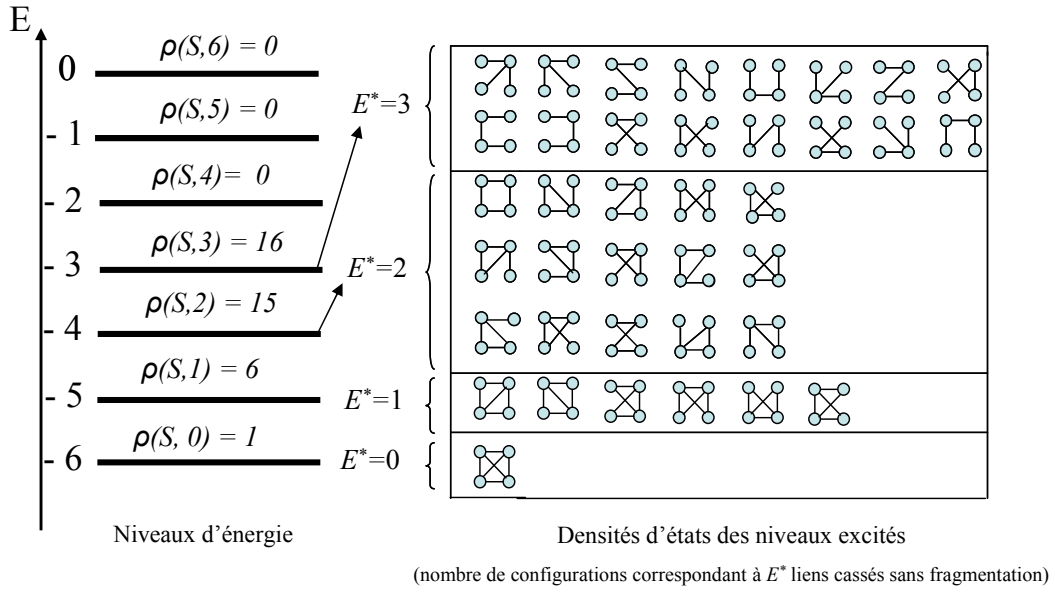

FIG. 2.3 – *Illustration des niveaux d'énergie et leurs densités d'états pour l'agrégat de $S = 4$ sites, pour le modèle MFP.*

Ainsi, le terme relatif à l'énergie d'excitation des fragments dans poids microcanonique de la partition, est déterminé via les densités d'états de tous les M fragments formant la partition correspondant à tous les niveaux excités possibles.

2.1.2.3 Poids de la partition

Lorsqu'on dépose une énergie E^* dans un agrégat parent à l'état fondamental, on obtient un ensemble de partitions possibles après la fragmentation. Toutes les partitions accessibles doivent satisfaire la conservation de l'énergie représentée par la formule (2.3). Chaque partition possède une énergie d'excitation totale des fragments, et cette énergie doit être répartie parmi les fragments. Une manière de répartir l'énergie d'excitation des fragments est représentée par un vecteur de M dimensions : $\mathbf{E} = (E_1^*, ..., E_M^*)$, avec les contraintes :

$$E_i^* \in [0, (s_i - 1) \times (s_i - 2)/2] \qquad \text{et} \qquad \sum_i E_i^* = E^* - E_\mathrm{b}(\mathbf{n})$$

où E_i^* est l'énergie d'excitation de $i^{\text{ème}}$ fragment avec s_i sites et la valeur $(s_i-1)\times(s_i-2)/2$, est l'énergie d'excitation maximale de l'agrégat de s_i sites ne menant pas nécessairement à la fragmentation. En effet, pour relier s sites, il faut au minimum $(s-1)$ liens.
A chaque partition est associé un poids microcanonique (le nombre total de micro-états) qui dépend des densités d'états des fragments $\rho(s_i, E_i^*)$. Ces densités prennent des valeurs très différentes et ont une influence dominante sur la fragmentation.
Finalement, le poids d'une partition pour une énergie d'excitation déposée E^* dans un agrégat parent à l'état fondamental, est calculé par la formule suivante :

$$w(\mathbf{n}, E^*) = w_\mathrm{comb}(\mathbf{n}) \sum_{\substack{\mathbf{E} \\ \sum_i E_i^* = E^* - E_\mathrm{b}(\mathbf{n})}} \prod_{i=1}^{M} \rho(s_i, E_i^*) \tag{2.5}$$

où la somme porte sur toutes les répartitions de l'énergie disponible $E^* - E_\mathrm{b}(\mathbf{n})$ entre les fragments. Toute la thermodynamique du système peut être dérivée de cette équation. Surtout, elle permet de déterminer la probabilité d'apparition d'une partition correspondant à une énergie d'excitation donnée de l'agrégat parent. Elle est calculée par :

$$P_\mathrm{MFP}(\mathbf{n}|E^*) = \frac{w(\mathbf{n}, E^*)}{\sum_\mathbf{n} w(\mathbf{n}, E^*)} \tag{2.6}$$

où la somme porte sur toutes les partitions possibles.

2.1.2.4 Relation de récurrence pour la densité d'états des agrégats

Comme nous l'avons dit précédemment, la densité de niveaux des agrégats joue un rôle très important dans le calcul du poids microcanonique des partitions. Nous n'avons pas encore montré comment elle pouvait être déterminée. Un code informatique évaluant chaque configuration et vérifiant que le cluster reste bien connecté pourrait être utilisé seulement pour les petits systèmes (nombre de sites inférieur à dix). Pour les gros systèmes,

la densité de niveau peut être obtenue en utilisant une relation de récurrence. La densité d'un niveau excité E^* est le nombre de configurations de liens ne menant pas à la fragmentation de l'agrégat. Il est donc égal au nombre total de configurations correspondant à E^* liens cassés : $\binom{-E_g}{E^*}$, diminué de la somme de tous les poids des autres partitions. On a donc :

$$\rho(S, E^*) = \binom{-E_g}{E^*} - \sum_{\mathbf{n} \neq (0,\ldots,0,1)} w_{\text{comb}}(\mathbf{n}) \sum_{\sum_i E_i^* = E^* - E_b(\mathbf{n})} \prod_{i=1}^{M} \rho(s_i, E_i^*) \tag{2.7}$$

Dans le terme de droite, le nombre de sites maximal du facteur de densité d'états est de $s_i = S - 1$ et l'énergie d'excitation E_i^* est inférieure ou égale à E^*. Cette équation permet donc de calculer récursivement la densité d'états d'un agrégat de taille et d'énergie d'excitation quelconques.

Nous montrons la densité d'états, pour le modèle de MFP, en fonction du nombre de sites et de l'énergie d'excitation dans la figure 2.4. On constate que la densité de niveaux augmente

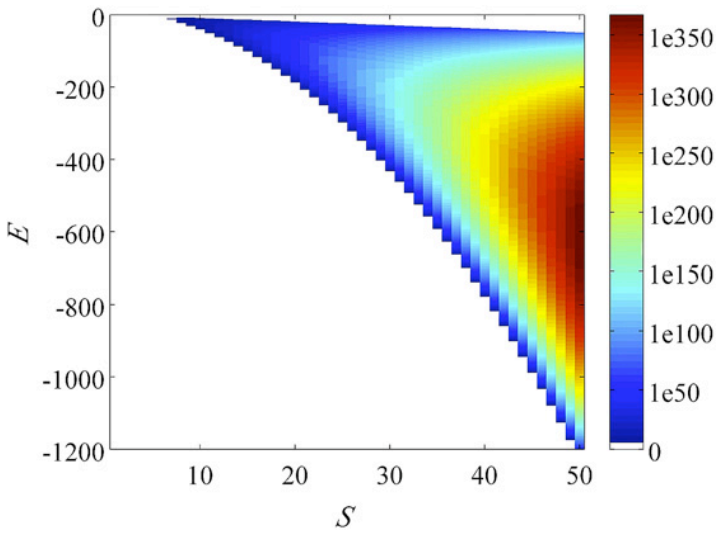

FIG. 2.4 – *Densité de niveaux du modèle MFP. L'axe horizontal représente la taille du système (nombre de sites) et l'axe vertical représente son énergie d'excitation (nombre de liens cassés).*

très rapidement avec le nombre de sites. Pour un agrégat de 50 sites ($E_g = -1225$), la densité de niveaux maximale est de l'ordre de 10^{367}. Pour un système aussi gros, les codes de simulation aléatoire peuvent seulement évaluer les probabilités des quelques partitions les plus probables. Certaines quantités sont même inaccessibles aux codes Monte Carlo. Par exemple, la probabilité de fission d'un agrégat de 50 sites est comprise entre 10^{-354} et 10^{-8} selon l'énergie d'excitation.

2.1.2.5 Résultats concernant la structure des GA

Dans cette section, nous montrons comment nos résultats peuvent être utilisés pour trouver des informations sur la structure interne de l'agrégat. Cela n'a pas d'intérêt pour la suite de ce travail mais représente un des buts de la théorie des graphes. D'abord, un paramètre très important des GA est la résilience, qui est la probabilité que tous les sites continuent à appartenir au même agrégat quand un nombre de liens donné sont cassés. Elle est calculée en utilisant une relation de récurrence dérivée de l'équation (2.7) :

$$P_{\text{res}}(S,E^*) = 1 - \frac{1}{\binom{-E_{\text{g}}}{E^*}} \sum_{\mathbf{n}\neq(0,\ldots,0,1)} w_{\text{comb}}(\mathbf{n}) \sum_{\substack{\mathbf{E} \\ \sum_i E_i^* = E^* - E_{\text{b}}(\mathbf{n})}} \prod_{i=1}^{M} \binom{-E_{\text{gi}}}{E_i^*} P_{\text{res}}(s_i, E_i^*) \qquad (2.8)$$

La figure 2.5, présente la probabilité de fragmentation $(1 - P_{\text{res}})$ en fonction de la taille de l'agrégat (nombre de sites) et de l'énergie.

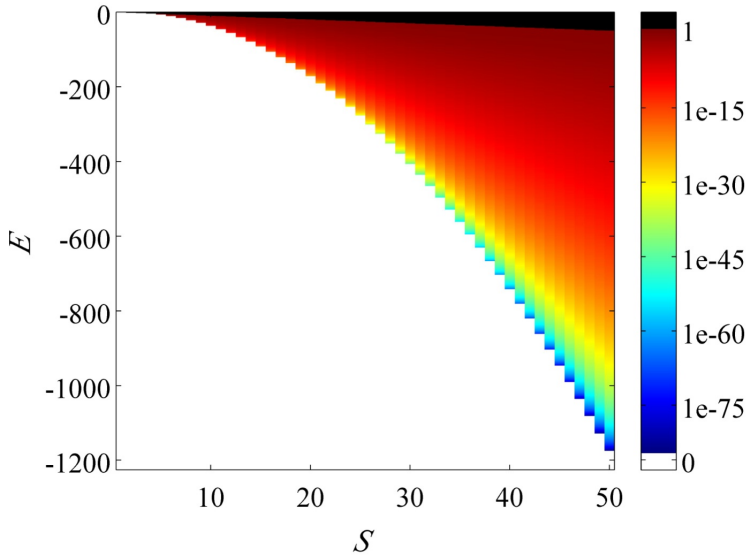

FIG. 2.5 – *Résilience des GA. La probabilité de fragmentation $(1 - P_{res})$ est tracée en fonction de la taille de l'agrégat (nombre de sites) et de l'énergie.*

Une autre caractéristique importante de l'agrégat est le nombre de "cutting bonds", c'est-à-dire les liens tels que, s'ils sont cassés, l'agrégat se dissocie en deux fragments. On peut aussi établir l'équation donnant le nombre de "cutting bonds" moyen. La probabilité de casser une première fois un agrégat quand on coupe le $(E^*+1)^{\text{ième}}$ lien est égal à la probabilité qu'il n'ait pas été cassé plus tôt $(P_{\text{res}}(S,E^*))$ multiplié par la probabilité que la fragmentation ait lieu pour le $(E^*+1)^{\text{ième}}$ lien. Cette dernière est égale à la proportion de "cutting bonds", d'où :

$$P_{\text{coupe}}(S,E^*+1) = P_{\text{res}}(S,E^*)\frac{\overline{n}_{\text{cut}}}{-E_{\text{g}} - E^*} \qquad (2.9)$$

où $\overline{n}_{\text{cut}}$ est le nombre de "cutting bonds" moyen et $(-E_{\text{g}} - E^*)$ est le nombre total de liens restants.
D'autre part, cette probabilité est déterminée par :

$$P_{\text{coupe}}(S, E^* + 1) = P_{\text{res}}(S, E^*) - P_{\text{res}}(S, E^* + 1) \tag{2.10}$$

A partir des équations (2.9) et (2.10), on obtient le nombre de "cutting bonds" moyen :

$$\overline{n}_{\text{cut}} = (-E_{\text{g}} - E^*) \left(1 - \frac{P_{\text{res}}(S, E^* + 1)}{P_{\text{res}}(S, E^*)}\right) \tag{2.11}$$

et il peut être calculé en utilisant la formule de récurrence (2.7).

2.1.2.6 Poids des partitions en ajoutant l'énergie cinétique

L'objectif de cette partie est d'introduire une extension de ce modèle qui cherche à se rapprocher d'un système physique réel. Dans la partie précédente, nous avons établi les expressions algébriques permettant de calculer les poids des partitions. Ces poids ne contiennent pas de termes liés à l'énergie cinétique des fragments. Cependant, après la fragmentation d'un système physique réel, les fragments ont une énergie cinétique. Il est donc intéressant de prendre en compte un terme associé à l'énergie cinétique des fragments. On sait que pour une partition donnée, l'énergie disponible du système, provient de l'énergie déposée initiale E^* diminuée de l'énergie de liaison. Elle est divisée en deux contributions : l'énergie d'excitation et l'énergie cinétique des fragments. A partir de cette modification, le poids pour chaque partition possible à une énergie d'excitation initiale donnée, est calculé par la formule suivante :

$$w(\mathbf{n}, E^*) = w_{\text{comb}}(\mathbf{n}) \sum_{K=\max(0, E^*+E_{\text{g}}+S-M)}^{E^*-E_{\text{b}}(\mathbf{n})} w_{\text{p}}(K) \sum_{\substack{\mathbf{E} \\ \sum_i E_i^* = E^* - E_{\text{b}}(\mathbf{n}) - K}} \prod_{i=1}^{M} \rho(s_i, E_i^*) \tag{2.12}$$

où $w_{\text{p}}(K)$ représente la contribution liée à l'énergie cinétique K des fragments, la somme porte sur toutes les répartitions de l'énergie entre les fragments, qui conservent l'énergie du système.
Dans le modèle statistique MMMC calculant les rapports de branchement issus de la fragmentation des agrégats de carbone, l'expression du poids relatif à l'énergie cinétique (translationnelle et rotationnelle) des fragments est prise en compte (Díaz-Tendero et al., 2005 [54]). Dans notre calcul du terme $w_{\text{p}}(K)$, pour simplifier l'expression, nous ne tenons compte que de l'énergie translationnelle. Ainsi, le terme $w_{\text{p}}(K)$ peut être écrit comme [54] :

$$w_{\text{p}}(K) = \prod_{i=1}^{M-1} \left(\frac{2}{\lambda_i}\right)^{3/2} \frac{K^{\alpha-1}\, \pi^{\alpha}}{\Gamma(\alpha)} \tag{2.13}$$

$$\text{avec} \begin{cases} \alpha = \frac{1}{2}(3M-3) \\ \lambda_i = s_i^{-1} + (\sum_{l=1}^{i-1} s_l + s_M)^{-1} \end{cases}$$

où Γ est la fonction gamma d'Euler, M est le nombre de fragments de la partition et s_i la masse (nombre de sites) du $i^{\text{ème}}$ fragment. Le fait d'introduire une nouvelle énergie liée aux fragments a pour conséquence que les probabilités des partitions vont être décalées vers de plus hautes énergies d'excitation. La question qui se pose est de savoir si ce décalage suit une loi régulière, dite "loi d'échelle" dans la suite. Pour cela, nous traçons d'abord les courbes de probabilités de toutes les partitions possibles en fonction de l'énergie d'excitation de l'agrégat parent dans ces deux cas. Puis, pour chaque valeur $P_i = i/100$ avec $i \in [0, 100]$, si $P_i \in [P(\mathbf{n}|E^*), P(\mathbf{n}|E^*+1)]$ ou $P_i \in [P(\mathbf{n}|E^*+1), P(\mathbf{n}|E^*)]$, on calcule l'énergie d'excitation dans le cas sans énergie cinétique E^*_{si} et avec énergie cinétique E^*_{ai} pour chaque partition $\mathbf{n}$ correspondante à P_i en utilisant l'interpolation linéaire. Elle est déterminée par :

$$E^*_{ai,si}(\mathbf{n}) = E^* + \frac{|P_i - P_{a,s}(\mathbf{n}|E^*)|}{|P_{a,s}(\mathbf{n}|E^*) - P_{a,s}(\mathbf{n}|E^*+1)|}$$

où $P_{a,s}(\mathbf{n}|E^*)$ est la probabilité d'apparition de la partition $\mathbf{n}$ pour l'énergie d'excitation E^*.

On trace ensuite les courbes de E^*_a en fonction de E^*_s pour toutes les partitions possibles d'un agrégat. Si toutes ces courbes obéissent à la même loi, on montre l'existence d'une loi d'échelle. Pour cela, nous avons tracé les courbes pour l'agrégat de $S = 5$ sites sur la figure 2.6. On constate que toutes ces courbes n'obéissent pas à la même loi. Il n'existe donc pas de loi d'échelle.

En conclusion, avec l'introduction d'une extension de ce modèle en ajoutant le terme lié à l'énergie cinétique des fragments, nous montrons qu'il n'existe pas de loi d'échelle des probabilités des partitions avec l'énergie déposée dans l'agrégat parent.

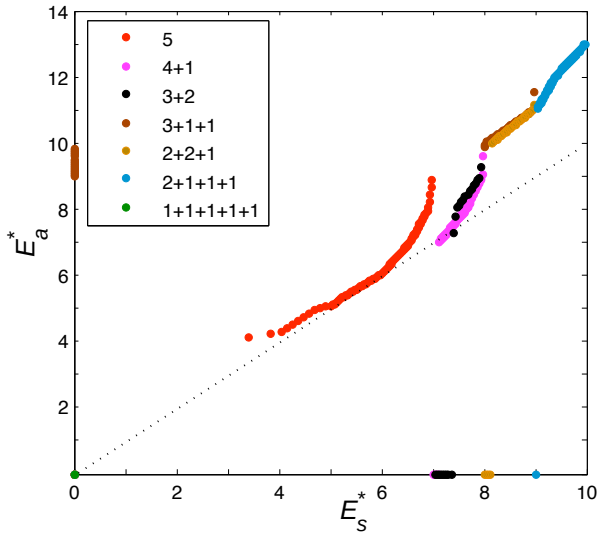

FIG. 2.6 – *L'énergie d'excitation de l'agrégat de $S = 5$ sites dans le cadre de la théorie MFP. L'énergie d'excitation dans le cas avec l'énergie cinétique E_a^* est tracée en fonction de l'énergie d'excitation dans le cas sans énergie cinétique E_s^* pour toutes les partitions possibles.*

2.2 Solution du modèle MFP hétérogène

La MFP "hétérogène" ou "colorée" est introduite pour décrire et interpréter la fragmentation des agrégats formés de différents types d'atomes. Dans ce cas, chaque type de sites (atomes) est caractérisé par une couleur. Comme pour la MFP homogène, notre but est d'établir les équations algébriques permettant de déterminer les probabilités de toutes les partitions hétérogènes pour une énergie d'excitation donnée. A chaque partition est associé un poids microcanonique, qui contient également deux facteurs représentant respectivement le nombre de manières de répartir les sites dans la partition et la répartition de l'énergie d'excitation entre les fragments. Le facteur relatif à l'énergie d'excitation des fragments, est déterminé via les densités d'états correspondant aux niveaux excités des fragments comme dans le cas de la MFP homogène. Par contre, le facteur combinatoire d'une partition hétérogène doit être calculé selon une expression différente.

Dans cette partie, nous allons présenter la description des partitions hétérogènes et les expressions algébriques du facteur combinatoire d'abord pour le cas de deux types de sites. Ensuite, nous montrerons la formule calculant le poids microcanonique des partitions hétérogènes pour une énergie d'excitation donnée, ce qui permettra de déterminer leurs probabilités.

2.2.1 Partitions hétérogènes

Nous considérons d'abord le cas de deux couleurs (deux types de sites). Un agrégat contient S_1 sites de premier type et S_2 sites de deuxième type, le nombre de sites total est donc égal à $S = S_1 + S_2$. Une partition est décrite par une matrice $\mathbf{N}$ de $(S_1+1)\times(S_2+1)$ dimensions, dont la composante $N_{s_1 s_2}$ est le nombre de fragments avec s_1 sites du premier type et s_2 sites du deuxième type (s_1 ou s_2 peuvent être nuls). La somme des composantes de la matrice $\mathbf{N}$, appelée multiplicité, $M = \sum N_{s_1 s_2}$, est le nombre de fragments de la partition et la conservation de la "masse" (nombre total de sites) donne : $\sum_{s_1,s_2} s_1\, N_{s_1 s_2} = S_1$ et $\sum_{s_1,s_2} s_2\, N_{s_1 s_2} = S_2$.

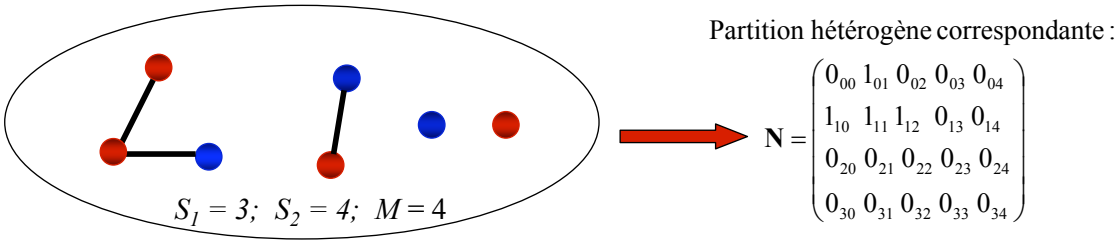

FIG. 2.7 – *Illustration d'une partition hétérogène de fragmentation d'un agrégat de deux types de sites avec $S_1 = 3$ et $S_2 = 4$ en $M = 4$ fragments.*

2.2.2 Facteur combinatoire des partitions hétérogènes

Une partition hétérogène de deux types de sites peut être formée à partir de deux partitions homogènes $\mathbf{n}_1$ et $\mathbf{n}_2$ en regroupement leurs fragments en des fragments hétérogènes. Les vecteurs $\mathbf{n}_1$ et $\mathbf{n}_2$ contiennent aussi une composante n_{10} et n_{20}. Le facteur combinatoire pour chaque partition hétérogène de deux types d'atomes est écrit sous la forme :

$$w_{\text{comb}}(\mathbf{N}) = w_{\text{comb}}(\mathbf{n}_1)\, w_{\text{comb}}(\mathbf{n}_2)\, w_{\text{group}}(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{N}). \tag{2.14}$$

Si l'on considère d'abord que les fragments sont ordonnés, le nombre de manières de distribuer les fragments des partitions homogènes $\mathbf{n}_1$ et $\mathbf{n}_2$ sera $\prod_s n_{1s}!\, n_{2s}!$. Pour éviter les comptages multiples, ce produit doit être divisé par le nombre de manières d'obtenir la même partition hétérogène. On a donc :

$$w_{\text{group}}(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{N}) = \frac{\prod_s n_{1s}!\, n_{2s}!}{\prod_{s_1}\prod_{s_2} N_{s_1 s_2}!} \tag{2.15}$$

En utilisant les équations (2.4, 2.14 et 2.15), on obtient finalement le facteur combinatoire pour les partitions hétérogènes à deux types d'atomes :

$$w_{\text{comb}}(\mathbf{N}) = \frac{S_1!\, S_2!}{\left[\prod_{s=1}^{\max(S_1,S_2)} s!^{n_{1s}+n_{2s}}\right]\left[\prod_{s_1=0}^{S_1}\prod_{s_2=0}^{S_2} N_{s_1 s_2}!\right]}. \tag{2.16}$$

Dans le cas général, lorsqu'on considère un agrégat de T types d'atomes, le facteur combinatoire d'une partition hétérogène peut être calculé par la formule suivante :

$$w_{\text{comb}}(\mathbf{N}) = \frac{\prod_{t=1}^{T} S_t!}{\left[\prod_{s=1}^{\max(S_1,\ldots,S_T)} s!^{\sum_t n_{ts}}\right]\left[\prod_{s_1=0}^{S_1}\cdots\prod_{s_T=0}^{S_T} N_{s_1\ldots s_T}!\right]}. \tag{2.17}$$

où le numérateur est le nombre de manières de répartir tous les atomes. Le premier facteur du dénominateur correspond au nombre de classements des sites dans les fragments, le deuxième est le nombre de permutations des fragments de même masse dans la partition.

2.2.3 Poids microcanonique des partitions hétérogènes

Pour une énergie d'excitation donnée E^* dans l'agrégat parent à deux types d'atomes, chaque partition hétérogène possède un poids microcanonique. Il est donné par la formule :

$$w(\mathbf{N}, E^*) = w_{\text{comb}}(\mathbf{N}) \sum_{\substack{\mathbf{E} \\ \sum_i E_i^* = E^* - E_{\text{b}}(\mathbf{N})}} \prod_{i=1}^{M} \rho(s_i, E_i^*) \tag{2.18}$$

où la somme porte sur toutes les répartitions de l'énergie d'excitation entre les fragments respectant la conservation de l'énergie. Le nombre de sites du $i^{\text{ème}}$ fragment $s_i = (s_{1i} + s_{2i})$ contient s_{1i} sites de premier type et s_{2i} sites de deuxième type.

Toutes les observables et le comportement thermodynamique du modèle peuvent être déduits de cette équation. Cette équation permet de déterminer la probabilité d'apparition d'une partitition hétérogène à une énergie d'excitation donnée. Elle est calculée par l'expression suivante :

$$P_{\text{MFP}}(\mathbf{N}|E^*) = \frac{w(\mathbf{N}, E^*)}{\sum_{\mathbf{N}} w(\mathbf{N}, E^*)} \tag{2.19}$$

où la somme porte sur toutes les partitions possibles.

2.3 Caractérisation du modèle MFP et validation par simulation Monte Carlo

Nous présentons ici les résultats du modèle MFP pour la fragmentation des agrégats. Les probabilités d'apparition de toutes les voies de fragmentation ont été obtenues par ce modèle, à l'aide des équations algébriques. Pour valider ce modèle, nous allons comparer ces probabilités avec celles obtenues par simulation Monte Carlo.

2.3.1 Diagramme de fragmentation des agrégats obtenu par le modèle MFP

Les probabilités d'apparition des voies de fragmentation des agrégats homogènes et hétérogènes ont été obtenues respectivement par les équations algébriques (2.6) et (2.19). Ces partitions seront comparées dans la partie suivante aux données expérimentales pour la fragmentation des agrégats neutres de carbone et d'hydrocarbure. Il s'agit donc du modèle MFP homogène pour des agrégats de carbone $S = S_C$ et du modèle MFP coloré pour des agrégats d'hydrocarbure $S_1 = S_C$ et $S_2 = S_H$. Les figures 2.8 et 2.9 représentent les probabilités d'apparition des voies de fragmentation, en fonction de l'énergie d'excitation, obtenues par les calculs exacts du modèle MFP pour l'agrégat homogène de $S_C = 5$ et l'agrégat hétérogène de $S_C = 4$ et $S_H = 1$ respectivement. Ces distributions seront comparées dans la section suivante aux résultats expérimentaux obtenus pour la fragmentation des agrégats de carbone C_5 et d'hydrocarbure C_4H.

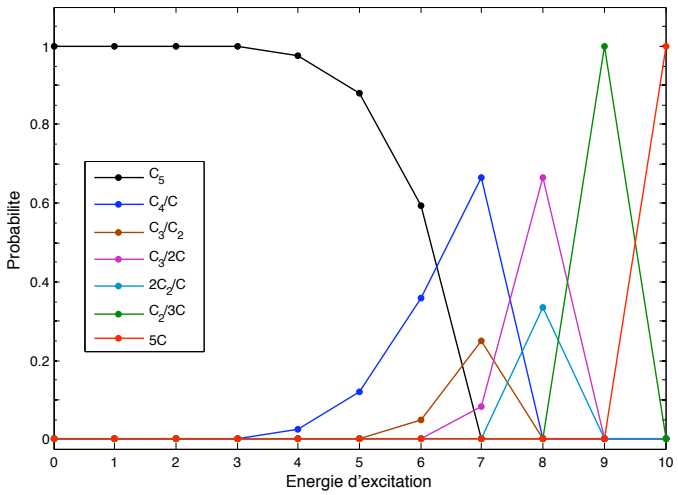

FIG. 2.8 – *Probabilités d'apparition des voies de fragmentation de l'agrégat de $S_C = 5$ en fonction de l'énergie d'excitation obtenues par le modèle MFP homogène.*

Ces figures montrent les seuils d'apparition des voies de fragmentation ainsi que la voie la plus probable correspondant à un domaine d'énergie d'excitation. On remarque que les voies à même nombre de fragments couvrent approximativement une même gamme d'énergie. Par exemple, pour la fragmentation de l'agrégat $S_C = 5$, les voies à deux fragments C_3/C_2 et C_4/C apparaissent dans le domaine d'énergie d'excitation de 4 à 8, pour les voies à trois fragments $C_3/C/C$ et $C_2/C_2/C$, la gamme d'énergie va de 7 à 9 (voir figure 2.8). On retrouve le même type de résultat dans de nombreux modèles physiques ainsi que dans de nombreux résultats expérimentaux.

Pour l'agrégat hétérogène de $S_C = 4$ et $S_H = 1$, on obtient quatre voies à deux fragments C_4/H, C_3H/C, C_3/CH et C_2H/C_2 dans le domaine d'énergie de 4 à 8 et les quatre voies à trois fragments dans le domaine d'énergie de 7 à 9 (voir figure 2.9). Bien évidemment, pour le modèle MFP, les domaines d'énergie d'excitation des canaux de fragmentation de même nombre de fragments de l'agrégat parent homogène et hétérogène de même taille (nombre d'atomes total) sont les mêmes car l'énergie associée à tous les liens est la même.

Pour vérifier notre facteur combinatoire dans le cas coloré, décrit dans l'équation (2.16),

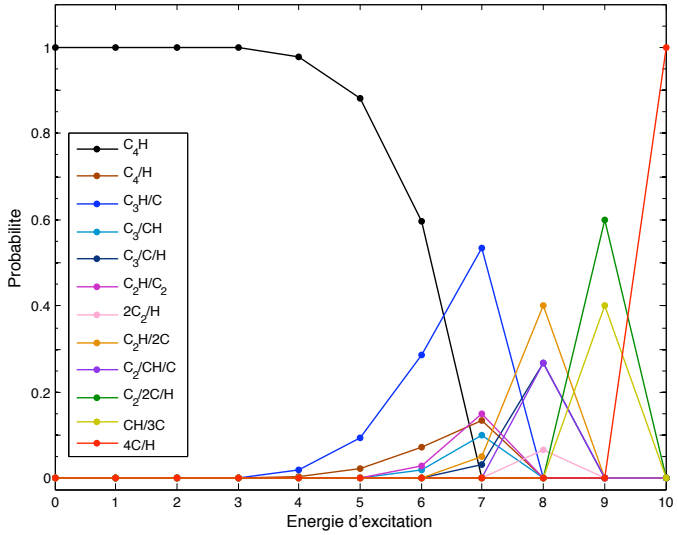

FIG. 2.9 – *Probabilités d'apparition des voies de fragmentation de l'agrégat de deux types d'atomes avec $S_C = 4$ et $S_H = 1$ en fonction de l'énergie d'excitation obtenues par le modèle MFP hétérogène.*

nous avons tracé les courbes de probabilité des partitions de l'agrégat homogène de $S_C = 5$ en les comparant avec la somme des probabilités des partitions hétérogènes de même nombre d'atomes dans les fragments pour l'agrégat de deux types d'atomes avec $S_C = 4$ et $S_H = 1$ à l'énergie d'excitation donnée. Pour chaque énergie d'excitation, nous comparons la probabilité des partitions groupées suivantes :

- ♢ C_5 avec C_4H
- ♢ C_4/C avec $C_4/H + C_3H/C$
- ♢ C_3/C_2 avec $C_3/CH + C_2H/C_2$
- ♢ $C_3/C/C$ avec $C_3/C/H + C_2H/C/C$
- ♢ $C_2/C_2/C$ avec $C_2/CH/C + C_2/C_2/H$
- ♢ $C_2/C/C/C$ avec $C_2/C/C/H + CH/C/C/C$
- ♢ $C/C/C/C/C$ avec $C/C/C/C/H$

Sur la figure 2.10 est représentée la probabilité des partitions présentées ci-dessus en fonction

de l'énergie d'excitation. On constate que les résultats obtenus sont bien les mêmes. Ce résultat ne ressemblait pas évidemment si l'on compare les expressions (2.4) et (2.16) des facteurs combinatoires homogène et hétérogène.

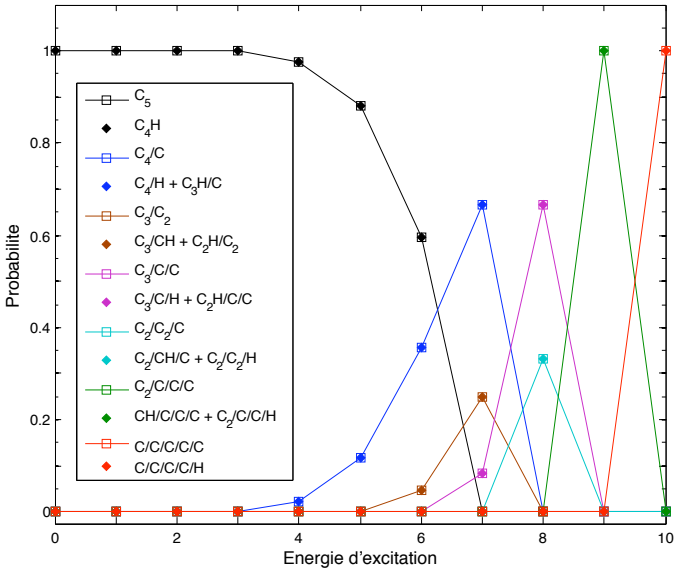

FIG. 2.10 – *Probabilités sommées des partitions de fragmentation de l'agrégat de deux types d'atomes avec* $S_C = 4$ *et* $S_H = 1$ *comparées aux probabilités pour l'agrégat homogène de* $S_C = 5$*, en fonction de l'énergie d'excitation.*

2.3.2 Probabilité des multiplicités en fonction de l'énergie d'excitation

Dans cette partie, nous présenterons les matrices représentant les probabilités des multiplicités $P_{\mathrm{MFP}}(M|E^*)$ des agrégats en fonction de l'énergie d'excitation E^* pour montrer la corrélation entre M et E^*. La probabilité $P_{\mathrm{MFP}}(M|E^*)$ est la somme de probabilités des partitions de même le nombre de fragments M. Ces probabilités respectent la normalisation suivante :

$$\forall E^*, \qquad \sum_{M=1}^{S} P_{\mathrm{MFP}}(M|E^*) = 1 \tag{2.20}$$

Pour une fragmentation d'un agrégat de S sites en M fragments, le nombre total minimum de liens nécessaires pour relier tous les sites dans les fragments est : $L_{\min} = S - M$ (chaque fragment est une chaîne linéaire). L'énergie d'excitation maximale qui doit être fournie pour produire cette fragmentation est donc :

$$E^* = -E_{\mathrm{g}} - (S - M) \tag{2.21}$$

En utilisant les équations (2.1) et (2.21), on déduit la relation, entre M et E^* pour notre modèle MFP, suivante :

$$M = E^* - \frac{S(S-3)}{2} \tag{2.22}$$

L'équation (2.22) montre que la corrélation entre M et l'énergie d'excitation maximale est linéaire avec un seuil en énergie $E^*_{\text{seuil}} = S(S-3)/2$.

Les figures 2.11 et 2.12 représentent respectivement les probabilités $P_{\text{MFP}}(M|E^*)$ en fonction de l'énergie d'excitation E^* et du nombre de fragments M pour l'agrégat de $S = 5$ qui nous intéresse et celui pour un système plus gros sur lequel l'effet est plus visible. On voit bien que, à haute multiplicité, la dispersion en énergie est très petite, la corrélation devient donc linéaire (voir figure 2.12).

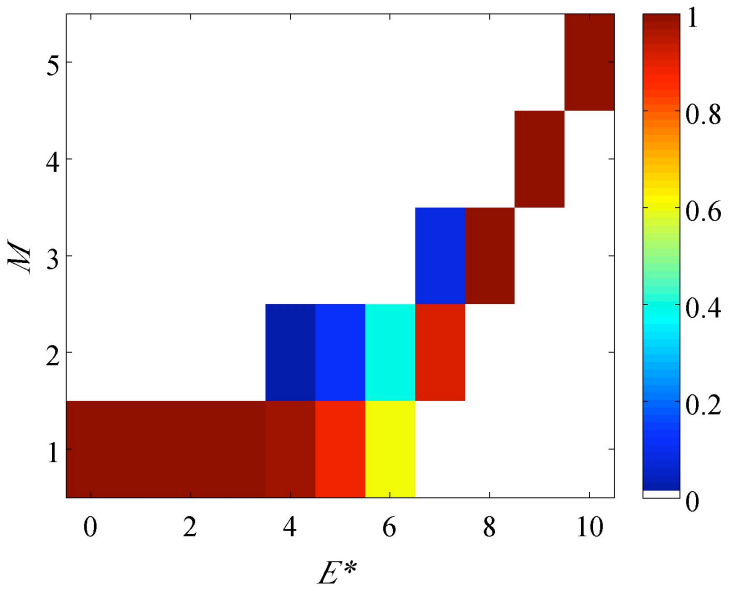

FIG. 2.11 – *Probabilité de fragmentation de l'agrégat de $S = 5$ sites en M fragments et en fonction de l'énergie d'excitation E^* pour le modèle MFP homogène.*

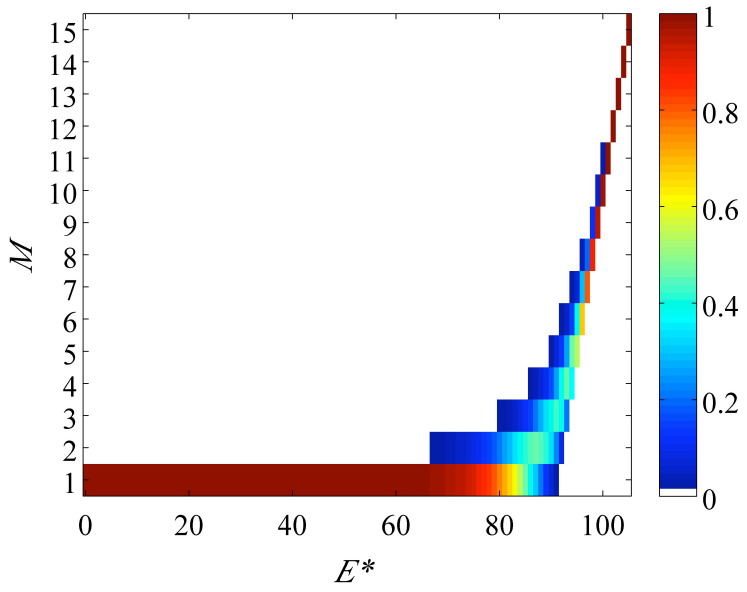

FIG. 2.12 – *Probabilité de fragmentation de l'agrégat de $S = 15$ sites en M fragments et en fonction de l'énergie d'excitation E^* pour le modèle MFP homogène.*

2.3.3 Caractérisation des distributions de probabilité

Dans les parties précédentes, nous avons montré les calculs dans le cadre du modèle MFP homogène en l'absence et en présence d'énergie cinétique. L'objectif de cette section est d'étudier les distributions de probabilité des partitions dans les deux cas. Les domaines d'énergie d'excitation correspondant à une multiplicité ou à une partition donnée, sont rassemblés dans le tableau 2.2.

		sans énergie cinétique	avec énergie cinétique
M donnée	$E^*_{\min}$	$(M-1)(S-\frac{M}{2})$	
	$E^*_{\max}$	$M+\frac{S(S-3)}{2}$	∞ sauf si $M=1:1+\frac{S(S-3)}{2}$
n donnée	$E^*_{\min}$	$E_{\rm b}=\frac{1}{2}\left[S^2(1-\frac{1}{M})-M\sigma_s^2\right]$	
	$E^*_{\max}$	$M+\frac{S(S-3)}{2}$	∞ sauf si $n_S=1:1+\frac{S(S-3)}{2}$

TAB. 2.2 – Les domaines d'énergie d'excitation correspondant à une multiplicité ou à une partition donnée dans le cadre du modèle MFP sans énergie cinétique et avec énergie cinétique.

Les remarques que nous pouvons tirer du tableau 2.2 sont les suivantes :

Pour une partition donnée

- L'énergie d'excitation minimale, pour une partition donnée, est son énergie de liaison.
- Elle peut s'exprimer en fonction de la variance de sa distribution de taille de fragment.

En effet, $\sigma_s^2 = (\frac{1}{M}\sum_{i=1}^{M} s_i^2) - (\frac{1}{M}\sum_{i=1}^{M} s_i)^2$ et $E_\mathrm{b} = \frac{1}{2}(S^2 - \sum_{i=1}^{M} s_i^2)$ (l'Eq. 2.2). E_b varie donc linéairement avec la variance : $E_\mathrm{b} = \frac{M-1}{2M}S^2 - \frac{M}{2}\sigma_s^2$. L'énergie de liaison pour des fragmentations de type "évaporation" (un gros et des très petits, donc σ_s grand) est donc inférieure à celle des fragmentations de type "spinodale" (fragments de tailles semblables, donc σ_s petit), à multiplicité donnée.

- L'énergie de liaison maximale pour une partition donnée, sans énergie cinétique, ne dépend que de sa multiplicité.

Pour une multiplicité donnée

- L'énergie d'excitation minimale dépend quadratiquement de la multiplicité.
- En l'absence d'énergie cinétique, l'énergie d'excitation maximale dépend linéairement de la multiplicité avec un seuil $E^*_\mathrm{seuil} = \frac{S(S-3)}{2}$ (voir Fig. 2.12).
- En présence d'énergie cinétique, l'énergie d'excitation n'a pas de limite supérieure sauf si la multiplicité est égale à 1, car le fragment ne peut pas avoir d'énergie cinétique de translation dans son référentiel propre.

On a vu que le seuil en énergie ne dépend que de la variance de la partition. Les probabilités des partitions dépendent des facteurs w_comb, w_rep (convolution des densités de niveaux) et, s'il y a de l'énergie cinétique, du facteur w_p. On cherche à savoir comment le modèle MFP sans énergie cinétique utilise son énergie. A multiplicité et à énergie données, favorise t'il plutôt les partitions de type "évaporation", c'est-à-dire un gros fragment et $(M-1)$ petits (donc σ_s grand) ou les partitions de type "spinodale", c'est-à-dire des fragments de même taille $s = \frac{S}{M}$ (donc σ_s petit) ?

- Pour l'évaporation on a $w_\mathrm{comb} = \binom{S}{M-1}$ ($(M-1)$ sites seuls parmi S sites), pour la décomposition spinodale, on a $w_\mathrm{comb} = \frac{S!}{(\frac{S}{M})!^M\, M!}$. Donc w_comb est plus grand pour l'évaporation que pour la spinodale.
- La densité de niveaux est une fonction qui croît plus rapidement que l'exponentielle (Fig. 2.4). Le produit des densités de niveaux des fragments est donc d'autant plus grand que le plus gros fragments est gros. Donc w_rep est plus grand pour l'évaporation que pour la spinodale.
- Pour une énergie cinétique totale donnée, l'espace des phases relatif aux impulsions des petits fragments et supérieur à celui des gros. Donc w_rep est plus grand pour l'évaporation que pour la spinodale.

Les figures 2.13 a) et 2.13 b), ci-dessous, représentent respectivement les probabilités des partitions à multiplicité $M = 2$ et $M = 4$ du C_9 en fonction de l'énergie d'excitation pour le modèle MFP homogène sans et avec énergie cinétique. Comme nous l'avons montré ci-dessus, à multiplicité donnée, plus la variance de la partition est grande plus son seuil est bas et plus sa probabilité est grande.

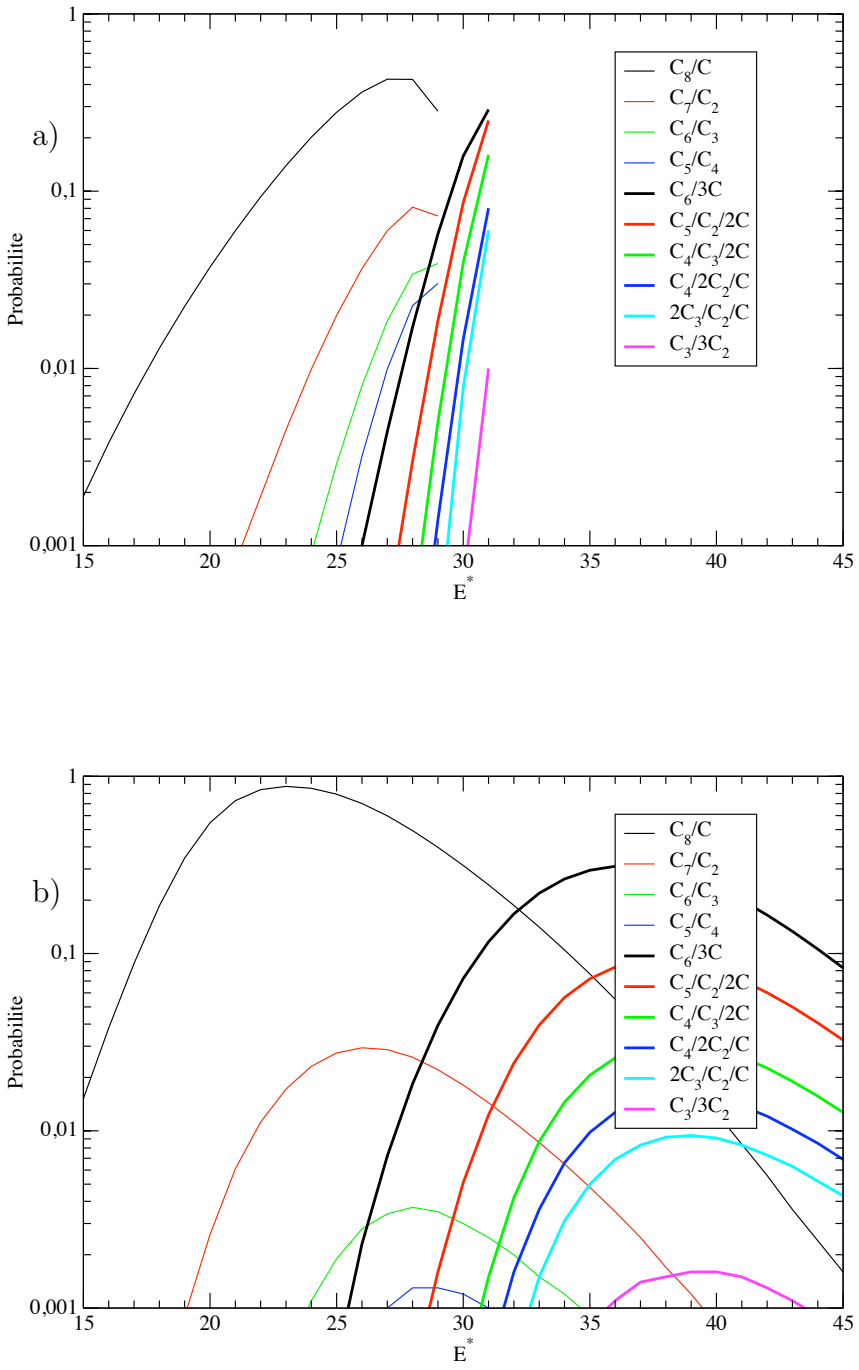

FIG. 2.13 – *Probabilités des partitions du C_9 de multiplicité $M = 2$ (traits fins) et $M = 4$ (traits gras) en fonction de l'énergie d'excitation pour le modèle MFP homogène a) sans énergie cinétique et b) avec énergie cinétique.*

2.3.4 Validation du modèle MFP par simulation Monte Carlo

Dans cette section, nous allons confronter les probabilités des partitions du modèle MFP obtenues par les équations algébriques et celles obtenues par simulation Monte Carlo. Nous considérons ici l'agrégat de $S = 7$ sites dans l'état fondamental ($E_g = -21$) soumis à l'énergie d'excitation $E^* = 15$. Le programme Monte Carlo consiste à tirer au hasard 15 liens parmi les 21 pour les casser. On regarde quelle partition est obtenue et on recommence. Les probabilités des 8 partitions possibles pour $E^* = 15$, sont calculées pour 3 valeurs du nombre total d'événements. Un événement représente un choix aléatoire de 15 liens cassés donnant une partition. La probabilité d'une partition par simulation Monte Carlo, est égale au nombre de fois où elle a été obtenue divisé par le nombre total d'événements.
Sur la figure 2.14 sont représentées les résultats pour 10^2, 10^3 et 10^4 événements. On voit que quand le nombre total d'événements augmente, les probabilités obtenues par le programme Monte Carlo convergent bien vers les probabilités calculées par les équations MFP. Différents tests, toujours positifs, ont été effectués pour des systèmes homogènes et hétérogènes de différentes tailles. Ceci valide nos équations algébriques du modèle MFP.

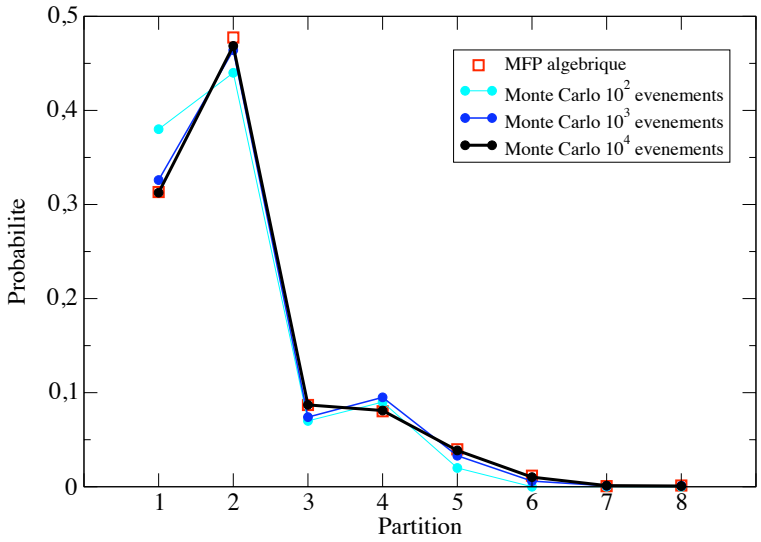

FIG. 2.14 – *Probabilités d'apparition des 8 partitions possibles obtenues par simulation Monte Carlo et par les expressions algébriques du modèle MFP, pour la fragmentation de l'agrégat de $S = 7$ sites à l'état fondamental soumis à l'énergie d'excitation $E^* = 15$.*

Dans la suite, nous présentons la comparaison entre les probabilités des partitions obtenues par les calculs exacts du modèle MFP et celles obtenues par simulation Metropolis. Le mo-

dèle MFP nous permet de créer l'architecture du nouvel algorithme de calcul Metropolis qui sera incrémenté pour le modèle MMMC hétérogène. Nous avons vu que quand on dépose une énergie dans un agrégat parent à l'état fondamental, on obtient un ensemble microcanonique de partitions possibles, chaque partition étant associée à un poids qui est calculé selon l'Eq. (2.5) dans le cas homogène ou l'Eq. (2.18) dans le cas hétérogène. Lorsque la somme totale des poids ne peut pas être calculée (ce qui n'est pas le cas du modèle MFP, où la somme est égale à $\binom{-E_g}{E^*}$ mais le sera pour le modèle MMMC appliqué à de gros systèmes), on n'est pas capable de calculer la probabilité des partitions selon l'Eq. (2.6) et l'Eq. (2.19). Les probabilités peuvent cependant être approchées asymptotiquement grâce à la méthode de Metropolis. Cet algorithme procède de la manière suivante :

- On commence par choisir une partition initiale de façon aléatoire et on calcule son poids w_i.
- Dans la boucle Metropolis, on choisit une partition finale de façon aléatoire et on calcule le poids de cette nouvelle partition w_f.
- On calcule le poids relatif de ces deux partitions $P = w_f/w_i$. La nouvelle partition est acceptée si P est supérieur à un nombre tiré aléatoirement entre 0 et 1, sinon elle est rejetée. Si elle est acceptée, cette partition deviendra la partition initiale pour l'étape suivante et on continue à choisir une nouvelle partition de la même manière.
- La probabilité d'une partition est égale au nombre de fois où elle a été acceptée divisé par le nombre total d'événements.

Sur les figures 2.15 et 2.16, sont représentées respectivement les probabilités des partitions obtenues par simulation Metropolis et celles obtenues par les calculs exacts du modèle MFP pour la fragmentation d'un agrégat homogène parent de $S = 7$ sites et d'un agrégat hétérogène parent de $S_1 = 2$ et $S_2 = 4$ sites, à l'état fondamental soumis à une énergie d'excitation donnée. Pour l'agrégat de $S = 7$ sites, on obtient 8 partitions possibles pour une énergie d'excitation $E^* = 15$. On obtient 11 partitions possibles pour l'agrégat hétérogène de deux types d'atomes avec $S_1 = 2$ et $S_2 = 4$ soumis à l'énergie d'excitation $E^* = 10$. Nous constatons que les résultats obtenus par simulation Metropolis sont cohérents avec ceux issus par les calculs exacts du modèle MFP. Lorsque le nombre d'événements augmente, les barres d'erreur du calcul Metropolis diminuent. La simulation Metropolis converge bien vers les résultats exacts du modèle MFP pour un nombre total d'événements supérieur à 10^6 (voir figure 2.15). Si le nombre d'atomes des agrégats est trop grand, la convergence de la simulation Metropolis vers les probabilités exactes nécessite un temps de calcul rédhibitoire.

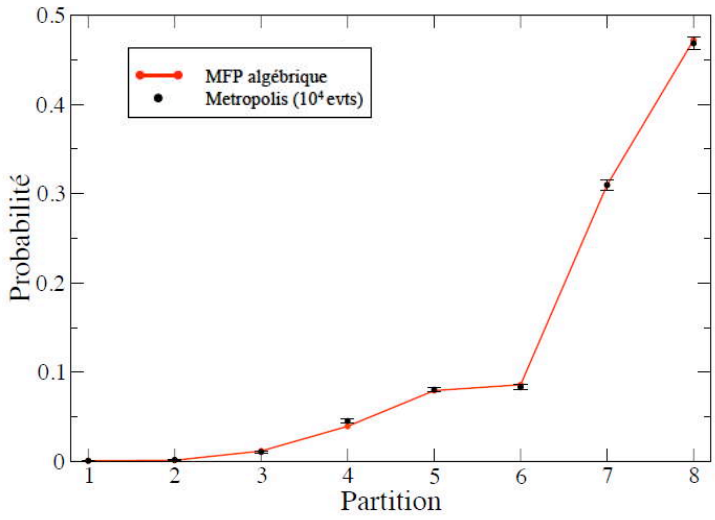

FIG. 2.15 – *Probabilités d'apparition des 8 partitions possibles obtenues par simulation Metropolis et par les expressions algébriques du modèle MFP, pour la fragmentation de l'agrégat de $S = 7$ sites à l'état fondamental soumis à l'énergie d'excitation $E^* = 15$. Les barres d'erreur indiquent les fluctuations statistiques. (Les partitions sont ici classées par probabilités croissantes).*

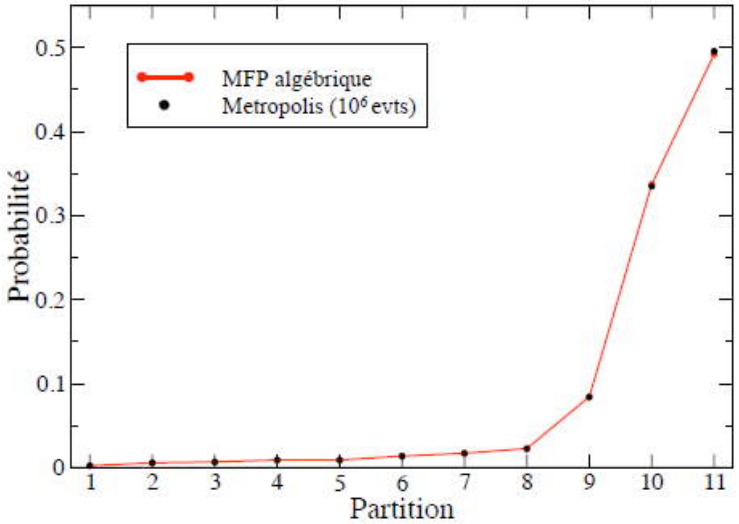

FIG. 2.16 – *Probabilités d'apparition des 11 partitions possibles obtenues par simulation Metropolis et par les expressions algébriques du modèle MFP, pour la fragmentation de l'agrégat hétérogène de deux types de sites avec $S_1 = 2$ et $S_2 = 4$, à l'état fondamental soumis à l'énergie d'excitation $E^* = 10$. (Les partitions sont ici classées par probabilités croissantes).*

2.4 Comparaison du modèle MFP aux données expérimentales

L'objectif de cette partie est une rapide comparaison des résultats expérimentaux des rapports de branchement[3] des voies de fragmentation des agrégats carbonés et hydrogénés neutres à nos résultats obtenus par les calculs exacts du modèle MFP. Il ne s'agit pas pour nous de valider la MFP en tant que modèle physique, mais d'observer les différences entre ses rapports de branchement et ceux de l'expérience pour voir quelles conclusions physiques peuvent en être tirées. La MFP donne la probabilité d'obtenir une voie de fragmentation pour une énergie d'excitation donnée. La distribution d'énergie d'excitation (de liens cassés) est ajustée pour que les probabilités des voies expérimentales soient reproduites d'une façon optimale. L'ajustement est obtenu en résolvant l'équation de Fredholm discrète :

$$P_{\rm exp}(\mathbf{n}) = \sum_{E^*=0}^{-E_{\rm g}} D(E^*)\, P_{\rm MFP}(\mathbf{n}|E^*) \tag{2.23}$$

où $P_{\rm exp}(\mathbf{n})$ sont les rapports de branchement expérimentaux, $D(E^*)$ est la distribution d'énergie d'excitation de la molécule et $P_{\rm MFP}(\mathbf{n}|E^*)$ est la probabilité d'apparition de la partition $\mathbf{n}$ pour une énergie d'excitation E^*, issue du modèle MFP.
La solution positive de cette équation (2.23) a été calculée en utilisant l'algorithme backtracing Bayesien proposé par P. Désesquelles [47]. Nous approfondirons l'algorithme de cette méthode dans le quatrième chapitre où nous discuterons de la comparaison du modèle microcanonique pour la fragmentation des agrégats aux résultats expérimentaux.

► **Cas du C_5**

Nous allons maintenant comparer les résultats expérimentaux pour le C_5 avec ceux obtenus par notre calcul en utilisant le backtracing. Les rapports de branchement expérimentaux ont été obtenus par capture électronique suite à une collision à haute vitesse ($v = 2.6$ u.a.) de l'agrégat monochargé C_5^+ avec des atomes d'hélium, par G. Martinet et al. [48] au Tandem d'Orsay avec le système de détection AGAT. La figure 2.17(a) représente la distribution d'énergie d'excitation obtenue par la méthode d'ajustement sur les rapports de branchement pour le C_5. La forme de la distribution de $E^* = 0$ à 3 n'a pas de signification car les $E^* < 4$ ne permettent pas la fragmentation du système. Nous présentons sur la figure 2.17(b), les rapports de branchement des partitions de fragmentation du C_5 obtenus par l'expérience [48] et par le calcul exact du modèle MFP pour la distribution d'énergie d'excitation ajustée. On observe que, pour les multiplicités 2, les probabilités du calcul MFP

[3]Rapport de branchement est la proportion d'une voie de fragmentation par rapport aux autres voies possibles à une énergie d'excitation donnée.

ne sont pas en bon accord avec les résultats expérimentaux. La partition C_3/C_2 est la voie de fragmentation dominante prévue par l'expérience, ce qui peut s'expliquer par le fait que l'énergie de dissociation obtenue par le calcul *ab initio* pour la molécule C_5 [8, 48] pour ce canal est la plus basse. Pour le modèle MFP, par contre, la voie C_3/C_2 est toujours minoritaire (voir figure 2.8) quelle que soit l'énergie d'excitation. Afin d'affiner la comparaison expérience-théorie, nous montrons sur la figure 2.18, les rapports de branchement du C_5 en fonction de nombre de fragments émis. Ces rapports sont obtenus par sommation des différentes voies de fragmentation de même le nombre de fragments. Ici, la fragmentation en deux fragments est la plus probable. On constate que l'accord entre l'expérience et la théorie MFP est fort. L'étude des rapports de branchement en nombre de fragments apporte une information physique importante puisqu'il existe une relation entre le nombre de fragments émis et l'énergie déposée dans la molécule. Comme il s'agit d'une loi très générale, il s'en suit que le fait qu'un modèle reproduire la distribution de multiplicité expérimentale ne suffit pas à valider ce modèle.

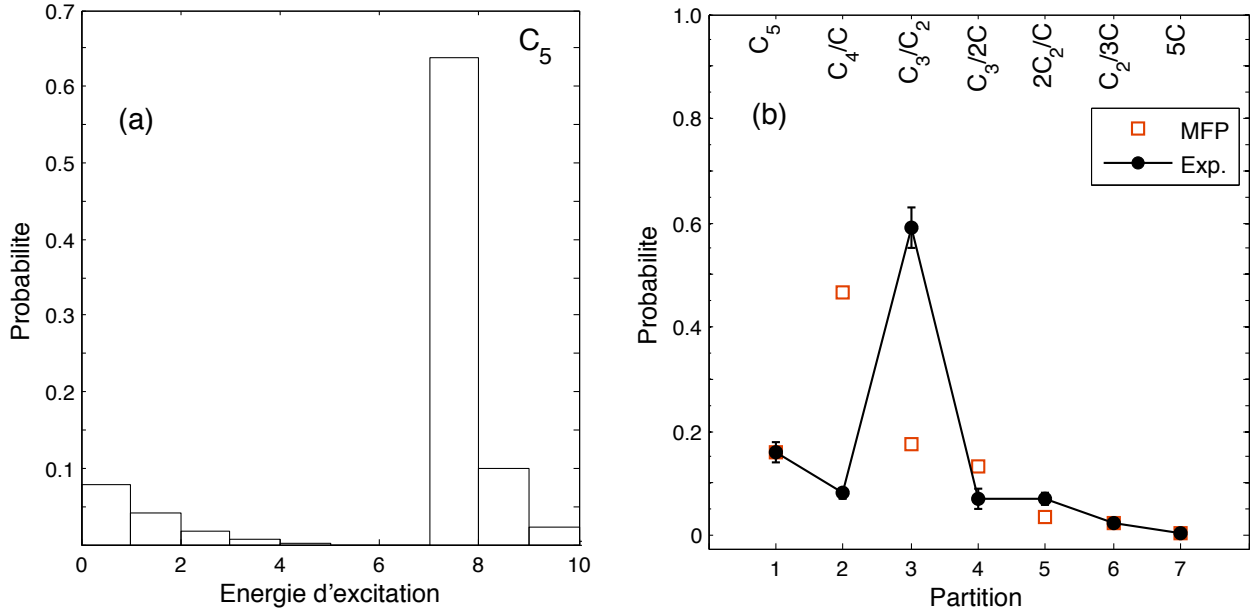

FIG. 2.17 – *(a) Distribution d'énergie d'excitation $D(E^*)$ pour le C_5 obtenue par un ajustement avec les données expérimentales à l'aide de l'algorithme de backtracing. (b) Rapports de branchement des voies de fragmentation du C_5 : expérience [48] et résultats MFP obtenus pour la distribution d'énergie d'excitation ajustée.*

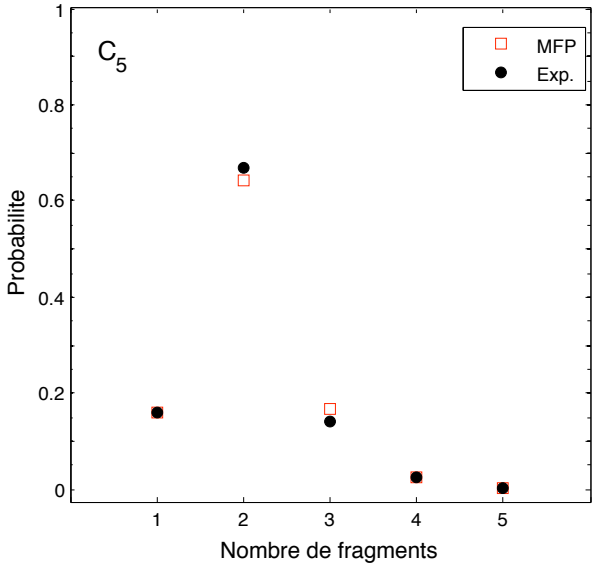

FIG. 2.18 – *Rapports de branchement du C_5 en fonction du nombre de fragments émis : expérience et résultat MFP avec la distribution d'énergie d'excitation ajustée présentée dans la figure 2.17(a).*

▶ Cas du C_4H

Dans ce qui suit, comme pour la fragmentation de l'agrégat neutre de carbone C_5, nous présentons les résultats obtenus pour la fragmentation de l'agrégat neutre d'hydrocarbure C_4H. Les rapports de branchement expérimentaux ont été obtenus par capture électronique suite à une collision à haute vitesse ($v = 4.5$ u.a.) de l'agrégat monochargé C_4H^+ avec des atomes d'hélium, par Tuna et al. [49]. La figure 2.19(a) représente la distribution d'énergie d'excitation du C_4H obtenue par la méthode d'ajustement par backtracing sur les rapports de branchement expérimentaux. Nous présentons sur la figure 2.19(b), les rapports de branchement des partitions de fragmentation du C_4H obtenus par l'expérience [49] et par notre calcul MFP avec la distribution d'énergie d'excitation ajustée présentée sur figure 2.19(a). On observe que les résultats du calcul MFP ne sont pas en bon accord avec les résultats expérimentaux cette fois-ci sur toute la gamme en multiplicité. L'augmentation de l'écart théorie-expérience est liée au fait que dans la MFP tous les liens ont la même énergie. La partition C_4/H est la voie de fragmentation dominante prévue par l'expérience ce qui peut être connectée au fait que l'énergie de dissociation de ce canal est la plus basse d'après le calcul *ab initio* (voir table 1.8 présentée dans le premier chapitre), tandis que notre calcul MFP prévoit que la voie C_3H/C est la plus probable car son facteur combinatoire est quatre fois plus grand que celui de C_4/H, le carbone évaporé pouvant être choisi de 4 façons différentes. Nous montrons également sur la figure 2.20, les rapports de branchement du C_4H en fonction du nombre de fragments émis. On constate que l'accord entre l'expérience et

la théorie MFP est également fort. Comme dans le cas du C_5, la fragmentation en deux fragments est la plus probable (voir figure 2.20).

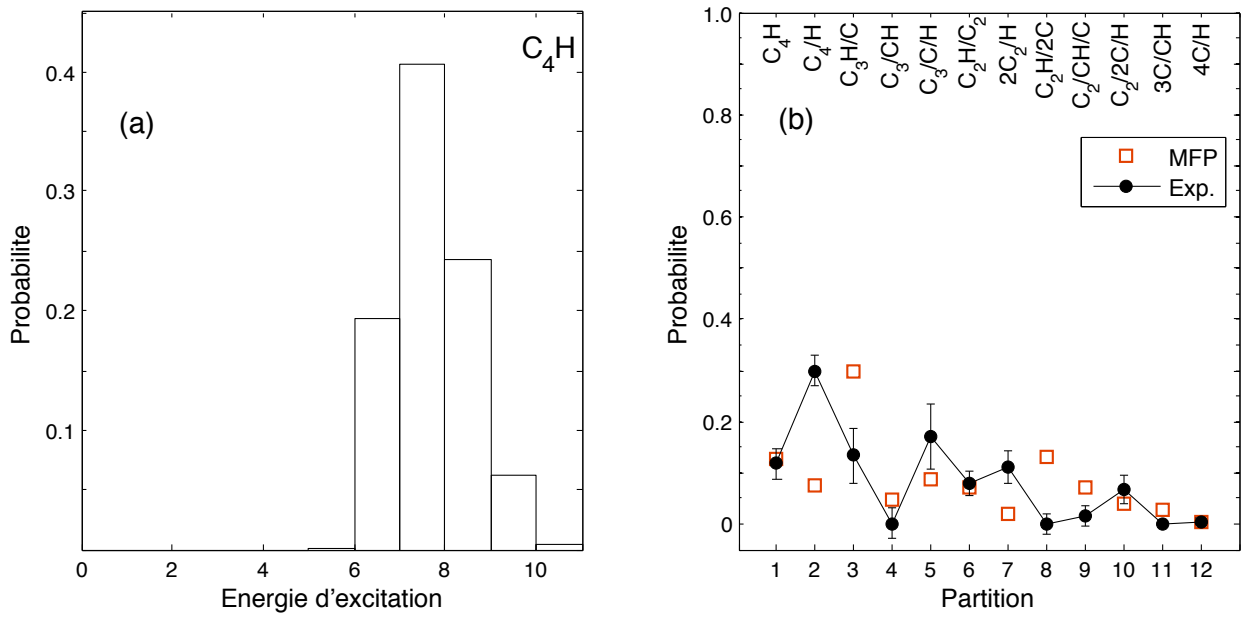

FIG. 2.19 – *(a) Distribution d'énergie d'excitation $D(E^*)$ pour le C_4H obtenue par un ajustement avec les données expérimentales à l'aide de l'algorithme de backtracing. (b) Rapports de branchement des voies de fragmentation du C_4H : expérience [49] et résultats MFP obtenus pour la distribution d'énergie d'excitation ajustée.*

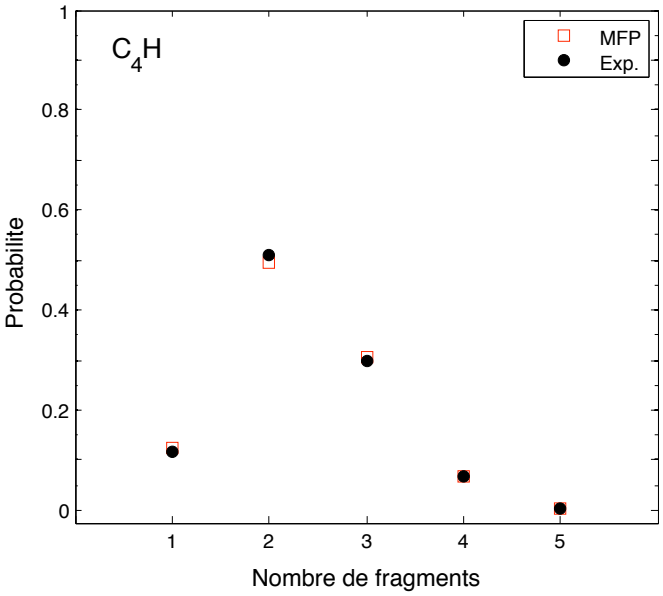

FIG. 2.20 – *Rapports de branchement du C_4H en fonction du nombre de fragments émis : expérience et résultat MFP avec la distribution d'énergie d'excitation ajustée présentée dans la figure 2.19(a).*

2.5 Conclusion

La MFP est un modèle important dans de nombreux domaines. Dans le cadre de cette thèse, en introduisant les calculs exacts du modèle MFP par des équations algébriques, nous avons décrit et interprété de manière rigoureuse la fragmentation des systèmes homogènes et hétérogènes. La résolution de la fragmentation du modèle MFP fournit des informations importantes sur la structure interne de l'agrégat dans le cadre des Graphes Aléatoires comme la résilience et le nombre de "cutting bonds" moyen. Nous avons montré la corrélation linéaire entre multiplicité et énergie d'excitation maximum à haute énergie. Il est important que nous l'avons résolu pour la première fois, qu'il nous a été utile pour valider le facteur combinatoire par simulation Monte Carlo, qu'il nous a permis de développer l'architecture des logiciels pour MMMC. Les probabilités des partitions de fragmentation des agrégats ont été obtenues mathématiquement par des équations algébriques. Ces résultats théoriques peuvent aussi être comparés avec des systèmes physiques. Cependant, l'accord entre l'expérience et la théorie MFP n'est pas bon. Il faut donc nécessairement introduire un modèle physique pour décrire et interpréter la fragmentation des systèmes physiques réels dans le chapitre suivant.

Chapitre 3

Approche statistique microscopique microcanonique pour la fragmentation des petits agrégats neutres de carbone et des hydrocarbures

Dans le deuxième chapitre, nous avons introduit un modèle mathématique MFP pour la fragmentation des agrégats homogènes et hétérogènes. Ce modèle n'est pas suffisamment réaliste pour étudier la fragmentation des systèmes physiques réels. L'objectif de ce chapitre est donc d'introduire un modèle physique permettant de décrire la fragmentation des petits agrégats neutres de carbone et des hydrocarbures ainsi que d'interpréter les données expérimentales. Un modèle physique a été récemment perfectionné pour simuler, sur la base de calculs structuraux de chimie quantique, la fragmentation des agrégats atomiques homogènes neutres ou chargés, il s'agit du modèle MMMC (*Microcanonical Metropolis Monte Carlo*). A l'origine, ce modèle avait été développé en physique nucléaire par D. H. E. Gross, 1990 [50] afin de décrire la fragmentation des noyaux excités lors de collisions de hautes énergies. Il a ensuite été adapté par Gross et Hervieux, 1995 [51] afin de modéliser la fragmentation des agrégats métalliques de sodium. Ce modèle a été validé dans le cas de la fragmentation des petits agrégats neutres de carbone C_n ($n = 5, 7, 9$) (Martinet et al., 2004 [52], Díaz-Tendero et al. [54]) et des C_n ($5 \leq n \leq 9$) (Díaz-Tendero et al. [55]). Ces auteurs ont présenté une comparaison des prédictions théoriques de MMMC sur les rapports de branchement, s'appuyant sur des calculs de structure de chimie quantique menés par Díaz-Tendero, avec des données expérimentales obtenues par capture électronique suite à une

collision à haute vitesse ($v = 2.6$ u.a.) par des agrégats monochargés C_n^+ avec un jet effusif d'hélium. Un bon accord entre théorie et expérience a été obtenu. Ces études ont notamment montré que deux points sont essentiels pour obtenir un bon accord théorie/expérience : la prise en compte des effets rotationnels dans le processus de multifragmentation et la prise en compte de tous les isomères possibles des fragments dans la simulation. Il s'agissait, dans le domaine des agrégats atomiques, de la première validation du modèle. Cette réussite nous ouvre la voie vers l'extension de ce modèle à d'autres systèmes physiques notamment hétérogènes.

Grâce aux avancées des techniques expérimentales, Tuna et al. [49] ont effectué des expériences étudiant la fragmentation des petits hydrocarbures neutres C_nH ($n \leq 4$). Dans lequel, tous les rapports de branchement possibles des voies de fragmentation ont été mesurés pour la capture électronique suite à une collision à haute vitesse ($v = 4.5$ u.a.) des agrégats monochargés C_nH^+ avec des atomes d'hélium. L'étude de ces données expérimentales est l'un des buts de cette thèse. Les résultats seront présentés dans le chapitre suivant. Pour cela, nous avons dû réécrire le code MMMC et l'étendre aux agrégats neutres hétérogènes.

L'approche que nous utilisons pour l'étude de la fragmentation des agrégats considérés dans cette thèse, est une approche statistique microscopique microcanonique. Dans cette approche, le système est traité dans l'ensemble microcanonique en état d'équilibre thermodynamique du fait que le système étudié est isolé avec une énergie d'excitation interne initiale sans échange avec l'extérieur. Cette approche étant microcanonique, toutes les voies de fragmentation possibles d'un agrégat pour une énergie d'excitation donnée, doivent satisfaire les lois de conservation de la masse, la charge, l'énergie totale, ainsi que le moment cinétique total et la quantité de mouvement totale. L'approche est microscopique, il faut donc connaître de façon extensive les propriétés structurales des agrégats. Les grandeurs physiques structurales nécessaires à notre modèle sont les énergies d'atomisation, les géométries, les fréquences de vibration et les moments d'inertie principaux de tous les fragments possibles. Ces informations sont obtenues à partir d'un modèle de calcul de structure *ab initio* quantique. Il est important, pour des raisons de cohérence que les caractéristiques de tous les fragments soient obtenues avec le même code de chimie quantique et la même base de décomposition. Cette approche statistique est numériquement mise en œuvre en tenant compte de toutes les configurations possibles des isomères (géométries et multiplicités de spin) des fragments déterminés au même niveau de calcul de structure.

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord la version précédente de MMMC pour la fragmentation des petits agrégats neutres de carbone. Nous avons développé une nouvelle version du modèle MMMC pour la fragmentation des petits agrégats neutres d'hydrocarbure C_nH_m, qui permet d'obtenir les rapports de branchement des voies de fragmentation à une

énergie d'excitation donnée. Nous insisterons sur les points principaux tels que le principe du modèle, les calculs des poids réduits intervenant dans le calcul des poids microcanoniques des partitions d'un agrégat pour une énergie d'excitation donnée et l'explication de leurs origines. Ensuite, nous validerons notre code pour les hydrocarbures C_nH ($n \leq 4$), en utilisant des données de chimie quantique obtenues par la théorie B3LYP/6-311+G(3df) présentée dans le premier chapitre de cette thèse (voir table 1.10). Notre code permet également d'obtenir les probabilités d'apparition des partitions de fragmentation des agrégats neutres de carbone C_n. Cela permettra de comparer la nouvelle et la version précédente de MMMC. Les probabilités d'apparition des voies de fragmentation des petits agrégats neutres des C_n et C_nH pour différentes énergies d'excitation obtenues par notre code, seront présentées à la fin de ce chapitre. Ces résultats seront comparés aux données expérimentales.

3.1 Le principe du modèle

L'objet de nos investigations dans cette thèse sont des agrégats neutres. Nous ne parlerons donc pas de la charge et de l'énergie de répulsion coulombienne dans la suite, puisque tous les fragments portent une charge nulle. La particularité de ce modèle est de traiter le système dans l'ensemble microcanonique à l'état d'équilibre thermodynamique. Ceci permet d'explorer toutes les configurations (états microscopiques) possibles de l'espace des phases. Un état de cet espace, pour un agrégat neutre d'hydrocarbure constitué de N_C atomes de carbone et de N_H atomes d'hydrogène, est caractérisé par les paramètres physiques des fragments qui le composent par :

$$\mathbf{X} = \left\{ N_f;\ \{n_{Cj}, n_{Hj}, S_{ej}, O_{ej}, G_j\}_{j=1}^{N_f};\ \{\mathbf{r}_j\}_{j=1}^{N_f};\ \{\mathbf{p}_j\}_{j=1}^{N_f};\ \{\Phi_j\}_{j=1}^{N_f};\ \{\mathbf{L}_j\}_{j=1}^{N_f};\ \{E^*_{vj}\}_{j=1}^{N_f} \right\} \tag{3.1}$$

où N_f est le nombre de fragments ; $\{n_{Cj}, n_{Hj}, S_{ej}, O_{ej}, G_j\}$ le nombre d'atomes de carbone, le nombre d'atomes d'hydrogène, la multiplicité de spin électronique, la multiplicité orbitalaire et la géométrie (atomique, linéaire, cyclique ou bent) du fragment j ; $\mathbf{r}_j$ est la position du fragment j dans l'espace (choisie de manière à ce qu'il n'y ait pas de recouvrement entre les fragments) ; $\mathbf{p}_j$ est la quantité de mouvement du fragment j ; Φ_j les angles de rotation qui déterminent l'orientation du fragment j dans l'espace (deux angles pour la géométrie linéaire et trois angles pour une géométrie non-linéaire) ; $\mathbf{L}_j$ est le moment angulaire et E^*_{vj} l'énergie d'excitation interne vibrationnelle du fragment j.

Toutes les configurations accessibles de l'espace des phases doivent satisfaire les contraintes de conservation de la masse, de l'énergie totale (E_0), ainsi que du moment angulaire total ($\mathbf{L}_0$) et de la quantité de mouvement totale ($\mathbf{P}_0$) du système. La conservation de la masse est satisfaite si : $\sum_{j=1}^{N_f} n_{Cj} = N_C$ et $\sum_{j=1}^{N_f} n_{Hj} = N_H$. Dans le cas des agrégats neutres

de carbone C_n (le cas où $N_H = 0$), le nombre d'atomes d'hydrogène est alors égal à zéro $n_{Hj} = 0$ pour tous les fragments. L'énergie totale du système est conservée et est fixée à E_0 qui est égale à la somme de l'énergie électronique fondamentale de l'agrégat parent E_{gs} et l'énergie d'excitation initiale déposée dans l'agrégat parent E^*. Cette énergie d'excitation initiale E^* est répartie entre les fragments sous forme :

$$\begin{aligned} E^* &= E_b + E_v^* + K_t + K_r, \\ E_b &= \sum_{j=1}^{N_f} E_{gsj} - E_{gs}, \\ E_v^* &= \sum_{j=1}^{N_f} E_{vj}^*, \\ K_t &= \sum_{j=1}^{N_f} \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m_j}, \\ K_r &= \sum_{j=1}^{N_f} \left(\sum_{\nu=1}^{f_{rj}} \frac{L_{\nu j}^2}{2I_{\nu j}} \right). \end{aligned} \tag{3.2}$$

où E_b est l'énergie de liaison de la partition, E_v^* est l'énergie vibrationnelle totale des fragments, K_t est l'énergie cinétique de translation totale des fragments, K_r est l'énergie cinétique de rotation totale des fragments, m_j est la masse, f_{rj} est le nombre de degrés de liberté de rotation et $I_{\nu j}$ le moment d'inertie principal du fragment j.
Dans l'ensemble microcanonique, chaque état dans l'espace des phases est associé à un poids microcanonique. Ce poids est alors défini par [51] :

$$w(\mathbf{X})\, d\mathbf{X} = \delta(E - E_0)\, \delta(\mathbf{P} - \mathbf{P}_0)\, \delta(\mathbf{L} - \mathbf{L}_0)\, \delta(N_{C0} - N_C)\, \delta(N_{H0} - N_H) d\mathbf{X} \tag{3.3}$$

où $N_T = N_C + N_H$, $\mathbf{L}_0$ et $\mathbf{P}_0$ sont respectivement la masse totale, le moment angulaire et la quantité de mouvement de la molécule parent. Selon la définition (3.1), un élément de volume de l'espace des phases $d\mathbf{X}$ est exprimé comme suit :

$$d\mathbf{X} = \left(\prod_{j=1}^{N_f} \frac{d\mathbf{r}_j\, d\mathbf{p}_j}{(2\pi\hbar)^3} \right) \left(\prod_{j=1}^{N_f} \frac{d^{f_{rj}}\phi_j\, d^{f_{rj}} L_j}{(2\pi\hbar)^{f_{rj}}\, \sigma_{rj}} \right) \left(\prod_{j=1}^{N_f} \rho_{vj}(E_{vj}^*)\, dE_{vj}^* \right) \tag{3.4}$$

où σ_{rj} est le nombre de symétrie du fragment j et $\rho_{vj}(E_{vj}^*)$ est la densité d'états vibrationnels du fragment j à l'énergie vibrationnelle E_{vj}^*.

D'après ce modèle, la valeur d'une grandeur physique observée F est obtenue en réalisant une moyenne statistique sur l'ensemble des états microscopiques de l'espace des phases Ω. La moyenne statistique de la grandeur physique sur cet ensemble est donnée par :

$$< F >= \frac{\int_\Omega F(\mathbf{X})\, w(\mathbf{X})\, d\mathbf{X}}{\int_\Omega w(\mathbf{X})\, d\mathbf{X}} \tag{3.5}$$

où $\mathbf{X}$ est un état de l'espace des phases Ω, $\frac{w(\mathbf{X})}{\int_\Omega w(\mathbf{X})\, d\mathbf{X}}$ est la distribution de probabilité de l'ensemble Ω et $\int_\Omega w(\mathbf{X})\, d\mathbf{X}$ est la fonction de partition.
Pour pouvoir effectuer ces calculs, le modèle a besoin de certaines caractéristiques physiques de l'agrégat parent et celles de tous les fragments dans leurs états fondamentaux et pour tous leurs isomères possibles, c'est-à-dire les différentes multiplicités de spin et les différentes géométries possibles.

3.2 La version précédente de MMMC

Cette partie est consacrée à la présentation de la version précédente de MMMC développé par P. A. Hervieux pour la fragmentation des petits agrégats neutres de carbone C_n (homogènes) [54]. Nous montrerons comment se fait le calcul du poids microcanonique de chaque état dans l'espace des phases pour une énergie d'excitation donnée de l'agrégat neutre de carbone parent et à quelles propriétés physiques sont liés chacun des poids intermédiaires utilisés dans ce modèle. Le principe de l'algorithme du calcul *Metropolis* utilisé dans ce modèle et la manière d'obtenir la probabilité d'apparition des voies de fragmentation seront explicités.

3.2.1 Poids microcanonique d'un état dans l'espace des phases

Lorsqu'un agrégat parent possède une énergie d'excitation E^* suffisante, ce système évolue par fragmentation. On obtient alors un ensemble de partitions. A l'équilibre microcanonique, toutes les configurations (états microscopiques) sont accessibles. Toutes les configurations accessibles doivent satisfaire la conservation de l'énergie totale, de la masse, du moment angulaire total et de la quantité de mouvement totale du système. A chaque configuration est associée un poids microcanonique. Dans ce modèle, ce poids est calculé comme le produit d'un certain nombre de poids réduits correspondant à la répartition de la masse, de l'énergie totale et du moment angulaire total et de la quantité de mouvement totale de l'agrégat parent entre les fragments de la partition. Nous ne présenterons pas la justification de toutes leurs expressions [51, 54] mais nous donnerons leurs équations et expliquerons leurs origines. L'expression du poids d'une configuration se décompose comme suit :

$$w(\mathbf{X}, E^*) = w_{\text{comb}}\, w_e\, w_\phi\, w_r\, w_q\, w_{pl} \tag{3.6}$$

Nous allons donc montrer maintenant les calculs des poids réduits correspondant à une configuration de l'Eq. (3.6).

3.2.1.1 Le poids $w_{\mathbf{comb}}$

Ce poids est le nombre de manières de répartir les N_C atomes de carbone de l'agrégat parent parmi les N_f fragments de la partition. Il résulte de l'intégration du terme $\delta(N-N_T)$ de l'Eq. (3.3). Il est donné par l'expression suivante :

$$w_{\text{comb}} = \frac{1}{N_f!}\binom{N_C-1}{N_f-1} \tag{3.7}$$

3.2.1.2 Le poids w_e

Cette dégénérescence de l'état électronique fondamental des fragments est déterminée par les multiplicités orbitalaires et de spin électroniques des fragments. Le poids w_e représente cette dégénérescence et est donné par :

$$w_e = \prod_{j=1}^{N_f}(2\,S_{ej}+1)O_{ej} \tag{3.8}$$

où S_{ej} est le spin et $O_{ej} = (2\,l_{ej}+1)$ est la multiplicité orbitalaire du fragment j.

3.2.1.3 Le poids w_ϕ

Ce poids dénombre les orientations possibles dues à la rotation propre des molécules dans l'espace. Il dépend du groupe de symétrie auquel elles appartiennent et donc de leur géométrie. Ce facteur est déterminé via les angles de rotation des fragments par l'expression suivante :

$$w_\phi = \prod_{j=1}^{N_f}\int \frac{d^{f_{rj}}\phi_j}{(2\pi\hbar)^{f_{rj}}\,\sigma_{rj}} \tag{3.9}$$

où f_{rj} est le nombre de degrés de liberté de rotation du fragment j. Dans ce calcul, les monomères (fragments ayant un seul atome) ne sont pas pris en compte car les atomes sont considérés comme une particule sans structure rotative interne. Nous ne considérons que deux types de fragments ceux de géométrie linéaire ($f_{rj}=2$) et ceux de géométrie non-linéaire ($f_{rj}=3$) qui peuvent être cycliques ou avoir d'autres géométries. On a donc :

$$w_\phi = \prod_{j=1}^{N_l}\int \frac{d^2\phi_j}{(2\pi\hbar)^2\,\sigma_{rj}} \prod_{i=1}^{N_{nl}}\int \frac{d^3\phi_i}{(2\pi\hbar)^3\,\sigma_{ri}} \tag{3.10}$$

où N_l est le nombre de fragments linéaires et N_{nl} est le nombre de fragments non-linéaires d'une configuration, σ_{rj} est le nombre de symétrie du fragment j. En intégrant l'équation (3.10), on obtient :

$$w_\phi = \left(\frac{1}{\sigma_r^l}\right)^{N_l}\left\{\prod_{i=1}^{N_{nl}}\left(\frac{1}{\sigma_{ri}}\right)\right\}\left(\frac{1}{\pi}\right)^{N_l+N_{nl}}\left(\frac{1}{\hbar}\right)^{2N_l+3N_{nl}} \tag{3.11}$$

Dans ce calcul, le nombre de symétrie σ_r des fragments est obtenu grâce à un calcul de chimie quantique. Pour les fragments linéaires de symétrie $D_{\infty h}$, le nombre de symétrie $\sigma_r^l = 2$ car ils sont invariant par rotation de 180°.

3.2.1.4 Le poids w_r

On simule la fragmentation dans un volume fini de l'espace suffisamment grand pour contenir toutes les formes d'isomères de l'agrégat parent et des agrégats fils et pour que l'interaction mutuelle (les forces et l'échange de van der Waals des atomes) soit négligeable. Ce volume est appelé volume de *freeze-out*. On l'assimile à une sphère de rayon $R_{sys} = r_f N_C$, où r_f est un paramètre ajustable. Il a été montré que, aux-delà d'un certaine valeur (2 Å par carbone), le rayon de freeze-out n'a plus d'influence sur les probabilités des partitions. Nous reviendrons plus précisément sur ce point dans la partie 3.3.1.4

Le poids w_r représente la partie spatiale du volume de l'espace des phases occupé par les fragments. Il est calculé de sorte qu'il n'y ait pas de recouvrement entre chacun. Il est défini comme le volume accessible pour chaque fragment et peut être exprimé comme :

$$w_r = \prod_{j=1}^{N_f} \int_{V_j} \eta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_{N_f}) \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \, d\mathbf{r}_j \tag{3.12}$$

où

$$\eta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_{N_f}) = \begin{cases} 1, & r_{lk} = |\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_k| \geq R_l + R_k, l \neq k, \text{ (non recouvrement)} \\ 0, & \text{sinon.} \end{cases} \tag{3.13}$$

Le facteur η est introduit pour éviter le recouvrement. Le rayon d'occupation des fragments R_k est défini comme la moitié de la distance la plus grande entre deux atomes de la molécule pour les molécules linéaires et le plus petit rayon de la sphère qui englobe tous les atomes de la molécule pour les molécules cycliques. V_j est le volume que le $j^{\text{ème}}$ fragment peut occuper sans dépasser du volume de freeze-out, $V_j = \frac{4}{3}\pi(R_{sys} - R_j)^3$, R_j est le rayon d'occupation du fragment j.

Le poids w_r est également proportionnel à la probabilité que les fragments ne se recouvrent pas dans le volume de freeze-out. Les fragments sont approximés par des sphères de rayon égal à leur rayon d'occupation. On tire aléatoirement les positions des fragments et on recommence jusqu'à il n'y ait pas de recouvrement entre des fragments. Ce nombre de tirages est noté n_t et la probabilité qu'aucuns fragments ne se recouvrent pas dans le volume de freeze-out vaut $P_{nr} = \left(1 - \frac{1}{n_t}\right)$. Cette probabilité multiplie le poids w_r.

Ce poids joue un rôle très important dans la fragmentation des agrégats multichargés, car l'énergie coulombienne dépend fortement des positions des fragments.

3.2.1.5 Les poids liés aux énergies d'excitation et cinétiques des fragments $w_q\, w_{pl}$

Si l'énergie d'excitation de l'agrégat parent E^* est strictement supérieure à l'énergie de dissociation de la partition, l'énergie restante est répartie entre les fragments soit en excitant les états vibrationnels des fragments soit sous forme d'énergie cinétique de rotation et de translation. Les poids w_q et w_{pl} permettent de représenter la répartition de l'énergie disponible parmi les fragments d'une configuration de la partition sous forme respectivement d'énergie d'excitation vibrationnelles et d'énergies cinétiques de rotation et translation. Ils représentent la partie énergétique de l'espace des phases, qui est la partie dominante pour la fragmentation.

♦ **Le poids** w_q

Le poids w_q contient les termes tenant compte de l'énergie vibrationnelle des fragments et est donné par :

$$w_q = \prod_{j=1}^{N_f} \int \rho_{vj}(E^*_{vj})\, dE^*_{vj} \tag{3.14}$$

Pour l'obtenir, il est indispensable de connaître les densités des niveaux vibrationnels en fonction de l'énergie d'excitation interne $\rho_{vj}(E^*_{vj})$ pour chaque fragment j. L'excitation interne des agrégats est supposée être décrite par un modèle harmonique classique. En utilisant cette approximation on ne prend pas en compte les vibrations anharmoniques qui peuvent être importantes pour des hautes énergies d'excitation. Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, la densité d'états vibrationnels s'exprime en fonction de l'énergie d'excitation de l'agrégat par la relation :

$$\rho_{vj}(E^*_{vj}) = \frac{(E^*_{vj})^{f_{vj}-1}}{\Gamma(f_{vj}) \prod_{i=1}^{f_{vj}} (h\,\nu_{ij})} \tag{3.15}$$

où f_{vj} est le nombre de degrés de liberté vibrationnels du fragment j, Γ est la fonction gamma d'Euler et ν_{ij} est la fréquence vibrationnelle harmonique du $i^{\text{ème}}$ mode de vibration du fragment j. Dans le cas du monomère (atome), il n'existe pas de densité d'états vibrationnels. Elle sera donc prise égale à l'unité. En pratique, le facteur $\prod_{i=1}^{f_{vj}} (h\,\nu_{ij}) = \bar{\nu}_j^{f_{vj}}$ où $\bar{\nu}_j$ est la fréquence moyenne géométrique de vibration du fragment j qui est calculée à partir des fréquences vibrationnelles harmoniques obtenues par le calcul *ab initio* de chimie quantique.

♦ **Le poids** w_{pl}

Ce poids représente les moments (angulaire et linéaire) des fragments en supposant que l'agrégat parent ne tourne pas sur lui-même ($\mathbf{L}_0 = 0$) et est au repos ($\mathbf{P}_0 = 0$). Dans

l'ensemble microcanonique, la somme de ces grandeurs associées à chaque fragment doit être conservée. L'énergie restante du système, provenant de l'énergie d'excitation initiale diminuée des énergies internes (énergie de liaison plus énergie vibrationnelle) des fragments, est affectée à l'énergie cinétique (translationnelle et rotationnelle). Ce poids exprime la répartition de l'énergie cinétique totale parmi les fragments et est donné par :

$$w_{pl} = \int \prod_{j=1}^{N_f} d^{f_{rj}}\mathbf{L}_j \prod_{j=1}^{N_f} d^3\mathbf{p}_j \, \delta\big(\sum_j \mathbf{L}_j\big) \, \delta\big(\sum_j \mathbf{p}_j\big) \, \delta(E - E_0) \tag{3.16}$$

L'énergie cinétique totale disponible E_k des fragments est :

$$E_k = E^* - (E_b + E_v^*) = K_t + K_r \tag{3.17}$$

Pour obtenir l'expression du poids w_{pl} en fonction de l'énergie cinétique totale des fragments, on procède au calcul de l'intégrale (3.16). L'intégrale est étendue sous la forme :

$$\begin{aligned} w_{pl} = & \int d^{f_{r1}}\mathbf{L}_1 d^{f_{r2}}\mathbf{L}_2 \cdots d^{f_{rN_f-1}}\mathbf{L}_{N_f-1} \, d^3\mathbf{p}_1 d^3\mathbf{p}_2 \cdots d^3\mathbf{p}_{N_f-1} \\ & \times \, \delta\left(E_k - \sum_{j=1}^{N_f-1} \frac{\mathbf{L}_j^2}{2\,I_j} - \sum_{j=1}^{N_f-1} \frac{\mathbf{p}_j^2}{2\,m_j} - \frac{\left(\sum_{j=1}^{N_f-1}\mathbf{L}_j\right)^2}{2\,I_{N_f}} - \frac{\left(\sum_{j=1}^{N_f-1}\mathbf{p}_j\right)^2}{2\,m_{N_f}} \right). \end{aligned} \tag{3.18}$$

où la conservation des moments angulaire et linéaire totaux du système est satisfaite :

$$\underbrace{\mathbf{L}_{N_f} = -\sum_{j=1}^{N_f-1} \mathbf{L}_j}_{\text{satisfaire : } \delta\left(\sum_j \mathbf{L}_j\right)} \qquad \text{et} \qquad \underbrace{\mathbf{p}_{N_f} = -\sum_{j=1}^{N_f-1} \mathbf{p}_j}_{\text{satisfaire : } \delta\left(\sum_j \mathbf{p}_j\right)}$$

On définit un vecteur $\mathbf{q}$ à $(3 + f_r)$ dimensions sous la forme : $\mathbf{q} \equiv (p_1, p_2, p_3, L_1, \cdots, L_{f_r})$. Alors, l'Eq. (3.18) est réécrite comme suit :

$$w_{pl} = \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \cdots d\mathbf{q}_{N_f-1} \, \delta\big(E_k - f(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \cdots, \mathbf{q}_{N_f-1})\big). \tag{3.19}$$

Pour simplifier les arguments de la fonction delta, on utilise la transformation linéaire des $(N_f - 1)$ vecteurs $\mathbf{q}_j$:

$$\begin{aligned} q'_{\mu j} &= \left(\frac{1}{2}\lambda_{\mu j}\right)^{1/2} \left\{ q_{\mu j} + a_{\mu j} \sum_{i=j+1}^{N_f-1} q_{\mu i} \right\} \quad , j = 1, \cdots, N_f - 2 \\ q'_{\mu N_f-1} &= \left(\frac{1}{2}\lambda_{\mu N_f-1}\right)^{1/2} q_{\mu N_f-1} \quad , \mu = 1, \cdots, f_{rj} + 3. \end{aligned} \tag{3.20}$$

avec

$$\lambda_{\mu j} = \begin{cases} m_j^{-1} + \left(m_{N_f} + \sum_{l=1}^{j-1} m_l\right)^{-1} & , \ \mu = 1, 2, 3 \\ I_{\mu-3,j}^{-1} + \left(I_{\mu-3,N_f} + \sum_{l=1}^{j-1} I_{\mu-3,l}\right)^{-1} & , \ \mu = 4, ..., f_{rj} + 3. \end{cases} \tag{3.21}$$

et

$$a_{\mu j} = \begin{cases} m_j \left(m_{N_f} + \sum_{l=1}^{j} m_l \right)^{-1} & , \ \mu = 1, 2, 3 \\ I_{\mu-3,j} \left(I_{\mu-3,N_f} + \sum_{l=1}^{j} I_{\mu-3,l} \right)^{-1} & , \ \mu = 4, ..., f_{rj} + 3. \end{cases} \tag{3.22}$$

L'expression (3.19) devient donc :

$$w_{pl} = \int d\mathbf{q'}_1 d\mathbf{q'}_2 \cdots d\mathbf{q'}_{N_f-1} \, \delta(E_k - \sum_{j=1}^{N_f-1} \mathbf{q'}_j^2) \prod_{j=1}^{N_f-1} \prod_{\mu=1}^{f_{rj}+3} \left(\frac{2}{\lambda_{\mu j}} \right)^{1/2} \tag{3.23}$$

On intègre la fonction delta de l'Eq. (3.23) en utilisant l'intégrale générale suivante :

$$\int f(\mathbf{x}) \, \delta\big(g(\mathbf{x})\big) \, d\mathbf{x} = \frac{1}{\|\vec{\nabla} g\|} \int f(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x} \tag{3.24}$$

ici $\frac{\partial g}{\partial q'_j} = -2\, q'_j$, ainsi $\|\vec{\nabla} g\| = \sqrt{\sum_{j=1}^{N_f-1} 4\, \mathbf{q'}_j^2} = 2\sqrt{\sum_{j=1}^{N_f-1} \mathbf{q'}_j^2} = 2\sqrt{E_k}$. L'équation (3.23) est donc réécrite :

$$w_{pl} = \frac{1}{2\sqrt{E_k}} \prod_{j=1}^{N_f-1} \prod_{\mu=1}^{f_{rj}+3} \left(\frac{2}{\lambda_{\mu j}} \right)^{1/2} \int_{\sum_{j=1}^{N_f-1} \mathbf{q'}_j^2 = E_k} d\mathbf{q'}_1 d\mathbf{q'}_2 \cdots d\mathbf{q'}_{N_f-1} \tag{3.25}$$

On introduit le facteur α tel que 2α est le nombre de degrés de liberté cinétiques des $(N_f - 1)$ fragments. La surface d'une sphère de 2α dimensions et de rayon $\sqrt{E_k}$ est $\frac{2\pi^\alpha}{\Gamma(\alpha)} \sqrt{E_k}^{2\alpha-1}$. On obtient finalement l'expression du poids w_{pl} suivante :

$$w_{pl} = \prod_{j=1}^{N_f-1} \prod_{\mu=1}^{f_{rj}+3} \left(\frac{2}{\lambda_{\mu j}} \right)^{1/2} \frac{E_k^{(\alpha-1)} \, \pi^\alpha}{\Gamma(\alpha)} \tag{3.26}$$

avec

$$\alpha = \frac{1}{2} \Big(3N_f - 3 + \sum_{i=1}^{N_f} f_{rj} - \max(f_{r1}, \cdots, f_{rN_f}) \Big). \tag{3.27}$$

et Γ est la fonction gamma d'Euler et les facteurs $\lambda_{\mu j}$ sont donnés par l'Eq. (3.21).

3.2.2 Principe de l'algorithme du calcul Metropolis

Nous allons maintenant décrire le principe de l'algorithme du calcul *Metropolis* utilisé dans la version précédente de MMMC. Dans cet algorithme, on n'effectue pas le calcul sur tous les états possibles de l'espace des phases mais on procède par étape en suivant une chaîne de *Markov*. L'algorithme Metropolis est utilisé quand on est capable de calculer le poids de chaque configuration mais pas la probabilité. Cela arrive quand le nombre de configurations est trop grand et qu'on ne peut pas calculer tous les poids. On ne peut donc pas utiliser l'expression $P_i = w_i / \sum_i w_i$ pour obtenir la probabilité. Le principe de l'algorithme de Metropolis est le suivant :

- On part d'un état initial $\mathbf{X}_i$ de l'espace des phases aléatoirement choisi et on lui associe le poids statistique w_i. On se déplace alors vers un nouvel état $\mathbf{X}_t$ de façon aléatoire.
- On calcule le poids statistique w_t de ce nouvel état et le poids relatif de ces deux états $P = w_t/w_i$. Si $P > 1$, ce nouvel état est accepté automatiquement. Sinon, un nombre aléatoire $r \in [0, 1]$ est généré d'une distribution uniforme et le nouvel état $\mathbf{X}_t$ est accepté si $P \geq r$. Dans ce cas, $\mathbf{X}_{i+1} = \mathbf{X}_t$. Si $P < r$, le nouvel état $\mathbf{X}_t$ est rejeté. L'état $\mathbf{X}_i$ est enregistré comme un nouvel état ($\mathbf{X}_{i+1} = \mathbf{X}_i$). Ce processus est répété un très grand nombre de fois et la séquence d'états acceptés constitue une chaîne de Markov.
- La moyenne statistique d'une observable F est donnée par :

$$< F >= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} F_j \tag{3.28}$$

où F_j est la valeur de l'observable F au point j de l'espace des phases le long de la chaîne de Markov et N est le nombre de cycles, c'est-à-dire le nombre de fois où le processus précédent est effectué.

Dans le cadre de la version précédente de MMMC, l'algorithme Metropolis est modifié pour accélérer sa convergence vers la zone des hauts poids de l'espace des phases dite espace des phases réduit (l'entropie est maximale). Ceci permet d'explorer plus finement cette région pour calculer la moyenne des observables. Le déplacement le long de la chaîne de Markov est effectué entre des états voisins en modifiant d'une petite quantité l'une des variables associées à ces états (voir Fig. 3.1). Dans le calcul la moyenne statistique d'une observable F, les états initiaux de la chaîne de Markov sont exclus de la somme de l'Eq. (3.28) car ils ne sont pas dans la zone d'entropie maximale.

Le déplacement entre des états voisins, est fait selon des étapes suivantes :

étape 1 : L'énergie vibrationnelle de chaque fragment j est tirée aléatoirement entre 0 et leur énergie de dissociation minimale D_j (ou l'énergie disponible $E^* - E_b$ si elle est plus petite) dans une distribution uniforme. Le tirage est effectué de sorte que la somme des énergies d'excitation obtenues soit inférieure à l'énergie disponible. Le poids w_q est recalculé selon l'Eq. (3.14). De plus, l'énergie cinétique totale E_k dépend de l'énergie vibrationnelle totale (voir Eq. (3.17)), le poids w_{pl} est donc aussi changé.

étape 2 : On modifie la composition (n_{Cj}, S_{ej}, O_{ej}) de deux fragments. Pour cela, on les choisit aléatoirement parmi les N_f fragments et on les regroupe, puis on sépare en deux. Les isomères (géométrie, spin électronique et orbitale électronique) des deux fragments sont échantillonnés aléatoirement parmi les isomères inclus dans la base de données de chimie quantique. Les positions des nouveaux fragments sont modifiées. Les énergies d'excitation des fragments sont retirées jusqu'à ce que leur somme soit

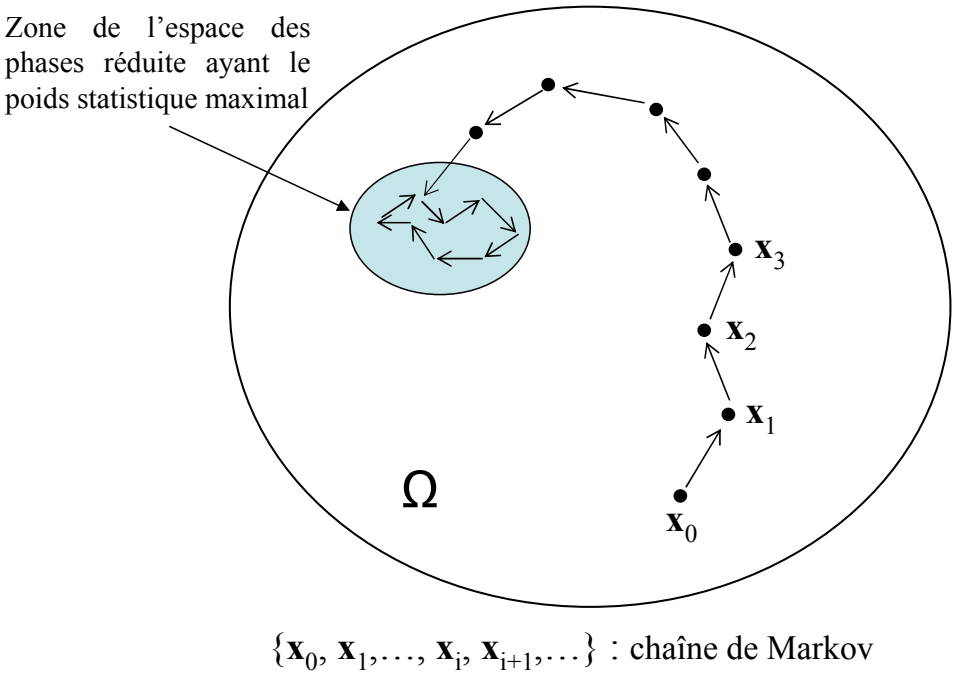

FIG. 3.1 – *Illustration des déplacements le long de la chaîne de Markov vers la zone de l'espace des phases réduite ayant le poids statistique maximal (l'entropie maximale).*

inférieure à l'énergie disponible. Dans cette étape, les poids w_{pl}, w_r, w_ϕ, w_e et w_q sont modifiés. Dans le cas où le nombre de fragments est égal à un, on modifie sa géométrie et sa multiplicité de spin. Les poids w_{pl}, w_ϕ et w_e sont modifiés.

étape 3 : On modifie le nombre de fragments par ± 1 seulement afin d'éviter des variations trop brutales d'entropie. Pour cela, soit on regroupe deux fragments en un, soit on sépare un fragment en deux avec des tailles aléatoires avec une probabilité 1/2. Si le parent n'est pas fragmenté, on le sépare en deux. Si tous les atomes sont séparés, on en regroupe deux. Dans tous les cas, l'énergie vibrationnelle, la géométrie et les multiplicités de spin et d'orbitale sont modifiées. Il faut donc recalculer tous les poids.

On vérifie à chaque étape que l'énergie cinétique est bien positive :

$$E_k = E^* - (E_b + E_v^*)$$

3.2.3 La probabilité d'apparition de la partition

Dans la version précédente de MMMC, la probabilité d'apparition d'une partition (voie) de fragmentation pour une énergie d'excitation initiale donnée E^*, est déterminée par le nombre d'états le long de la chaîne de Markov formant cette partition divisée par le nombre total d'événements (états) acceptés.

3.3 Notre évolution du modèle

Cette section est consacrée à la présentation de notre évolution du modèle statistique microscopique microcanonique générale pour la fragmentation des petits agrégats neutres de carbone C_n et d'hydrocarbure C_nH_m. Il s'agit d'une réécriture du modèle MMMC et de son extension aux agrégats hétérogènes. Notre but est de montrer comment se fait le calcul des poids microcanoniques de toutes les partitions de fragmentation possibles pour une énergie d'excitation donnée de l'agrégat parent. Notre modèle n'utilise pas l'algorithme du calcul Metropolis. Nous effectuons le calcul des poids pour toutes les partitions et tous les mélanges d'isomères possibles. Il a donc été nécessaire de développer un code permettant de générer toutes les partitions d'un système hétérogène donné (seul des algorithmes donnant les partitions homogènes sont actuellement proposés dans la littérature). Les calculs du poids microcanonique et de la probabilité d'apparition des voies de fragmentation, sont présentés en détail dans les paragraphes suivants.

3.3.1 Poids microcanonique de la partition

Dans notre modèle, une partition (voie) de fragmentation des agrégats neutres de carbone et d'hydrocarbure est décrite comme suit :

- Partition homogène :

Une partition d'un agrégat neutre de carbone de N_C atomes, est décrite par un vecteur $\mathbf{n}$ de N_C dimensions, dont la composante n_i est le nombre de fragments avec i atomes de carbone. La somme des composantes du vecteur $\mathbf{n}$, $N_f = \sum_{i=1}^{N_C} n_i$, est le nombre de fragments de la partition (multiplicité) et la conservation de la masse donne : $\sum_i i\, n_i = N_C$.

- Partition hétérogène :

Une partition d'un agrégat neutre d'hydrocarbure de N_C atomes de carbone et de N_H atomes d'hydrogène, est décrite par une matrice $\mathbf{N}$ de $(N_C+1)\times(N_H+1)$ dimensions, dont la composante $N_{n_C n_H}$ est le nombre de fragments avec n_C atomes de carbone et n_H atomes d'hydrogène (n_C ou n_H peuvent être nuls si le fragment ne contient pas de carbone ou d'hydrogène). La somme des composantes de la matrice $\mathbf{N}$, $N_f = \sum N_{n_C n_H}$, est le nombre de fragments de la partition et la conservation de la masse donne : $\sum_{n_C,n_H} n_C\, N_{n_C n_H} = N_C$ et $\sum_{n_C,n_H} n_H\, N_{n_C n_H} = N_H$.

Chaque partition peut exister sous plusieurs formes puisqu'il faut considérer tous les isomères (géométries et multiplicités de spin) possibles de leurs fragments. Le poids microcanonique de la partition $\mathbf{n}$ ou $\mathbf{N}$ pour une énergie d'excitation donnée E^*, est la somme des poids de toutes les configurations possibles. Si la partition $\mathbf{n}$ ou $\mathbf{N}$ possède N_{CF} configurations possibles, les poids microcanoniques sont alors calculés respectivement par les expressions suivantes :

$$w(\mathbf{n}, E^*) = \sum_{i=1}^{N_{CF}} w(\mathbf{X}_i, E^*) = w_{\text{comb}}(\mathbf{n}) \sum_{i=1}^{N_{CF}} w_{ei}\, w_{\phi i}\, w_{ri}\, w_{qpli} \tag{3.29}$$

$$w(\mathbf{N}, E^*) = \sum_{i=1}^{N_{CF}} w(\mathbf{X}_i, E^*) = w_{\text{comb}}(\mathbf{N}) \sum_{i=1}^{N_{CF}} w_{ei}\, w_{\phi i}\, w_{ri}\, w_{qpli} \tag{3.30}$$

où la somme porte sur toutes les répartitions possibles des isomères de leurs fragments. L'expression de w_{qpli}, correspondant à la convolution des énergies d'excitation et cinétiques, sera donnée dans la partie suivante.

Pour obtenir le poids de chaque partition en fonction de l'énergie d'excitation, la première étape de notre calcul consiste à générer toutes les voies de fragmentation possibles $\mathbf{n}$ ou $\mathbf{N}$ d'un agrégat parent. Ensuite pour une partition donnée, notre programme va générer toutes les répartitions possibles des isomères des fragments de la partition. Pour chaque répartition, le programme calcule les différents poids des équations (3.29) et (3.30). Ces poids serviront ensuite à calculer la probabilité d'apparition de la partition en fonction de

l'énergie d'excitation.
Nous allons donc montrer maintenant les calculs des poids réduits correspondant à une configuration et à quelles propriétés sont liés chacun des poids utilisés dans nos calculs.

3.3.1.1 Le poids combinatoire $w_{\mathbf{comb}}$

♦ **Le poids $w_{\mathbf{comb}}(\mathbf{n})$**

Ce poids est le facteur combinatoire représentant le nombre de manières de répartir les N_C atomes de carbone de l'agrégat parent parmi les fragments de la partition $\mathbf{n}$. Nous avons calculé l'expression de ce poids lors de la résolution du modèle de percolation de champ moyen. Il y a $N_C!$ manières de répartir les atomes. Cependant, la permutation des atomes à l'intérieur de chaque fragment ne change rien, il faut donc diviser ce produit par $\prod_i i!^{n_i}$. Il faut aussi tenir compte du fait que plusieurs fragments ayant la même masse sont indiscernables, il faut donc pondérer par $\prod_i n_i!$. Finalement, le facteur combinatoire d'une partition donnée est :

$$w_{\mathrm{comb}}(\mathbf{n}) = \frac{N_C!}{\prod_{i=1}^{N_C} i!^{n_i}\, n_i!} \tag{3.31}$$

On remarque que ce poids dépend de la partition alors que celui de la version précédente ne dépendait que de la multiplicité.

♦ **Le poids $w_{\mathbf{comb}}(\mathbf{N})$**

Ce facteur combinatoire représente le nombre de manières de répartir les N_C atomes de carbone et N_H atomes d'hydrogène de l'agrégat d'hydrocarbure parent parmi les fragments de la partition $\mathbf{N}$. Il est calculé par l'expression suivante :

$$w_{\mathrm{comb}}(\mathbf{N}) = \frac{N_C!\, N_H!}{\left[\prod_{i=1}^{\max(N_C,N_H)} i!^{n_{Ci}+n_{Hi}}\right]\left[\prod_{n_C=0}^{N_C}\prod_{n_H=0}^{N_H} N_{n_C n_H}!\right]}. \tag{3.32}$$

où le numérateur est le nombre de manières de répartir tous les atomes. Le premier facteur du dénominateur correspond au nombre de classements des atomes dans les fragments, le deuxième est le nombre de permutations des fragments de même masse (nombre d'atomes de carbone et nombre d'atomes d'hydrogène) dans la partition.
Ces équations (3.31) et (3.32) ont été établies lors du calcul du modèle MFP présenté dans le deuxième chapitre et elles ont été validées par simulation Monte Carlo.

3.3.1.2 Le poids w_e

Comme montré dans la partie précédente, le poids w_e représente la dégénérescence de l'état électronique fondamental des fragments. Nous ne l'avons pas modifié.

3.3.1.3 Le poids w_ϕ

Comme mentionné dans la section de la version précédente de MMMC, ce poids énumère les orientations possibles dues à la rotation propre des fragments dans l'espace. Pour la partition homogène de la fragmentation des agrégats de carbone, ce poids n'est pas modifié. Il est donné par l'Eq. (3.11). Cependant, pour des agrégats d'hydrocarbure, le groupe de symétrie des différents fragments linéaires n'est pas le même. Par exemple, les groupes de symétrie du C_3 et du C_2H linéaires correspondent à $D_{\infty h}$ et $C_{\infty h}$. Dans le cas des agrégats d'hydrocarbure, ce poids est donc calculé par l'expression suivante :

$$w_\phi = \prod_{j=1}^{N_l+N_{nl}} \left(\frac{1}{\pi\,\sigma_{rj}}\right) \left(\frac{1}{\hbar}\right)^{2N_l+3N_{nl}} \tag{3.33}$$

où N_l est le nombre de fragments linéaires et N_{nl} est le nombre de fragments non-linéaires d'une configuration, σ_{rj} est le nombre de symétrie du fragment j donné par le calcul de chimie quantique.

3.3.1.4 Le poids w_r

Nous simulons également la fragmentation des agrégats dans un volume sphérique de *freeze-out* de rayon $R_{\rm sys}$. Ce poids mesure le nombre de manières de répartir les fragments à l'intérieur de la sphère sans qu'ils se recouvrent. Nous avons un peu modifié le calcul de la probabilité de recouvrement pour rendre le temps de calcul indépendant de la partition. Pour cela, nous effectuons un nombre *fixe* de tentatives de répartitions des fragments dans la sphère. La probabilité de non recouvrement est alors donnée par $P_{\rm nr} = \frac{n_{\rm nr}}{n_{\rm tot}}$ où $n_{\rm nr}$ est le nombre d'essais ne donnant pas de recouvrement. Le poids w_r est donné par l'Eq. (3.12). Nous avons ensuite évalué l'influence du rayon de freeze-out sur la reproduction de résultats expérimentaux (la procédure utilisée sera développée dans le dernier chapitre). Les résultats sont présentés sur la figure 3.2 qui donne le χ^2 de l'ajustement en fonction de $R_{\rm sys}$. Comme pour la version précédente, on constate qu'au delà d'une limite égale à environ 2 Å multiplié par le nombre d'atomes, le χ^2 ne varie plus. Cette limite correspond à des tailles de volume de freeze-out à partir desquelles la probabilité de recouvrement devient négligeable. De plus, on constate que le χ^2 est minimum pour les grandes valeurs de $R_{\rm sys}$. La fragmentation du système a donc lieu dans un volume grand devant la taille des fragments. Les résultats du chapitre 4 seront obtenus dans ces conditions.

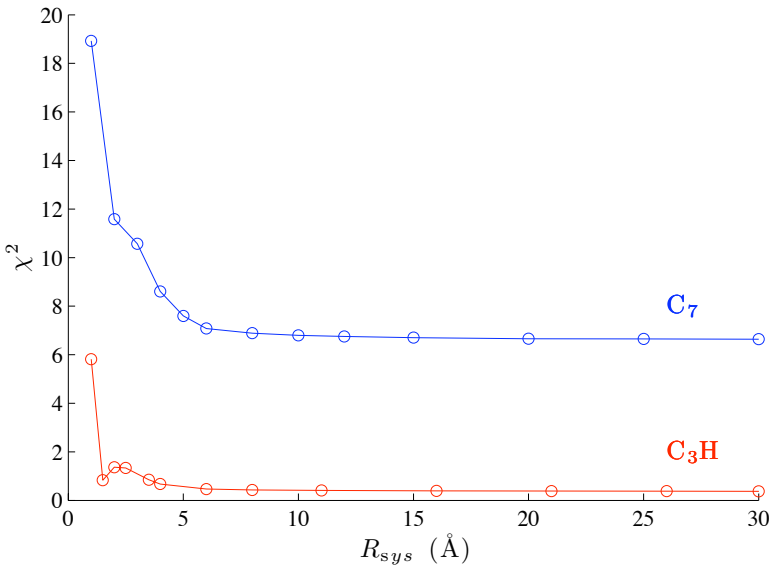

FIG. 3.2 – *Ajustement de probabilités expérimentales des partitions avec les probabilités prédites par la nouvelle version de MMMC. Les données expérimentales proviennent de la Réf. [49] pour le C_3H et de la Réf. [57] pour le C_7.*

3.3.1.5 Le poids lié aux énergies d'excitation et cinétiques des fragments w_{qpl}

Le volume de l'espace des phases relatif aux énergies des fragments est donné par une convolution des densités d'états correspondantes, qui est déterminée par l'expression suivante :

$$w_{qpl} = \int_{E^*_{v1}=0}^{\min(D_1,E')} \int_{E^*_{v2}=0}^{\min(D_2,E'-E^*_{v1})} \int_{E^*_{v3}=0}^{\min(D_3,E'-E^*_{v1}-E^*_{v2})} \cdots \int_{E^*_{vN_f}=0}^{\min(D_{N_f},E'-\sum_{i=1}^{N_f-1}E^*_{vi})} \prod_{j=1}^{N_f} \rho_{vj}(E^*_{vj}) \times$$
$$\times \prod_{k=1}^{N_f-1} \prod_{\mu=1}^{f_{rk}+3} \left(\frac{2}{\lambda_{\mu k}}\right)^{1/2} \frac{f(\mathbf{E}^*_v)\,\pi^\alpha}{\Gamma(\alpha)} dE^*_{v1}\, dE^*_{v2} \cdots dE^*_{vN_f} \qquad (3.34)$$

où la densité d'états vibrationnels $\rho_{vj}(E^*_{vj})$ est calculée par l'Eq. (3.15), les facteurs $\lambda_{\mu k}$ et α sont calculés respectivement par l'Eq. (3.21) et l'Eq. (3.27). E' est l'énergie disponible pour les fragments provenant de l'énergie d'excitation déposée dans l'agrégat parent diminuée de l'énergie de liaison de la configuration, les énergies $\{D_1, D_2, \cdots, D_{N_f}\}$ sont les énergies minimales de dissociation des fragments, elles ont été obtenues à partir des données énergétiques des calculs *ab initio* quantiques. Dans ce calcul, pour chaque fragment, nous ne considérons que les niveaux d'excitation vibrationnelles plus bas que l'énergie minimale de dissociation. La répartition de l'énergie vibrationnelle des fragments est représentée par

un vecteur $\mathbf{E}_v^*$ de N_f dimensions : $\mathbf{E}_v^* = (E_{v1}^*, E_{v2}^*, \cdots, E_{vN_f}^*)$ et $f(\mathbf{E}_v^*)$ est déterminé par :

$$f(\mathbf{E}_v^*) = \begin{cases} 0 & \text{si } \left(E' - \sum_{j=1}^{N_f} E_{vj}^*\right) < 0 \\ \left(E' - \sum_{j=1}^{N_f} E_{vj}^*\right)^{\alpha-1} & \text{si } \left(E' - \sum_{j=1}^{N_f} E_{vj}^*\right) > 0 \end{cases} \tag{3.35}$$

Nous n'avons donc pas cherché, comme dans la version précédente à séparer les parties relatives aux énergies d'excitation et énergies cinétiques en deux poids indépendants w_q et w_{pl}. Pour le calcul du poids w_{qpl}, nous avons créé deux algorithmes différents. Le premier convolue de manière exacte l'énergie disponible E' pour les fragments sur tous les degrés de liberté (vibrationnels, rotationnels et translationnels), l'énergie restante étant l'énergie cinétique des fragments. Le deuxième est un algorithme de type Monte Carlo.

1. **La méthode par convolution :** Dans cette méthode, l'intégrale (3.34) est effectuée de la manière exacte suivante :

$$w_{qpl} = \sum_{i_1=1}^{\frac{\min(D_1,E')}{\triangle E}} \sum_{i_2=1}^{\frac{\min(D_2,E'-(i_1-1/2)\triangle E)}{\triangle E}} \cdots \sum_{i_{N_f}=1}^{\frac{\min\left(D_{N_f},E'-\sum_{s=1}^{N_f-1}(i_s-1/2)\triangle E\right)}{\triangle E}} \prod_{j=1}^{N_f} \rho_{vj}\left((i_j - \frac{1}{2})\triangle E\right) \times$$
$$\times \prod_{k=1}^{N_f-1} \prod_{\mu=1}^{f_{rk}+3} \left(\frac{2}{\lambda_{\mu k}}\right)^{1/2} \frac{f(\mathbf{E}_v^*)\,\pi^\alpha}{\Gamma(\alpha)} (\triangle E)^{N_f} \tag{3.36}$$

   Le pas d'intégration $\triangle E$ doit être très petit devant l'ensemble des énergies caractéristiques du système. Sur la figure 3.3 sont représentées les probabilités d'apparition des voies de fragmentation du C_5 pour trois valeurs de $\triangle E$ égales à, respectivement, 1/5 ième, 1/20 ième et 1/100 ième de la plus petite des énergies de dissociation. On constate que les résultats deviennent stables lorsque $\triangle E$ est plus petit que 1/20 ième de la plus petite des énergies de dissociation. Lorsque le nombre de fragments est grand et que la différence est grande entre la plus petite et la plus grande des énergies de dissociation, ce calcul peut être très long.

2. **La méthode Monte Carlo :** Le calcul Monte Carlo consiste à générer aléatoirement des énergies vibrationnelles satisfaisant la condition : $E_{vj}^* \in [0, \min(D_j, E' - \sum_{i=1}^{j-1} E_{vi}^*)]$ pour le $j^{\text{ème}}$ fragment. A la suite de ce tirage aléatoire si $\left(E' - \sum_{j=1}^{N_f} E_{vj}^*\right) > 0$, l'énergie restante est attribuée aux fragments sous forme d'énergie cinétique sur leurs degrés de liberté de rotation et de translation. On calcule ensuite le poids w_{qpl}. Cette opération est répétée un nombre de fois prédéfini (nombre total d'événements) et la valeur du poids w_{qpl} (ou valeur de l'intégrale (3.34)) sera la somme de toutes les valeurs w_{qpl} obtenues divisée par le nombre total d'événements.

Les résultats obtenus pour le poids w_{qpl} par ces deux méthodes sont similaires si on effectue le calcul de Monte Carlo avec un nombre total d'événements suffisamment grand (supérieur

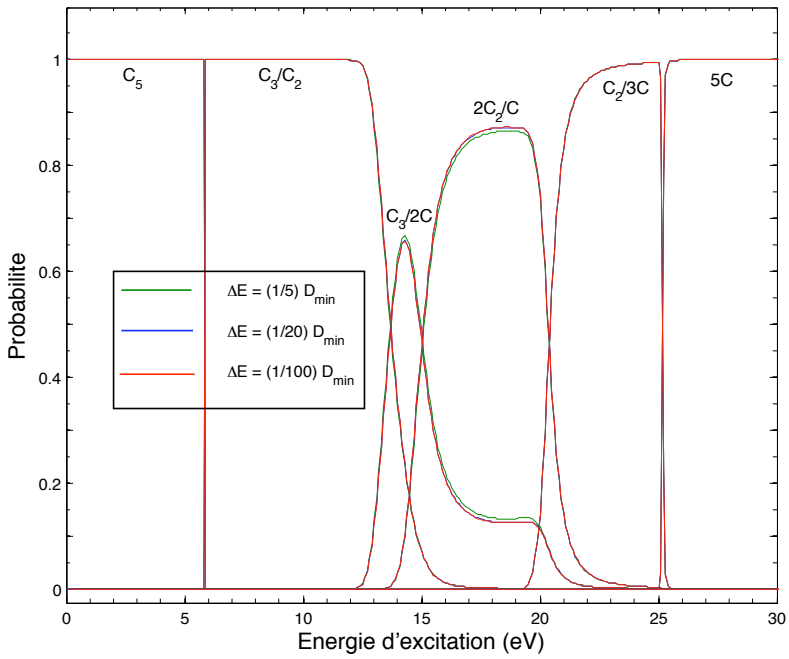

FIG. 3.3 – *Probabilités d'apparition des voies de fragmentation du C_5 en fonction de l'énergie d'excitation obtenues par notre calcul avec la méthode par convolution pour trois valeurs de $\triangle E$.*

à 10000). Pour les gros agrégats, le calcul Monte Carlo est moins coûteuse en temps de calcul que la méthode de convolution. Pour l'étude du C_3H_8 (non présentée ici) par exemple, nous avons dû avoir recours au calcul Monte-Carlo.

3.3.2 La probabilité d'apparition de la partition

Pour une énergie d'excitation donnée E^* de l'agrégat parent, chaque partition possible $\mathbf{n}$ ou $\mathbf{N}$ possède un poids microcanonique calculé respectivement par l'Eq. (3.29) et l'Eq. (3.30) en tenant compte de toutes les configurations (états microscopiques) possibles de la partition. On a ainsi le poids de toutes les partitions possibles pour l'énergie d'excitation E^* et les probabilités d'apparition des partitions $\mathbf{n}$ ou $\mathbf{N}$ sont calculées respectivement par les expressions suivantes :

$$P(\mathbf{n}|E^*) = \frac{w(\mathbf{n}, E^*)}{\sum_{\mathbf{n}} w(\mathbf{n}, E^*)} \tag{3.37}$$

$$P(\mathbf{N}|E^*) = \frac{w(\mathbf{N}, E^*)}{\sum_{\mathbf{N}} w(\mathbf{N}, E^*)} \tag{3.38}$$

où la somme porte sur toutes les partitions possibles.

3.4 Résultats

Nous présenterons à présent les résultats obtenus par notre modèle statistique microscopique microcanonique. Nous nous intéressons, dans la première section, aux résultats pour les petits agrégats carbonés neutres C_5, C_7 et C_9, obtenus par notre code mais à l'aide de la base de données de chimie quantique de Díaz-Tendero et al. [54]. Ceci permettra, dans la section suivante, de comparer nos résultats à ceux obtenus avec la version précédente de MMMC pour ces agrégats. Dans la dernière section, nous présenterons les résultats de notre code pour les petits agrégats neutres d'hydrocarbure C_nH ($n \leq 4$), s'appuyant sur la base de données des calculs de structure que nous avons obtenue avec B3LYP/6-311+G(3df) (voir table 1.10). *Les résultats montrés ici pour les C_nH sont des premiers obtenus dans le cadre de la théorie statistique.*

Comme nous l'avons mentionné précédemment, il existe deux manières de calculer le poids lié aux énergies d'excitation et cinétiques des fragments w_{qpl} dans notre modèle, soit par convolution soit par méthode Monte Carlo. Il faut donc déterminer la méthode de calcul de w_{qpl} la mieux adaptée aux agrégats considérés. Puisque tous les agrégats considérés dans cette thèse sont petits, nous avons pu systématiquement utiliser la méthode de la convolution. Les temps de calcul restent inférieurs à la journée sur un ordinateur de table.

3.4.1 Les résultats pour les C_5, C_7 et C_9

Tout d'abord, nous reportons dans la table 3.1 toutes les grandeurs physiques, nécessaires à nos calculs, obtenues en optimisant la géométrie au niveau de calcul B3LYP/6-311+G(3df) avec le logiciel GAUSSIAN 98 [53] par Díaz-Tendero, pour tous les isomères possibles des agrégats neutres de carbone de C_1 à C_9. Les énergies électroniques fondamentales et les énergies de dissociation ont été obtenues au niveau de calcul CCSD(T)//B3LYP/6-311+G(3df). C'est-à-dire que l'énergie fondamentale de chaque molécule est celle estimée par le calcul CCSD(T)/6-311+G(3df) corrigée par l'énergie vibrationnelle au point zéro (ZPE) obtenue avec la théorie B3LYP/6-311+G(3df). Les résultats présentés dans la suite sont relatifs à la fragmentation des isomères les plus stables de C_5, C_7 et C_9.

label	Agrégat	G	S_e	O_e	σ_r	$E+ZPE$ (Hartree)	$\bar{\nu}$ (eV)	I_1/m_C (Bohr^2)	I_2/m_C (Bohr^2)	I_3/m_C (Bohr^2)	R (Å)	$D\ (l,k)$ (eV)
1	C	Atome	1	5	0	-37.72589	0.000000	0.0000	0.0000	0.0000	0.76720	0.00000
2	C	Atome	3	3	0	-37.77917	0.000000	0.0000	0.0000	0.0000	0.76720	0.00000
3	C_2	L($D_{\infty h}$)	1	1	2	-75.77837	0.232200	2.7764	2.7764	0.0000	0.62350	5.98737 (2,2)
4	C_2	L($D_{\infty h}$)	3	3	2	-75.75791	0.209800	3.0233	3.0233	0.0000	0.65050	5.43062 (2,2)
5	C_3	L($D_{\infty h}$)	1	1	2	-113.82422	0.049062	11.8262	11.8262	0.0000	1.28700	7.25679 (2,3)
6	C_3	L($D_{\infty h}$)	3	3	2	-113.74810	0.047823	11.8891	11.8891	0.0000	1.29000	5.18544 (2,3)
7	C_3	C($C_{2\nu}$)	1	1	2	-113.78543	0.176400	2.8124	4.1746	6.9870	0.88300	6.20125 (2,3)
8	C_3	C(D_{3h})	3	1	6	-113.79267	0.161110	3.3192	3.3192	6.6384	0.78700	6.39826 (2,3)
9	C_4	L($D_{\infty h}$)	1	1	2	-151.76200	0.067399	30.1371	30.1371	0.0000	1.95050	4.31603 (2,5)
10	C_4	L($D_{\infty h}$)	3	1	2	-151.73920	0.068026	30.0438	30.0438	0.0000	1.94950	3.69561 (2,5)
11	C_4	C(D_{2h})	1	1	4	-151.78067	0.099871	3.9768	10.8631	14.8399	1.23300	4.82407 (2,5)
12	C_4	C(D_{2h})	3	1	4	-151.74738	0.089866	4.4024	10.1261	14.5285	1.19100	3.91820 (2,5)
13	C_5	L($D_{\infty h}$)	1	1	2	-189.81595	0.066190	58.4789	58.4789	0.0000	2.56000	5.80587 (3,5)
14	C_5	L($D_{\infty h}$)	3	3	2	-189.73064	0.078498	58.3638	58.3638	0.0000	2.55000	3.48445 (3,5)
15	C_5	C(C_s)	1	1	1	-189.64652	0.137100	8.3280	14.8329	22.9043	1.33200	1.19541 (3,5)
16	C_5	C(C_2)	3	1	1	-189.70491	0.093690	6.9822	17.7999	23.9031	1.45100	2.78429 (3,5)
17	C_6	L($D_{\infty h}$)	1	1	2	-227.77243	0.063565	103.1003	103.1003	0.0000	3.21550	3.37397 (5,5)
18	C_6	L($D_{\infty h}$)	3	1	2	-227.77657	0.064024	102.9515	102.9515	0.0000	3.21350	3.48662 (5,5)
19	C_6	C(D_{3h})	1	1	6	-227.79560	0.111200	17.9057	17.9160	35.8216	1.46380	4.00446 (5,5)
20	C_6	C($C_{2\nu}$)	3	1	2	-227.70536	0.098552	16.2726	21.4667	37.7393	1.56460	1.54888 (5,5)
21	C_7	L($D_{\infty h}$)	1	1	2	-265.80739	0.061928	162.9505	162.9501	0.0000	3.83300	5.51035 (5,11)
22	C_7	L($D_{\infty h}$)	3	3	2	-265.73061	0.058380	165.1399	165.1399	0.0000	3.85650	3.42104 (5,11)
23	C_7	C($C_{2\nu}$)	1	1	2	-265.78847	0.090119	22.6989	33.2893	55.9883	1.67900	4.99551 (5,11)
24	C_7	C($C_{2\nu}$)	3	1	2	-265.76765	0.077859	24.4609	33.4754	57.9363	1.71200	4.42896 (5,11)
25	C_8	L($D_{\infty h}$)	1	1	2	-303.77373	0.059952	245.5097	245.5097	0.0000	4.48450	4.56671 (5,13)
26	C_8	L($D_{\infty h}$)	3	1	2	-303.77354	0.060272	245.2952	245.2952	0.0000	4.48250	4.55992 (5,13)
27	C_8	C(C_{4h})	1	1	8	-303.78713	0.084327	40.3222	40.3222	80.6444	1.83700	5.00256 (5,13)
28	C_8	C(D_{4h})	3	1	8	-303.76604	0.077042	39.9843	40.0037	79.9880	1.83000	4.34923 (5,13)
29	C_9	L($D_{\infty h}$)	1	1	2	-341.80020	0.059335	348.2156	348.2156	0.0000	5.10648	6.00668 (5,19)
30	C_9	L($D_{\infty h}$)	3	3	2	-341.76339	0.054610	351.4200	351.4200	0.0000	5.13403	1.91333 (5,19)
31	C_9	C(C_s)	1	1	1	-341.79248	0.069421	56.0323	57.1993	112.4990	2.03993	2.59147 (5,19)
32	C_9	C(C_s)	3	1	1	-341.78741	0.073154	55.2419	58.2259	113.4680	2.04124	2.28561 (5,19)

TAB. 3.1 – Table des données obtenues en optimisant la géométrie par le calcul B3LYP/6-311+G(3df) pour les C_n ($n \leq 9$) : G indique la géométrie (L, géométrie linéaire ; C, géométrie cyclique) et la symétrie ; $S_e = 2S_e+1$ est la multiplicité de spin électronique ; O_e est la multiplicité orbitalaire ; σ_r est le nombre de symétrie apparaissant dans le facteur de poids correspondant à la rotation propre du fragment, il dépend du groupe de symétrie ; $E + ZPE$ est l'énergie électronique fondamental obtenue au niveau de calcul CCSD(T)/6-311+G(3df) en utilisant la géométrie obtenue par B3LYP/6-311+G(3df) corrigée par l'énergie vibrationnelle au point zéro (ZPE) obtenue avec le calcul B3LYP/6-311+G(3df) ; $\bar{\nu}$ la fréquence moyenne géométrique ; I_1, I_2 et I_3 sont les moments d'inertie principaux ; R représente le rayon d'occupation du fragment. Finalement, D est le seuil d'énergie de dissociation correspondant à la fragmentation en agrégats d'indices l et k.

3.4.1.1 Diagramme de fragmentation pour le C_5

Les figures 3.4a) et b), représentent les probabilités d'apparition des voies de fragmentation en fonction de l'énergie d'excitation initiale de l'agrégat C_5 obtenues respectivement par notre calcul et le calcul Metropolis de la version précédente de MMMC. Le volume de freeze-out est choisi suffisamment grand ($R_{sys} = 10$ Å) pour que la reproduction des résultats expérimentaux de Tuna et al. [49] soit optimum (c.f. Fig. 3.2). Dans le cas de la figure 3.4, les courbes sont lisses car elles ne comportent aucun aspect stochastique. Les deux figures montrent les seuils d'apparition des voies de fragmentation ainsi que la voie la plus probable correspondant à un domaine d'énergie d'excitation. Les seuils sont toujours très proches de l'énergie de liaison de la partition. L'agrégat C_5 excité peut suivre sept voies de fragmentation : C_5, C_4/C, C_3/C_2, $C_3/C/C$, $C_2/C_2/C$, $C_2/C/C/C$ et $C/C/C/C/C$. L'agrégat C_5 ne se dissocie pas jusqu'à 6 eV. On constate que l'apparition de la fragmentation est soudaine. Cela s'explique par le fait que le C_5 parent ne peut pas avoir d'énergie cinétique. Dès que l'énergie d'excitation est supérieure à l'énergie de dissociation, le parent fragmente. Dans la gamme d'énergie d'excitation de $\sim$ 6 à 14 eV, la chaîne C_3/C_2 est dominante tandis que l'autre chaîne menant à deux fragments C_4/C reste à un niveau très bas (10^{-4}) dans ces deux calculs. Puisque la chaîne C_3/C_2 requiert moins d'énergie de liaison que celle de C_4/C, on peut conclure que c'est la haute stabilité de C_3 qui dirige la fragmentation observée dans cette région d'énergie. Dans le cas du diagramme obtenu par notre calcul (voir figure 3.4), de $\sim$14 à 21 eV, seules les deux voies menant à trois fragments jouent un rôle significatif : $C_3/2C$ et $2C_2/C$. Dans le cas du diagramme obtenu par le calcul Metropolis, ces deux voies sont les plus probables dans le domaine de $\sim$15 à 22 eV. Il y a un léger décalage de l'ordre de 1 eV par rapport à notre résultat. La chaîne de quatre fragments $C_2/3C$ apparaît dans le domaine d'énergie de $\sim$ 20 à 25 eV et atteint son maximum à 25 eV pour tous les deux calculs. L'agrégat C_5 est complètement vaporisé en 5C à partir de 26 eV. On constate que lorsque le nombre de fragments change d'un à deux et de quatre à cinq, la variation de la probabilité est brusque. Cette variation est plus lisse dans la région d'énergie de 10 à 25 eV. Ceci montre que l'énergie de liaison n'explique pas à elle seule les probabilités, les facteurs d'entropie sont également importants pour décrire la fragmentation. Ceci est aussi visible dans le fait que la probabilité d'apparition de la voie C_4/C est pratiquement nulle même lorsqu'elle est énergétiquement possible.

En conclusion, les deux codes donnent globalement des résultats proches. Les principales différences concernent les probabilités relatives des voies à trois fragments $C_3/2C$ et $2C_2/C$ dans la gamme 15 à 22 eV.

On peut également comparer ces résultats avec ceux donnés par le modèle de percolation de champ moyen, Fig. 2.8. Le seul aspect commun est que les partitions de même multiplicité

apparaissent dans le même domaine énergétique. Par contre les amplitudes relatives des distributions sont tout à fait différentes.

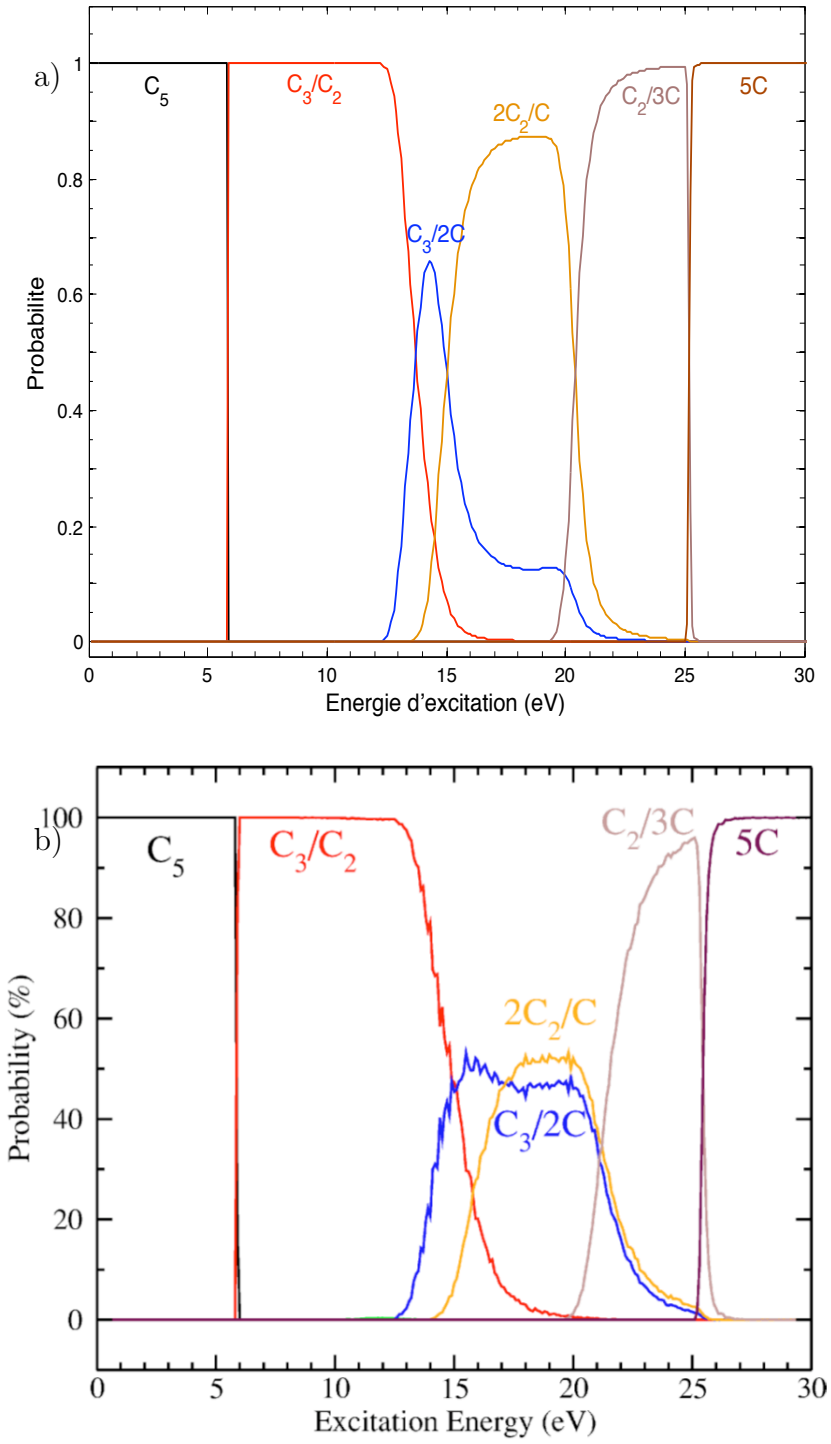

FIG. 3.4 – *Probabilités d'apparition des voies de fragmentation du C_5 en fonction de l'énergie d'excitation obtenues a) par notre calcul et b) par la version Metropolis [54].*

3.4.1.2 Diagramme de fragmentation pour le C_7

Dans le cas du C_7, le nombre de chaînes de fragmentation est quinze. Les probabilités d'apparition des voies en fonction de l'énergie d'excitation obtenues par les deux codes sont représentées sur les figures 3.5a) et b). Les voies à deux fragments apparaissent dans la région d'énergie de ~ 6 à 13 eV pour notre calcul et dans la région de ~ 6 à 15 eV pour le calcul Metropolis. Comme dans le cas du C_5, la voie de fragmentation dominante est celle de C_{n-3}/C_3 dans cette région de basse énergie. Cependant, dans ce domaine d'énergie, la chaîne C_5/C_2 est également observée. La haute stabilité du C_3 explique les grandes probabilités de toutes les chaînes de fragmentation qui contiennent cet agrégat. Par exemple, dans la gamme d'énergie où les voies de trois fragments apparaissent (~ 12 à 24 eV dans le cas de notre calcul et ~ 12 à 27 eV dans le cadre du calcul Metropolis), seule les voies contenant C_3 sont visibles : $C_3/C_3/C$ et $C_3/C_2/C_2$. Les voies $C_5/C/C$ et $C_4/C_2/C$ ne sont pas observées. Le domaine d'apparition des chaînes de quatre fragments obtenu par notre calcul est plus étroit que celui obtenu par le calcul Metropolis : 20 à 30 eV et 20 à 35 eV respectivement. Les chaînes de cinq et six fragments apparaissent respectivement dans les mêmes gammes d'énergie pour les deux calculs : ~ 25 à 38 eV pour cinq et ~ 32 à 38 eV pour six fragments. L'agrégat C_7 est complètement vaporisé en sept atomes de carbone à partir de 39 eV dans le cas de notre calcul et de 40 eV dans le calcul Metropolis. Les quatre voies dont la probabilité reste inférieure à 10^{-3} sont les mêmes pour les deux calculs : C_6/C, $C_5/2C$, $C_4/C_2/C$ et $C_4/3C$.

Dans la partie 3.4.2, nous étudions les causes des différences entre les deux versions du code.

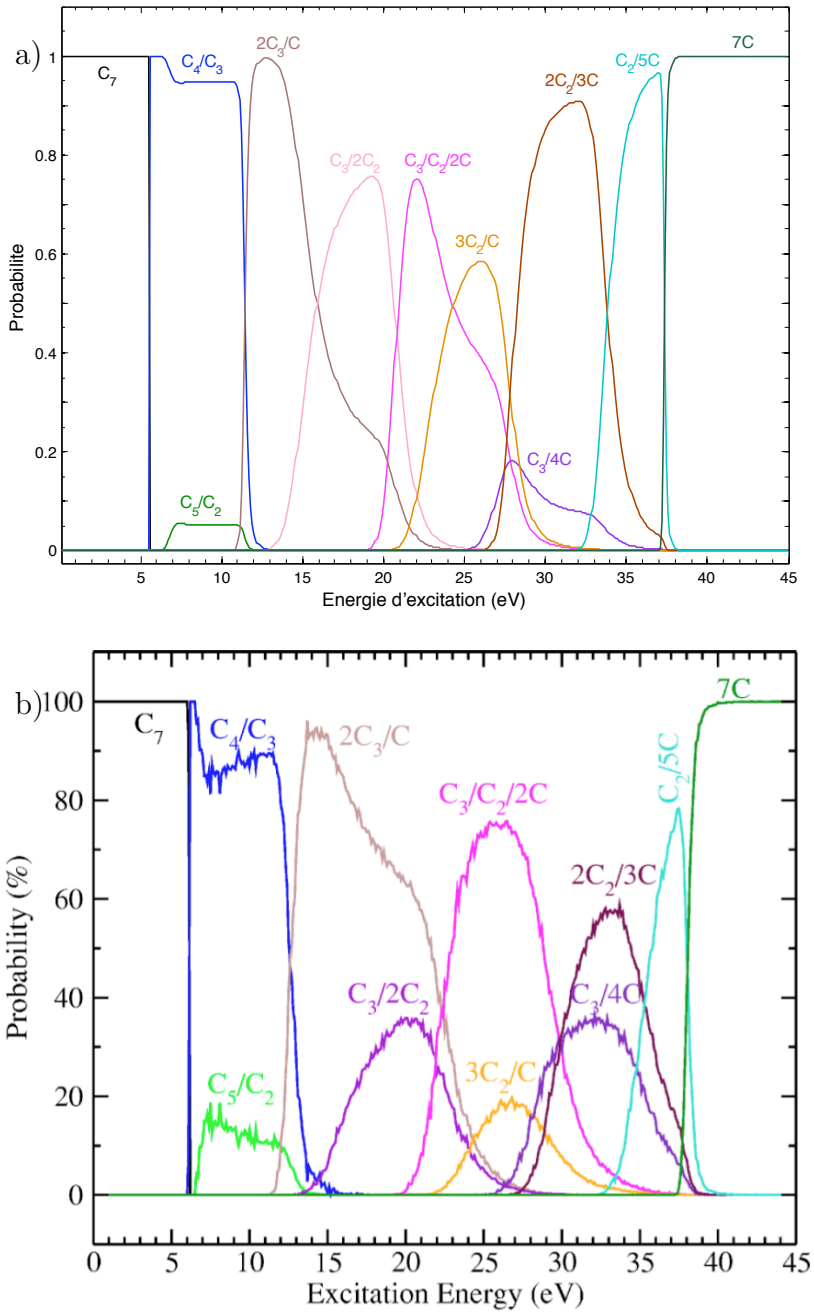

FIG. 3.5 – *Probabilités d'apparition des voies de fragmentation du C_7 en fonction de l'énergie d'excitation obtenues a) par notre calcul et b) par la version Metropolis [54].*

3.4.1.3 Diagramme de fragmentation pour le C_9

L'agrégat C_9 excité peut suivre trente canaux de fragmentation. Les résultats pour les deux codes sont représentés dans les figures 3.6a) et b). On remarque que les voies à même nombre de fragments couvrent une même gamme d'énergie. Ces diagrammes montrent le fait que le critère énergétique semble être pertinent pour la formation des voies à un nombre de fragments donné. La fragmentation du C_9 débute à 6 eV. Comme dans les cas des C_5 et C_7, dans la région d'énergie d'excitation $\sim$ 6 à 30 eV menant à la fragmentation de deux, trois et quatre fragments, seules les voies impliquant C_3 sont observées et sont dominantes, comme C_6/C_3, $C_3/C_3/C_3$,$C_3/C_3/C_2/C$ et $C_3/3C_2$. Tandis que les autres voies, par exemple C_8/C, $C_5/C_2/C_2$, $C_4/2C_2/C$, $\cdots$, n'apparaissent pas. On constate que la chaîne $C_3/C_3/C_3$ a une probabilité remarquablement grande. Les voies de cinq fragments apparaissent dans le domaine d'énergie d'excitation de $\sim$ 25 à 40 eV. On voit une différence entre les deux calculs dans cette région : trois voies de cinq fragments sont observées pour notre calcul $C_3/2C_2/2C$, $4C_2/C$ et $2C_3/3C$ tandis que dans le calcul Metropolis, seules les deux voies $C_3/2C_2/2C$ et $2C_3/3C$ sont observées. L'agrégat C_9 est complètement vaporisé à $\sim$ 51 eV et $\sim$ 57 eV respectivement dans le cas de notre calcul et du calcul Metropolis. Il semble donc que l'espace des phases grandit plus rapidement avec la multiplicité dans notre cas. Une nouvelle fois, les partitions non visibles sur les graphes car trop rares sont les mêmes pour les deux versions du modèle.

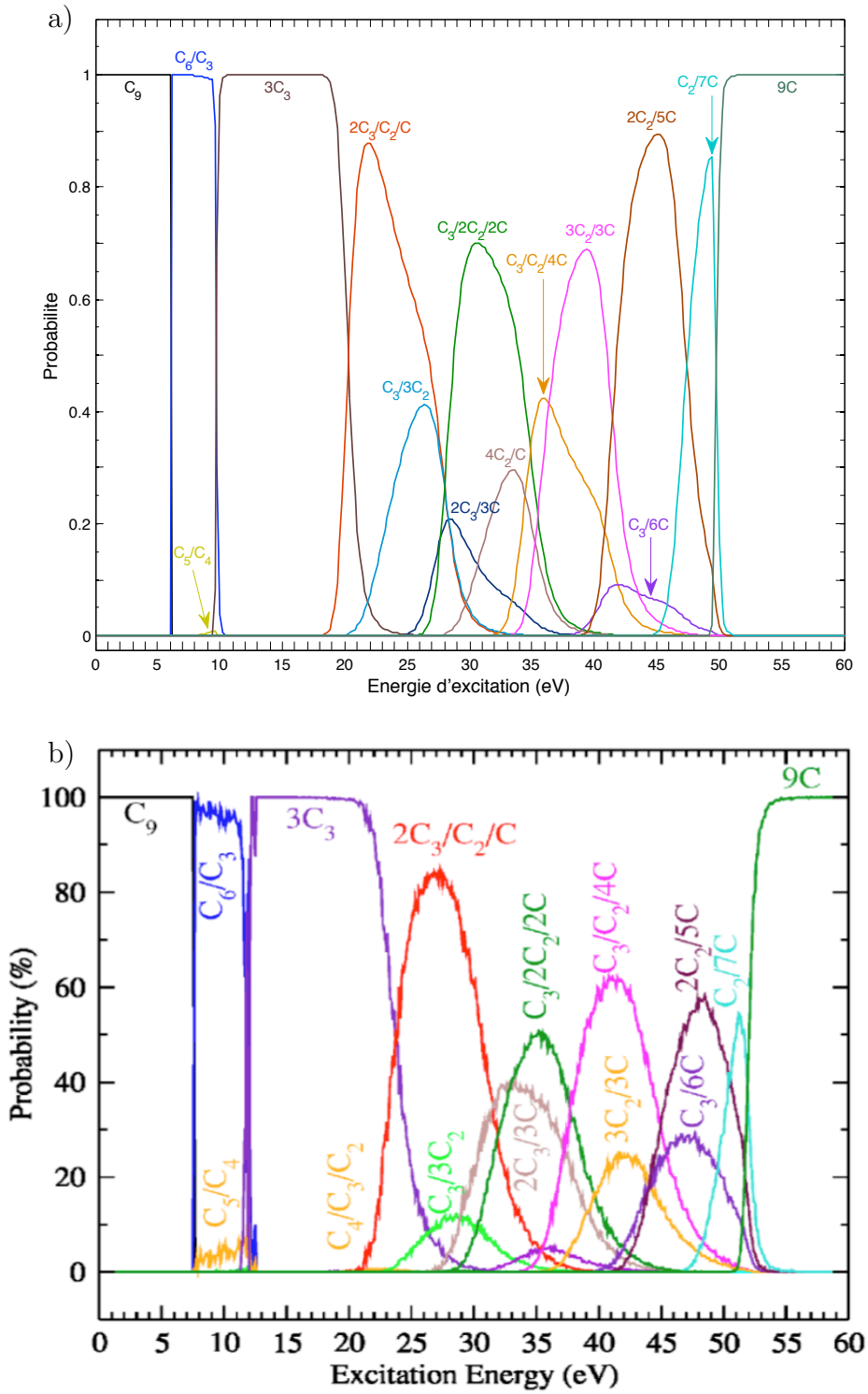

FIG. 3.6 – *Probabilités d'apparition des voies de fragmentation du C_9 en fonction de l'énergie d'excitation obtenues a) par notre calcul et b) par la version Metropolis [54].*

3.4.2 Comparaison des deux versions de MMMC

Comme nous l'avons vu, les deux codes donnent des distributions de probabilités légèrement dissemblables. Les trois principales différences entre les deux codes sont :

1. Le calcul du facteur combinatoire w_{comb}. Le facteur pris en compte dans l'ancienne version, Eq. (3.7), était hérité de la physique nucléaire. Il ne dépend que de la multiplicité des fragments. Celui de la nouvelle version, Eq. (3.31), dépend de la partition.
2. Le calcul du poids relatif à la répartition de l'énergie sur ses différents degrés de liberté. Dans la version Metropolis, les valeurs des énergies d'excitation sont tirées aléatoirement suivant des distributions plates. Si leur somme est supérieure à l'énergie disponible, l'événement est rejeté. Sinon, la différence entre l'énergie disponible et l'énergie restante et attribuée à l'énergie cinétique et le poids de la configuration énergétique est calculé à l'aide des équations (3.15) et (3.26). Dans la nouvelle version, la convolution des énergies est calculée explicitement, Eq. (3.34).
3. La principale différence tient dans la structure algorithmique des programmes. La version originale procède par tirages Metropolis en utilisant une méthode d'accélération de la convergence vers la zone des hauts poids de l'espace des phases. La nouvelle version dénombre toutes les partitions possibles et calcule le poids de chacune d'elles.

L'étude fine des différences entre les deux programmes est complexe car il n'est pas toujours possible d'en isoler les différentes sources. Cette tâche est cependant en cours, elle consiste à adapter chacun des codes pour recevoir les modules de l'autre.

Nous avons commencé ce travail. Pour étudier les effets du point (1) et certains du points (2), nous avons modifié notre code pour, d'une part, inclure l'ancienne version de w_{comb} et, d'autre part, reproduire au mieux son algorithme de tirage des énergies. Les effets sur les distributions de probabilités du C_7 sont présentés dans la figure 3.7. La figure supérieure présente les distributions obtenues dans les mêmes conditions que celles de la figure 3.5a) mais en remplaçant notre poids combinatoire par celui de la version Metropolis. Sans surprise, les distributions se rapprochent de celles obtenues par la version Metropolis, Fig. 3.5b) : la partition C_5/C_2 gagne un peu sur la partition C_4/C_3, l'épaulement droit de la distribution de $2C_3/C$ remonte, la partition $2C_2/3C$ diminue au profit de $C_3/4C$. Pour comprendre ces évolutions, nous avons étudié les différences entre les deux expressions du poids combinatoire. Comme l'ancien poids ne dépend que de la multiplicité, nous avons tracé le rapport des poids en fonction de la multiplicité, Fig. 3.8. La courbe montre une évolution exponentiellement décroissante. Notre poids favorise les hautes multiplicités. Bien que cet effet soit très important, il ne joue que peu de rôle sur la forme des distributions car, à énergie donnée, les partitions ayant une probabilité appréciable ont toutes la même multiplicité.

L'effet est tout de même visible lorsque des multiplicités différentes se superposent : il explique par exemple que la queue droite de la distribution de $C_3/4C$ est plus écrasée sur la figure 3.5a) que sur la figure 3.7. A multiplicité donnée, le nouveau poids combinatoire tend à favoriser les partitions de grand écart-type (c'est-à-dire celles ayant des gros et des petits fragments plutôt que des moyens). Cela explique l'évolution relative des partitions $C_3/4C$ (grand écart-type) et $2C_2/3C$ (petit écart-type) entre les deux figures.

Le graphe du bas de la figure 3.7 représente les distributions de probabilités obtenues par notre code, en utilisant le facteur combinatoire de la version Metropolis et en modifiant notre routine de calcul du poids relatif à la répartition de l'énergie w_{qpl} pour reproduire au mieux le poids de la version Metropolis. L'accord avec les distributions du bas de la figure 3.5 est maintenant excellent jusqu'à 25 eV. Au-dessus, la partition $3C_2/C$ est encore un peu surestimée et les amplitudes relatives de $2C_2/3C$ et de $C_3/4C$ sont inversées. On remarque, et ceci est également vrai pour les autres systèmes, que la montée des distributions est en général légèrement plus rapide dans notre version que dans la version précédente. Ceci est du aux volumes respectifs des parties combinatoire et énergétique de l'espace des phases, un peu plus favorable à la seconde dans le cas de la version Metropolis.

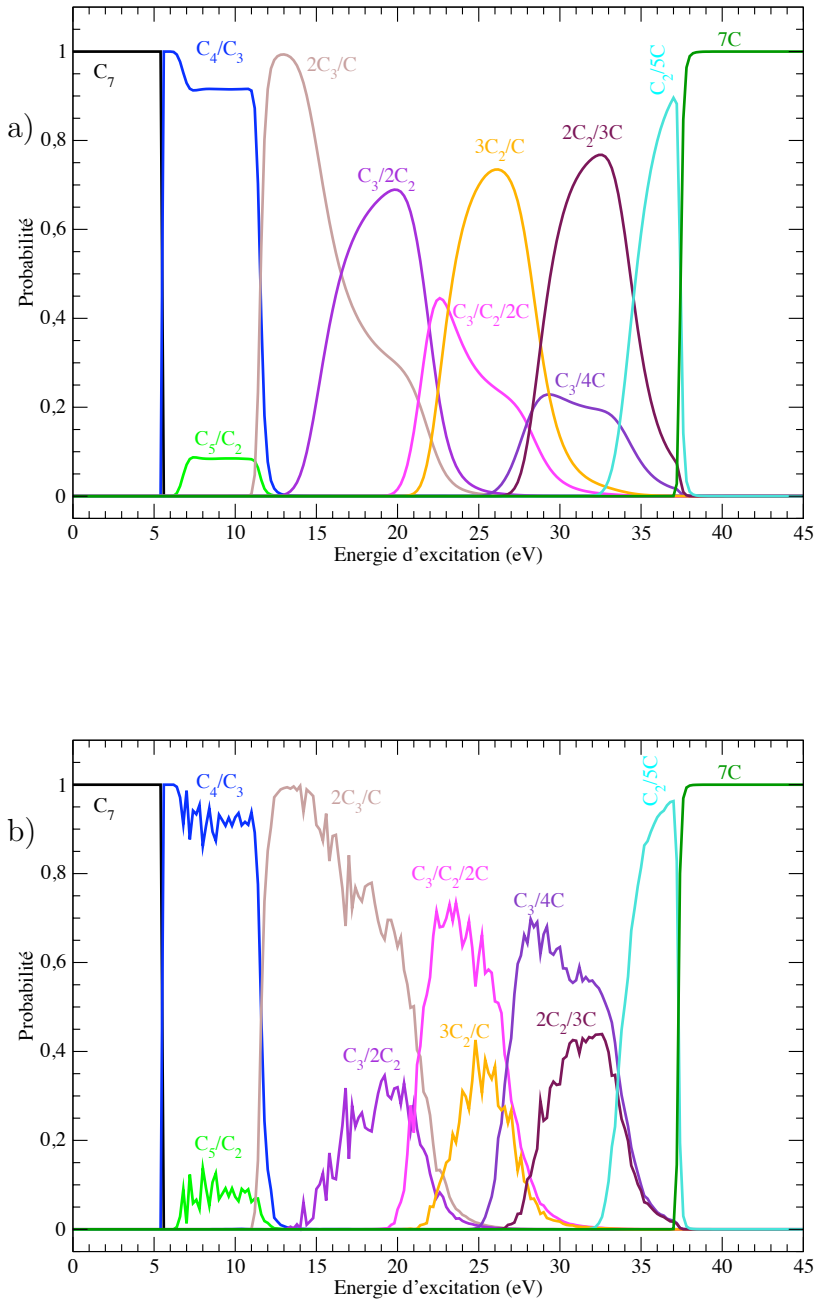

FIG. 3.7 – *Probabilités d'apparition des voies de fragmentation du C_7 en fonction de l'énergie d'excitation, obtenues par notre code en utilisant le facteur combinatoire de la version Metropolis de MMMC. Pour la figure du bas, le calcul du poids énergétique w_{qpl} a également été modifié pour reproduire celui de MMMC Metropolis.*

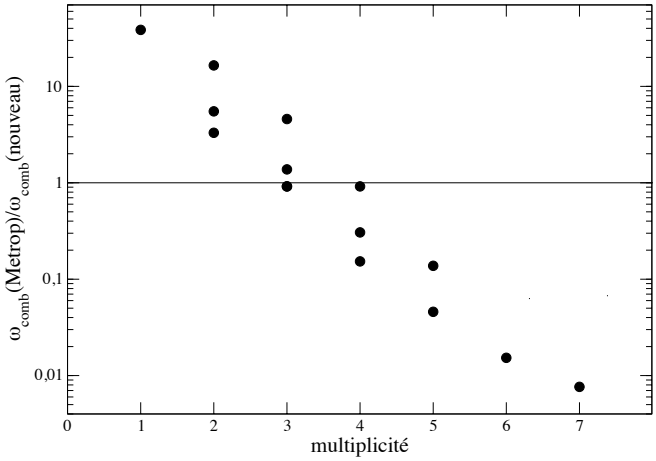

FIG. 3.8 – *Rapport des facteurs combinatoires de la version Metropolis de MMMC et de la nouvelle version en fonction de la multiplicité pour le C_7.*

3.4.3 Les résultats pour les C_nH ($n \leq 4$)

Dans cette section, nous présentons les probabilités d'apparition des voies de fragmentation en fonction de l'énergie d'excitation initiale E^* pour les C_nH obtenues par notre calcul statistique microcanonique, s'appuyant sur notre base de données de chimie quantique (voir tableau 1.10). Ce sont les premiers résultats obtenus pour la fragmentation des petits agrégats neutres d'hydrocarbure.

3.4.3.1 Diagramme de fragmentation pour le CH

L'agrégat CH excité peut suivre deux voies de fragmentation : CH et C/H. La figure 3.9 représente les résultats obtenus pour la fragmentation du CH. Sans surprise, il n'y a pas de zone de recouvrement des partitions. La transition a lieu pour l'énergie de liaison, à 3.5 eV.

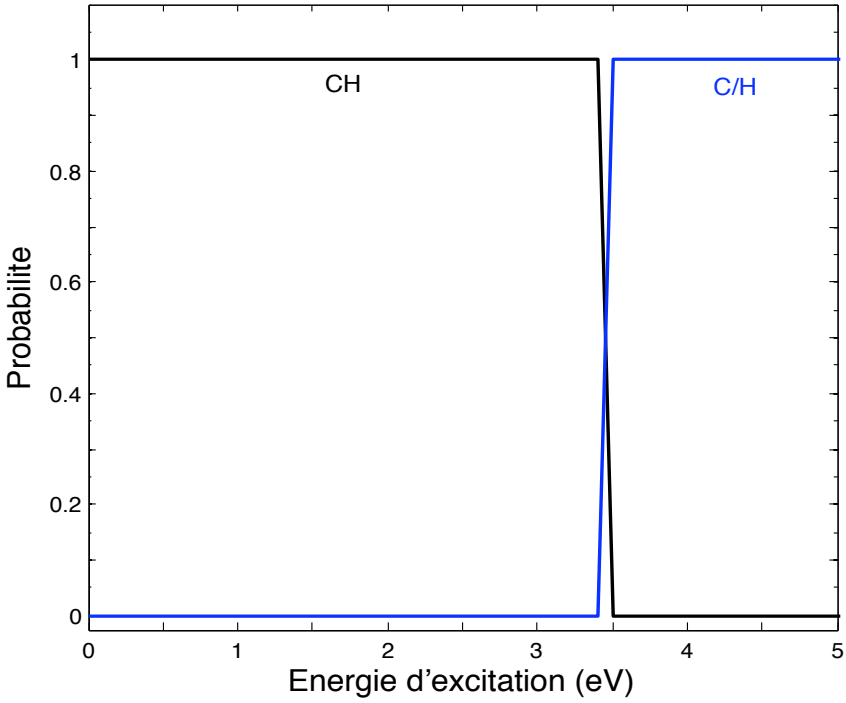

FIG. 3.9 – *Probabilités d'apparition des voies de fragmentation du CH en fonction de l'énergie d'excitation obtenues par notre calcul.*

3.4.3.2 Diagramme de fragmentation pour le C_2H

La figure 3.10 représente le diagramme de fragmentation en fonction de l'énergie d'excitation pour le C_2H. Cet agrégat ne se dissocie pas jusqu'à 4.9 eV. Les voies de deux fragments C_2/H et CH/C apparaissent dans le domaine d'énergie d'excitation de 5 à 11 eV. Jusqu'à 7.5 eV, le canal C_2/H est dominant. L'agrégat C_2H est complètement séparé en trois fragments à partir de 11 eV.

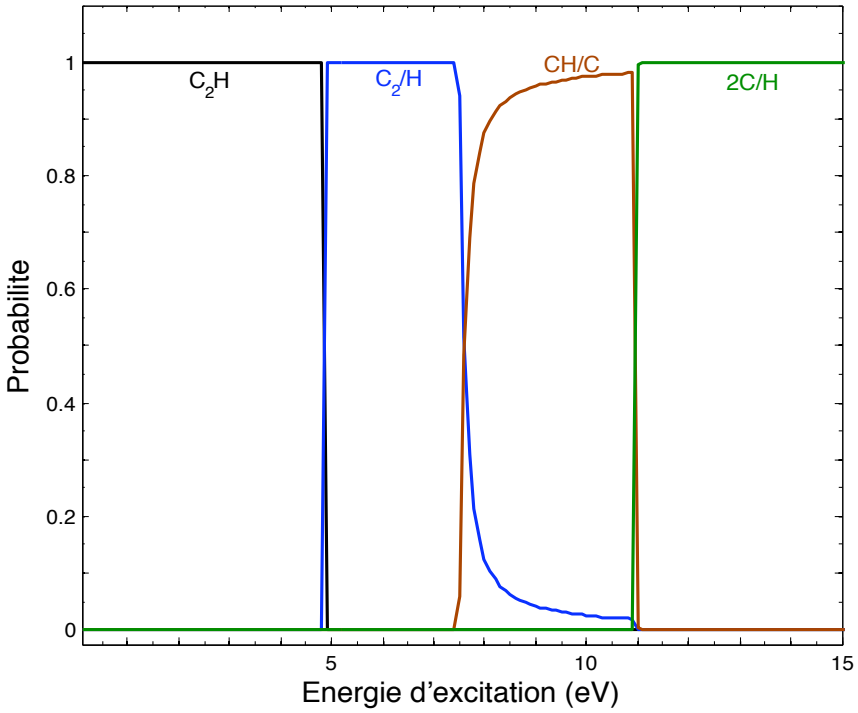

FIG. 3.10 – *Probabilités d'apparition des voies de fragmentation du C_2H en fonction de l'énergie d'excitation obtenues par notre calcul.*

3.4.3.3 Diagramme de fragmentation pour le C_3H

L'agrégat C_3H excité peut suivre sept voies de fragmentation : C_3H, C_3/H, C_2H/C, C_2/CH, C_2/C/H, CH/C/C et C/C/C/H. Toutes les partitions ont des probabilités non négligeables. On constate que la fragmentation commence à 3 eV. De $\sim$ 3 à 8 eV, la voie de perte d'un hydrogène C_3/H est dominante. De 8 à 11 eV, seules les trois voies menant à deux fragments jouent un rôle significatif : C_3/H, C_2H/C, C_2/CH, et le canal C_2/CH est le plus probable. Les voies à trois fragments C_2/C/H, CH/C/C apparaissent dans la gamme d'énergie d'excitation de 11 à 17 eV. Dans cette gamme, les chaînes C_2/C/H puis CH/C/C sont dominantes. Au-dessus de 18 eV, l'agrégat C_3H est brisé complètement en

quatre fragments.

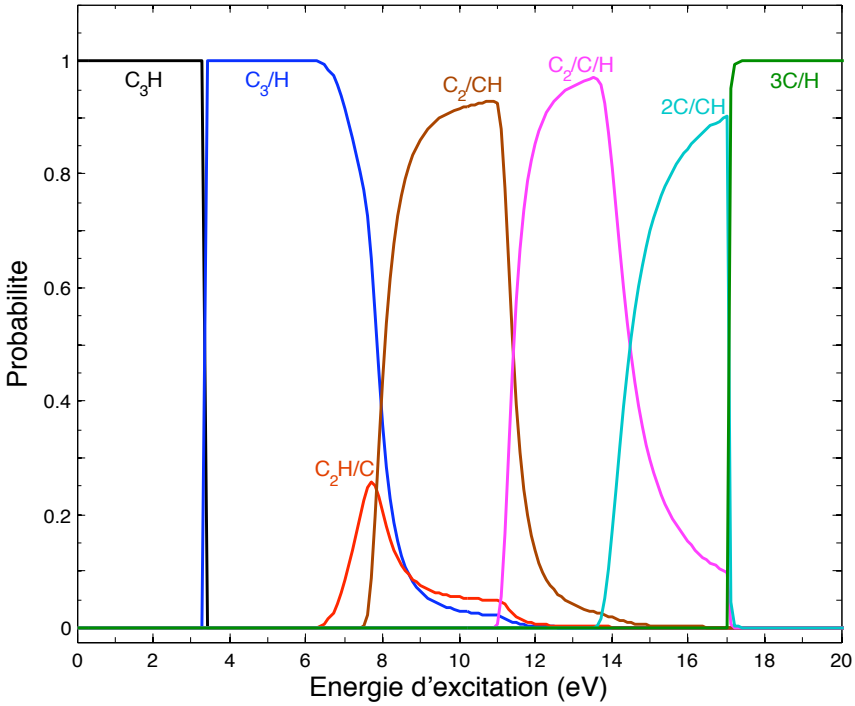

FIG. 3.11 – *Probabilités d'apparition des voies de fragmentation du C_3H en fonction de l'énergie d'excitation obtenues par notre calcul statistique microcanonique.*

3.4.3.4 Diagramme de fragmentation pour le C_4H

Dans le cas du C_4H, le nombre total de voies de fragmentation est douze. Il est supérieur à celui du C_5 (7) à cause de la "couleur" du H. Les résultats de notre simulation sont représentés dans la figure 3.12. De manière remarquable, toutes les voies sont visibles, le diagramme est donc beaucoup plus complexe que celui du C_5, Fig. 3.4, qui contient pourtant le même nombre d'atomes. Le C_4H ne fragmente pas jusqu'à 4 eV. A basse énergie d'excitation de 4 à 6 eV, seule une voie, C_4/H, est observée. Dans le domaine d'énergie de 6 à 11 eV, les deux canaux de deux fragments C_3/CH et C_2H/C_2 ont des amplitudes comparables. La probabilité de la voie C_3H/C est beaucoup plus faible. Les énergies de liaison des trois partitions à 2 fragments étant comparables, ce qui différencie leurs probabilités est la faible densité de niveaux du C_3H. Les voies à trois fragments $C_3/C/H$, $C_2/C_2/H$ et $C_2H/C/C$ apparaissent dans la gamme d'énergie d'excitation de $10 - 20$ eV. Dans cette gamme d'énergie, la voie $C_2/C_2/H$ est plus probable que les autres et est dominante autour de 14 eV. Les trois canaux de quatre fragments apparaissent dans le domaine d'énergie

d'excitation de 14 à 23 eV. Le canal $C_2/C/C/H$ est dominant autour de 21 eV. L'agrégat C_4H est vaporisé à partir de 24 eV. On constate de nouveau que les voies de fragmentation du C_4H menant à un hydrogène H isolé sont favorisées.

Comme pour le C_5, on peut comparer ces distributions à celles obtenues à l'aide du modèle de percolation de champ moyen, Fig. 2.9. A nouveau, les amplitudes des différentes partitions sont extrêmement différentes, les composantes physiques (par opposition à combinatoires) de l'espace des phases jouent donc un rôle dominant.

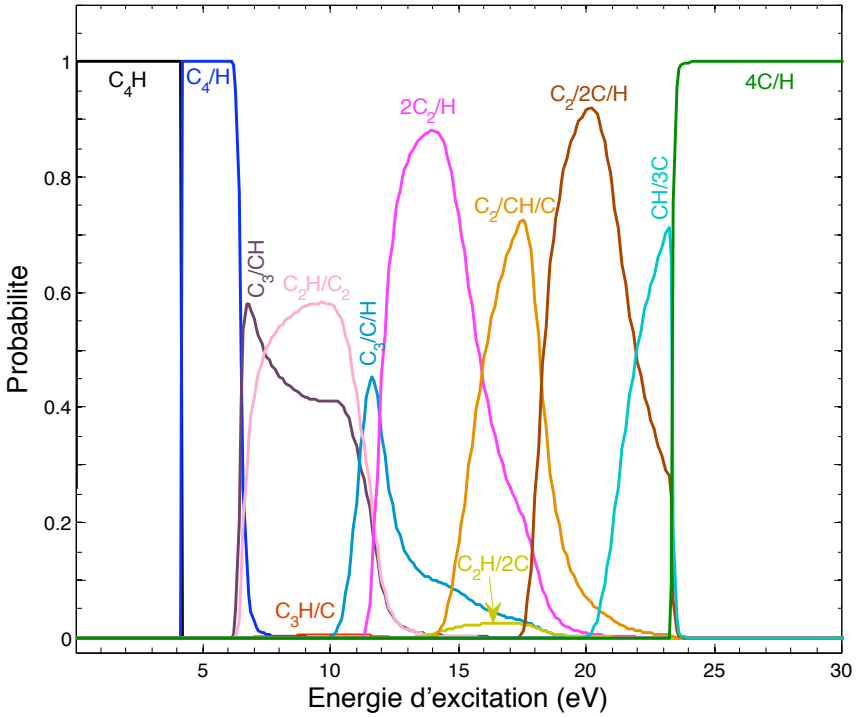

FIG. 3.12 – *Probabilités d'apparition des voies de fragmentation du C_4H en fonction de l'énergie d'excitation obtenues par notre calcul statistique microcanonique.*

Chapitre 4

Confrontation du modèle MMMC aux données expérimentales

L'objectif de ce chapitre est de comparer les rapports de branchement expérimentaux des voies de fragmentation des petits agrégats carbonés et des hydrocarbures neutres à ceux obtenus par les calculs de notre nouvelle version de MMMC. Il s'agit pour nous de valider la nouvelle version de MMMC. Les résultats de notre simulation donnent la probabilité d'obtenir une voie de fragmentation pour une énergie d'excitation donnée. La distribution d'énergie d'excitation de l'agrégat parent doit donc être ajustée pour que les probabilités des voies expérimentales soient reproduites d'une façon optimale. L'ajustement est obtenu en résolvant le système d'équations de Fredholm discrètes :

$$\forall \mathbf{n} \qquad P_{\text{exp}}(\mathbf{n}) = \sum_{E^*=0}^{E^*_{\text{max}}} D(E^*)\, P_{\text{model}}(\mathbf{n}|E^*) \tag{4.1}$$

ou :

$$\forall \mathbf{N} \qquad P_{\text{exp}}(\mathbf{N}) = \sum_{E^*=0}^{E^*_{\text{max}}} D(E^*)\, P_{\text{model}}(\mathbf{N}|E^*) \tag{4.2}$$

où $P_{\text{exp}}(\mathbf{n})$ et $P_{\text{exp}}(\mathbf{N})$ sont respectivement les rapports de branchement expérimentaux des voies $\mathbf{n}$ (partition homogène) et $\mathbf{N}$ (partition hétérogène). $D(E^*)$ est la distribution d'énergie d'excitation de la molécule. $P_{\text{model}}(\mathbf{n}|E^*)$ et $P_{\text{model}}(\mathbf{N}|E^*)$ sont respectivement la probabilité d'apparition de la partition $\mathbf{n}$ ou $\mathbf{N}$ pour une énergie d'excitation E^*, issues de notre modèle.

Ces deux systèmes d'équations peuvent s'écrire sous forme matricielle pour toutes les partitions accessibles :

$$\mathbf{M}\,\mathbf{X} = \mathbf{O} \tag{4.3}$$

où $\mathbf{M}$ est une matrice de dimension $(n_{\text{part}} \times n_{E^*})$, n_{part} étant le nombre total de partitions de fragmentation de l'agrégat parent et n_{E^*} étant le nombre de valeurs d'énergie d'ex-

citation déposée dans la molécule calculée. Dans notre simulation, nous avons réalisé les calculs pour les énergies d'excitation $E^* = \left\{ j \times 0.1 \text{ eV} \ : j = \{1,\ n_{E^*} = E^*_{\max}/0.1\} \right\}$. Les éléments de la matrice $\mathbf{M}$ sont égaux à la probabilité d'apparition une voie $P_{\text{model}}(\mathbf{n}|E^*)$ ou $P_{\text{model}}(\mathbf{N}|E^*)$. La ligne i de la matrice $\mathbf{M}$ représente les probabilités d'obtenir la $i^{\text{ème}}$ partition de fragmentation pour toutes les n_{E^*} valeurs d'énergie d'excitation. Le vecteur $\mathbf{X}$ possède n_{E^*} dimensions : $\mathbf{X} = (X_1, X_2, \cdots, X_{n_{E^*}})$, ses composantes sont la probabilité qu'un agrégat parent absorbe l'énergie d'excitation E^*, c'est-à-dire $D(E^*)$. Les n_{E^*} composantes X_i sont inconnues et représentent nos paramètres ajustables. Le vecteur $\mathbf{O}$ de n_{part} dimensions contient les résultats expérimentaux : sa composante O_i est le rapport de branchement mesuré de la $i^{\text{ème}}$ partition, c'est-à-dire $P_{\text{exp}}(\mathbf{n})$. Les termes de la matrice $\mathbf{M}$ (par notre simulation) et du vecteur $\mathbf{O}$ (par l'expérience) sont connus, le vecteur $\mathbf{X}$ peut donc être calculé par résolution du système d'équations linéaires (4.3). Ce système est, selon le nombre de partitions mesurées et le nombre maximum de valeurs d'énergie d'excitation déposée dans l'agrégat initial, sur-déterminé ou sous-déterminé. Dans les deux cas, la solution optimum du point de vue du résidu est donnée par :

$$\mathbf{X} = (\mathbf{M}^{\mathrm{T}}\,\mathbf{M})^{-1}\mathbf{M}^{\mathrm{T}}\,\mathbf{O} \tag{4.4}$$

où $\mathbf{M}^{\mathrm{T}}$ est la transposée de la matrice $\mathbf{M}$. Cependant, dans notre cas, la solution doit nécessairement être positive. La solution donnée par l'Eq. (4.4) possède très probablement des composantes négatives. Nous allons donc décrire les méthodes numériques qui nous permettront de calculer, par minimisation, la distribution d'énergie d'excitation de l'agrégat initial. La solution positive de l'équation (4.3) a été calculée en utilisant deux algorithmes : Non-Negative Least Squares (NNLS) [56] et le backtracing Bayesien [47]. L'intérêt est de pouvoir étudier l'unicité de la solution en comparant les distributions d'énergie d'excitation obtenues par ces deux algorithmes. Dans le paragraphe suivant nous allons décrire en détail ces deux algorithmes.

4.1 L'algorithme Non-Negative Least Squares

L'algorithme NNLS a été introduit par Charles Lawson et Richard Hanson en 1974. Il converge plus favorablement vers des distributions piquées. L'algorithme permet de trouver la solution des systèmes d'équations linéaires (4.1) ou (4.2) correspondant au minimum sous contrainte du résidu. Le problème NNLS s'exprime donc comme suit :

$$\|\mathbf{MX} - \mathbf{O}\| \text{ minimum avec la contrainte } \mathbf{X} \geq 0. \tag{4.5}$$

Avant de décrire l'algorithme NNLS, nous avons besoin des définitions suivantes : le résidu s'écrit $R(\mathbf{X}) = \frac{1}{2}\|\mathbf{MX} - \mathbf{O}\|^2$. L'algorithme a besoin d'évaluer le vecteur gradient de R au

point $\mathbf{X}_0$. Le gradient peut s'écrire comme :

$$\mathbf{w} = \mathbf{M}^{\mathrm{T}}(\mathbf{M}\mathbf{X}_0 - \mathbf{O}), \tag{4.6}$$

où $\mathbf{M}^{\mathrm{T}}$ est la transposée de la matrice $\mathbf{M}$. En effet :

$$\begin{aligned}\mathbf{w} = \frac{dR}{d\mathbf{X}} &= \frac{1}{2}\frac{d}{d\mathbf{X}}(\mathbf{M}\mathbf{X} - \mathbf{O})^{\mathrm{T}}(\mathbf{M}\mathbf{X} - \mathbf{O}) = \\ &= \frac{1}{2}\frac{d}{d\mathbf{X}}(\mathbf{X}^{\mathrm{T}}\mathbf{M}^{\mathrm{T}}\mathbf{M}\mathbf{X} - \mathbf{O}^{\mathrm{T}}\mathbf{M}\mathbf{X} - \mathbf{X}^{\mathrm{T}}\mathbf{M}^{\mathrm{T}}\mathbf{O}) = \\ &= \frac{1}{2}(2\mathbf{M}^{\mathrm{T}}\mathbf{M}\mathbf{X} - \mathbf{M}^{\mathrm{T}}\mathbf{O} - \mathbf{M}^{\mathrm{T}}\mathbf{O}) = \\ &= \mathbf{M}^{\mathrm{T}}(\mathbf{M}\mathbf{X} - \mathbf{O})\end{aligned} \tag{4.7}$$

On considère que $\mathbf{X}_0$ est un vecteur de composantes positives ou nulles et $\mathbf{w}$ le gradient en $\mathbf{X_0}$. On pose $\mathcal{P}$ le jeu des indices correspondant aux composantes positives de $\mathbf{X}_0$ et $\mathcal{Z}$ le jeu des indices correspondant aux composantes nulles. On a alors le théorème suivant :

$$\mathbf{X}_0 \text{ est une solution si } \begin{cases} w_j = 0 & \text{pour } j \in \mathcal{P} \\ w_j \geq 0 & \text{pour } j \in \mathcal{Z} \end{cases} \tag{4.8}$$

La matrice $\mathbf{M}_{\mathcal{P}}$ de dimension $(n_{\text{part}} \times n_{E^*})$ est définie par Lawson et Hanson de la manière suivante :

$$\text{Colonne } j \text{ de } \mathbf{M}_{\mathcal{P}} = \begin{cases} \text{colonne } j \text{ de } \mathbf{M} \text{ si } j \in \mathcal{P} \\ \mathbf{0} \text{ si } j \in \mathcal{Z} \end{cases} \tag{4.9}$$

Nous avons obtenu une très importante accélération de l'algorithme en définissant $\mathbf{M}_{\mathcal{P}}$ comme la concaténation des colonnes j de $\mathbf{M}$ telles que $j \in \mathcal{P}$. En effet, les très nombreuses colonnes de $\mathbf{0}$ ne jouent pas de rôle dans le calcul mais le ralentissent.

Description préliminaire de NNLS

La solution positive du problème des moindres carrés est recherchée de manière itérative. A chaque itération un problème des moindres carrés non contraint est résolu. L'idée est de construire un sous-ensemble des indices $\mathcal{P}$ de telle façon qu'en résolvant sans contraintes le sous-problème des moindres carrés $\mathbf{M}_{\mathcal{P}}\mathbf{X}_{\mathcal{P}} = \mathbf{O}$, une solution positive est obtenue. La résolution de ce problème détermine seulement les composantes de $\mathbf{X}$ indexées dans $\mathcal{P}$, les autres composantes sont mises à zéro. L'algorithme commence par un jeu d'indices $\mathcal{P}$ vide. A chaque itération, on agrandit $\mathcal{P}$ en lui ajoutant un nouvel indice : celui correspondant au gradient maximal de la fonction Résiduelle (la composante négative la plus grande du vecteur gradient $\mathbf{w}$). Ceci est répété jusqu'à ce que la solution du sous-problème soit une solution du problème global, c'est-à-dire lorsque toutes les composantes $w_{j\in\mathcal{Z}}$ sont positives ou nulles.

Les paramètres d'entrée de l'algorithme sont la matrice $\mathbf{M}$ et le vecteur $\mathbf{O}$. Si la solution de $\mathbf{M}_{\mathcal{P}}\mathbf{X}_{\mathcal{P}} = \mathbf{O}$ donne des valeurs non positives, alors l'algorithme remplacera ces valeurs soit par des valeurs positives soit par des composantes nulles et déplacent des indices du jeu $\mathcal{P}$ au jeu $\mathcal{Z}$. A la fin de l'algorithme, $\mathbf{X}$ sera le vecteur de solution. L'algorithme NNLS procède selon les étapes suivantes :

1. Initialisation : poser $\mathcal{P} = \text{null}$, $\mathcal{Z} = \{1, 2, \cdots, n_{E^*}\}$, et $\mathbf{X} = (0, 0, \cdots, 0)$.
2. Calculer le vecteur gradient $\mathbf{w}$ selon l'Eq. (4.6).
3. Vérifier si $\mathbf{X}$ est une solution du problème contraint en utilisant le théorème exposé précédemment : si toutes les composantes du vecteur gradient $\mathbf{w}$ indexées dans $\mathcal{Z}$ sont positives ou si le jeu $\mathcal{Z}$ est vide, aller à l'étape 12.
4. Ajouter un nouvel indice au jeu $\mathcal{P}$: $t \in \mathcal{Z}$ tel que $-w_t = \max\{-w_j : j \in \mathcal{Z}\}$.
5. Déplacer l'indice t du jeu $\mathcal{Z}$ au jeu $\mathcal{P}$.
6. Calculer le vecteur $\mathbf{X}$ comme une solution du problème des moindres carrées sans contrainte $\mathbf{M}_{\mathcal{P}}\mathbf{X}_{\mathcal{P}} = \mathbf{O}$. Noter que seules les composantes de $\mathbf{X}_{\mathcal{P}}$, sont déterminées par ce problème. Poser $X_j = 0$ pour $j \in \mathcal{Z}$.
7. Si toutes les composantes de $\mathbf{X}_{\mathcal{P}}$ sont positives, poser $\mathbf{X} = \mathbf{X}_{\mathcal{P}}$ et retourner à l'étape 2.
8. Trouver l'indice $q \in \mathcal{P}$ tel que $X_q/(X_q - X_{\mathcal{P}q}) = \min\{X_j/(X_j - X_{\mathcal{P}j}) : X_{\mathcal{P}j} \leq 0, j \in \mathcal{P}\}$.
9. Poser $\alpha = X_q/(X_q - X_{\mathcal{P}q})$.
10. Poser $\mathbf{X} = \mathbf{X} + \alpha(\mathbf{X}_{\mathcal{P}} - \mathbf{X})$.
11. Déplacer du jeu $\mathcal{P}$ au jeu $\mathcal{Z}$ tous les indices $j \in \mathcal{P}$ pour lequel $X_j = 0$. Retourner à l'étape 6.
12. Fin de l'algorithme.

4.2 L'algorithme de backtracing

L'algorithme de backtracing Bayesien est une méthode itérative proposée par P. Désesquelles [47]. Il converge plus favorablement vers des distributions lisses. Nos données simulées peuvent être comparées directement aux résultats expérimentaux si leur fonction de densité suit la loi exprimée par les équations (4.1) dans le cas des agrégats de carbone ou (4.2) dans le cas des agrégats d'hydrocarbure. Le terme $P_{\text{model}}(\mathbf{n}|E^*) = P(\mathbf{n}, E^*)/D(E^*)$ est la fonction de densité de probabilité conditionnelle du rapport de branchement de la partition $\mathbf{n}$ pour l'énergie d'excitation E^*. Par définition de la fonction de densité, l'Eq. (4.1) peut

être inversée :

$$D(E^*) = \sum_{\mathbf{n}} P_{\text{exp}}(\mathbf{n})\, P(E^*|\mathbf{n}) \tag{4.10}$$

où $P(E^*|\mathbf{n})$ n'a pas de signification physique, mais selon la formule de Bayes :

$$P(E^*|\mathbf{n}) = P(\mathbf{n}|E^*)\, \frac{D(E^*)}{P(\mathbf{n})} \tag{4.11}$$

L'Eq. (4.10) peut donc être réécrite comme suit :

$$D_{\text{exp}}(E^*) = \sum_{\mathbf{n}} P_{\text{exp}}(\mathbf{n})\, P_{\text{model}}(\mathbf{n}|E^*)\, \frac{D_{\text{model}}(E^*)}{P_{\text{model}}(\mathbf{n})} \tag{4.12}$$

En utilisant l'Eq. (4.1), nous obtenons finalement :

$$D_{\text{exp}}(E^*) = D_{\text{model}}(E^*) \sum_{\mathbf{n}} \frac{P_{\text{exp}}(\mathbf{n}) P_{\text{model}}(\mathbf{n}|E^*)}{\sum_{E'^*=0}^{E^*_{\text{max}}} D_{\text{model}}(E'^*)\, P_{\text{model}}(\mathbf{n}|E'^*)} \tag{4.13}$$

L'Eq. (4.13) est de la forme $\mathbf{X} = \Phi(\mathbf{X})$ avec $\mathbf{X} = D(E^*)$ et elle peut être résolue récursivement en utilisant la relation de récurrence :

$$D_{k+1}(E^*) = \Phi(D_k(E^*)) \tag{4.14}$$

où k est le numéro de l'itération. Habituellement, on choisit une distribution d'énergie initiale plate. Pour les applications informatiques, il est utile de représenter l'Eq. (4.13) sous forme matricielle :

$$X_i^{k+1} = X_i^k \sum_{j=1}^{n_{\text{part}}} \frac{M_{ji}\, O_j}{\sum_{l=1}^{n_{E^*}} M_{jl}\, X_l^k} \tag{4.15}$$

où X_i^k est la solution à la $k^{\text{ième}}$ itération pour le $i^{\text{ème}}$ paramètre ajustable.
L'algorithme commence par une solution d'essai initiale $\mathbf{X}^0$ et utilise la relation de récurrence (4.15). Si une solution exacte existe, la relation de récurrence converge vers elle. Quand aucune solution exacte existe, la procédure converge vers une distribution optimale. L'avantage de cet algorithme est de donner une solution positive et satisfaisant $\sum_{i=1}^{n_{E^*}} X_i = 1$ (les X_i sont ici des probabilités). Néanmoins, cet algorithme a un désavantage : la vitesse de convergence est lente, qui implique un grand temps de calcul. Un moyen de tester l'unicité de la solution consiste à prendre un grand nombre de solutions d'essai $\mathbf{X}^0$.

4.3 Comparaison des méthodes d'inversion

Chacune des deux méthodes d'inversion employées possèdent des qualités et des défauts.

1. **L'algorithme NNLS**

- Avantages :
  - Le nombre de composantes non-nulles est minimum.
  - Algorithme très rapide, ce qui sera utile pour des systèmes plus gros.
- Inconvénients :
  - La solution est positive mais pas normalisée à 1. Pour pallier ce problème, il est possible de modifier la matrice **M** en lui ajoutant une lignes de 1 et le vecteur **O** en lui ajoutant également un 1. Cela revient à inclure une condition de normalisation $\sum_j X_j = 1$ dans la routine de minimisation.
  - Le critère de minimisation est le résidu $R^2 = \sum_i (O_i - \sum_j M_{ij} X_j)^2$. Il est cependant possible de modifier la matrice **M** et le vecteur **O** de sorte que le critère de minimisation devienne le χ^2 (défini par $\chi^2 = \sum_i \left(\frac{O_i - \sum_j M_{ij} X_j}{\Delta O_i} \right)^2$, où ΔO_i est l'incertitude sur la mesure expérimentale de la probabilité de la $i^{\text{ème}}$ partition). Il suffit pour cela de diviser chaque ligne de **M** et chaque composante de **O** par le ΔO_i correspondant. Le résidu devient alors $R^2 = \sum_i \left(\frac{O_i}{\Delta O_i} - (\sum_j \frac{M_{ij}}{\Delta O_i} X_j) \right)^2$ qui est l'expression du χ^2. Si l'on souhaite contraindre la normalisation de la solution, nous avons vu qu'il fallait ajouter une ligne de 1 dans le système. Pour renforcer cette contrainte, il faut diviser cette ligne par une valeur d'incertitude très petite. On remplace donc les 1 ajoutés à **M** et **O** par un nombre très grand devant 1. Nous verrons que cette technique permet d'obtenir des solutions normalisées à 1 pour 10000 près.

2. **L'algorithme de backtracing bayesien**

- Avantages :
  - La solution obtenue est une véritable fonction de densité : elle est positive et normalisée.
  - La distribution d'énergie initiale peut être choisie, ce qui permet de vérifier l'unicité de la convergence.
- Inconvénients :
  - Le critère de minimisation n'est pas le χ^2 mais le coefficient de Kullback-Leibler : $KL = \sum_i O_i \log(\frac{O_i}{\sum_j M_{ij} X_j})$.
  - Le temps de calcul peut être long (ce n'est pas le cas pour nos systèmes qui sont suffisamment petits).

Les spécificités des deux méthodes, et notamment leurs critères de minimisation, impliquent que les solutions trouvées, pour les mêmes données expérimentales, peuvent différer légèrement.

4.4 Résultats sur les distributions d'énergie d'excitation et les rapports de branchement des partitions

Nous allons maintenant confronter les probabilités des partitions prévues, après inversion, par notre modèle à celles obtenues expérimentalement grâce au système de détection AGAT à Orsay.

Des faisceaux d'agrégats monochargés à haute vitesse C_n^+ ($v = 2.6$ u.a.) et des C_nH^+ ($v = 4.5$ u.a.) sont produits par le tandem. Ces agrégats sont excités par interaction avec un jet effusif d'hélium. Certains agrégats du faisceau sont neutralisés lors de l'interaction et vont éventuellement fragmenter. Leurs distributions d'énergie d'excitation proviennent de leur température initiale et de la distribution des états finaux de capture. L'ensemble des fragments est identifié grâce à une méthode originale d'analyse de forme des signaux délivrés par le détecteur [58]. Les probabilités des partitions ainsi que leurs barres d'erreur seront présentées dans les figures ci-dessous par des ronds noirs.

Nous avons appliqué nos deux techniques d'inversion à chacun des échantillons expérimentaux. Dans le cas du backtracing, dix distributions initiales d'énergie sont tirées aléatoirement. Le processus récursif est arrêté lorsque la convergence du coefficient de Kullback-Leibler est atteinte. Les dix distributions finales d'énergie obtenues sont présentées dans la partie haute des figures. Dans tous les cas, les backtracings ont convergé vers la même distribution d'énergie finale, aux indéterminations près. Ces indéterminations sont dues notamment au fait que sur certaines plages en énergie, les distributions de probabilité des partitions évoluent pas ou peu. L'exemple le plus simple est celui des agrégats non fragmentés. Leur énergie d'excitation peut être comprise entre 0 et l'énergie de première dissociation. Le backtracing donnera donc des distributions aléatoires dans ce domaine.

Nous avons ensuite procédé au même calcul à l'aide d'un algorithme de NNLS en procédant comme indiqué ci-dessus : les probabilités expérimentales ainsi que les probabilités conditionnelles théoriques sont divisées par l'incertitude expérimentale, d'une part, et une ligne de 10^6 (nombre arbitrairement grand mais pas trop pour ne pas détériorer le conditionnement de la matrice $\mathbf{M}$) est ajoutée à la matrice et aux probabilités expérimentales pour imposer la normalisation de la solution, d'autre part. Les distributions d'énergie résultantes sont représentées sur la partie centrale des figures, en bleu. Elles sont comparées à la distribution moyenne obtenue par le backtracing, en rouge. Dans la plupart des cas, les courbes se superposent. Les différences, comme nous le verrons, s'expliquent par les indéterminations. Pour effectuer des comparaisons en levant ces indéterminations, les distributions d'énergie données par les deux méthodes sont intégrées par domaine, ce qui permet de mesurer les intensités des différents pics.

Les distributions de probabilité des partitions expérimentales et théoriques sont comparées dans la partie basse des figures.

4.4.1 Les résultats pour les C_5, C_7 et C_9

4.4.1.1 Analyse du C_5

La figure 4.1 représente, pour le C_5, les distributions d'énergie d'excitation obtenues par le backtracing et par NNLS et la comparaison des rapports de branchement. On observe qu'il y a superposition des 10 distributions obtenues par backtracing pour les 10 distributions initiales aléatoires.

Dans la figure du milieu, nous représentons la distribution d'énergie obtenue par NNLS et la distribution moyenne des 10 backtracings. Nous constatons que les distributions sont constituées de trois composantes. La première, pour des énergies inférieures au seuil de fragmentation (5.8 eV) correspond aux agrégats non fragmentés. NNLS converge vers un seul pic pour une énergie nulle, en effet, cette méthode d'inversion tend à minimiser le nombre de composantes non-nulles. Le backtracing a lui convergé vers 10 distributions aléatoires plutôt plates. L'intégrale sur ce premier domaine (les domaines d'intégration sont indiqués par des tirets noirs au sommet de la figure) donne 0.16 pour le backtracing et 0.17 pour NNLS. Cette différence, petite, se retrouve dans le spectre du bas : la probabilité de la partition non fragmentée est légèrement plus haute pour NNLS que pour le backtracing (dans la barre d'erreur).

Les deux méthodes d'inversion ont convergé vers un pic très marqué à 12.9 eV, d'intégrales proches à 3%, représentant presque les trois quarts de la probabilité. Nous verrons par la suite que pour pratiquement tous les systèmes étudiés, les méthodes d'inversion ont convergé vers des distributions présentant des pics. Les résultats présentés précédemment [52] sur les systèmes C_n prévoyaient des distributions larges dues à la température initiale des agrégats. Ces distributions avaient également été obtenues par minimisation, mais le type de distribution avait été imposé de la forme : $D(E^*) \propto E^{*a_1} \exp(-a_2 (E^* - a_3)^{a_4})$, où les a_i sont quatre paramètres ajustés pour minimiser le χ^2 avec les probabilités expérimentales des partitions. Par construction, ces travaux ne pouvaient donc pas mettre de pic en évidence. Cependant, les problèmes de manque de sensibilité des données (domaines indéterminés, incertitudes de mesures, systèmes sous déterminés ...) font que la distribution d'énergie obtenue n'est pas sans ambiguïté et doit être interprétée avec précaution. Nous reviendrons sur ce point en conclusion. Un second pic plus large (17.9 -19.2 eV) est prévu par le backtracing. NNLS a convergé vers une distribution piquée à 18.5 eV. Les intensités diffèrent de 10%. A haute énergie (au-dessus de 21 eV) le backtracing donne une distribution

très plate mais non nulle correspondant à 3% de l'intensité totale. NNLS prévoit un petit pic à 26 eV, à cheval sur les distributions de probabilité de C_2/3C et 5C, probablement non significatif.

La distribution de probabilité des partitions est globalement très bien reproduite. Le seul problème est lié à la prédiction de C_4/C. La probabilité maximale de cette voie prévue par MMMC est de 1.5 10^{-4} alors qu'expérimentalement elle est observée à 8 10^{-2}. Quelque soit la distribution d'énergie, il n'est donc pas possible de reproduire son intensité. Comme nous le verrons, la sous-estimation de la voie C_{n-1}/C est également présente pour le C_7 et le C_9 mais de manière beaucoup moins marquée.

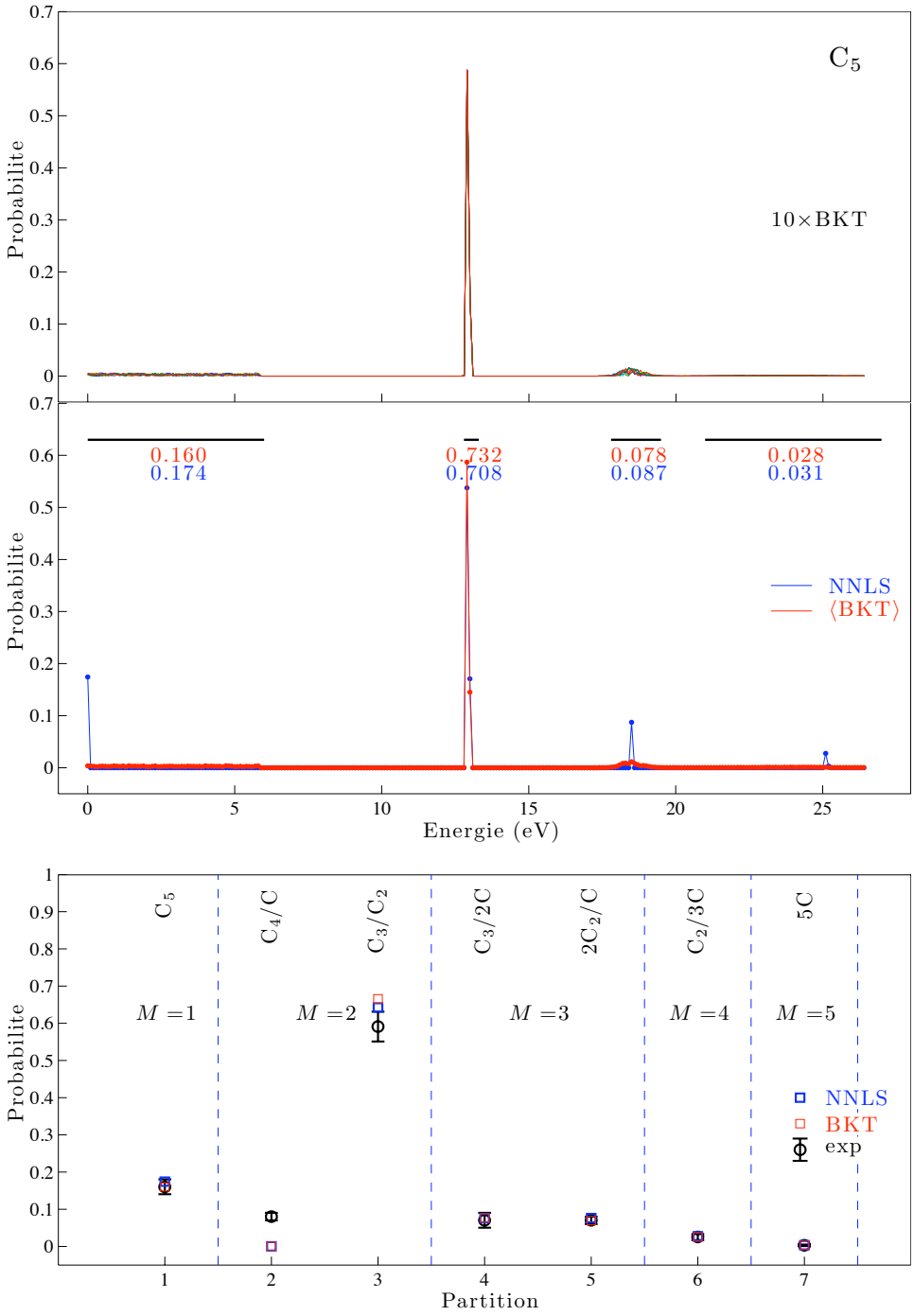

FIG. 4.1 – *Résultats pour C_5. Figure du haut : superposition des 10 distributions d'énergie d'excitation $D(E^*)$ obtenues par la méthode d'ajustement de backtracing pour 10 distributions initiales tirées au hasard. Figure du milieu : distribution d'énergie obtenue par NNLS (points bleus) et distribution moyenne des 10 backtracing (points rouges). Les intégrales des distributions dans les domaines indiqués par le tiret noir sont indiquées pour NNLS (valeurs bleues) et le backtracing (valeurs rouges). Figure du bas : comparaison des rapports de branchement des partitions : expérience [48] (ronds noirs) et notre simulation avec les distributions d'énergie ajustées par backtracing (carré rouges) et NNLS (carrés bleus) respectivement.*

4.4.1.2 Analyse du C_7

Nous poursuivons avec l'analyse du C_7, Fig. 4.2. A nouveau, les 10 backtracings ont convergé vers la même solution. Les deux pics à haute énergie, ont exactement la même localisation (20.3 et 28.1 eV) pour les deux méthodes d'inversion, et des intensité proches. Sous le seuil (5.51 eV), les intensités sont semblables. Par contre, dans la gamme 7.5-13.5 eV, la répartition de l'intensité par les deux méthodes est très différente. Ce domaine correspond principalement aux partitions suivantes : C_4/C_3, $2C_3/C$ et C_5/C_2. La figure du bas montre que, contrairement à toutes les autres, la reproduction de ces trois partitions n'est pas excellente. Il est donc difficile d'accorder du crédit aux prédictions du modèle dans ce domaine. A haute énergie, par contre, la reproduction des branchements expérimentaux très bonne. Les pics correspondants sont d'autant plus valides qu'ils apparaissent dans des domaines où le nombre de partitions est élevé (Fig. 3.5).

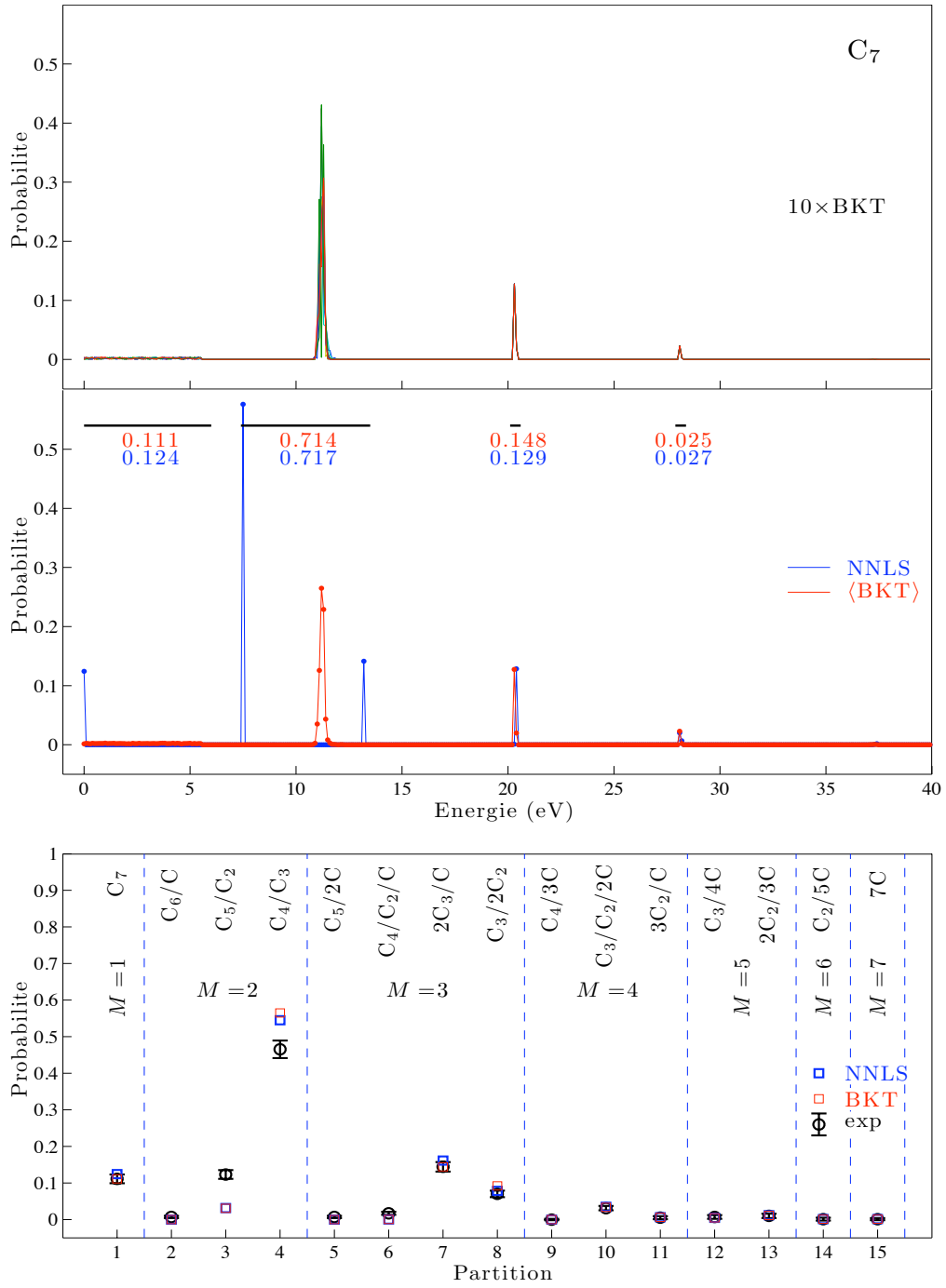

FIG. 4.2 – *Résultats pour C_7. Figure du haut : superposition des 10 distributions d'énergie d'excitation $D(E^*)$ obtenues par la méthode d'ajustement de backtracing pour 10 distributions initiales tirées au hasard. Figure du milieu : distribution d'énergie obtenue par NNLS (points bleus) et distribution moyenne des 10 backtracing (points rouges). Les intégrales des distributions dans les domaines indiqués par le tiret noir sont indiquées pour NNLS (valeurs bleues) et le backtracing (valeurs rouges). Figure du bas : comparaison des rapports de branchement des partitions : expérience [57] et notre simulation avec les distributions d'énergie ajustées par backtracing (carré rouges) et NNLS (carrés bleus) respectivement.*

4.4.1.3 Analyse du C_9

Les résultats obtenus pour le C_9, sont présentés sur la figure 4.3. Le backtracing converge systématiquement vers une solution à deux grands pics à 9.6 et 19.6 eV représentant 45% et 36% de l'intensité. NNLS donne exactement les mêmes localisations des pics mais des intensités plus basses d'environ 10% et 6% respectivement. Les rapports de branchement expérimentaux [58] et simulés pour les distributions ajustées par NNLS et le backtracing, sont présentés sur la figure du bas. L'ordre d'importance des partitions est bien prédit par notre simulation, mais l'accord global est moins bon que pour les systèmes plus légers notamment pour les voies à 2 et 3 fragments. Les voies contenant l'agrégat C_3 sont surestimées par notre calcul alors que celle contenant un C_5 sont sous-estimées.

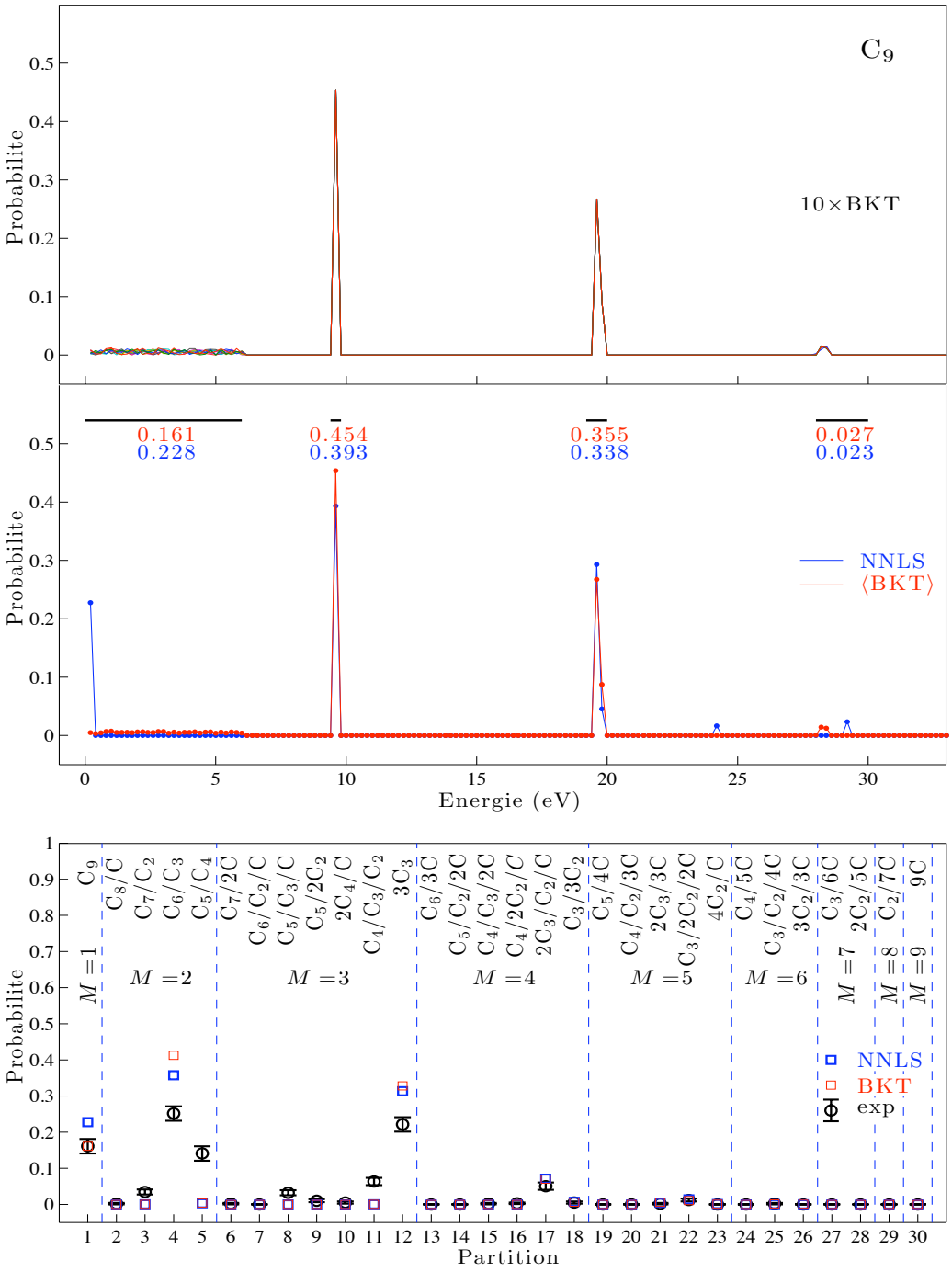

FIG. 4.3 – *Résultats pour C_9. Figure du haut : superposition des 10 distributions d'énergie d'excitation $D(E^*)$ obtenues par la méthode d'ajustement de backtracing pour 10 distributions initiales tirées au hasard. Figure du milieu : distribution d'énergie obtenue par NNLS (points bleus) et distribution moyenne des 10 backtracing (points rouges). Les intégrales des distributions dans les domaines indiqués par le tiret noir sont indiquées pour NNLS (valeurs bleues) et le backtracing (valeurs rouges). Figure du bas : comparaison des rapports de branchement des partitions : expérience [58] et notre simulation avec les distributions d'énergie ajustées par backtracing (carré rouges) et NNLS (carrés bleus) respectivement.*

4.4.2 Les résultats pour les C_nH ($n \leq 4$)

Cette partie est consacrée aux rapports de branchement des partitions des petits hydrocarbures neutres C_nH. Les résultats présentés ici sont la première validation du modèle statistique microcanonique sur la fragmentation des petits hydrocarbures neutres C_nH. Les données expérimentales ont été obtenues avec le même montage (AGAT) que celui utilisé pour les agrégats C_n.

4.4.2.1 Analyse du C_2H

Ce système particulièrement petit, pour lequel il n'y a pratiquement pas de superposition de distribution de probabilité des partitions (Fig. 3.10) se prête mal à la méthode d'inversion. Son domaine d'énergie se sépare en 4 plages correspondant aux 4 partitions. L'intégrale de chacune de ces plages est égale à la probabilité de la partition correspondante. NNLS tendant à minimiser le nombre de pics, converge vers une distribution à 4 pics (un par plage), dont la localisation n'a pas de signification. Par contre, le backtracing donne des distributions relativement plates en moyenne à l'intérieur de chaque plage.

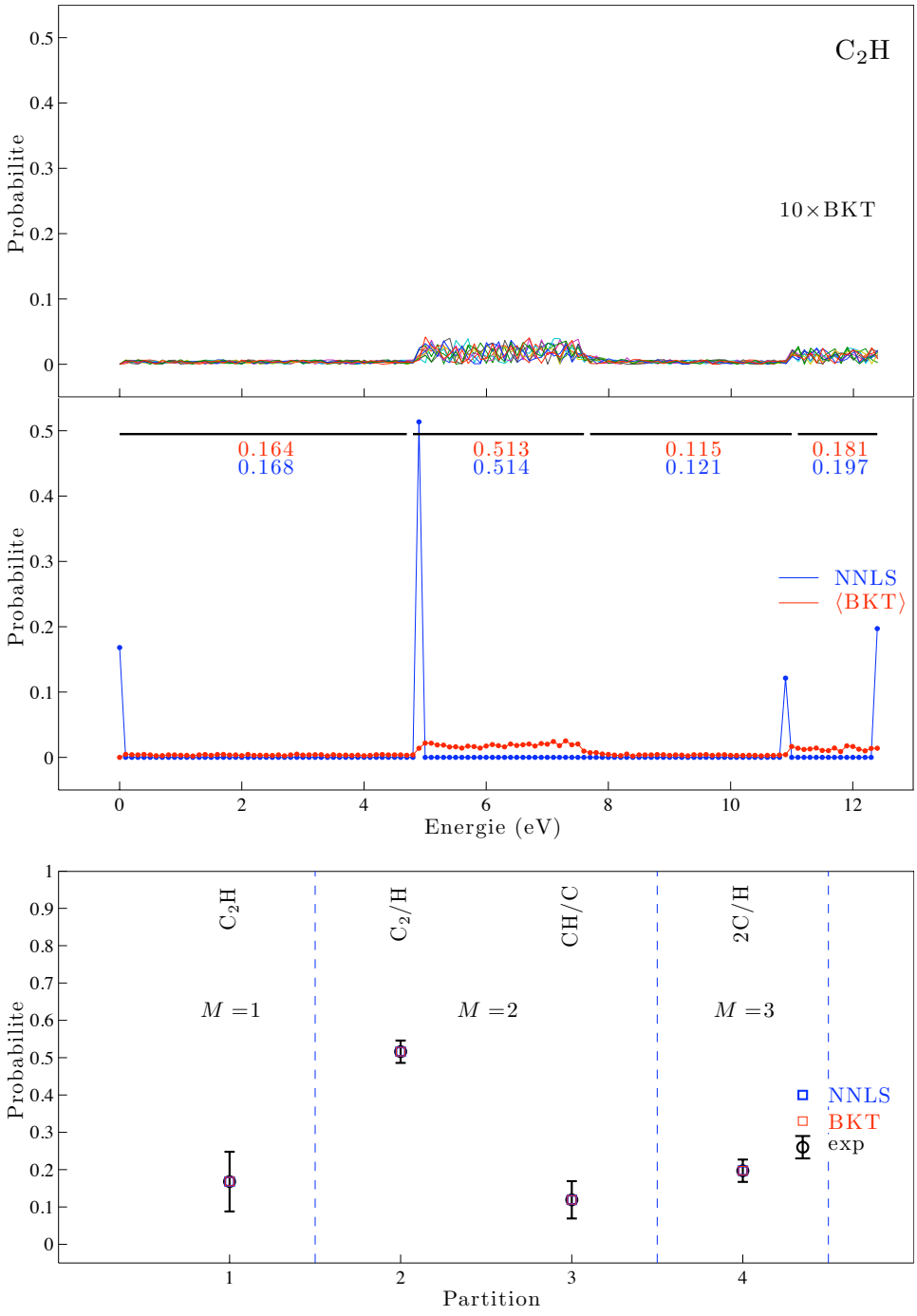

FIG. 4.4 – *Résultats pour C_2H. Figure du haut : superposition des 10 distributions d'énergie d'excitation $D(E^*)$ obtenues par la méthode d'ajustement de backtracing pour 10 distributions initiales tirées au hasard. Figure du milieu : distribution d'énergie obtenue par NNLS (points bleus) et distribution moyenne des 10 backtracing (points rouges). Les intégrales des distributions dans les domaines indiqués par le tiret noir sont indiquées pour NNLS (valeurs bleues) et le backtracing (valeurs rouges). Figure du bas : comparaison des rapports de branchement des partitions : expérience [49] et notre simulation avec les distributions d'énergie ajustées par backtracing (carré rouges) et NNLS (carrés bleus) respectivement.*

4.4.2.2 Analyse du C_3H

Dans le cas du C_3H, les distributions d'énergie obtenues par les deux méthodes d'inversion sont extrêmement proches. Un quart de l'intensité totale correspond à des agrégats non fragmentés. Un pic très important (62% de l'intensité) apparaît pour une énergie de 7.7 eV. Ce pic correspond à un mélange de deux partitions de multiplicité 2 : C_3/H et C_2H/C, la troisième, C_2/CH, n'étant pas observée expérimentalement. Le second pic, d'intensité beaucoup plus faible (10%) apparaît à 14.2 eV. Il correspond principalement à des partitions de multiplicité 3. Les probabilités de partitions prévues par le modèle tombent dans les barres d'erreur des données expérimentales.

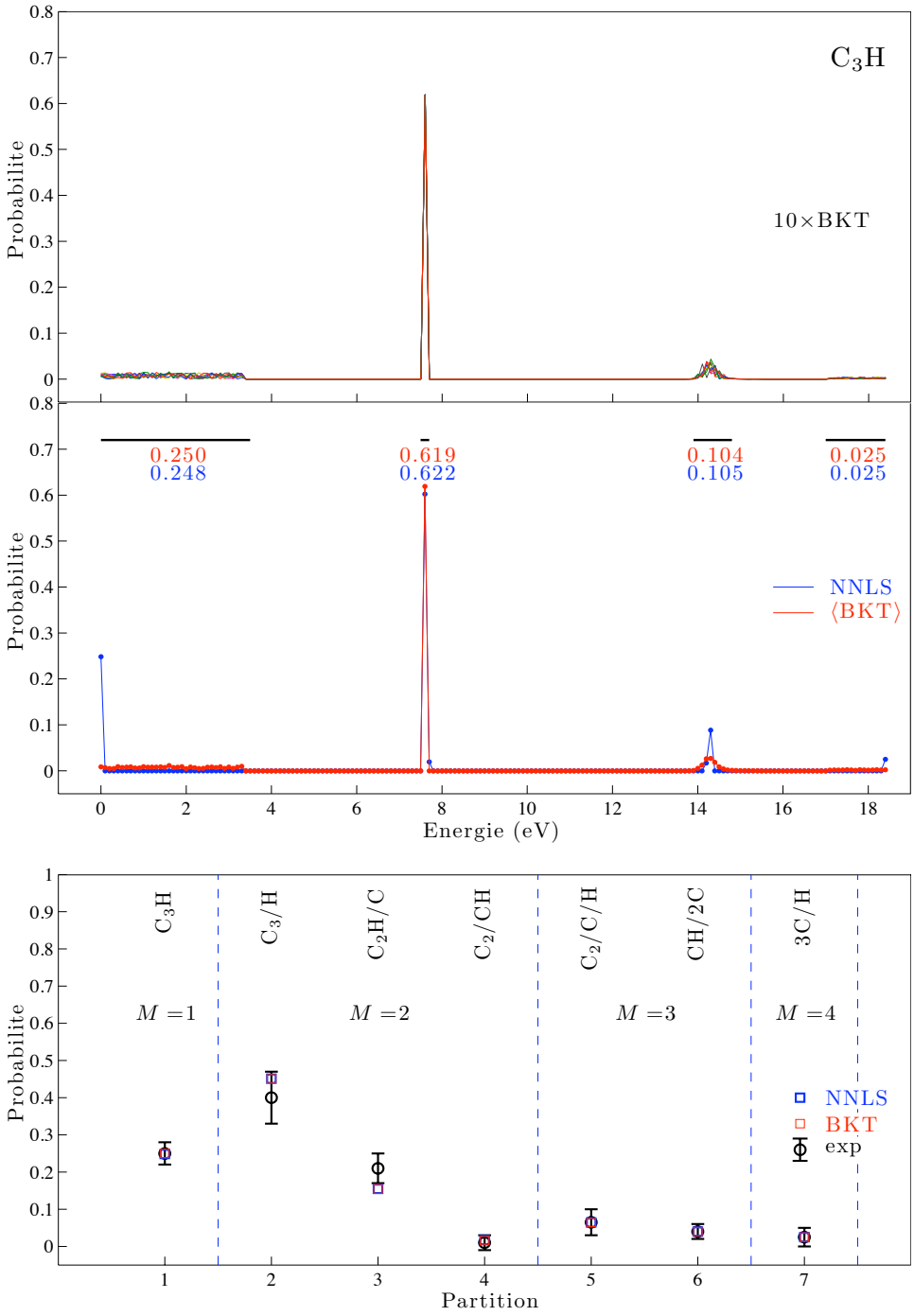

FIG. 4.5 – *Résultats pour C_3H. Figure du haut : superposition des 10 distributions d'énergie d'excitation $D(E^*)$ obtenues par la méthode d'ajustement de backtracing pour 10 distributions initiales tirées au hasard. Figure du milieu : distribution d'énergie obtenue par NNLS (points bleus) et distribution moyenne des 10 backtracing (points rouges). Les intégrales des distributions dans les domaines indiqués par le tiret noir sont indiquées pour NNLS (valeurs bleues) et le backtracing (valeurs rouges). Figure du bas : comparaison des rapports de branchement des partitions : expérience [49] et notre simulation avec les distributions d'énergie ajustées par backtracing (carré rouges) et NNLS (carrés bleus) respectivement.*

4.4.2.3 Analyse du C_4H

Sur la figure 4.6 sont reportées les distributions d'énergie d'excitation ajustées sur les rapports de branchement des partitions de fragmentation pour le C_4H. Les gammes d'énergie allant de 0 à 4.2 eV et de 4.2 à 6 eV correspondent aux partitions C_4H et C_4/H respectivement. La forme des distributions d'énergie d'excitation dans ces domaines n'a donc pas de signification. Dans la gamme 11.2-13.4 eV, les distributions prévues par le backtracing et NNLS sont différentes mais leurs intégrales sont assez proches. Dans ce domaine, le modèle a beaucoup de mal à reproduire les probabilités expérimentales des partitions a deux fragments. La probabilité expérimentale de C_3H/C par exemple est de 13.2% alors que sa probabilité théorique est de 1% à son maximum (Fig. 3.12). Le pic haute énergie est situé à 18.9 eV par les deux méthodes d'inversion, qui lui attribuent également des intensités semblables. Il correspond à un ensemble de partitions de multiplicité 3. La reproduction des probabilité expérimentales des partitions est bonne pour toutes les multiplicité sauf $M = 2$.

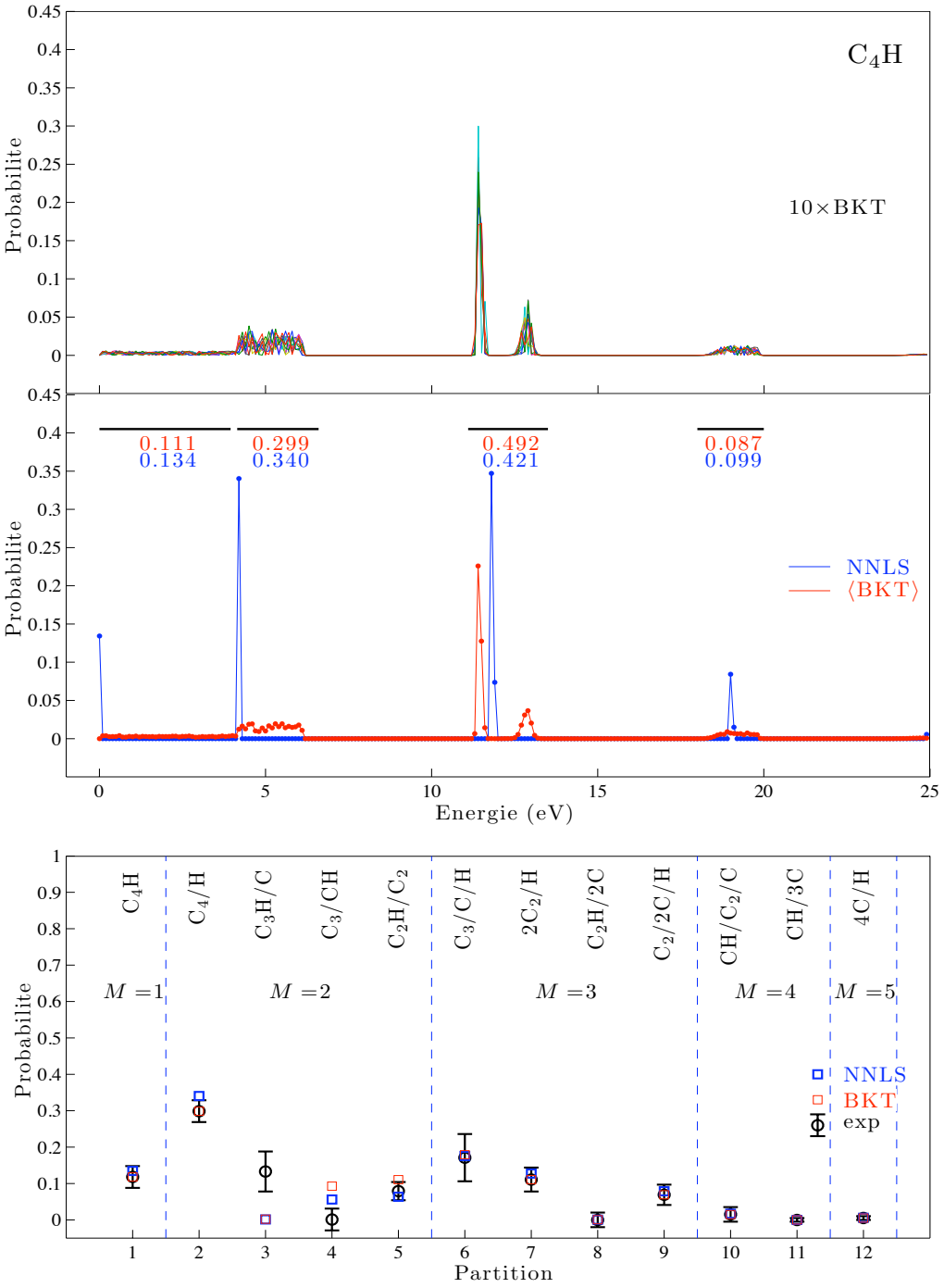

FIG. 4.6 – *Résultats pour C_4H. Figure du haut : superposition des 10 distributions d'énergie d'excitation $D(E^*)$ obtenues par la méthode d'ajustement de backtracing pour 10 distributions initiales tirées au hasard. Figure du milieu : distribution d'énergie obtenue par NNLS (points bleus) et distribution moyenne des 10 backtracing (points rouges). Les intégrales des distributions dans les domaines indiqués par le tiret noir sont indiquées pour NNLS (valeurs bleues) et le backtracing (valeurs rouges). Figure du bas : comparaison des rapports de branchement des partitions : expérience [49] et notre simulation avec les distributions d'énergie ajustées par backtracing (carré rouges) et NNLS (carrés bleus) respectivement.*

4.4.3 Conclusions sur la comparaison aux données expérimentales.

La principale surprise dans la confrontation de notre modèle aux données expérimentales a été de voir apparaître des distributions piquées. Ce résultat est encore plus étonnant du fait qu'il est aussi obtenu par backtracing alors que cette méthode favorise les distributions plates. Les pics ont toujours la même position quelque soit la distribution de départ utilisée. Pour la plupart des systèmes étudiés, NNLS trouve des pics à la même position que le backtracing et les intensités sont proches. Il sera très intéressant de continuer cette étude pour conclure sur la validité de ces pics. Dans la mesure où le nombre de partitions est faible dans tous les systèmes que nous avons étudiés, les contraintes expérimentales (probabilités des partitions) ne permettent pas forcément de déterminer les distributions d'énergie de manière robuste. Les aspects statistiques des minimisations doivent être encore approfondis. Cependant, des premiers calculs quantiques ab initio (type cluster couplé) des états excités des neutres ainsi que de leur cations sont en cours pour nous renseigner sur la nature des distributions d'énergie interne.

Il n'est pas déraisonnable de penser que des états moléculaires excités spécifiques jouent un rôle dans la fragmentation. En effet, on peut comprendre - très schématiquement - la dissociation induite par collision comme étant le résultat de trois événements bien séparés dans le temps donc quasiment indépendants. La première phase, la plus rapide ($<$ fs), est associée au processus d'échange de charge à haute vitesse entre un agrégat monochargé et un atome d'hélium (un électron passe de l'atome d'hélium vers l'agrégat qui devient neutre). On peut envisager qu'à ce niveau, la probabilité de capture (sur des états excités de l'agrégat neutralisé) puisse être plus importante (voire même résonante) pour certaines orbitales moléculaires. Dans une deuxième étape, plus lente que la précédente ($\approx$ 0.1 ps), l'excitation électronique relaxe vers le fond ionique. Finalement, dans la dernière étape ($>$ ps), le processus de fragmentation se déroule. Si ce scénario se confirmait, l'énergie électronique déposée dans l'agrégat et disponible pour la fragmentation aurait un caractère discret et nous aurions l'explication de la forme des distributions d'énergie d'excitation.

Dans la partie suivante, nous avons procédé à une analyse purement statistique des corrélations entre fragments dans le cas du C_9. Cette étude conclue également à la présence de deux pics dans la distribution d'énergie d'excitation.

La comparaison des probabilités de partitions expérimentales et théoriques montrent un bon accord global. Cependant, un certain nombre d'effets systématiques peuvent être relevés :

– Les probabilités moins bien - ou mal - reproduites appartiennent toujours à la multi-

plicité 2 (ainsi que quelques multiplicités 3 dans le cas unique du C_9).
- Les partitions surestimées par le modèle contiennent presque toujours du C_3. Il est donc probable que soit l'énergie fondamentale de l'un de ses isomères a été sous-estimée par le modèle quantique utilisé, soit que son énergie de dissociation a été sur-estimée.
- Les partitions sous-estimées par le modèle contiennent presque toujours du C_4 ou du C_5. Là encore, le calcul des paramètres physiques du modèle peuvent être mis en cause.

4.5 Analyse statistique sur les résultats des probabilités des partitions

Dans la section précédente, nous avons montré les distributions d'énergie d'excitation des agrégats neutres C_n et C_nH obtenues pour reproduire, de manière optimale, les résultats expérimentaux. Ces distributions d'énergie contenaient un ou deux grands pics. Le but de cette partie est de confronter ces résultats à ceux obtenus par une méthode indépendante purement statistique (au sens mathématique) reposant sur l'étude des corrélations entre types de fragment. Pour cela, nous supposons qu'il n'existe pas de corrélations "physiques" entre les fragments, c'est-à-dire de corrélations autres que celles imposées par la conservation de la masse. Par exemple, lors de la fragmentation du C_9, le fait que la partition possède un C_3 augmente t'elle ou diminue t'elle la probabilité qu'elle contienne aussi un C_2 ? Une corrélation imposée par la conservation de la masse est, par exemple, celle de voir un C lorsque l'autre fragment est un C_8. Dans la suite nous ne ferons intervenir aucune considération physique, juste des mathématiques.

4.5.1 Méthode

S'il n'y a pas de corrélation physique entre les fragments dans la fragmentation des agrégats, alors chaque taille de fragment s peut être caractérisée par une probabilité d'apparition qui lui est propre (on l'appellera donc probabilité intrinsèque ${}^iP_s$) et qui ne dépend pas des autres fragments de la partition (physiquement, à énergie d'excitation donnée, elle doit dépendre de son défaut de masse ou de sa stabilité, mais ce n'est pas ce qui nous intéresse ici). La probabilité d'une partition $\mathbf{n}$, est proportionnelle au produit des probabilités de ses fragments : $P(\mathbf{n}) \propto \prod_s ({}^iP_s)^{n_s}$. Il faut pondérer ce produit par le nombre d'ordres possibles des M fragments, c'est-à-dire $M!$. Il faut aussi tenir compte du fait que plusieurs fragments peuvent avoir la même taille, les échanger ne change rien, il faut donc diviser par $\prod_s n_s!$.

Pour les partitions d'un nombre de fragments M donné, la probabilité s'écrit donc :

$$P(\mathbf{n}|M) = \frac{M! \prod_s ({}^iP_s)^{n_s}}{\prod_s n_s!} \tag{4.16}$$

On peut vérifier que l'on a bien $\sum_{\mathbf{n}|M} P(\mathbf{n}|M) = 1$, en effet, la formule multinomiale donne :

$$\sum_{\mathbf{n}|M} \frac{M! \prod_s ({}^iP_s)^{n_s}}{\prod_s n_s!} = \Big(\sum_s {}^iP_s\Big)^M = 1$$

car la somme des probabilités intrinsèques est 1.
La probabilité d'une partition quelconque est donnée par :

$$P(\mathbf{n}) = P(M)\, \frac{M! \prod_s ({}^iP_s)^{n_s}}{\prod_s n_s!} \tag{4.17}$$

où $P(M)$ est la probabilité d'obtenir M fragments. On peut également vérifier que, là aussi, la somme des partitions est égale à 1, car $\sum_M P(M) = 1$.
Les valeurs des probabilités intrinsèques peuvent être obtenues par minimisation du χ^2 entre les probabilités expérimentales des partitions et la formule (4.17), à l'aide des algorithmes vus ci-dessus.

$$\chi^2 = \frac{1}{N_{\text{part}} - (S-1) - 1} \sum_{\mathbf{n}} \frac{(P_{\text{exp}}(\mathbf{n}) - P(\mathbf{n}))^2}{\Delta P_{\text{exp}}(\mathbf{n})^2} \tag{4.18}$$

où les $\Delta P_{\text{exp}}(\mathbf{n})$ sont les barres d'erreur expérimentales. N_{part} est le nombre total de partitions (30 pour le C_9 par exemple). Le terme $(S-1)$ du dénominateur est le nombre de paramètres ajustables (les S probabilités intrinsèques moins 1 car leur somme est égale à 1). Le dernier 1 du dénominateur vient du fait que les probabilités des partitions sont également normalisées.

Cas du C_9

Si l'on procède comme indiqué ci-dessus, le χ^2 résultant de la minimisation n'est pas bon : $\chi^2 = 1.94$. Cette valeur de χ^2 est très improbable car la probabilité que le χ^2 soit supérieur ou égal à 1.94 est de 0.006. On en conclut que, soit les corrélations physiques sont grandes, soit un seul jeu de probabilités intrinsèques n'est pas suffisant. En effet, la valeur élevée du χ^2 peut s'expliquer par le fait que la probabilité intrinsèque d'un fragment de la taille s donnée dépend aussi de l'énergie d'excitation : plus elle est plus grande, plus les petits fragments seront favorisés par exemple. D'après notre version de MMMC c'est le cas : la distribution d'énergie d'excitation nécessaire pour reproduire les résultats expérimentaux contenait 2 grands pics. Il doit donc y avoir deux jeux de probabilités intrinsèques chacun lié à un pic :

$$P(\mathbf{n}) = \gamma_1\, P(M)\, \frac{M! \prod_s ({}^iP_{s1})^{n_s}}{\prod_s n_s!} + \gamma_2\, P(M)\, \frac{M! \prod_s ({}^iP_{s2})^{n_s}}{\prod_s n_s!} \tag{4.19}$$

Les coefficients γ_1 et γ_2 donnent la proportion d'agrégats dans chacun des pics ($\gamma_1+\gamma_2=1$). Le χ^2 doit être normalisé par $1/(N_{\text{part}}-17-1)$ car il y a maintenant $(2\times 9+2)$ paramètres ajustables (${}^iP_s$ et γ) et 3 contraintes. Avec 2 jeux de probabilités intrinsèques, on trouve un χ^2 excellent de 0.57. La distribution du χ^2 indique que la probabilité que χ^2 soit inférieur à 0.57 est de 0.132. Par contre, si l'on utilise trois jeux de probabilités intrinsèques, le χ^2 normalisé remonte à 2.35. La probabilité que le χ^2 soit supérieur à 2.35 est 0.07. On ne peut pas faire le test pour 4 pics car le nombre de paramètres ajustables deviendrait supérieur au nombre de degrés de liberté.
Sur la figure 4.7 sont représentées les probabilités obtenues pour les 30 partitions de fragmentation du C_9 par la formule multinomiale à deux jeux de probabilités intrinsèques. On constate que les résultats obtenus sont très proches de ceux mesurés.

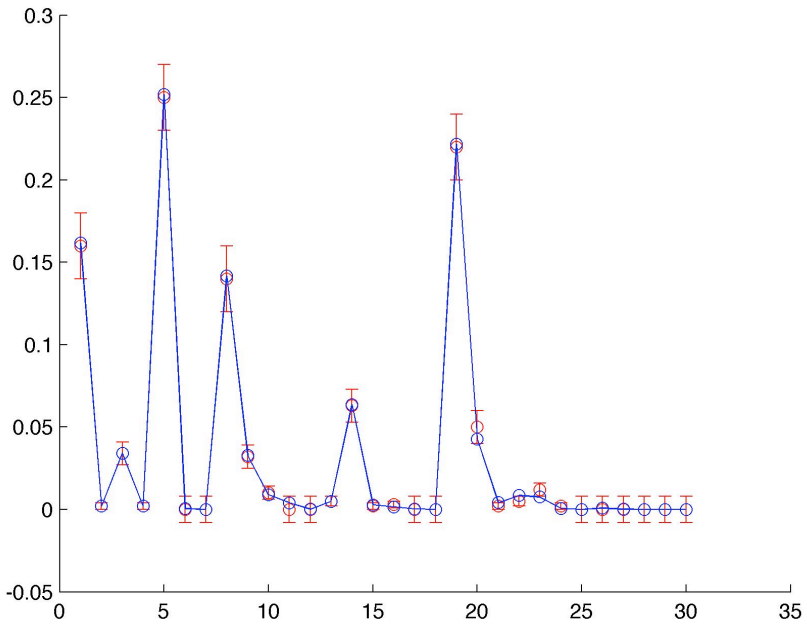

FIG. 4.7 – *Probabilités des 30 partitions de fragmentation du C_9. Rouge : expérience, bleu : formule multinomiale à 2 jeux de probabilités intrinsèques.*

4.5.2 Conclusion

Les résultats expérimentaux sont donc compatibles avec l'hypothèse qu'il n'existe pas de corrélation physique entre les fragments (ceci était loin d'être une évidence, en physique nucléaire, par exemple, les fragments résultants de la brisure d'un noyau sont corrélés). La physique de la fragmentation du C_9 est donc principalement conditionnée par la stabilité des

fragments. D'autre part, ce résultat corrobore celui que nous avions trouvé grâce à notre calcul statistique microcanonique : il faut 2 énergies d'excitation initiales pour expliquer les résultats. Les proportions γ pourront être comparées à celles des 2 pics de la nouvelle version de MMMC.
La physique statistique microscopique microcanonique et cette étude purement statistique donnent donc, de manière indépendante, le même résultat.

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons étudié la fragmentation des petits agrégats neutres de carbone C_n ($n = 5, 7, 9$) et des hydrocarbures C_nH ($n \leq 4$), soumis à une forte contrainte d'énergie d'excitation. Cette thèse inclue trois parties principales de natures différentes : des calculs structuraux et énergétiques des petits agrégats carbonés et des hydrocarbures neutres, la mise au point de modèles de physique statistiques et le développement des codes de simulation, et la confrontation de notre version de MMMC aux données obtenues expérimentalement auprès du Tandem d'Orsay.

Dans la première partie de cette thèse, nous avons présenté la mise en œuvre de la méthode DFT utilisée pour caractériser les propriétés structurales et électroniques des petits agrégats neutres considérés. Nous avons obtenu des informations sur la structure géométrique, les fréquences vibrationnelles harmoniques, les seuils d'énergie de dissociation et la stabilité de ces agrégats. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les données théoriques et expérimentales disponibles dans un certain nombre d'articles. En particulier, l'effet Renner-Teller a été observé sur C_3H linéaire : apparition d'une fréquence négative. Nous avons résolu ce problème en montrant que la structure stable du C_3H était en fait légèrement non-linéaire. Nous avons pu déterminer la fréquence positive correspondante en effectuant un ajustement de la surface de potentiel le long de la coordonnée normale du mode concerné avec une parabole. Tous les ingrédients de base du modèle MMMC ont ainsi été obtenus.

Nous avons ensuite résolu le modèle mathématique le plus général de la fragmentation des systèmes homogènes et hétérogènes : la Percolation de Champ Moyen. Les probabilités des partitions des agrégats ont été obtenues algébriquement. La résolution de la fragmentation de ce modèle a également fournie des informations importantes sur la structure interne des Graphes Aléatoires comme la résilience et le nombre de "cutting bonds" moyen. Nous avons montré la corrélation linéaire entre multiplicité et énergie d'excitation maximum à haute énergie. Ce travail nous a été utile pour déterminer l'expression du facteur combinatoire de la fragmentation (qui a été validée par simulation Monte Carlo) et nous a permis de développer l'architecture des logiciels pour le nouvel MMMC.

Nous avons ensuite présenté le modèle physique statistique MMMC qui simule la frag-

mentation des agrégats : la version précédente du code et notre évolution du modèle. Les quatre différences principales entre deux versions sont : la possibilité de fragmenter des agrégats hétérogènes, le facteur combinatoire, le calcul du poids relatif à la répartition de l'énergie sur les différents degrés de liberté, et la structure algorithmique des programmes. Les deux codes ont donné des distributions de probabilité des partitions semblables mais présentant quelques différences. Pour comprendre ces différences entre les deux programmes, nous avons commencé par étudier les effets du facteur combinatoire et du calcul du facteur représentant la partie énergétique du poids. Pour cela, nous avons modifié notre code pour, d'une part, inclure l'ancienne version du facteur combinatoire et, d'autre part, reproduire au mieux l'algorithme de tirage des énergies. Nous avons montré que le gros des différences était due à ces deux facteurs. Néanmoins, l'étude fine des différences entre les deux versions est complexe car il n'est pas toujours possible d'en isoler les différentes sources. Ce travail est en cours, il consiste à adapter chacun des codes pour recevoir les modules de l'autre.

La partie finale a été consacrée à confrontation de notre nouvelle version de MMMC aux données expérimentales obtenues par le groupe AGAT auprès du Tandem d'Orsay. Les résultats de notre simulation donnent les distributions de probabilité des partitions en fonction de l'énergie d'excitation. Les distributions d'énergie d'excitation des agrégats parents ont été ajustées pour que les probabilités des voies expérimentales soient reproduites d'une façon optimale. Pour cela, nous avons utilisé deux algorithmes d'ajustement : NNLS et le backtracing Bayesien. Le premier algorithme favorise les solutions piquées alors que le second favorise les distributions plates. Ceci a permis de vérifier l'unicité de la solution trouvée. Cependant, le fait que les deux algorithmes n'ont pas le même critère de minimisation a conduit à des solutions légèrement différentes pour certaines données expérimentales. La comparaison des probabilités des partitions expérimentales et théoriques montrent un bon accord global. Cependant, un certain nombre d'effets systématiques peuvent être relevés :

- Les probabilités moins bien reproduites correspondent aux partitions de multiplicité 2 (ainsi que quelques multiplicités 3 pour le C_9).
- La stabilité du C_3 semble surestimée par notre modèle. Les stabilités du C_4 et du C_5 sont au contraire surestimées. Le calcul des paramètres physiques du modèle peuvent être mis en cause.

Un résultat particulièrement intéressant extrait par la confrontation théorie/expérience est l'apparition des distributions piquées. Ce résultat est étonnant pour le backtracing car cette méthode favorise les distributions plates. L'unicité de la solution obtenue a été confirmée, pour le backtracing, par la superposition des distributions finales obtenues pour des distributions d'essai initiales différentes. De plus, NNLS obtient des pics à la même position que le backtracing et les amplitudes sont proches pour la plupart des molécules étudiées. Il

convient de continuer cette étude pour conclure sur la validité de ces pics. Nous avons commencé en effectuant une analyse purement statistique reposant sur l'étude des corrélations entre fragments dans le cas du C_9. D'après MMMC, il faut 2 énergies d'excitation initiales pour expliquer les résultats. L'étude des corrélations conclue également à la présence de deux pics dans la distribution d'énergie d'excitation du C_9. Actuellement, des premiers calculs quantiques *ab initio* (type cluster couplé) des états excités des neutres ainsi que de leur cations sont en cours pour nous renseigner sur la nature des distributions d'énergie interne. Elles pourront être comparées aux énergies des pics trouvés avec MMMC.

Au niveau des perspectives, il est clair que notre développement d'un nouveau code de simulation dans le cadre du modèle de physique statistique perfectionné de fragmentation des agrégats hétérogènes, ouvre de nombreuses voies à explorer. Un certains nombre sont envisagées, ou déjà en développement. La fragmentation des espèces carbonées est un enjeu important pour la lutte contre les polluants atmosphériques. De nouvelles techniques basées sur les plasmas froids sont en développement dans les laboratoires. Cependant, la fragmentation des espèces carbonées est très mal connue ce qui explique le peu de prédictivité des codes de cinétique chimique dans ces plasmas. D'autre part, ces molécules ont un grand intérêt en astrophysique. Elles rentrent dans le cycle du carbone dans l'espace et sont des intermédiaires vers les molécules pré-biotiques. D'un point de vue technique, ces besoins scientifiques impliquent que le modèle MMMC puisse traîter des fragments chargés, des molécules de plus grande taille (d'où éventuellement la nécessité de revenir à une version Metropolis du code pour garder un temps de calcul raisonnable) et de nouveaux types d'atomes.

Table des figures

1.1 *Illustration de la surface d'énergie potentielle avec des minima et maxima.* 12

1.2 *(a) : Visualisation de la surface d'énergie potentielle correspondant au premier mode normal de vibration du C_3H linéaire ; (b) : les quatre ajustements paraboliques avec la surface d'énergie potentielle en utilisant les 2, 4, 6 et 8 premiers points respectivement.* 18

2.1 *Illustration d'une partition de l'agrégat de $S = 7$ sites en $M = 4$ fragments.* 32

2.2 *Un exemple de fragmentation de l'agrégat de $S = 7$ sites en 2 fragments de 3 et 4 sites indiqués par des points rouges. Les segments gras correspondent aux liens. Les trois segments fins montrent les positions des liens cassés qui contribuent à l'énergie d'excitation des fragments et les segments tiretés montrent les liens cassés correspondant à l'énergie de liaison.* 35

2.3 *Illustration des niveaux d'énergie et leurs densités d'états pour l'agrégat de $S = 4$ sites, pour le modèle MFP.* 36

2.4 *Densité de niveaux du modèle MFP. L'axe horizontal représente la taille du système (nombre de sites) et l'axe vertical représente son énergie d'excitation (nombre de liens cassés).* 38

2.5 *Résilience des GA. La probabilité de fragmentation ($1-P_{res}$) est tracée en fonction de la taille de l'agrégat (nombre de sites) et de l'énergie.* 39

2.6 *L'énergie d'excitation de l'agrégat de $S = 5$ sites dans le cadre de la théorie MFP. L'énergie d'excitation dans le cas avec l'énergie cinétique E_a^* est tracée en fonction de l'énergie d'excitation dans le cas sans énergie cinétique E_s^* pour toutes les partitions possibles.* 42

2.7 *Illustration d'une partition hétérogène de fragmentation d'un agrégat de deux types de sites avec $S_1 = 3$ et $S_2 = 4$ en $M = 4$ fragments.* 43

2.8 *Probabilités d'apparition des voies de fragmentation de l'agrégat de $S_C = 5$ en fonction de l'énergie d'excitation obtenues par le modèle MFP homogène.* 45

2.9 *Probabilités d'apparition des voies de fragmentation de l'agrégat de deux types d'atomes avec $S_C = 4$ et $S_H = 1$ en fonction de l'énergie d'excitation obtenues par le modèle MFP hétérogène.* 46
2.10 *Probabilités sommées des partitions de fragmentation de l'agrégat de deux types d'atomes avec $S_C = 4$ et $S_H = 1$ comparées aux probabilités pour l'agrégat homogène de $S_C = 5$, en fonction de l'énergie d'excitation.* 47
2.11 *Probabilité de fragmentation de l'agrégat de $S = 5$ sites en M fragments et en fonction de l'énergie d'excitation E^* pour le modèle MFP homogène.* 48
2.12 *Probabilité de fragmentation de l'agrégat de $S = 15$ sites en M fragments et en fonction de l'énergie d'excitation E^* pour le modèle MFP homogène.* 49
2.13 *Probabilités des partitions du C_9 de multiplicité $M = 2$ (traits fins) et $M = 4$ (traits gras) en fonction de l'énergie d'excitation pour le modèle MFP homogène a) sans énergie cinétique et b) avec énergie cinétique.* 51
2.14 *Probabilités d'apparition des 8 partitions possibles obtenues par simulation Monte Carlo et par les expressions algébriques du modèle MFP, pour la fragmentation de l'agrégat de $S = 7$ sites à l'état fondamental soumis à l'énergie d'excitation $E^* = 15$.* 52
2.15 *Probabilités d'apparition des 8 partitions possibles obtenues par simulation Metropolis et par les expressions algébriques du modèle MFP, pour la fragmentation de l'agrégat de $S = 7$ sites à l'état fondamental soumis à l'énergie d'excitation $E^* = 15$. Les barres d'erreur indiquent les fluctuations statistiques. (Les partitions sont ici classées par probabilités croissantes).* 54
2.16 *Probabilités d'apparition des 11 partitions possibles obtenues par simulation Metropolis et par les expressions algébriques du modèle MFP, pour la fragmentation de l'agrégat hétérogène de deux types de sites avec $S_1 = 2$ et $S_2 = 4$, à l'état fondamental soumis à l'énergie d'excitation $E^* = 10$. (Les partitions sont ici classées par probabilités croissantes).* 54
2.17 *(a) Distribution d'énergie d'excitation $D(E^*)$ pour le C_5 obtenue par un ajustement avec les données expérimentales à l'aide de l'algorithme de backtracing. (b) Rapports de branchement des voies de fragmentation du C_5 : expérience [48] et résultats MFP obtenus pour la distribution d'énergie d'excitation ajustée.* 56
2.18 *Rapports de branchement du C_5 en fonction du nombre de fragments émis : expérience et résultat MFP avec la distribution d'énergie d'excitation ajustée présentée dans la figure 2.17(a).* 57

2.19 *(a) Distribution d'énergie d'excitation $D(E^*)$ pour le C_4H obtenue par un ajustement avec les données expérimentales à l'aide de l'algorithme de backtracing. (b) Rapports de branchement des voies de fragmentation du C_4H : expérience [49] et résultats MFP obtenus pour la distribution d'énergie d'excitation ajustée.* 58

2.20 *Rapports de branchement du C_4H en fonction du nombre de fragments émis : expérience et résultat MFP avec la distribution d'énergie d'excitation ajustée présentée dans la figure 2.19(a).* 59

3.1 *Illustration des déplacements le long de la chaîne de Markov vers la zone de l'espace des phases réduite ayant le poids statistique maximal (l'entropie maximale).* . . . 72

3.2 *Ajustement de probabilités expérimentales des partitions avec les probabilités prédites par la nouvelle version de MMMC. Les données expérimentales proviennent de la Réf. [49] pour le C_3H et de la Réf. [57] pour le C_7.* 77

3.3 *Probabilités d'apparition des voies de fragmentation du C_5 en fonction de l'énergie d'excitation obtenues par notre calcul avec la méthode par convolution pour trois valeurs de $\triangle E$.* 79

3.4 *Probabilités d'apparition des voies de fragmentation du C_5 en fonction de l'énergie d'excitation obtenues a) par notre calcul et b) par la version Metropolis [54].* . . . 84

3.5 *Probabilités d'apparition des voies de fragmentation du C_7 en fonction de l'énergie d'excitation obtenues a) par notre calcul et b) par la version Metropolis [54].* . . . 86

3.6 *Probabilités d'apparition des voies de fragmentation du C_9 en fonction de l'énergie d'excitation obtenues a) par notre calcul et b) par la version Metropolis [54].* . . . 88

3.7 *Probabilités d'apparition des voies de fragmentation du C_7 en fonction de l'énergie d'excitation, obtenues par notre code en utilisant le facteur combinatoire de la version Metropolis de MMMC. Pour la figure du bas, le calcul du poids énergétique w_{qpl} a également été modifié pour reproduire celui de MMMC Metropolis.* 91

3.8 *Rapport des facteurs combinatoires de la version Metropolis de MMMC et de la nouvelle version en fonction de la multiplicité pour le C_7.* 92

3.9 *Probabilités d'apparition des voies de fragmentation du CH en fonction de l'énergie d'excitation obtenues par notre calcul.* 93

3.10 *Probabilités d'apparition des voies de fragmentation du C_2H en fonction de l'énergie d'excitation obtenues par notre calcul.* 94

3.11 *Probabilités d'apparition des voies de fragmentation du C_3H en fonction de l'énergie d'excitation obtenues par notre calcul statistique microcanonique.* 95

3.12 *Probabilités d'apparition des voies de fragmentation du C_4H en fonction de l'énergie d'excitation obtenues par notre calcul statistique microcanonique.* 96

4.1 *Résultats pour C_5. Figure du haut : superposition des 10 distributions d'énergie d'excitation $D(E^*)$ obtenues par la méthode d'ajustement de backtracing pour 10 distributions initiales tirées au hasard. Figure du milieu : distribution d'énergie obtenue par NNLS (points bleus) et distribution moyenne des 10 backtracing (points rouges). Les intégrales des distributions dans les domaines indiqués par le tiret noir sont indiquées pour NNLS (valeurs bleues) et le backtracing (valeurs rouges). Figure du bas : comparaison des rapports de branchement des partitions : expérience [48] (ronds noirs) et notre simulation avec les distributions d'énergie ajustées par backtracing (carré rouges) et NNLS (carrés bleus) respectivement.* 107

4.2 *Résultats pour C_7. Figure du haut : superposition des 10 distributions d'énergie d'excitation $D(E^*)$ obtenues par la méthode d'ajustement de backtracing pour 10 distributions initiales tirées au hasard. Figure du milieu : distribution d'énergie obtenue par NNLS (points bleus) et distribution moyenne des 10 backtracing (points rouges). Les intégrales des distributions dans les domaines indiqués par le tiret noir sont indiquées pour NNLS (valeurs bleues) et le backtracing (valeurs rouges). Figure du bas : comparaison des rapports de branchement des partitions : expérience [57] et notre simulation avec les distributions d'énergie ajustées par backtracing (carré rouges) et NNLS (carrés bleus) respectivement.* 109

4.3 *Résultats pour C_9. Figure du haut : superposition des 10 distributions d'énergie d'excitation $D(E^*)$ obtenues par la méthode d'ajustement de backtracing pour 10 distributions initiales tirées au hasard. Figure du milieu : distribution d'énergie obtenue par NNLS (points bleus) et distribution moyenne des 10 backtracing (points rouges). Les intégrales des distributions dans les domaines indiqués par le tiret noir sont indiquées pour NNLS (valeurs bleues) et le backtracing (valeurs rouges). Figure du bas : comparaison des rapports de branchement des partitions : expérience [58] et notre simulation avec les distributions d'énergie ajustées par backtracing (carré rouges) et NNLS (carrés bleus) respectivement.* 111

4.4 *Résultats pour C_2H. Figure du haut : superposition des 10 distributions d'énergie d'excitation $D(E^*)$ obtenues par la méthode d'ajustement de backtracing pour 10 distributions initiales tirées au hasard. Figure du milieu : distribution d'énergie obtenue par NNLS (points bleus) et distribution moyenne des 10 backtracing (points rouges). Les intégrales des distributions dans les domaines indiqués par le tiret noir sont indiquées pour NNLS (valeurs bleues) et le backtracing (valeurs rouges). Figure du bas : comparaison des rapports de branchement des partitions : expérience [49] et notre simulation avec les distributions d'énergie ajustées par backtracing (carré rouges) et NNLS (carrés bleus) respectivement.* 113

4.5 *Résultats pour C_3H. Figure du haut : superposition des 10 distributions d'énergie d'excitation $D(E^*)$ obtenues par la méthode d'ajustement de backtracing pour 10 distributions initiales tirées au hasard. Figure du milieu : distribution d'énergie obtenue par NNLS (points bleus) et distribution moyenne des 10 backtracing (points rouges). Les intégrales des distributions dans les domaines indiqués par le tiret noir sont indiquées pour NNLS (valeurs bleues) et le backtracing (valeurs rouges). Figure du bas : comparaison des rapports de branchement des partitions : expérience [49] et notre simulation avec les distributions d'énergie ajustées par backtracing (carré rouges) et NNLS (carrés bleus) respectivement.* 115

4.6 *Résultats pour C_4H. Figure du haut : superposition des 10 distributions d'énergie d'excitation $D(E^*)$ obtenues par la méthode d'ajustement de backtracing pour 10 distributions initiales tirées au hasard. Figure du milieu : distribution d'énergie obtenue par NNLS (points bleus) et distribution moyenne des 10 backtracing (points rouges). Les intégrales des distributions dans les domaines indiqués par le tiret noir sont indiquées pour NNLS (valeurs bleues) et le backtracing (valeurs rouges). Figure du bas : comparaison des rapports de branchement des partitions : expérience [49] et notre simulation avec les distributions d'énergie ajustées par backtracing (carré rouges) et NNLS (carrés bleus) respectivement.* 117

4.7 *Probabilités des 30 partitions de fragmentation du C_9. Rouge : expérience, bleu : formule multinomiale à 2 jeux de probabilités intrinsèques.* 121

Liste des tableaux

1.1 Géométries des agrégats neutres linéaires de carbone C_n et d'hydrocarbure C_nH. Les longueurs de liaison sont exprimées en Å (pour les calculs théoriques et l'expérience). Références [23] : Watts and Bartlett, 1992 ; [20] : Huber et al., 1979 ; [21] : Martin and Taylor, 1994 ; [22] : Martin and Taylor, 1996 ; [23] : Watts et al., 1992 ; [29] : Martin et al., 1991 ; [24] : Fortenberry et al., 2010 ; [26] : Shigeru Ikuta, 1997 ; [25] : Kanada et al. 1996 ; [27] : Stephan et al., 2001 ; [28] : McCarthy et al., 1995. 13

1.2 Géométries d'équilibre des agrégats neutres cycliques de carbone C_n et d'hydrocarbure C_nH ($n \leq 4$) et géométrie d'une isomère quasi-linéaire du C_3H (appelée bend b-C_3H). Les longueurs de liaison entre les atomes sont exprimées en Å et les angles en degrés (pour les calculs théoriques et les résultats expérimentaux). Références [30] : Fura et al., 2002 ; [31] : Ochsenfeld et al., 1997 ; [26] : Shigeru Ikuta, 1997 ; [32] : Yamamoto and Saito, 1994. . . . 14

1.3 Fréquences vibrationnelles harmoniques de l'agrégat neutre C_3H linéaire exprimées en cm^{-1}. Les colonnes contiennent les valeurs des fréquences obtenues par notre calcul B3LYP/6-311+G(3df) et par 3 niveaux de calcul différents de Kanada et al. (1996) [25]. Le nombre imaginaire i représente le signe négatif de la fréquence. 16

1.4 E+ZPE est l'énergie électronique corrigée par l'énergie de vibration au point zéro (ZPE) exprimée en unité atomique (Hartree) pour les petits agrégats neutres de carbone C_n et des hydrocarbures C_nH issus de notre calcul B3LYP/6-311+G(3df). Les données en gras correspondent à l'état le plus stable prévu par chaque théorie. Réf.[54] : Díaz-Tendero et al., 2005 ; [31] : Ochsenfeld et al., 1997. 20

1.5 Energie de liaison de CH. Notre résultat, avec le calcul B3LYP/6-311+G(3df), est présenté dans la 1ère colonne. ^{a}Valeur obtenue avec le calcul B3LYP/6-311G** par Pan et al., (2003) [9]. ^{b}Valeur expérimentale obtenue par Herzberg et Johns, (1969) [10]. 21

1.6 Energie de liaison de C_2H pour différentes voies de fragmentation. Notre résultat avec le calcul B3LYP/6-311+G(3df) est présenté dans la 1ère colonne. ^{a}Valeurs obtenues avec le calcul B3LYP/6-311G** par Pan et al. [9]. ^{b}Valeurs expérimentales obtenues par Urdahl et al., (1991) [11] pour C_2/H et par Ervin et al., (1990) [12] pour C/CH. 21

LISTE DES TABLEAUX

1.7 Energie de liaison de C_3H pour différentes voies de fragmentation. Notre résultat est présenté dans la 1ère colonne. [a]Valeurs obtenues avec le calcul B3LYP/6-311G** par Pan et al. [9]. 22

1.8 Energie de liaison de C_4H pour différentes voies de fragmentation. Notre résultat avec le calcul B3LYP/6-311+G(3df) est présenté dans la 1ère colonne. [a]Valeurs obtenues avec le calcul B3LYP/6-311G** par Pan et al. [9]. 22

1.9 Présentation des résultats issus de la théorie B3LYP/6-311+G(3df) et de la théorie B3LYP/aug-cc-pVTZ à l'aide du programme GAUSSIAN 03. $E + ZPE$ est l'énergie électronique corrigée par l'énergie de vibration au point zéro exprimée en unités atomiques. $D(k, l)$ est la plus basse énergie de dissociation correspondant à la voie de fragmentation en agrégats de labels k et l. 23

1.10 Table des données obtenues par le calcul B3LYP/6-311+G(3df) : G indique la géométrie (L, géométrie linéaire ; C, géométrie cyclique ; b, géométrie bend) et la symétrie ; $S_e = 2S_e+1$ est la multiplicité de spin électronique ; O_e est la multiplicité d'orbitale électronique ; σ_r est le nombre de symétrie apparaissant dans le facteur de poids correspondant à la rotation propre du fragment, il dépend du groupe de symétrie ; $E + ZPE$ est l'énergie électronique corrigée par l'énergie de vibration au point zéro ; $\bar{\nu}$ la fréquence moyenne géométrique ; I_1, I_2 et I_3 sont les moments d'inertie principaux ; R représente le rayon d'occupation du fragment. Finalement, D est le seuil d'énergie de dissociation correspondant à la voie de fragmentation en agrégats de labels l et k. 26

2.1 Les 15 partitions, avec leurs énergies de liaison, de l'agrégat de $S = 7$ sites. La dernière colonne donne l'énergie d'excitation des fragments si l'énergie d'excitation est $E^* = 16$. On obtient 8 partitions, "impossible" indique que l'énergie d'excitation est excessive ou insuffisante pour produire la partition. 34

2.2 Les domaines d'énergie d'excitation correspondant à une multiplicité ou à une partition donnée dans le cadre du modèle MFP sans énergie cinétique et avec énergie cinétique. . . 49

LISTE DES TABLEAUX

3.1 Table des données obtenues en optimisant la géométrie par le calcul B3LYP/6-311+G(3df) pour les C_n ($n \leq 9$) : G indique la géométrie (L, géométrie linéaire ; C, géométrie cyclique) et la symétrie ; $S_e = 2S_e+1$ est la multiplicité de spin électronique ; O_e est la multiplicité orbitalaire ; σ_r est le nombre de symétrie apparaissant dans le facteur de poids correspondant à la rotation propre du fragment, il dépend du groupe de symétrie ; $E + ZPE$ est l'énergie électronique fondamental obtenue au niveau de calcul CCSD(T)/6-311+G(3df) en utilisant la géométrie obtenue par B3LYP/6-311+G(3df) corrigée par l'énergie vibrationnelle au point zéro (ZPE) obtenue avec le calcul B3LYP/6-311+G(3df) ; $\bar{\nu}$ la fréquence moyenne géométrique ; I_1, I_2 et I_3 sont les moments d'inertie principaux ; R représente le rayon d'occupation du fragment. Finalement, D est le seuil d'énergie de dissociation correspondant à la fragmentation en agrégats d'indices l et k. 81

Bibliographie

[1] E. K. U. Gross et R. M. Dreizler, Density Functional Theory, Springer, 1995.

[2] D. S. Sholl, J. A. Steckel, Density functional theory : a practical introduction, John Wiley and Sons, 2009.

[3] Robert G. Parr and Weitao Yang, Density-functional theory of atoms and molecules, Oxford University Press, 1994.

[4] M. J. Frisch *et al.*, Gaussian 03, Revesion C.02, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2004.

[5] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993) .

[6] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B **37** (1988) 785.

[7] S. Díaz-Tendero, M. Alcamí, and F. Martín, J. Chem. Phys. **119**, 5545 (2003).

[8] J. M. L. Martin, P. R. Taylor, J. Chem. Phys. **102**, 8270 (1995).

[9] L. Pan, B. K. Rao, A. K. Gupta, G. P. Das, and P. Ayyub, J. Chem. Phys. **119**, 7705 (2003).

[10] G. Herzberg and J. W. C. Johns, Astrophys. J. **158**, 399 (1969).

[11] R. S. Urdahl, Y. H. Bao, and W. M. Jackson, Chem. Phys. Lett. **178**, 425 (1991).

[12] K. M. Ervin, S. Gronert, S. E. Barlow, M. K. Gilles, A. G. Harrison, V. M. Bierbaum, C. H. Depuy, W. C. Lineberger, and G. B. Ellison, J. Am. Chem. Soc. **112**, 5750 (1990).

[13] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 713 (1927).

[14] E. Fermi, Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti, **6**, 602 (1927).

[15] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, 864 (1964).

[16] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, 1133 (1965).

[17] R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople, J. Chem. Phys. **54**, 724 (1971).

[18] W. J. Hehre, R. Ditchfield, and J. A. Pople, J. Chem. Phys. **56**, 2257 (1972).

[19] J. D. Watts and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **96**, 6073 (1992).

[20] K. P. Huber and G. Herzberg, Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold : New York (1979).

[21] J. M. L. Martin and P. R. Taylor, J. Chem. Phys. **98**, 6105 (1994).

[22] J. M. L. Martin and P. R. Taylor, J. Chem. Phys. **100**, 6047 (1996).

[23] J. D. Watts *et al.*, J. Chem. Phys. **97**, 8372 (1992).

[24] R. C. Fortenberry, R. A. King, J. F. Stanton, and T. Daniel Crawford, J. Chem. Phys. **132**, 144303 (2010).

[25] M. Kanada, S. Yamamoto, S. Saito, and Y. Osamura, J. Chem. Phys. **104**, 2192 (1996).

[26] Shigeru Ikuta, J. Chem. Phys. **106**, 4536 (1997).

[27] Stephan Graf, Johannes Geiss, and Samuel Leutwyler, J. Chem. Phys. **114**, 4542 (2001).

[28] M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, P. Thaddeus, M. Horn, and P. Botschwina, J. Chem. Phys. **103**, 7820 (1995).

[29] J. M. L. Martin, J. P. François, and R. Gijbels, J. Chem. Phys. **94**, 3753 (1991).

[30] A. Fura *et al.*, International Journal of Mass Spectrometry **217** (2002) 81-96.

[31] C. Ochsenfeld *et al.*, J. Chem. Phys. **106**, 4141 (1997).

[32] S. Yamamoto and S. Saito, J. Chem. Phys. **101**, 5484 (1994).

[33] A. Perna, C. Jost, S. Valverde, J. Gautrais, G. Theraulaz and P. Kuntz, The topological fortress of termites, Bio-Inspired Computing and Communication, LNCS vol. **5151**, Springer, Berlin/Heidelberg (2008) 165-173.

[34] M. Gonzalez, Contact Networks of Mobile Agents and Spreading Dynamics, Logos Verlag, Berlin (2006).

[35] R. Botet and M. Ploszajczak, Phys. Rev. E **62** (2000) 1825-1841.

[36] A. Vegiri and C. Varsamis, Journal of Chemical Physics **120** (2004) 7689.

[37] Y. Bohbot-Raviv, T. Snyder and Z. Wan, Langmuir **20** (1997) 7860.

[38] B. Bollobàs, Random Graphs, Cambridge University Press (2001).

[39] P. Erdös and A. Rényi, Publicationes Mathematicae **6** (1959) 290.

[40] R. Albert and A.-L. Barabási, Rev. Mod. Phys. **74** (2002) 47.

[41] B. Bollobàs, S. Janson and O. Riordan, Random Struct. Alg. **31** (2007) 3.

[42] P. Désesquelles, Phys. Rev. C **65**, 034603 (2002).

[43] B. Borderie et al., Nucl. Phys. A **734** (2004) 495.

[44] K. Beroff, Nucl. Instr. Meth. A **267** (2009) 866.

[45] N.-T. Van-Oanh, P. Désesquelles, S. Douin and P. Bréchignac, Journal of Physical Chemistry A **110** (2006) 5592.

[46] P. Désesquelles, Exact solution of finite size Mean Field Percolation and application to nuclear fragmentation, Phys. Lett. B **698** (2011) 284-287.

[47] P. Désesquelles, J. Bondorf, I. Mishustin and A. Botvina, Nucl. Phys. A **604** (1996) 183-207.

[48] G. Martinet *et al.*, Fragmentation of neutral C_n clusters (n $\leq$ 9) : experimental and theoretical investigations, Eur. Phys. J. D **24** (2003) 149-152.

[49] T. Tuna *et al.*, Fragmentation of C_nH and C_nH^+, J. Chem. Phys. **128**, 124312 (2008).

[50] D. H. E. Gross, Statistical decay of very hot nuclei-the production of large clusters, Rep. Prog. Phys. **53** (1990) 605-658.

[51] D. H. E. Gross and P. A. Hervieux, Statistical fragmentation of hot atomic metal clusters, Z. Phys. D **35** (1995) 27-42 .

[52] G. Martinet *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 063401 .

[53] M. J. Frisch *et al.*, Gaussian 98, Revision A.11, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2001.

[54] S. Díaz-Tendero *et al.*, Phys. Rev. A **71**, 033202 (2005).

[55] S. Díaz-Tendero *et al.*, International Journal of Mass Spectrometry **252** (2006) 126-132.

[56] Charles L. Lawson, Richard J. Hanson, Solving Least Squares Problems, SIAM, Philadelphia, PA, 1995.

[57] Guillaume Martinet, Fragmentation d'agrégats de carbone neutres formés par collision atomique à haute vitesse, Thèse de doctorat, Université Paris-Sud XI, 2004.

[58] M. Chabot *et al.*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **197** (2002) 155-164.

[59] H. Choi *et al.*, J. Phys. Chem. **104**, 2025 (2000).

[60] J. Lequeux and E. Roueff, Physics Reports **200**, 241 (1991).

[61] P. Rousselot *et al.*, A & A **368**, 689 (2001).

[62] R. Lucas and H. S. Liszt, Astronomy and Astrophysics **358**, 1069-1076 (2000).

[63] J. Pety *et al.*, Astronomy and Astrophysics **435**, 885-899 (2005).

[64] D. Teyssier *et al.*, Astronomy and Astrophysics **417**, 135-149 (2004).

[65] M. Guelin *et al.*, Astrophysical Journal **224**, L27-L30 (1978).

[66] J. Cernicharo and M. Guelin, Astronomy and Astrophysics **309**, 27-30 (1996).

[67] A. B. Fialkov, Progress in Energy and Combustion Science **23**, 399-528 (1997).

[68] S. T. Ridgway, Astrophysics Journal **187**, L41-L43 (1974).

[69] T. Y. Brooke *et al.*, Nature **383**, 606-608 (1996).

Résumé

Ce travail de thèse porte sur l'étude théorique de la fragmentation de petits agrégats carbonés et d'hydrocarbures neutres par le modèle statistique Micarocanonical Metropolis Monte Carlo (MMMC). Ce modèle décrit, à contrainte d'énergie fixée, l'espace des phases associé à tous les degrés de liberté accessibles au système (partitions des masses, mouvements de translation et de rotation, spin et moment angulaire des fragments, etc.). Les ingrédients de base du modèle (énergies de dissociation, géométries, fréquences de vibration etc.) doivent être obtenus par un calcul ab initio. Ils ont été calculés à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) au niveau de calcul B3LYP/6-311+G(3df). Les probabilités obtenues des voies de fragmentation en fonction de l'énergie d'excitation, ont été comparées aux données expérimentales obtenues auprès du Tandem. Des faisceaux de haute vitesse (projectile de C_n^+ à v = 2.6 u.a. et de C_nH^+ à v = 4.5 u.a.) entraient en interaction avec les noyaux d'hélium. Tous les rapports de branchement des voies de fragmentation des C_n ($n \leq 9$) et des C_nH ($n \leq 4$) résultant de capture électroniques ont été mesurés. La distribution d'énergie d'excitation de l'agrégat parent a du être ajustée pour que les mesures expérimentales soient reproduites d'une façon optimale, à l'aide de deux algorithmes : Non-Negative Least Squares et backtracing Bayesien. La comparaison des probabilités théoriques et expérimentales montre un bon accord global. Les deux algorithmes de minimisation ont convergé vers des distributions d'énergie déposée présentant des pics. Ces pics pourraient être la signature d'états moléculaires spécifiques jouant un rôle dans la fragmentation du cluster.

Abstract

This thesis deals with the theoretical study of the fragmentation of small neutral carbon and hydrocarbon clusters using a statistical model called Microcanonical Metropolis Monte Carlo (MMMC). This model describes, at a given energy, the phase space associated with all the degrees of freedom accessible to the system (partition of the mass, translation and rotation, spin and angular momentum of the fragments, etc.). The basic ingredients of the model (cluster geometries, dissociation energies, harmonic frequencies, etc.) are obtained, for both the parent cluster and the fragments, by an ab initio calculation. These parameters were calculated using the density functional theory (DFT) at the B3LYP/6-311+G(3df) level. The results obtained for the probabilities of the fragmentation channels as a function of the excitation energy, were compared with the experimental data obtained at the Orsay Tandem. High velocity cluster beams (v = 2.6 u.a. C_n^+ and v = 4.5 u.a. C_nH^+ projectiles) interacted with helium atoms. All the branching ratios of the fragmentation channels of C_n ($n \leq 9$) and C_nH ($n \leq 4$) resulting from electron captures were measured. The deposited energy distributions were adjusted so that the experimental measurements were optimally reproduced. Two algorithms were used : Non-Negative Least Squares and Bayesien backtracing. The comparison of the theoretical and experimental probabilities shows a good global agreement. Both algorithms result in deposited energy distributions showing peaks. These peaks could be the signatures of specific molecular states which may play a role in the cluster fragmentation.