UNIVERSITÉ DU BURUNDI
GRENIER DU SAVOIR DU BURUNDI
Dépôt institutionnel officiel
https://repository.ub.edu.bi

Thermodynamique et spectroscopie de la protonation du furane, du 2-cyanofurane et 3-cyanofurane : étude computationnelle

Nduwimana, Désiré; Sous la direction de : Pr Godefroid GAHUNGU (Directeur); Dr. René SIMBIZI (Co-Directeur)

2022-08
UB
https://repository.ub.edu.bi/handle/123456789/504

Document téléchargé depuis le **Grenier du Savoir du Burundi** — https://repository.ub.edu.bi

UNIVERSITE DU BURUNDI
FACULTE DES SCIENCES
Département de Physique

THERMODYNAMIQUE ET SPECTROSCOPIE DE LA PROTONATION DU FURANE, DU 2-CYANOFURANE ET 3-CYANOFURANE: ÉTUDE COMPUTATIONNELLE

Par

NDUWIMANA Désiré

MÉMOIRE
présenté en vue d'obtention
du diplôme de Master en Sciences Physiques
OPTION: Physique Fondamentale

Sous la direction de: Pr Godefroid GAHUNGU (Directeur)
Dr. René SIMBIZI (Co-Directeur)

Bujumbura, Août, 2022

Les membres du Jury

Pr NIYONZIMA Sébastien (Président)
Pr NYENGERI Hippolyte (Secrétaire)
Pr GAHUNGU Godefroid (Directeur)
Dr. SIMBIZI René (Co-Directeur)

Dédicace

A mes chers parents;
A mes frères et sœurs;
A tous ceux qui me sont chers;
Je dédie ce travail.

Remerciements

Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien affectueux de plusieurs personnes.
A l'issue de ce travail, je tiens à exprimer mes profondes gratitudes et sincères remerciements à Pr GAHUNGU Godefroid et à Dr SIMBIZI René, promoteurs de ce mémoire, pour avoir accepté de diriger ce travail et pour leurs aides ainsi que les orientations.
Mes chaleureux remerciements vont à tous les enseignants qui ont participé à ma formation plus particulièrement ceux de Master de Physique.
Un grand merci est adressé au Pr NYENGERI Hippolyte, le responsable de Master de Physique pour ses dévouements et conseils qu'il ne cessait de nous prodiguer.
Je dis merci aux membres du jury pour avoir accepté de lire ce travail et de procéder à son évaluation.
J'exprime enfin ma vive reconnaissance envers mes parents pour le support tant matériel que moral qu'il n'ont jamais cessé de me donner depuis le début de mes études, qu'ils trouvent ici le fruit de leurs efforts.

Résumé

La littérature scientifique est encore très pauvre en données spectroscopiques et expérimentales pour le furane protoné et ses deux dérivées nitriles: 2-cyanofurane et 3-cyanofurane (FH^+, $2CFH^+$ et $3CFH^+$). Ces données sont d'une importance capitale pour les astrophysiciens et astrochimistes pour la détection de nouvelles espèces dans les milieux interstellaires (MIS), la découverte de ces dernières n'étant pas encore rapportée dans la littérature. C'est dans cette perspective qu'une étude computationnelle basée sur la chimie quantique sur le furane protoné (FH^+) et ses dérivées nitriles 2-cyanofurane ($2CFH^+$) et 3-cyanofurane ($3CFH^+$) a été réalisée. Les propriétés thermochimiques telles que l'affinité du proton (AP) du furane et des cyanofuranes, les variations d'enthalpie (Δ_rH), d'entropie (Δ_rS) et d'énergie libre de Gibbs (Δ_rG) des réaction donnant ces espèces à différentes températures (5K, 10K, 150K et 298,15K) basées sur des modèles informatiques modernes (G2(MP2) et G3) ont été étudiées. La protonation favorise la position α pour le furane alors que les valeurs de l'AP montrent que la protonation favorise l'atome d'azote dans le cas de $2CFH^+$ et $3CFH^+$. Les valeurs de Δ_rH, Δ_rS et Δ_rG calculées dans les conditions de température et de pression se rapprochant ou similaires à celles des milieux de l'univers où on espère identifier ces espèces chimiques, révèlent des réactions spontanées qui les produisent. De plus, les structures hyperfines quadripolaires des spectres vibrationnels et rotationnels qui sont des outils essentiels pour la caractérisation et l'identification des espèces moléculaires interstellaires sont discutés pour les différentes températures considérées. Les résultats rapportés dans ce travail devraient aider les astrophysiciens et les astrochimistes dans la recherche de nouvelles espèces chimiques dans les environnements interstellaires.

Mots clés: Protonation, Thermodynamique, 2-cyanofurane, 3-cyanofurane, milieu interstellaire

Abstract

Scientific literature is still very poor in spectroscopic and experimental data for protonated furan and the nitriles 2-cyanofuran and 3-cyanofuran protonated (FH^+, $2CFH^+$ and $3CFH^+$). These data are however of paramount importance for astrophysicists and astrochemists for the detection of new species in interstellar media (ISM), the discovery of these molecular species being not yet reported in the interstellar environment. It is in this perspective that a computational study based on quantum chemistry on protonated furan (FH^+) and its 2-cyanofuran ($2CFH^+$) and 3-cyanofuran ($3CFH^+$) nitrile derivatives were made. A series of properties including the proton affinity (PA) of furan and the cyanofurans, the variations of enthalpy ($\Delta_r H$), the entropy ($\Delta_r H$), and the Gibbs free energy variations ($\Delta_r G$) of the reactions of these species, were studied at different temperatures (5K, 10K, 150K and 298.15K) based on modern computational models (G2(MP2) and G3). The protonation favors the α-position for furan, the PA values show that the protonation favors the nitrogen atom in case of $2CFH^+$ and $3CFH^+$. The $\Delta_r H$, $\Delta_r S$ and $\Delta_r G$ values reveal spontaneous reactions producing these species. In addition quadrupole hyperfine structures and vibrational spectra which are essential tools for the characterization and the identification of interstellar molecular species are predicted, while the region where brightest lines fall for different temperatures is discussed. The results reported in this work are expected to assist astrophysicists and astrochemists, in the search for new chemical species in interstellar environments.

Keywords: Protonation, Thermodynamic, 2-cyanofuran, 3-cyanofuran, interstellar medium.

Table des matières

Les membres du Jury **i**

Dédicace **ii**

Remerciements **iii**

Résumé **iv**

Abstract **v**

Table des matières **vi**

Liste des tableaux **ix**

Liste des figures **xi**

Liste des sigles et Abréviations **xii**

Avant-propos **xiii**

1 INTRODUCTION GENERALE **1**

1.1 Contexte 1
1.2 Problématique 1
1.3 Intérêt de l'étude 3
1.4 Objectifs de l'étude 3
1.5 Hypothèse de recherche 3
1.6 Articulation de l'étude 4

2 MATÉRIEL ET MÉTHODES **5**

2.1 Introduction 5
2.2 Quelques aspects de la thermodynamique 5
2.3 Les Fonctions d'états U, H, S et G 6
2.3.1 Energie interne U 6
2.3.2 Expression de la variation d'énergie interne 6

2.3.3 Enthalpie H . . . 6
2.3.4 Entropie S . . . 6
2.3.5 Enthalpie libre ou Énergie libre de Gibbs G . . . 7
2.4 Variations des réactions des fonctions d'états $\Delta_r H$, $\Delta_r S$ et $\Delta_r G$ . . . 7
2.4.1 La variation d'enthalpie de réaction . . . 7
2.4.2 La variation d'entropie de réaction . . . 7
2.4.3 La variation d'énergie libre de réaction . . . 7
2.5 Equation de Schrödinger . . . 8
2.6 Approximation de Born-Oppenheimer . . . 11
2.7 Combinaison linéaire d'orbitales atomiques . . . 13
2.8 Méthodes de la chimie quantique . . . 14
2.8.1 Méthode Hartree-Fock . . . 14
2.8.2 Méthodes perturbatives de type Møller-Plesset . . . 16
2.8.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité . . . 17
2.9 Théories Gaussiennes Gn . . . 19
2.10 Bases d'orbitales atomiques . . . 19
2.10.1 Orbitales de Slater . . . 19
2.10.2 Fonctions gaussiennes . . . 20
2.10.3 Base minimale (STO-LG) . . . 21
2.10.4 Orbitales de polarisation . . . 21
2.10.5 Orbitales diffuses . . . 21
2.10.6 Bases multiples zétas . . . 21
2.10.7 Base 6-31G et 6-311G . . . 22
2.11 Programme Gaussian . . . 22
2.12 Généralité sur la spectroscopie moléculaire . . . 23
2.12.1 Spectres de rotation des molécules polyatomiques . . . 23
2.12.2 Molécules linéaires . . . 24
2.12.3 Rotateur sphérique . . . 25
2.12.4 Molécules symétriques . . . 26
2.12.5 Molécules asymétriques . . . 27
2.13 Transitions rotationnelles et intensités des raies . . . 28
2.13.1 Transitions rotationnelles . . . 28
2.13.2 Intensité des raies rotationnelles et population des niveaux . . . 29

3 THERMODYNAMIQUE ET SPECTROSCOPIE DE LA PROTONATION DU FURANE, DU 2-CYANOFURANE ET 3-CYANOFURANE 30
3.1 Introduction . . . 30
3.2 Géométries moléculaires et paramètres de rotation . . . 31
3.2.1 Sites de protonation . . . 36

3.2.2 Variations d'enthalpie ($\Delta_r H$), d'énergie libre de Gibbs ($\Delta_r G$) et d'entropie ($\Delta_r S$) des réactions produisant $2CF$, $3CF$ et leurs formes protonées. 38
3.3 Spectres vibrationnels de $2CFH^+$ et $3CFH^+$ 39
3.4 Spectres rotationnels de $2CFH^+$ et $3CFH^+$ 43

CONCLUSION GÉNÉRALE ET RECOMMANDATIONS **56**

Bibliographie **58**

ANNEXE **67**

Liste des tableaux

2.1 Relation entre la spontanéité de la réaction et la température. 8

3.1 Valeurs calculées des longueurs et angles de liaison du furane obtenues à l'aide de six niveaux théorique. 35
3.2 Structures optimisées au niveau B3LYP/6-31G(d,p) pour Furane, $2CFH^+$, $3CFH^+$ et $HCNH^+$ (les longueurs et les angles de liaison en Å et ^{o}). . . 37
3.3 Affinité du proton du furane calculée à l'aide de G2(MP2) et G3 (en kJ/mol) à différents sites de protonation et températures (T = 298,15 K, 150, 10 et 5). 38
3.4 Affinité du proton du 2CF et 3CF calculée à l'aide de G2(MP2) et G3 (PA en kJ/mol) à différents sites de protonation et différentes températures (T =298,15K, 150, 10 et 5). 39
3.5 Évolution de l'enthalpie ($\Delta_r H$ en kJ/mol), de l'énergie libre de Gibbs ($\Delta_r G$ en kJ/mol), de la réaction à l'aide de G2(MP2) et G3 en phase gazeuse produisant de l'hydrogène, du cyanofurane et leurs formes protonées (T=298K et 10K pour $P = 10^{-5} atm$). 46
3.6 Distribution de l'énergie potentielle pour 2CFH$^+$. 47
3.7 Distribution de l'énergie potentielle pour 2CFH$^+$ (suite). 48
3.8 Distribution de l'énergie potentielle pour 3CFH$^+$. 49
3.9 Distribution de l'énergie potentielle pour 3CFH$^+$ (suite). 50
3.10 Fréquences (cm^{-1}), intensités infrarouges (km.mol^{-1}) et activités Raman (Å^4 /amu) et intensités Raman ($\times 10^{-24} F^2.m^{-1}.kg^{-1}$) calculées avec B3LYP/6-31G(d,p) pour $2CFH^+$. 51
3.11 Fréquences (cm^{-1}), intensités infrarouges (km.mol^{-1}) et activités Raman (Å^4 /amu) et intensités Raman ($\times 10^{-24} F^2.m^{-1}.kg^{-1}$) calculées avec B3LYP/6-31G(d,p) pour $3CFH^+$. 52
3.12 Valeurs calculées du moment dipolaire (Debye), constante rotationnelle (MHz), constante centrifuge (kHz) et le moment d'inertie (amu Å^2). . . . 53
3.13 Fréquences et intensités calculées pour les structures hyperfines de raies les plus fortes de 2CFH$^+$. 54

3.14 Fréquences et intensités calculées pour les structures hyperfines de raies les plus fortes de $3CFH^+$. 55
A.1 Différence entre les paramètres géométriques (longueurs de liaison en Å, Angles de liaisons en ^{o}) et rotationnels (A, B et C en GHz), calculés à différents niveaux de théorie pour le furane. 68
A.2.a Correction empirique des longueurs de liaison (en Å) et des angles de liaison (en ^oC) du composé 1 et de la partie -CN pour les composés 5 et 6 à six niveaux théoriques différents. 69
A.2.b Correction empirique des longueurs de liaison (en Å) et des angles de liaison (en ^oC) du composé 1 et de la partie -CN pour les composés 5 et 6 à six niveaux théoriques différents. 70
A.2.c Correction empirique des longueurs de liaison (en Å) et des angles de liaison (en ^oC) du composé 1 et de la partie -CN pour les composés 5 et 6 à six niveaux théoriques différents. 71
A.3.a Variations des constantes de rotation en fonction des variations des angles et des longueurs de liaison du composé 1 en utilisant B3LYP/6-31G(d,p). . 72
A.3.b Variations des constantes de rotation en fonction des variations des angles et des longueurs de liaison du composé 1 en utilisant B3LYP/6-31G(d,p). . 73

Liste des figures

3.1 Structures chimiques du furane, du 2-cyanofurane (2CF) et du 3-cyanofurane (3CF)(1 à 7 sont les différentes positions ou sites de protonation). 31
3.2 Structures 3D optimisées à l'aide de B3LYP/6-31G(d,p) pour: (a) $HCNH^+$, (b)Furane, (c) $2CFH^+$ et (d) $3CFH^+$ (rouge = O, gris = C, bleue= N et gris clair = H). 34
3.3 Spectres IR calculés de $2CFH^+$ (a) et $3CFH^+$ (b). 41
3.4 Spectres Raman calculés de $2CFH^+$ (c) et $3CFH^+$ (d). 42
3.5 Spectres hyperfines de $2CFH^+$ (a) et $3CFH^+$ (b) à des températures différentes. 45
A Structures chimiques de Furane (**1**), Furfural (**2**), Fufurylamine (**3**), 2-methylfurane (**4**), 2-cyanofurane(**5**), 3-cyanofurane (**6**), 2,5-diphenylfuran-3-carbonitrile (**7**) et 2-(2-chlorophenyl)-5-phenylfuran-3-carbonitrile (**8**), utilisées pour la correction empirique du furane. 67

Liste des sigles et Abréviations

AO: Orbitales Atomiques.
AP: Affinité du proton.
CLOA: Combinaisons linéaires des orbitales atomiques.
CBS: Complete Basis Set.
CG: Gaussiens Contractés.
DFT: Density Functional Theory.
GGA: Approximation du gradient généralisé.
GTO: Gaussian Type Orbital.
HH: Fonctionnelle hybride.
HF: Hartree-Fock.
IR: Infrarouge.
LDA: Approximation du densité locale.
LSDA: Approximation du densité de spin locale.
MIS: Milieu interstellaire.
OM: Orbitales Moléculaires.
PED: Distribution d'énergie Potentielle.
RMN: Résonance magnétique nucléaire.
STO: Slater typer orbital.
TMC-1: Taurus molecular 1.
UV: Ultraviolet.
$2CNT$: 2-cyanothiophene.
$3CNT$: 3-cyanothiophe.
$2CF$: 2-cyanofurane.
$3CF$: 3-cyanofurane.
$2CFH^+$: 2-cyanofurane protoné.
$3CFH^+$: 3-cyanofurane protoné.

Avant-propos

L'enseignement universitaire conduisant au grade de master prévoit un travail de fin d' études. Le présent mémoire donne l'accès au diplôme de Master en sciences physiques fondamentale. Cette étude fournit des données théoriques spectroscopiques et thermodynamiques qui pourraient aider à la détection de nouvelles espèces qui se forment dans les milieux interstellaires (MIS). En effet, la littérature ne fournit pas des données théoriques suffisantes pour la détection de ces espèces notamment les espèces O-hétérocycliques protonées. Une étude computationnelle de la protonation du furane et de ses dérivées de substitution par le groupement nitrile a été faite. Les résultats de ce travail devraient aider les astrophysiciens et les astrochimistes pour découvrir les espèces chimiques dans les MIS.

Chapitre 1

INTRODUCTION GENERALE

1.1 Contexte

Nous vivons sur une planète Terre entourée par d'autres planètes du système solaire dont: Mars, Mercure, Venus, Jupiter, Saturne et Neptune [Goldreich, 1966]. Les astrophysiciens et les astrochimistes ne cessent pas de sonder ces planètes notamment la planète Mars pour voir s'il y a la possibilité d'y trouver la vie. Sonder ce milieu revient à chercher de savoir les différentes composantes de l'atmosphère de ladite planète et en particulier l'eau. Les astrophysiciens et les astrochimistes ne se limitent pas aux milieux planétaires mais aussi étendent leurs études aux MIS c'est-à-dire au niveau des étoiles.
Dans notre travail, nous nous intéressons au MIS. Dans ces milieux, il a été constaté qu'il existe des espèces chimiques qui se forment malgré les conditions qui ne favorisent pas leur formation[Loenen *et al.*, 2008, Sun *et al.*, 2020]. Cela a intrigué la communauté scientifique notamment les astrophysiciens et les astrochimistes.

1.2 Problématique

C'est vers les années 1930 - 1940 que les premiers ions et radicaux moléculaires (CN, CH et CH^+) [Douglas et Herzberg, 1941, McGuire, 2018] ont été détectés dans l'absorption du visible en milieux très froids. Dès lors, le nombre d'espèces moléculaires n'a pas cessé d'augmenter. Aujourd'hui plus de 220 espèces moléculaires ont déjà été détectées dans ce milieu [McGUIRE, 2021]. La plupart de ces espèces ont été découvertes par des transitions rotationnelles. Parmi ces molécules, nous trouvons les molécules organiques, inorganiques et les molécules protonées. Les molécules organiques observées sont nombreuses. Nous pouvons citer en passant: $CH_4, CO_2, CO, HCO, H_2CO, CH_3O, CH_2OH$ [Leroux et Krim, 2021], vinyl alcohol ($CH_2 = CHOH$) [Turner et Apponi, 2001], trans-ethyl methyl ether ($t-CH_3CH_2OCH_3$) [Tercero *et al.*, 2015, Bergantini *et al.*, 2018], cyanoformadehyde [Remijan *et al.*, 2008] ($CNCHO$) et dimethyl ether [Snyder *et al.*, 1974]

(CH_3OHCH_3), ethanol (CH_3CH_2OH) [Zuckerman *et al.*, 1975] etc.

Quant aux molécules inorganiques, beaucoup d'entre-elles ont été observées: $AlCl$, $NaCl$, KCl [Cernicharo et Guélin, 1987], HeH^+ et $AlOH$ [Güsten *et al.*, 2019] etc.
Le cyanogène protoné $HCNH^+$ [Ziurys et Turner, 1986], ($NCCNH^+$) [Bacmann *et al.*, 2016], H_2COH^+ et la molécule D_2H^+ [Vastel *et al.*, 2004] sont des molécules protonées déjà détectées.
Concernant les molécules hydrocarbonées, elles ont été aussi découvertes dans les MIS et la plupart d'entre-elles contiennent du groupement cyano ($-C \equiv N$) [McNaughton *et al.*, 2018] notamment: $C_{10}H_7CN$ [McGuire *et al.*, 2020], le cyanocyclopentadiène ($c - C_5H_5CN$) [McCarthy *et al.*, 2021], $HC_{11}N$ [McGuire *et al.*, 2021], $HC_4NCHCCCH = CCHCN$, $H_2C = CHC_3N$ [McCarthy *et al.*, 2021].

Parmi les espèces aromatiques cycliques, seuls trois composés ont été identifiés par des transitions rotationnelles dans l'espace. Il s'agit de benzène [Cernicharo *et al.*, 2001] (C_6H_6), le benzonitrile ($c - C_5H_5CN$) [McGuire *et al.*, 2018] dans des régions froides appelées Taurus molecular 1 (TMC-1) et le cyanocyclopentadienne [McCarthy *et al.*, 2021] ($c - C_6H_5CN$). A part ces trois espèces, aucune autre espèce de cinq à six chaînons n'a été identifiée dans l'espace, alors qu'il a été montré que les molécules aromatiques et leurs dérivées substituées constituent une composante du MIS [Wang et Bierbaum, 2017].

Pour les molécules hétérocycliques de cinq à six chaînons, la littérature précise que le benzonitrile est le deuxième composé du cycle à six chaînons détecté dans l'espace en général dans les MIS et l'environnement circumstellaire en particulier après la détection antérieure du benzène (C_6H_6) via son mode de flexion ν_4 [Cernicharo *et al.*, 2001] dans la nébuleuse protoplanétaire CRL 618.
Malheureusement les composés hétérocycliques (O-hétérocyclique et N-hétérocyclique) ne sont pas encore détectés, malgré une présence probable du furane et ses formes alkylées (furane, benzofuranes, dibenzofuranes) constatée dans les chondrites carbonées trouvées sur Terre [Sephton *et al.*, 2001, Materese *et al.*, 2015]. Or, les données spectroscopiques et thermodynamiques nécessaires pour la détection de nouvelles espèces aromatiques protonées sont insuffisantes dans la littérature.
Lattelais et al.2010 ont rapporté que les isomères de pyrrole (C_4H_5N), furane (C_4H_4O) et thiophène (C_4H_4S) sont stables à des températures de 10-50 K qui règnent aux MIS. Les molécules hétérocycliques à cinq chaînons avec leurs dérivées nitriles du furane peuvent exister dans ces milieux.

1.3 Intérêt de l'étude

La présente étude sert à explorer les milieux spatiaux à savoir le MIS. En plus, les données spectroscopiques nous informent sur l'état de ce dernier: ionisé ou neutre [Ouerfelli, 2016]. Les astronomes sont de plus en plus convaincus par l'utilité de la détection des molécules interstellaires dans l'étude du MIS. Ces données spectroscopiques leur permettent de connaître les conditions physiques dans lesquelles ces molécules existent comme la température et la pression atmosphérique qui y règnent. Elles donnent aussi des informations sur le stade d'évolution. En particulier, l'étude des molécules interstellaires a aidé à clarifier particulièrement les stades d'évolution de la formation des étoiles dans notre galaxie. En effet, les astronomes cherchent à connaître les mécanismes chimiques qui sont à la base de formation des molécules détectées [Fillion, 2013].
Pour les astrophysiciens et les astrochimistes, savoir comment la formation des molécules organiques complexes, l'évolution chimique du MIS, la modélisation et l'explication de divers processus chimiques dans les MIS ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche en astrochimie, alors que la question de l'évolution de la vie sur Terre et de l'existence de la vie ailleurs à travers l'univers a été l'origine de la nouvelle branche, c'est-à-dire l'astrobiologie [Rivilla *et al.*, 2019].

1.4 Objectifs de l'étude

L'objectif global de ce travail est de fournir des données théoriques spectroscopiques et thermodynamiques nécessaires à la détection des nouvelles espèces chimiques dans les MIS spécialement pour les composés O-hétérocycliques contenant le groupe cyano ($-C \equiv N$).
Les objectifs spécifiques de cette étude sont:
- Déterminer des structures moléculaires.
- Fournir des données théoriques thermodynamiques des réactions produisant les espèces non protonées et protonées.
- Fournir des spectres vibrationnels et rotationnels où les structures hyperfines quadripolaires sont analysées.

1.5 Hypothèse de recherche

Un travail théorique récent de Simbizi [Simbizi *et al.*, 2020] sur les formes protonées du thiophène, du 2-cyanothiophène (2CNT) et du 3-cyanothiophène (3CNT) dans des conditions de température et de pression du MIS a montré que les réactions produisant ces espèces peuvent se former d'une façon spontanée. Leurs résultats ont montré que la protonation favorise la position α pour le thiophène alors que les atomes d'azote se sont révélés être les sites préférentiels pour la protonation de 2CNT et 3CNT. A notre connaissance,

le comportement d'hydrogénation du furane et ses dérivées monosubstitués 2CF et 3CF dans les mêmes conditions n'est pas encore connu. En se basant sur ces travaux récents, nous émettons deux hypothèses:
- La formation de 2-cyanofurane ($2CF$) et 3-cyanofurane ($3CF$) peut se faire d'une façon spontanée dans les conditions de température et de pression du MIS.
- La formation de 2-cyanofurane ($2CFH^+$) et de 3-cyanofurane ($3CFH^+$) protonés peut se faire d'une façon spontanée dans les conditions de température et de pression du MIS.

1.6 Articulation de l'étude

A part l'introduction générale, notre travail s'articule autour de deux chapitres. Le premier porte sur le matériel et méthodes, le deuxième sur la thermodynamique et spectroscopie de la protonation du furane et de ses deux dérivées nitriles et enfin une conclusion générale.

Chapitre 2

MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Introduction

C'est vers les années 1920 que les scientifiques comme Bohr, Schrödinger, Born Oppenheimer, Hartree et Slater ont commencé à développer les bases de la chimie quantique. En 1930, Hartree et Fock ont développé la méthode du champ auto-cohérent qui permettait d'effectuer les premiers calculs *ab initio* sur des systèmes diatomiques. Il a fallu attendre les années 1950 pour que l'ordinateur fasse son apparition. En 1964, Hohenberg et Kohn ont défini un théorème, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT: Density Functional Theory). En 1970, Pople créa ensuite Gaussian qui est aujourd'hui le logiciel de modélisation le plus utilisé.
Les méthodes semi-empiriques et l'utilisation des bases de fonction gaussiennes se sont particulièrement développées dans les années 1970 et 1980. Avec la forte augmentation de la puissance de calcul, la modélisation s'est invitée dans nos ordinateurs à partir des années 1990. En 1993 apparaît la méthode $B3LYP$, méthode hybride qui permet d'effectuer des calculs DFT.

2.2 Quelques aspects de la thermodynamique

Définition

La thermodynamique est une branche de la physique qui étudie les systèmes macroscopiques (c'est-à-dire constitués d'un grand nombre de particules) dans le cadre d'une approche énergétique [Tielens, 2008, Wang et Bierbaum, 2017]. C'est une théorie qui s'applique à de nombreux systèmes et qui permet d'établir des relations très générales entre les coefficients décrivant les états de la matière [Çengel et Boles, 2009].
La thermodynamique étudie les échanges d'énergie qui accompagnent les changements d'états et les réactions chimiques. C'est la science qui étudie et décrit le comportement de la matière ou des systèmes, en fonction des notions de température, d'énergie (chaleur:

Q, travail: W) et d'entropie S [Çengel et Boles, 2009].

2.3 Les Fonctions d'états U, H, S et G

2.3.1 Energie interne U

L'énergie interne d'un système ou d'un corps est le contenu en énergie de ce système. Chaque système (solide, liquide ou gazeux) est une collection d'atomes, molécules etc. Ces particules sont toujours animées de mouvements incessants et aléatoires: vibrations dans les solides ou agitation thermique dans les liquides ou gaz. A ces mouvements macroscopiques des molécules est associée de l'énergie cinétique E_c. De plus, entre ces atomes ou molécules peuvent exister des forces d'interaction auxquelles on associe une énergie potentielle E_p [Perrot, 2010].

2.3.2 Expression de la variation d'énergie interne

La variation d'énergie interne peut résulter de transferts de travail, de chaleur et de matière entre le système et le milieu extérieur. Lorsqu'un système échange avec le milieu extérieur (transfert thermique Q et de travail W), son énergie interne varie de ΔU telle que:

$$\Delta U = W + Q \tag{2.1}$$

2.3.3 Enthalpie H

La fonction enthalpie désignée par la lettre H correspond à l'énergie totale d'un système thermodynamique. Elle comprend l'énergie interne U du système, à laquelle est additionné le travail que ce système doit exercer contre la pression extérieure pour occuper son volume. Il s'agit d'une fonction d'état. L'enthalpie est définie par la relation:

$$H = U + PV \tag{2.2}$$

A l'énergie interne s'ajoute l'énergie PV dont les variations correspondent à l'énergie d'expansion (augmentation de volume ou de surface) ou de compression du système (diminuer le volume et augmenter la pression). H est toujours supérieure à U. C'est aussi une fonction d'état [Rachida, 2016].

2.3.4 Entropie S

L'entropie notée S donne une information sur le degré de désordre du système à l'échelle microscopique. Toute augmentation d'entropie est donc le signe d'une augmentation du

désordre du système[Çengel et Boles, 2009]. L'entropie est donnée par l'expression suivante:

$$S = \frac{Q}{T} \tag{2.3}$$

où Q est la chaleur échangée et T la température thermodynamique du système.

2.3.5 Enthalpie libre ou Énergie libre de Gibbs G

La fonction thermodynamique enthalpie libre G connue aussi sous le nom de fonction de Gibbs et définie par la relation:

$$G = H - TS \tag{2.4}$$

G est une fonction d'état.
L'enthalpie libre est une énergie; elle représente toute l'énergie non calorifique pouvant être échangée lors de l'évolution d'un système en réaction [Çengel et Boles, 2009].

2.4 Variations des réactions des fonctions d'états $\Delta_r H$, $\Delta_r S$ et $\Delta_r G$

2.4.1 La variation d'enthalpie de réaction

La variation d'enthalpie d'une réaction notée $\Delta_r H$ nous renseigne sur le transfert thermique associé à une réaction. Si $\Delta_r H > 0$ la réaction est endothermique, ce qui signifie que la réaction absorbe de la chaleur, et si $\Delta_r H < 0$, la réaction est dite exothermique ce qui signifie que la réaction dégage de la chaleur [Rachida, 2016].

2.4.2 La variation d'entropie de réaction

La variation d'entropie d'une réaction notée $\Delta_r S$ nous renseigne sur l'organisation et la désorganisation associées à une réaction. Si $\Delta_r S > 0$ la réaction chimique conduit à une désorganisation du système tandis que si $\Delta_r S < 0$ la réaction conduit à une organisation du système [Perrot, 2010].

2.4.3 La variation d'énergie libre de réaction

La variation d'énergie libre d'une réaction $\Delta_r G$ nous renseigne sur la faisabilité d'une réaction. Elle est donnée par l'expression:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S \tag{2.5}$$

Si $\Delta_r G < 0$, la réaction est dite exorgonique; cela signifie que la réaction se fait spontanément. Tandis que si $\Delta_r G > 0$ la réaction est dite endorgonique, dans ce cas la réaction ne se fait pas d'une façon spontanée [Perrot, 2010]. Brown et al., 2015 résument la thermodynamique d'une réaction chimique en fonction de la température comme le montre tableau 2.1.

Tableau 2.1 – Relation entre la spontanéité de la réaction et la température.

ΔH	Δ S	$-T\Delta S$	ΔG	réaction
-	+	-	-	Spontanée à toutes les températures
+	-	+	+	Non Spontanée à toutes les températures
-	-	+	+	Non spontanée à des températures plus élevées
			-	Spontanée à des températures plus basses
+	+	-	-	Spontanée à des températures plus élevées
			+	Non spontanée à des températures plus basses

2.5 Equation de Schrödinger

D'après le premier postulat de la mécanique quantique, un système physique est complètement défini à tout instant t par sa fonction d'onde ψ (aussi appelée vecteur d'état), solution de l'équation de Schrödinger qui dépend du temps [Loos, 2008]:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R},t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R},t) \tag{2.6}$$

où la fonction d'onde moléculaire $\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R},t)$ dépend des coordonnées électroniques $\mathbf{r}$, les coordonnées nucléaires $\mathbf{R}$ et du temps t. L'opérateur hamiltonien associé au système $\hat{H}$ s'écrit comme suit:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \tag{2.7}$$

où

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{N1}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^{N2}\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\nabla_\alpha^2 \tag{2.8}$$

$$\hat{V} = -\sum_{\alpha=1}^{N2}\sum_{i=1}^{N1}\frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha i}} + \sum_{\alpha=1}^{N2}\sum_{\beta>\alpha}^{N2}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{\alpha\beta}} + \sum_{i=1}^{N1}\sum_{j>i}^{N1}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \tag{2.9}$$

où i, j désignent les électrons et α, β désignent les noyaux. Dans le cas d'un système stationnaire et non relativiste, l'équation de Schrödinger (2.6) s'écrit suivant la forme indépendante du temps:

$$\hat{H}\Psi(\curlywedge) = \varepsilon\Psi(\curlywedge) \tag{2.10}$$

où ε est l'énergie de l'état stationnaire considéré et où $\curlywedge$ représente les coordonnées de l'ensemble des particules du système. En unité atomique dans le cas ou $m_e = \hbar = 1$,

$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} = 1$ et $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$ avec m_e la masse de l'électron et a_0 le rayon de Bohr les expressions (2.8) et (2.9) deviennent:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N1}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^{N2}\frac{1}{2M_\alpha}\nabla_\alpha^2 \tag{2.11}$$

$$\hat{V} = -\sum_{\alpha=1}^{N2}\sum_{i=1}^{N1}\frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}} + \sum_{\alpha=1}^{N2}\sum_{\beta>\alpha}^{N2}\frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} + \sum_{i=1}^{N1}\sum_{j>i}^{N1}\frac{1}{r_{ij}} \tag{2.12}$$

Par conséquent le hamiltonien associé au système devient:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N1}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^{N2}\frac{1}{2M_\alpha}\nabla_\alpha^2 - \sum_{\alpha=1}^{N2}\sum_{i=1}^{N1}\frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}} + \sum_{\alpha=1}^{N2}\sum_{\beta>\alpha}^{N2}\frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} + \sum_{i=1}^{N1}\sum_{j>i}^{N1}\frac{1}{r_{ij}} \tag{2.13}$$

Dans cette expression $\mathbf{R}_\alpha$ et $\mathbf{r}_i$ représentent les vecteurs position du noyau α et de l'électron i relatifs à une origine quelconque.
Les deux premiers termes représentent respectivement les opérateurs associés à l'énergie cinétique des électrons et des noyaux. Z_α est la charge du noyau α, tandis que M_α est sa masse. Le troisième terme décrit l'interaction entre noyaux et électrons, tandis que les deux derniers termes correspondent à l'interaction électron-électron et noyau-noyau.
Comme le temps n'apparaît pas explicitement dans l'opérateur hamiltonien, on peut faire une séparation des variables entre l'espace et le temps. La fonction d'onde moléculaire du système prend la forme:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}).\psi(t) \tag{2.14}$$

En substituant l'équation (2.14) dans l'équation (2.6), on obtient deux équations différentielles: une équation indépendante du temps et une équation dépendante du temps. L'équation de Schrödinger indépendante du temps pour fonction d'onde spatiale a la forme:

$$\hat{H}\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \tag{2.15}$$

où E est la valeur propre de l'opérateur hamiltonien et $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ sa fonction propre. La solution obtenue pour l'équation différentielle dépendant du temps est:

$$\psi(t) = e^{iE\frac{t}{\hbar}} \tag{2.16}$$

Considérons maintenant un système d'axes centré sur le centre de masse (CM) de la molécule. Dans cette référence du centre de masse, désignons par les nouvelles coordonnées électroniques et nucléaires: $x_1, x_2, ..., x_{N1} \in \mathbb{R}^3$ et $X_1, X_2, ..., X_{N2} \in \mathbb{R}^3$ avec: $N = N1+N2$. Dans cette référence, le (CM) de l'ensemble du système est donné par l'opérateur de

position:

$$R = \frac{1}{M_T}(\sum_{i=1}^{N1} x_i + \sum_{i=1}^{N2} M_i X_i) \tag{2.17}$$

avec: $M_T = N1 + \sum_{i=1}^{N2} M_i$

Physiquement, ce centre de masse se comporte comme une particule libre. L'opérateur hamiltonien $\hat{\mathscr{H}}$ s'écrit donc comme suit:

$$\hat{\mathscr{H}} = -\frac{1}{2M_T}\nabla_R^2 + \hat{H} \tag{2.18}$$

où le premier terme est l'énergie cinétique du centre de masse T_{CM}. Le deuxième terme est l'hamiltonien interne $\hat{H}$ et est indépendant des variables du centre de masse. Il existe donc une infinité de choix possibles de coordonnées internes mais quelles que soient les coordonnées choisies la forme du Hamiltonien $\hat{H}$ reste la même que dans l'expression (2.17)

L'hamiltonien interne peut être écrit explicitement en se référant aux coordonnées des particules se déplaçant avec le système tel que le centre de masse (le centre de masse nucléaire pour notre cas) ou l'une des particules en mouvement [Jecko, 2014]. Le meilleur choix est de prendre comme origine des axes de référence le centre de la masse nucléaire. Dans ce cas, il y a une séparation explicite entre les indices des électrons et des noyaux. On a alors: $N = (N1+N2-1)$ coordonnées invariantes en translation $(x_1, x_2, ..., x_{N1}, X_1, X_2, ..., X_{N2})$. Pour $1 \leq i \leq N1$ et $1 \leq j \leq N2-1$, On a: $\mu_{ij}^{-1} = M_i^{-1} + M_j^{-1}$ avec $X = (X_1, ..., X_{N2-1})$ et $x = (x_1, ..., x_{N1})$ d'où:

$$\hat{H} = \hat{H_N} + \hat{H_{el}} \tag{2.19}$$

Avec;

$$\hat{H_N} = -\frac{1}{2\mu_{ij}} \sum_{i=1,j>i}^{N2-1} \nabla_{x_i}\nabla_{x_j} \tag{2.20}$$

$$\hat{H_{el}} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N1}\nabla_{xi}^2 - \frac{1}{2}\sum_{i=1,j>1}^{N1}\nabla_{xi}\nabla_{xj} - \sum_{i=1}^{N2-1}\sum_{j=1}^{N1}\frac{Z_i}{\mid x_j - X_i \mid} + \sum_{i=1,j>1}^{N1}\frac{1}{\mid x_j - x_i \mid} + \sum_{i=1,j>1}^{N2-1}\frac{Z_i Z_j}{\mid X_j - X_i \mid} \tag{2.21}$$

Si le deuxième terme de l'équation (2.21) disparaît, l'équation prend la forme familière des équations (2.8) et (2.9). Nous écrivons donc l'opérateur hamiltonien comme suit:

$$\hat{H} = \hat{T}_e(x) + \hat{T}_N(X) + \hat{V}_{eN}(x, X) + \hat{V}_{NN}(X) + \hat{V}_{ee}(x) \tag{2.22}$$

Avec:

$\hat{T}_e(x)$: l'opérateur d'énergie cinétique pour les électrons;

$\hat{T}_N(X)$: l'opérateur d'énergie cinétique pour les noyaux;

$\hat{V}_{eN}(x, X)$: l'opérateur d'interaction noyau-électron;
$\hat{V}_{NN}(X)$: l'opérateur d'interaction noyau-noyau;
$\hat{V}_{ee}(x)$: l'opérateur d'interaction électron-électron.

A partir de la spectroscopie moléculaire, on a constaté que les niveaux d'énergie des petites molécules polyatomiques ont une expansion en puissances de κ^2:

$$E_{n\nu j} \approx V_n^{(0)} + \kappa^2 E_{n\nu}^2 + \kappa^4 E_{n\nu j}^4 + ... \tag{2.23}$$

où $V_n^{(0)}$ est la valeur minimale de l'énergie électronique qui caractérise la molécule au repos, $E_{n\nu}^2$ est l'énergie des vibrations nucléaires et $E_{n\nu j}^4$ contient l'énergie de rotation [Born et Heisenberg, 1985]. Après avoir laissé tomber le terme d'énergie cinétique du centre de masse, l'équation (2.19) est similaire à celle des équations (2.8) et (2.9). Cependant, il y a une différence très fondamentale entre elles qui provient du fait qu'avec le centre de masse nucléaire choisi comme origine électronique, $\hat{H}_{el}$ est indépendant des opérateurs du moment nucléaire.

2.6 Approximation de Born-Oppenheimer

La résolution de l'équation de Schrödinger associée à l'hamiltonien (2.13) peut être simplifiée en utilisant l'approximation dite de Born-Oppenheimer. Cette méthode est basée sur deux hypothèses:
- Les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons ($M_\alpha >> m_e$) et, par conséquent, se déplacent très lentement par rapport au mouvement des électrons ($\hat{T}_N << \hat{T}_e$). La partie électronique de l'équation de Schrödinger peut donc être résolue à condition que les noyaux soient immobiles. Par conséquent, l'énergie électronique peut alors être déterminée pour de nombreuses configurations nucléaires fixes différentes. Par cette hypothèse, les coordonnées X ne changent pas avec le temps pour une configuration nucléaire donnée. Par conséquent, le deuxième terme du côté droit de l'équation (2.22) disparaît:

$$\hat{T}_N(\chi) = -\sum_{j=1}^{N2-1} \frac{1}{2\mu_{ij}} \nabla_{xi} \nabla_{xj} \approx 0 \tag{2.24}$$

La partie nucléaire de l'équation de Schrödinger est résolue en considérant le mouvement des noyaux comme ayant lieu dans le champ de potentiel moyen créé par les électrons en mouvement rapide. Selon la première hypothèse, la fonction d'onde d'une molécule peut être décomposée en deux composantes électronique $\Phi_\kappa(r, \bar{X})$ et nucléaire $\chi_\nu(X)$:

$$\Phi(x, X) = \Phi_\kappa(x, \bar{X})\chi(X) \tag{2.25}$$

Cependant, le terme correspondant à l'interaction noyau-électron, c'est-à-dire $\hat{T}_{eN}(x)$ empêche une séparation complète. Pour une configuration nucléaire donnée, X n'est plus une variable mais un paramètre. Prenons par exemple, $X = X_{eq}$ correspondant à la configuration nucléaire d'équilibre. L'équation de Schrödinger devient:

$$\left[\hat{H}_e + \hat{V}_{NN}\right] \Phi(x, X_{eq}) = E_\kappa \Phi_\kappa(x, X_{eq}) \tag{2.26}$$

Avec l'hamiltonien électronique H_e donné par:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(x) + \hat{V}_{eN}(x, X_{eq}) + \hat{V}_{ee}(x) \tag{2.27}$$

En raison de la deuxième hypothèse, l'opérateur hamiltonien électronique incluant la répulsion nucléaire est:

$$\hat{H}_e + \hat{V}_{nn}(X_{eq}) \tag{2.28}$$

De sorte que pour cette configuration nucléaire, l'équation de Schrödinger devient:

$$\left[\hat{H}_e + \hat{V}_{NN}\right] \Phi_\kappa(x, X_{eq}) = E_\kappa \Phi_\kappa(x, X_{eq}) \tag{2.29}$$

Avec l'hamiltonien électronique H_e donné par:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(x) + \hat{V}_{eN}(x, X_{eq}) + \hat{V}_{ee}(x) \tag{2.30}$$

L'énergie E_κ dans l'équation (2.29), est l'énergie électronique incluant la répulsion inter nucléaire. Les distances inter nucléaires $X_{\alpha\beta}$ ne sont pas variables dans $V_{NN}(X)$ (voir les expressions (2.11) et (2.12)). Ils sont fixés à une valeur constante X_{eq} dans les équations (2.26)-(2.30) par exemple. Il y a donc une infinité de configurations nucléaires possibles et pour chacune d'elles on peut résoudre l'équation de Schrödinger électronique (2.15) et obtenir un ensemble de fonctions d'onde électroniques ainsi que des énergies électroniques correspondantes [Levine *et al.*, 1975]. Les fonctions d'onde électronique ainsi que les énergies dépendent paramétriquement de la configuration nucléaire caractérisée par: $\Psi_{\kappa,n} = \Psi_{\kappa,n}(q_i, q_\alpha)$ et $E_\kappa = E_{\kappa,n}(q_\alpha)$ (avec n représentant les nombres quantiques électroniques). De plus, on suppose que les fonctions propres Ψ_{el} forment un ensemble complet orthonormé:

$$\int \Phi^*_{\kappa m} \Phi_{\kappa n} dq = \delta_{mn} \tag{2.31}$$

où $\delta_{mn} = 0$ si $m \neq n$ et $\delta_{mn} = 1$ si $m \neq n = 1$

En considérant la deuxième hypothèse de Born-Oppenheimer, l'énergie $E_\kappa(X)$ est utilisée comme fonction d'énergie potentielle pour traiter le mouvement nucléaire. Lorsque les noyaux se déplacent, l'énergie électronique varie régulièrement en fonction des paramètres définissant la configuration nucléaire et $E_\kappa(q\alpha)$ devient l'énergie potentielle du mouvement

nucléaire. Les électrons agissent comme un ressort reliant les noyaux à mesure que la distance inter nucléaire change c'est-à-dire l'énergie stockée dans le ressort change. Ainsi, l'équation de Schrödinger pour le mouvement nucléaire est:

$$\left[\hat{H}_\nu + E_\kappa(x)\right] \chi_{\kappa\nu}(x, X) = E_{\kappa\nu}\chi_{\kappa\nu}(X) \tag{2.32}$$

où la fonction d'onde $\chi_{\kappa\nu}$ dépend des coordonnées nucléaires $\mathbf{R}$ et de l'état électronique κ. Chaque état électronique κ donne lieu à une série d'états nucléaires indexés par ν.
La valeur propre de l'énergie $E_{\kappa\nu}$ dans l'expression (2.32) est l'énergie totale de la molécule, puisque l'hamiltonien de l'expression (2.32) comprend des opérateurs tant pour l'énergie nucléaire que pour l'énergie électronique. Remarquez que pour chaque état électronique d'une molécule, nous devons résoudre l'équation de Schrödinger pour un problème nucléaire puisque E_κ diffère d'un état à l'autre. Il a été trouvé que l'énergie totale $E_{\kappa\nu}$ pour un état électronique d'une molécule est approximativement égale à la somme des énergies électronique, vibrationnelle et rotationnelle:

$$E_{\kappa,\nu} \approx E_{elec} + E_{vib} + E_{rot} \tag{2.33}$$

2.7 Combinaison linéaire d'orbitales atomiques

L'approximation orbitale [Loos, 2008] consiste à représenter la fonction d'onde multi-électronique ψ_{elec} du système comme le produit de fonctions d'onde monoélectroniques $\{\phi_i\}_{1\leq i\leq n}$.

$$\psi_{elec}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_n) \equiv \psi_{elec}(1, 2, ..., n) = \phi_1(1)\phi_2(2), ..., \phi_n(n) \tag{2.34}$$

L'ensemble $\{\phi_i\}_{1\leq i\leq n}$ correspond à un jeu de spinorbitales, pouvant être décomposées comme le produit d'une fonction de spin ω (α ou β) et d'une fonction spatiale φ_i:

$$\phi_i(i) = \omega_i(i)\varphi_i(i) \tag{2.35}$$

Étant des fermions (particules de spin demi-entier), les électrons sont régis par le principe d'exclusion de Pauli stipulant que l'échange de deux particules fermioniques change le signe de la fonction d'onde du système. En combinant l'approximation orbitale et le principe d'exclusion de Pauli, la fonction d'onde ψ_{elec} est exprimée sous la forme d'un déterminant de Slater, antisymétrique par nature:

$$\psi_{elec} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & ... & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & ... & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & ... & \phi_n(n) \end{vmatrix} = \mid \phi_1\phi_2...\phi_n \mid \tag{2.36}$$

où le facteur $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ permet de normer le déterminant ψ_{elec}.

2.8 Méthodes de la chimie quantique

Le but ultime en chimie quantique est de pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger, ce qui revient à chercher les énergies. Les méthodes *ab initio* sont des méthodes non empiriques, il n'y a pas d'approximation à faire sauf celle de Born-Oppenheimer et l'approximation des orbitales moléculaires et combinaisons linéaire des orbitales atomiques (OM-CLOA) [Boucekkine, 2007]. Dans les méthodes *ab initio*, toutes les particules (noyaux et électrons) sont traitées explicitement. Ces méthodes permettent d'obtenir des résultats fiables et précis pour des molécules de petite taille. Cependant il est également possible d'obtenir de bons résultats à partir de méthodes quantiques au moyen informatique: les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont atteint un niveau de fiabilité compétitif avec des méthodes *ab initio* incluant la corrélation électronique, tout en permettant de réduire considérablement la charge de calculs.

2.8.1 Méthode Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock est une méthode couramment utilisée dans les méthodes de chimie quantique, et constitue souvent la première étape de tout calcul *ab initio*. Elle sert, la plupart du temps, de point de départ aux méthodes plus avancées qui ont été développées, souvent nommées méthodes post-Hartree-Fock. L'idée principale de cette méthode est de remplacer le problème polyélectronique par un problème à un seul électron, celui-ci étant alors soumis au champ moyen créé par les noyaux et autres électrons [Delahaye, 2014].

Dans le cadre de la méthode Hartree-Fock (HF), l'hamiltonien électronique s'écrit:

$$\begin{aligned}\hat{H}_o \equiv \hat{H}_{elec} &= \sum_i^n \left[\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_A^M \frac{Z_\alpha}{\mid \mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i \mid}\right] + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{\mid \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i \mid} \\ &= \sum_i^n \hat{H}^c(i) + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}\end{aligned} \tag{2.37}$$

où le terme monoélectronique $\hat{H}^c(i)$, appelé hamiltonien de cœur, regroupe le terme d'énergie cinétique et d'attraction des noyaux et de l'électron i. Le dernier terme de l'équation (2.37) étant, quant à lui, un opérateur biélectronique représentant la répulsion entre électrons. Si on se place dans le cas où le jeu de spinorbitales forme une base orthonormée, on a:

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \tag{2.38}$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker tel que:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 \; si \; i \neq j \\ 1 \; si \; i = j \end{cases} \tag{2.39}$$

L'énergie du système est donnée par la relation suivante:

$$E_o \equiv \varepsilon_{elec} = \langle \psi_o | \hat{H}_o | \psi_o \rangle \tag{2.40}$$

$$|\psi_o\rangle = |\phi_1 \phi_2 ...\rangle \tag{2.41}$$

Le développement de cette expression en utilisant les propriétés du déterminant de Slater conduit à:

$$\begin{aligned} E_o = & \sum_i^n \langle \phi_i(1) | \hat{H}^c(1) | \phi_i(1) \rangle \\ & + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \left[\langle \phi_i(1)\phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i(1)\phi_j(2) \rangle - \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_j(1)\phi_i(2) \rangle \right] \end{aligned} \tag{2.42}$$

L'opérateur monoélectronique de Fock F_i est défini en fonction des opérateurs de Coulomb J_j et d'échange K_j comme suit:

$$F_i = h_i + \sum_j (J_j - K_j) \tag{2.43}$$

où h_i est l'opérateur mono-électronique qui fait appel à un seul électron i.
L'énergie HF totale en fonction des intégrales mono et biélectroniques:

$$E_{HF} = \sum_i^n \varepsilon_i + \sum_i^n \sum_{j>i}^n (J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \tag{2.44}$$

Le terme ε_i représente l'énergie du spin-orbitale ϕ_i. Le terme J_{ij} représente l'intégrale de Coulomb. Il correspond à la répulsion entre les distributions de charge de deux électrons. Il peut être interprété comme une répulsion électrostatique classique. Il s'exprime sous la forme suivante:

$$J_{ij} = \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i(1)\phi_j(2) \rangle \tag{2.45}$$

K_{ij} est l'intégrale d'échange. Elle n'a pas de signification physique au sens classique. Elle provient de la nécessité d'anti symétriser la fonction d'onde. Elle s'exprime sous la forme suivante:

$$K_{ij} = \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i(2)\phi_j(1) \rangle \tag{2.46}$$

V_{NN} est l'énergie de répulsion coulombienne des noyaux. Elle est introduite comme paramètre. Le signe (-) de l'équation (2.44) provient de l'antisymétrisation de la fonction d'onde par échange de deux électrons (pour satisfaire au principe d'exclusion de Pauli).

2.8.2 Méthodes perturbatives de type Møller-Plesset

La méthode de Møller-Plesset (MP) est une méthode post Hartree-Fock. Elle prend en considération les effets de corrélation électronique au moyen de la théorie de la perturbation de Rayleigh-Schrödinger. Le hamiltonien perturbatif $\hat{H}$ représente la différence entre le hamiltonien H_0 et le hamiltonien électronique H_e. Il est donné par l'équation suivante:

$$\hat{H} = H_e - H_0 \tag{2.47}$$

La résolution de l'équation précédente nous donne l'énergie d'ordre E_0 comme la somme des énergies des orbitales ε_i:

$$E_0 = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_i \rangle = \sum_i \varepsilon_i \tag{2.48}$$

L'énergie au 1^{er} ordre sera donc égale à:

$$E_1 = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_i \rangle = \sum_i \sum_{j>i} (J_{ij} - K_{ij}) \tag{2.49}$$

L'énergie Hartree-Fock est donnée par la somme des deux corrections, d'ordre 0 et d'ordre 1:

$$E_{HF} = E_0 + E_1 \tag{2.50}$$

Il faut donc commencer les calculs à partir de l'ordre 2 pour avoir une correction par rapport à la méthode Hartree-Fock. Pour cette correction, et d'après le théorème de Brillouin, les seuls déterminants pouvant agir sur la fonction d'onde Hartree-Fock sont les di-excitations. L'énergie d'ordre 2 sera calculée par:

$$E_2 = \sum_a^{virt} \sum_i^{occ} \sum_{b>a}^{virt} \sum_{j>i}^{occ} \frac{\langle \phi_0 | \hat{H} | \phi_{ab}^{ij} \rangle - \langle \phi_{ab}^{ij} | \hat{H} | \phi_0 \rangle}{E_0 - E_{ab}^{ij}} \tag{2.51}$$

avec i et j des spin-orbitales occupées, a et b des spin-orbitales virtuelles. Les éléments de matrice entre le déterminant Hartree-Fock et un déterminant doublement excité sont des intégrales à deux électrons.

La différence d'énergie entre deux déterminants de Slater étant la différence d'énergie orbitalaire, la formule explicite de l'énergie $MP2$ devient:

$$E_2 = \sum_{a}^{virt} \sum_{i}^{occ} \sum_{b>a}^{virt} \sum_{j>i}^{occ} \frac{\left[\langle \phi_i \phi_j | \hat{H} | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_{ab}^{ij} | \hat{H} | \phi_0 \rangle\right]^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \tag{2.52}$$

avec $\hat{H}$, un opérateur bi-électronique [Jensen, 2017]. E_2 est donc l'énergie de corrélation à l'ordre 2. L'énergie totale donnée sera donc la somme de l'énergie Hartree-Fock et de l'énergie E_2.

$$E_{MP2} = E_{HF} + E_2 \tag{2.53}$$

Pour avoir une correction supplémentaire par rapport à la méthode Hartree-Fock, des calculs au moins d'ordre 2 sont nécessaires. En se limitant à l'ordre 2 dans le développement (MP2) pour une molécule quasiment isolée, la formule de second ordre est écrite sur la base de déterminants de Slater doublement excités (les déterminants de Slater mono-excités ne contribuent pas en raison du théorème de Brillouin), on obtient:

$$\begin{aligned} E_{MP2} = & \sum_{a,b,i,j} \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_a(1)\phi_b(2) \rangle \\ & \times \frac{2\langle \phi_a(1)\phi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i(1)\phi_j(2) \rangle - \langle \phi_a(1)\phi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_j(1)\phi_i(2) \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \end{aligned} \tag{2.54}$$

où ϕ_i et ϕ_j sont les orbitales canoniques occupées et ϕ_a et ϕ_b sont les orbitales canoniques virtuelles. Les quantités ε_i, ε_j, ε_a, et ε_b sont les énergies des orbitales correspondantes.
Cette énergie de corrélation reste une énergie approchée. Cette méthode perturbative étant relativement peut coûteuse en temps de calcul, elle est souvent utilisée en complément d'un calcul Hartree-Fock. Cette méthode n'est pas limitée à l'ordre 2, mais les calculs d'ordre plus grand sont rarement utilisés en raison de leurs coûts computationnels.

2.8.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (que l'on appellera en anglais Density Functional Theory) [Gross et Dreizler, 1990, Kohn, 1999] est devenue un outil théorique qui a pris une place très importante parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques pour les systèmes complexes, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons. La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps et comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique en tant que la fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock [Populaire, 2018].

La fonctionnelle B3LYP

A. Becke a proposé une fonctionnelle hybride paramétrée contenant des éléments de fonctionnelles classiques, dont l'énergie d'échange-corrélation s'exprime comme suit:

$$E_{xc}^{B3PW91} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{exact} - E_x^{LSDA}) + a_x\Delta E_x^{B88} + a_c\Delta E_c^{PW91} \tag{2.55}$$

Dans cette expression, E_{xc}^{LSDA} est l'approximation de densité de spin locale (LSDA) dont la partie de corrélation est celle proposée par J.P. Perdew et Y. Wang [Perdew et Yue, 1986], E_x^{exact} l'énergie d'échange exact, ΔE_x^{B88} la correction de gradient pour l'échange à la LSDA proposée par A. Becke en 1988 [Becke, 1988], ΔE_c^{PW91} la correction de gradient pour la corrélation de J.P. Perdew et Y. Wang de 1991. Les paramètres a_0, a_x et a_c sont ajustés sur la base G1 par une méthode des moindres carrés.
L'une des fonctionnelles hybrides les plus utilisées est directement dérivée de cette fonctionnelle B3PW91. La fonctionnelle B3LYP est obtenue par substitution dans la formule de B3PW91 de la fonctionnelle de corrélation de Perdew-Wang par la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr et de la fonctionnelle d'échange et corrélation LSDA par la fonctionnelle LDA de Vosko-Wilk-Nusair. Aujourd'hui une variante de cette approche la plus populaire, faisant appel à l'approximation de Lee, Yang et Parr (LYP) plutôt qu'à celle de Perdew et Wang (PW91), est connue sous le nom de B3LYP, elle est donnée par la relation:

$$E_{xc}^{B3LYP} = a_0E_{xc}^{LDA} + a_0(1 - a_0)E_x^{exact} + a_1\Delta E_x^{B88} + E_c^{LDA} + a_2(E_c^{LYP} + E_c^{LDA}) \tag{2.56}$$

où $a_0 = 0,80$; $a_1 = 0,72$ et $a_2 = 0,81$. Les paramètres a_0, a_1 et a_2 sont des quantités semi-empiriques déterminées lors de la formation d'un ensemble de molécules.

Parmi le nombre toujours croissant de méthodes DFT, la fonctionnelle hybride B3LYP a été développée pour la première fois pour étudier l'absorption vibratoire, et est apparue comme un bon compromis entre le coût de calcul, la couverture et la précision des résultats. Elle est devenue une méthode standard utilisée pour étudier la chimie organique en phase gazeuse. Il est important, en particulier pour les méthodes comportant des composantes empiriques, d'évaluer les performances sur de grands ensembles de composés pour lesquels des données de référence fiables sont disponibles.
La B3LYP représente la fonctionnelle hybride la plus populaire de la chimie computationnelle. Elle a été introduite par l'équipe de Becke en 1993. La particularité de cette fonctionnelle est de présenter une combinaison linéaire entre des fonctionnelles d'échange corrélation GGA et de l'échange Hartree-Fock. L'énergie d'échange calculée par cette méthode est composée de 80% de DFT et de 20% HF [Bredow et Gerson, 2000, Tomić et Harrison, 2010].

2.9 Théories Gaussiennes Gn

Les théories gaussiennes ($Gn; n = 2, 3, ...$) [Pople *et al.*, 1989, Curtiss *et al.*, 2007] sont des méthodes développées dans le but de trouver des énergies moléculaires exactes en utilisant un ensemble de calculs basés principalement sur la théorie *ab initio* des orbitales moléculaires [Curtiss *et al.*, 2011]. Les théories des perturbations de Møller-Plesset: G2(MP2) [Curtis *et al.*, 1993], G3(MP2) [Curtiss *et al.*, 1999], G4(MP2) [Curtiss *et al.*, 2007] sont utilisés pour réduire les coûts de calculs. Dans notre travail nous avons utilisés G3 et G2(MP2).

2.10 Bases d'orbitales atomiques

Un ensemble de base est un ensemble de fonctions d'onde qui décrit la forme des orbitales atomiques (OA). Les orbitales moléculaires (OMs) sont calculées à l'aide du modèle théorique sélectionné en combinant linéairement les OAs (LCAO). Tous les modèles théoriques n'obligent pas l'utilisateur à choisir un ensemble de base pour travailler. Par exemple, les modèles PMn ($n = 3, ..., 6$) utilisent un jeu de base interne, alors que l'*ab initio* ou la théorie de la fonction de densité nécessitent une spécification du jeu de base. Le niveau d'approximation de votre calcul est directement lié au jeu de base utilisé. Le choix à faire est un compromis entre la précision des résultats et le temps CPU [Tomberg, 2013].

Pour les systèmes les plus petits, en particulier atomiques, les équations de Hartree-Fock peuvent être résolues numériquement sur des grilles de points. Cependant, en général, l'utilisation de fonctions analytiques est préférée. Le choix d'une base d'orbitales atomiques est guidé par des considérations physiques: une molécule isolée étant constituée d'atomes, il semble logique d'utiliser des fonctions d'onde proches de celles obtenues pour des atomes. De même, dans le cas d'un solide cristallin, on pourra tirer parti de la périodicité du système lors de la résolution des équations de Hartree-Fock en considérant des ondes planes.

2.10.1 Orbitales de Slater

À l'origine, les fonctions atomiques de base utilisées pour les calculs étaient les orbitales de Slater (*Slater Type Orbital* ou STO) [Tomberg, 2013]:

$$S(n, l, m, \zeta) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{2n!}} r^{n-1}\ e^{-\zeta r}\ Y_l^m(\theta, \varphi) \tag{2.57}$$

où n, l, m sont les nombres quantiques habituels et les Y_l^m sont les harmoniques sphériques. Ces fonctions présentent l'avantage d'être proches des fonctions hydrogénoïdes.

($\zeta = 1$ correspond d'ailleurs à la solution exacte de l'atome d'hydrogène). L'exposant ζ peut d'ailleurs être vu comme une charge effective $\zeta = \frac{z^*}{n}$. Cependant, au contraire des fonctions hydrogénoïdes, les STO ne sont pas mutuellement orthogonales, car leur partie radiale ne présente pas de nœuds.
Malheureusement, il est extrêmement compliqué de calculer les intégrales bi-électroniques apparaissant dans la résolution des équations de Hartree-Fock lorsque les STO sont centrées sur des noyaux différents.
Ces fonctions sont restées longtemps très peu utilisées sauf pour les atomes ou les molécules linéaires, pour lesquelles l'évaluation des intégrales est simplifiée. Avec le progrès des moyens de calcul actuels, ce problème ne se pose plus. Néanmoins, la grande majorité des codes de calcul de chimie quantique utilisent des fonctions gaussiennes.

2.10.2 Fonctions gaussiennes

Pour décrire la partie radiale des fonctions d'onde à la place des orbitales de Slater, Boys[Boys, 1950] proposa d'utiliser des fonctions gaussiennes (*Gaussian Type Orbital* ou GTO):

$$S(n,l,m,\alpha) = \frac{(2)^{l+2}(2\pi)^{\frac{-1}{4}}\alpha^{\frac{2l+3}{4}}}{\sqrt{2l+1}} r^l \; e^{-\alpha r^2} \; Y_l^m(\theta,\varphi) \tag{2.58}$$

Le produit de deux gaussiennes centrées sur deux noyaux différents est également une gaussienne centrée entre ces deux noyaux. Cette propriété permet d'accélérer considérablement le calcul des intégrales multicentriques. Mais le problème principal vient du fait qu'une seule gaussienne ne peut pas reproduire correctement le comportement de la fonction d'onde au voisinage du noyau (point de rebroussement), ni à l'infini (en toute rigueur même une superposition de gaussiennes ne peut pas converger en ces points) [Tomberg, 2013].
Pour ces raisons, on utilise comme orbitales atomiques des combinaisons linéaires de gaussiennes, appelées « contractions » et dont le développement reste figé lors du calcul SCF

$$S = \sum_{\gamma=1}^{n_c} d_\gamma G_\gamma \tag{2.59}$$

où G_γ est une gaussienne appelée primitive. Les coefficients d_γ sont appelés *coefficients de contraction*. La qualité d'une base d'orbitales atomiques dépend donc des trois paramètres suivants: le nombre de primitives, la valeur et la manière d'optimiser les paramètres d_γ. Les bases standards de la chimie quantique se différencient par les choix adoptés pour ces paramètres. La principale contrainte est due au nombre d'intégrales bi-électroniques à calculer qui croît comme la puissance 4 de la dimension de la base. Le choix de la base résulte donc d'un compromis entre le temps de calcul et les possibilités de traitement dont

on dispose, et la précision que l'on recherche sur les propriétés étudiées.

2.10.3 Base minimale (STO-LG)

Chaque STO est représentée par une somme de L gaussiennes ($1 \leq L \leq 6$). La valeur des exposants et des coefficients est déterminée par recouvrement maximal avec une STO dont le Z est optimisé par un calcul de l'énergie des atomes. Ce type de base, très utilisé au début des années 1960, est pratiquement abandonné sauf pour de très grosses molécules [Tomberg, 2013].

2.10.4 Orbitales de polarisation

Dans le cas d'une base double-zéta, l'atome d'hydrogène est décrit uniquement par des gaussiennes de symétrie s et la première ligne de la table périodique (Li-F) par des fonctions s et p. En se contentant de ces orbitales, on trouve par exemple que la géométrie d'équilibre de l'ammoniac NH_3 est plane.
On peut corriger ce défaut en ajoutant à la base des orbitales dites orbitales de polarisation dont le moment angulaire est supérieur d'une unité à celui de la couche de valence (orbitales p pour H, orbitales d pour Li-F), ajoutant ainsi une flexibilité supplémentaire à la base. Physiquement, on peut dire que les orbitales de polarisation permettent de rendre compte des déformations du nuage électronique dues à la présence des électrons et des noyaux voisins. Les bases de Dunning incluent un grand nombre de fonctions de polarisation. Hormis ces bases, les orbitales de polarisation sont notées, selon la nomenclature de Polple, par un astérisque * – deux astérisques ** indiquant que des fonctions de polarisation sont aussi ajoutées aux atomes légers H et H_e.

2.10.5 Orbitales diffuses

Pour la description des anions, par exemple, il faut ajouter à la base de valence des orbitales plus diffuses capables de décrire un électron externe. Dans le cas des bases de Dunning, ces bases sont notées aug-cc-pVXZ (ou parfois AVXZ). Elles sont indiquées par un signe + (deux signes ++ indiquant que des fonctions de diffusion sont aussi ajoutées aux atomes légers H et H_e) [Tomberg, 2013].

2.10.6 Bases multiples zétas

Chaque orbitale atomique est représentée par deux orbitales de Slater ou plus, elles-mêmes développées en somme de gaussiennes. Ceci permet de donner plus de flexibilité à la base lors du calcul SCF en augmentant le nombre de paramètres variationnels.

Une classe particulière de ce type sont les bases split-valence de Pople, où seules les orbitales de valence sont double-zéta ζ, les orbitales de cœur étant simple-zéta.
Un exemple très utilisé est la base 6-31G, ce qui signifie que les orbitales de cœur sont décrites par une somme de 6 gaussiennes (pour approcher au mieux l'orbitale de Slater) et les orbitales de valence par 3 gaussiennes pour la partie interne et une gaussienne isolée pour la partie externe (autres exemples: 3-21G, 4-31G). Il existe également des bases triple-zéta (6-311G) [Tomberg, 2013].

2.10.7 Base 6-31G et 6-311G

La base 6-31G est constituée de deux familles de fonctions, une fonction de base approchée par 6 gaussiennes pour décrire les électrons de cœur et deux fonctions de base approchées respectivement par trois gaussiennes «interne» et une gaussienne «externe» pour décrire les électrons de valence [Hehre *et al.*, 1970b].

Concernant la base 6-311G, chaque OA de cœur d'un atome est représentée par une gaussienne unique contractée composée de 6 primitives et chaque orbitale de valence par trois gaussiennes «interne» et une gaussienne «externe». Dans la base 6-311G, encore plus étendue, chaque orbitale de valence est représentée par cinq gaussiennes, réparties en trois groupes .

Pour améliorer la flexibilité des atomes pour former des liaisons chimiques dans n'importe quelle direction et donc améliorer les structures moléculaires calculées, les fonctions de polarisation sont incluses. Ceci est fait en utilisant les CG (Gaussiens contractés) de moment cinétique plus élevé que dans les orbitales de valence de chaque atome. *Exemple:* 6-31G*, 6-31G**.

Signalons que dans notre travail, on a abouti aux résultats en faisant la combinaison de la méthode $B3LYP$ avec la base $6-31G(d,p)$. Dans cette base 6 représente le nombre de gaussiennes pour les orbitales de cœur (interne), un double ensemble de valence (externe) décrit par 3 gaussiennes et une gaussienne pour les orbitales de polarisation d et p pour les hydrogènes. Cette base est très utilisée et reconnue par le programme Gaussian.

2.11 Programme Gaussian

Gaussian est un programme informatique qui peut être utilisé par de nombreux scientifiques tels que les chimistes, physiciens, ingénieurs chimistes, biochimistes, et autres. Il a été conçu pour utiliser les lois fondamentales de la mécanique quantique pour prédire les propriétés des molécules et des réactions. Il permet de prédire les énergies et les

structures moléculaires, les énergies et les structures des états de transition, les orbitales moléculaires, les données spectroscopiques (RMN, IR, UV, Raman, etc.), les voies de réaction, moments multipolaires, affinités électroniques et potentiels d'ionisation, énergies de liaison et de réaction, les charges atomiques, et bien d'autres calculs avancés caractéristiques des molécules. Il est publié en 1970 par John Pople et son groupe de recherche à l'université Carnegie-Mellon sous le nom de Gaussian [Hehre *et al.*, 1970a]. Il a été continuellement mis à jour depuis lors et la dernière version de la série de programmes Gaussian est Gaussian16.

Parmi les nombreuses caractéristiques et capacités du programme Gaussian, seules certaines d'entre elles sont utilisées dans notre travail pour calculer et analyser les structures moléculaires étudiées entre autre les spectres rotationnels dans le but de fournir le matériel nécessaire pour la recherche et la caractérisation de ces composés moléculaires dans le MIS.

2.12 Généralité sur la spectroscopie moléculaire

La spectroscopie moléculaire vise à reproduire, par l'intermédiaire des paramètres moléculaires, le spectre expérimental d'une molécule donnée. Les paramètres moléculaires pondèrent les valeurs propres des opérateurs construisant le Hamiltonien moléculaire. Le spectre expérimental est formé d'une part par l'ensemble des énergies propres, solution de l'équation de Schrödinger moléculaire et d'autre part des intensités de raie. La résolution directe de l'équation de Schrödinger est cependant très difficile et les spectroscopistes ont recours à une méthode dite indirecte. Elle est basée sur un choix adéquat de la base de fonctions d'ondes moléculaires de façon à ce qu'elle ressemble le plus possible à la base de fonctions propres de la molécule. Cette stratégie est basée sur l'application de diverses approximations dans le but de simplifier le Hamiltonien moléculaire de façon à ce que l'équation de Schrödinger y étant associée est facilement résolue analytiquement ou numériquement. L'application d'approximations au Hamiltonien réel de la molécule implique que les fonctions propres associées au Hamiltonien ainsi simplifié sont différentes des fonctions propres réelles de la molécule [Fillion, 2013].

2.12.1 Spectres de rotation des molécules polyatomiques

En mécanique quantique, la libre rotation d'une molécule est quantifiée, ce qui fait que l'énergie de rotation et le moment angulaire ne peuvent prendre seulement que certaines valeurs fixes. Ces valeurs sont liées de manière simple au moment d'inertie I de la molécule. En général, tout corps possède 3 axes principaux d'inertie a, b et c passant par le centre de masse et perpendiculaires 2 à 2. L'axe c est tel que le moment d'inertie du corps est

maximal, l'axe a correspond à la valeur minimale du moment d'inertie. Les moments I_a, I_b et I_c sont appelés moments principaux d'inertie du corps.
La convention générale est de définir les axes tels que l'axe a possède le plus faible moment d'inertie (et donc la plus grande fréquence de rotation) et les autres axes tels que $I_a < I_b < I_c$. Parfois, l'axe a est associé avec l'axe de symétrie de la molécule s'il existe. Dans ce cas, I_a n'a pas besoin d'être le plus faible moment d'inertie. Le schéma particulier des niveaux d'énergie (et donc des transitions dans le spectre de rotation) pour une molécule est déterminé par sa symétrie.
En fonction de leur symétrie, il existe différents types de rotateurs moléculaires: linéaires, sphériques, symétriques et asymétriques [Chesnavich et Bowers, 1977]

2.12.2 Molécules linéaires

Les molécules linéaires constituent un cas à part. Ces molécules possèdent une symétrie cylindrique et un de ces moments d'inertie (I_a, qui est le moment d'inertie pour une rotation autour de l'axe de la molécule) est négligeable (i.e $I_a \ll I_b = I_c$).
Ces molécules ont deux modes de rotation dégénérés ($I_b = I_c, I_a = 0$). Comme on ne peut distinguer les deux modes, un seul nombre quantique de rotation (J) afin de décrire le mouvement de rotation d'une molécule. Les niveaux d'énergie de rotation ($F(J)$) de la molécule basée sur le modèle du rotateur rigide peut être exprimé comme:

$$(F(J)) = \tilde{B}_e J(J+1) \qquad J = 0, 1, 2, ... \tag{2.60}$$

où $\tilde{B}_e$ est la constante de rotation de la molécule et est liée au moment d'inertie de la molécule $I_b = I_c$ par:

$$\tilde{B}_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_b} \tag{2.61}$$

Les règles de sélection imposent que lors de la durée d'émission ou d'absorption le nombre quantique de rotation varie d'une unité, cela signifie que $\Delta J = J^{'} - J^{''}$. Les localisations des raies dans un spectre de rotation seront données par:

$$\tilde{\nu}_{J^{'} \longleftrightarrow J^{''}} = F(J^{'}) - F(J^{''}) = 2\tilde{B}_e(J^{''} + 1) \qquad J^{''} = 0, 1, 2, ... \tag{2.62}$$

où $J^{''}$ indique le niveau d'énergie le plus bas et $J^{'}$ le niveau d'énergie le plus élevé impliqués dans la transition. La hauteur des raies est déterminée par la distribution des molécules dans les différents niveaux et la probabilité de transition entre les deux niveaux d'énergie. On observe que, pour un rotateur rigide, les raies de transition sont espacées de manière égale dans l'espace des nombres d'onde. Cependant, ce n'est pas toujours le cas, sauf pour le modèle du rotateur rigide. Pour un modèle non rigide, on doit considérer les modifications du moment d'inertie de la molécule.

Deux des raisons principales pour cette prise en compte sont:
• **La distorsion centrifuge:** lorsqu'une molécule tourne, la force centrifuge peut agir sur les atomes en les éloignant vers l'extérieur. Le moment d'inertie de la molécule augmente, donc $\tilde{B}_e$ décroît. Afin de prendre en compte la correction de distorsion centrifuge, un terme est ajouté aux niveaux d'énergie de rotation de la molécule.

$$F(J) = \tilde{B}_e J(J+1) - \tilde{D}_e J^2(J+1) \qquad J = 0, 1, 2, ... \tag{2.63}$$

où $\tilde{D}_e$ est la constante de distorsion centrifuge. L'espacement des raies pour le mode rotationnel est modifié en conséquence,

$$\tilde{\nu}_{J' \longleftrightarrow J''} = 2\tilde{B}_e(J'' + 1) - 4\tilde{D}_e(J'' + 1)^3 \qquad J'' = 0, 1, 2, ... \tag{2.64}$$

• **L'effet de la vibration sur la rotation (couplage vibration-rotation):** une molécule est toujours en vibration. La molécule vibrant, ses moments d'inertie sont modifiés. Il existe de plus une force fictive, un couplage de Coriolis, entre le mouvement vibrationnel du noyau dans le repère en rotation (non-galiléen). Cependant, tant que le nombre quantique de vibration ne change pas (i.e. la molécule est dans un seul état de vibration), l'effet de la vibration sur la rotation n'est pas important, le temps de vibration étant beaucoup plus court que le temps de rotation. Le couplage de Coriolis est parfois négligeable également si l'on s'intéresse aux nombres quantiques de vibration et de rotation faibles.

2.12.3 Rotateur sphérique

Lorsque $I_a = I_b = I_c = I$, on a une molécule à symétrie sphérique où I_a, I_b, et I_c sont les moments principaux d'inertie le long des axes principaux qui sont notés axe a, axe b et axe c. Les composantes du moment cinétique, le long de ces axes, sont alors $P_i = I_i\omega_i$, $(i = a,\ b,\ c)$ avec ω_i, la vitesse angulaire autour de la $i^{ième}$ axe. L'énergie cinétique de rotation devient:

$$\begin{aligned} E_{rot} &= \frac{1}{2}I_a\omega_a^2 + \frac{1}{2}I_a\omega_b^2 + \frac{1}{2}I_c\omega_c^2 \\ &= \frac{1}{2}\left(\frac{P_a^2}{I_a}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{P_b^2}{I_b}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{P_c^2}{I_c}\right) \end{aligned} \tag{2.65}$$

L'énergie de la molécule est alors:

$$E_r = \frac{1}{2I}\ P^2 \qquad avec\ P^2 = P_a^2 + P_b^2 + P_c^2 \tag{2.66}$$

P est le moment angulaire, et est quantifiée:

$$P = \sqrt{J(J+1)}\hbar$$

d'où:

$$E_{rJ} = \frac{1}{2I}\ J(J+1)\hbar^2 = \hbar B J(J+1) \qquad avec\ J = 0, 1, 2, ... \tag{2.67}$$

ou

$$E_{rJ} = hBcJ(J+1) \qquad B(en\ m^{-1}) \tag{2.68}$$

La distance entre deux niveaux rotationnels successifs est:

$$\Delta E_{r,J} = hB[(J+1)(J+2) - J(J+1)] \tag{2.69}$$

$$\Delta E_{r,J} = 2hB(J+1) \tag{2.70}$$

Avec

$$\nu = \frac{\Delta E_{r,J}}{h} = 2B(J+1) \tag{2.71}$$

et le nombre d'onde σ est donné par:

$$\sigma = 2\frac{B}{c}(J+1) \qquad \sigma\ en(Hz) \tag{2.72}$$

Entre deux raies consécutives on a:

$$\Delta\nu = 2B(J+2) - 2B(J+1) = 2B \tag{2.73}$$

Cette distance diminue lorsque I augmente, les grosses molécules ont des moments d'inertie très rapprochés.

2.12.4 Molécules symétriques

Il existe deux types de molécule à topologie symétrique en fonction des moments principaux d'inertie, si:

1) $I_c = I_b > I_a$, la molécule est un rotateur symétrique allongé ou toupies symétriques prolates (ou oblongues) ayant la forme d'un ballon de rugby.

2) $I_c > I_b = I_a$, la molécule est un rotateur symétrique aplati: toupies symétriques oblates (ou aplaties) ayant la forme d'un palet de curling, c'est le cas des cylindres.

Prenons le 2^{nd} cas sachant que l'on peut en déduire le premier. Supposons que I_c soit

dirigé suivant l'axe (oz), On a:

$$\begin{aligned} E_r &= \frac{1}{2}\left(\frac{P_a^2}{I_a}+\frac{P_b^2}{I_b}\right)+\frac{1}{2}\frac{P_z^2}{I_z} = \frac{1}{2I}\left(P_a^2+P_b^2+P_z^2\right)-\frac{1}{2I}P_z^2+\frac{1}{2}\frac{P_z^2}{I_z} \\ &= \frac{P^2}{2I}+\frac{P_z^2}{2}\left(\frac{1}{I_z}-\frac{1}{I}\right) \end{aligned} \tag{2.74}$$

P est quantifié et est donné par la formule $P=\sqrt{J(J+1)}\hbar$.

La théorie quantique limite les valeurs possibles de P_z correspondant à la projection de p suivant l'axe (oz) et $p_z = K\hbar$; (K est le nombre quantique traduisant une projection sur un axe de la molécule), d'où:

$$E_r = hBJ(J+1)+(A-B)K^2h \begin{cases} J=0,1,2,... \\ K=0,\pm1,\pm2,...,\pm J \end{cases} . \tag{2.75}$$

Avec

$$B=\frac{h}{8\pi^2 I} \text{ et } A=\frac{h}{8\pi^2 I_z}$$

Les valeurs négatives et positives de K correspondent au fait que la molécule peut tourner autour de son axe principal dans le sens direct ou dans le sens inverse.
L'énergie de rotation dépend de la façon dont est réparti le moment angulaire total, ce qui fait que K intervient notablement dans le mouvement de la molécule. Si K est grand c'est-à-dire $K \approx \pm J$, alors la plus grande partie de la rotation est concentrée sur l'axe de symétrie.
Si K =0, on a un retournement du cylindre, c'est-à-dire que le mouvement de la molécule a entièrement lieu autour d'un axe perpendiculaire à son axe de symétrie.

2.12.5 Molécules asymétriques

Les niveaux d'énergie et les spectres de rotation des molécules asymétriques c'est-à-dire celles qui ont leurs 3 moments d'inertie différents sont très complexes. Cependant, on les étudie en supposant que soit, elles se comportent comme des rotateurs allongé ($I_b = I_c$) ou comme des rotateurs aplatis ($I_b = I_a$).
Les molécules supérieures asymétriques sont des molécules dont les trois moments d'inertie principaux sont différents les uns des autres. La plupart des molécules non linéaires trouvées dans les nuages interstellaires appartiennent à cette classe. Lors de la définition des constantes de rotation, l'identification des axes d'inertie principaux moléculaires a, b et c à x, y et z est faite de telle sorte que $I_a < I_b < I_c$ ou de telle sorte que les constantes de rotation moléculaires soient telles que $A > B > C$, avec $A = \frac{h}{8\pi^2 I_a}, B = \frac{h}{8\pi^2 I_b}$ et

$$C = \frac{h}{8\pi^2 I_c}.$$

Lorsque $I_b \longrightarrow I_c$, le sommet symétrique prolongé est approché alors que lorsque $I_b \longrightarrow I_a$, s'approche du sommet symétrique oblate. Un paramètre qui est une mesure de l'asymétrie du rotor est défini à partir des constantes de rotation par:

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \tag{2.76}$$

Les valeurs $\kappa = -1$ et $\kappa = +1$ correspondent aux sommets symétriques prolate et oblate, respectivement, tandis que $\kappa = 0$ correspond au sommet le plus asymétrique.

2.13 Transitions rotationnelles et intensités des raies

2.13.1 Transitions rotationnelles

Les valeurs les plus fréquentes de B qui sont de l'ordre de $10^{-3}m^{-1}$, font que les spectres de la spectroscopie de rotation pure sont observés dans le domaine des micro-ondes et l'IR lointain. Pour qu'une molécule puisse avoir un spectre de rotation pure, elle doit posséder un moment dipolaire permanent. Les molécules sphériques et les molécules diatomiques homonucléaires n'ont pas de spectre de rotation pure.
Une molécule symétrique a nécessairement son moment dipolaire aligné avec son axe de symétrie (sinon elle ne serait pas de symétrie axiale). Une rotation autour de cet axe ne donne donc aucun spectre de rotation pure. Cependant, elle peut être excitée par un mouvement de retournement.
Quand une molécule émet un photon au cours d'une transition rotationnelle, son moment angulaire varie pour compenser cette perte. Le moment angulaire du photon équivaut à une unité de moment angulaire c'est-à-dire que le moment angulaire de la molécule doit varier d'une unité:

$$\Delta J = \pm 1 \tag{2.77}$$

($+1$ entre un niveau J et $J+1$ en absorption et -1 entre un niveau J et $J-1$ en émission).

Les fréquences permises par absorption pour une transition $J \rightarrow J+1$ sont alors:

$$\nu = 2B.h.(J+1) \qquad avec\ J = 0, 1, 2, ... \tag{2.78}$$

2.13.2 Intensité des raies rotationnelles et population des niveaux

Quand on considère un spectre de raies, on note une différence dans les intensités de celles-ci. Certaines sont intenses, d'autres faibles. Des raies attendues n'existent pas et des raies non espérées apparaissent. En fait, l'intensité d'une raie dépend essentiellement des 2 peuplements relatifs des deux états quantiques impliqués dans la transition de l'état initial et de l'état final. Les peuplements relatifs sont donnés par la loi de Boltzmann (pour une transition entre J et $J^{'}$) [Hollas, 2004]:

$$\frac{N_J}{N_{J'}} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \tag{2.79}$$

où $J^{'}$ est l'état initial, J est l'état final, $\Delta E = E_{J'} - E_J$, T est la température en K, et k une constante universelle. La solution de l'équation de Schrödinger pour un rotor rigide montre que l'énergie de rotation est quantifiée avec les valeurs:

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I}\ J(J+1) \tag{2.80}$$

Ce qui revient à déterminer les populations des niveaux par:

$$\begin{aligned}\frac{N_J}{N_{J'}} &= \frac{2J+1}{2J'+1}\exp\left\{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT}[J(J+1) - J^{'}(J^{'}+1)]\right\} \\ &= (2J+1)\exp\left\{-\frac{hB}{kT}[J(J+1) - J^{'}(J^{'}+1)]\right\}\end{aligned} \tag{2.81}$$

avec $(2J+1)$ le degré de dégénérescence du niveau d'énergie J et $(2J^{'}+1)$, le degré de dégénérescence du niveau d'énergie $J^{'}$.

Les spectres de raies en absorption que nous observons proviennent principalement de molécules à l'état fondamental du fait que le premier état excité est à des fréquences très élevées par rapport à l'état fondamental ainsi les autres états ne sont pas suffisamment peuplés.

$$\begin{aligned}\frac{N_J}{N_{J=0}} &= (2J+1)\exp\left\{\frac{-E_r}{kT}\right\} \\ &= (2J+1)\exp\left\{-\frac{h^2}{8\pi^2 I}\frac{J(J+1)}{kT}\right\}\end{aligned} \tag{2.82}$$

Lorsqu'on trace la courbe $\frac{N_J}{N_{J=0}} = f(J)$, on s'attend à ce que celle-ci passe par un maximum J_{max} ce qui signifie que la population des états rotationnels ne décroît pas de façon continue quand leurs énergies augmentent.

Chapitre 3

THERMODYNAMIQUE ET SPECTROSCOPIE DE LA PROTONATION DU FURANE, DU 2-CYANOFURANE ET 3-CYANOFURANE

3.1 Introduction

Dans les MIS, il s'est avéré qu'il existe des espèces chimiques qui se forment malgré des conditions qui ne favorisent pas leur formation. Dans les nuages interstellaires et les enveloppes circumstellaires, des molécules constituées par 2 à 13 atomes en phase gazeuse ont été détectées par la spectroscopie à haute résolution [Herbst et Van Dishoeck, 2009]. La littérature montre que plus de 220 molécules ont déjà été détectées dans les MIS [McGUIRE, 2021]. D'une part, ces espèces moléculaires ont été détectées principalement via leurs spectres rotationnels obtenus grâce à l'utilisation de télescopes à ondes millimétriques au sol ou dans l'espace. D'autre part, certaines molécules ont été détectées via leurs spectres vibrationnels dans l'infrarouge, d'autres ont été identifiées par la spectroscopie électronique visible et rayons UV [Schöier *et al.*, 2002].
Au début de l'étude de la formation des espèces moléculaires dans les MIS, les réactions induites en ions par les rayons cosmiques ont été suggérées comme le principal mécanisme de formation des molécules dans les coquilles du MIS [Snow et McCall, 2006, Oka, 2011] et dans les régions nuageuses denses où prévalent des températures aussi basses que 10,00 K. Néanmoins, les données spectroscopiques théoriques et expérimentales nécessaires à la découverte des nouvelles espèces chimiques à cinq et six chaînons dans les MIS ne sont pas suffisantes dans la littérature. A cet effet, nous présentons les données spectroscopiques

et thermodynamiques basées sur les variations d'enthalpie, de l'énergie libre de Gibbs des réactions caractérisant des espèces protonées ($2CFH^+$ et $3CFH^+$) (cfr figure 3.1), qui pourraient être présentes dans les MIS.

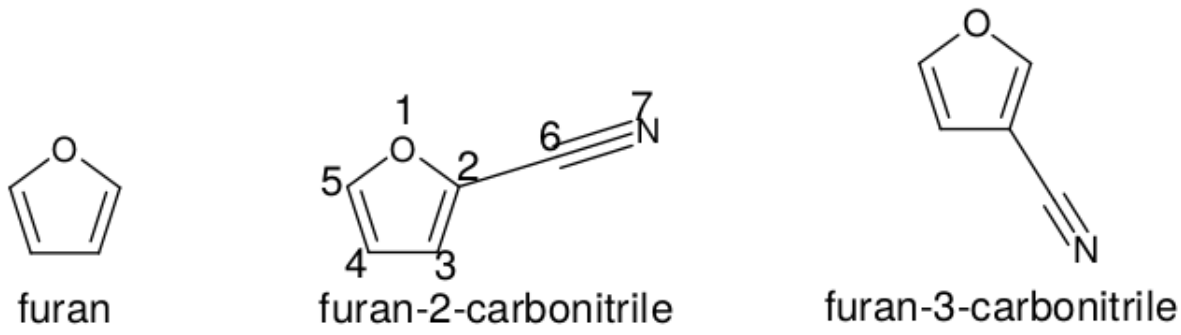


FIGURE 3.1 – Structures chimiques du furane, du 2-cyanofurane (2CF) et du 3-cyanofurane (3CF)(1 à 7 sont les différentes positions ou sites de protonation).

3.2 Géométries moléculaires et paramètres de rotation

Les structures moléculaires étudiées ont été produites en utilisant la fonction d'échange exacte de Becke à trois paramètres (B3) combinée avec la fonction de corrélation corrigée par gradient de Lee-Yang-Parr (LYP) (B3LYP) [Becke, 1992a, Lee *et al.*, 1988a] avec l'ensemble de la base 6-31G(d,p) [Towler, 2000].
La structure optimisée du furane (molécule mère) a été obtenue à partir des corrections empiriques des paramètres géométriques (cfr taleaux A.2.a, A.2.b et A.2.c) suivies d'ajustements basés sur les constantes de rotation par rapport à la variation des longueurs et les angles de liaison (voir tableaux A.3.a et A.3.b). Des structures dérivées monosubstituées du furane: $2CFH^+$ et $3CFH^+$ ont été produites en se référant sur la technique utilisée sur le furane. Les paramètres rotationnels et les moments dipolaires ont été calculés. En effet, six niveaux théoriques ont été utilisés sur la molécule mère (furane): le modèle de base *ab initio* Hartree-Fock (HF) [Roothaan, 1951] avec la base 6-31G(d), la théorie de perturbation Møller-Plesset du second ordre (MP2) [Cremer, 2011, Pople *et al.*, 1976] avec 6-31G(d,p), la théorie de Møller-Plesset et de troisième ordre (MP3) [Cremer, 2011, Rettig *et al.*, 2020] avec (6-311G(d)) [Towler, 2000],

M06-2X [Zhao, 2008] avec la base (6-31G(d,p)) et la méthode B3LYP combinée avec les bases (6-31G(d)) et (6-31G(d,p)). Tous les calculs ont été effectués en utilisant des programmes appropriés de Gaussian09 (G09) [Frisch et Clemente, 2009].
Le but était de trouver celui qui convient pour déterminer les paramètres géométriques ainsi que les autres propriétés moléculaires relatives aux structures dont l'étude fait objet. Le niveau de théorie B3LYP/6-31G(d,p) a été jugé meilleur pour produire une géométrie moléculaire ainsi que les constantes rotationnelles précises comparativement aux autres niveaux théoriques.Une comparaison avec la structure expérimentale montre que le niveau théorique B3LYP/6-31G(d,p) décrit correctement la structure moléculaire du furane.
En effet, des paramètres géométriques et les constantes rotationnelles du furane sont donnés dans le tableau 3.1, une variation significative dans ces paramètres s'observe pour les différents niveaux théoriques. Les niveaux HF, MP3 et M06-2X sous-estiment les longueurs de liaison $O-C$ et $C=C$, tandis que MP2 les surestime, une petite variation étant observée dans le cas de MP3/6-311G(d) sur la longueur de liaison $C=C$ où ($\Delta CC = 0,00013$ Å). En revanche, tous les niveaux surestiment la longueur de la liaison $C-C$ (sauf pour MP2).
Soulignons aussi que le niveau HF sous-estime les liaisons $C-H$ contrairement aux autres niveaux sauf MP2 où un comportement diffère de celui des autres, une déviation très remarquable contre la valeur expérimentale se voit sur l'angle de liaison $C-O-C$ pour M06-2X avec une différence de $1,1929^0$ ainsi que HF avec un écart de $0,62876^0$.

Une analyse statistique (voir tableau A.1) montre des écarts-types beaucoup plus significatifs dans les cas de HF et M06-2X, les plus importants sont ($\sigma = 0,1479$Å pour M06-2X et $\sigma = 0,0639$Å pour HF). Au contraire, le niveau MP2/6-31G(d,p) ($\sigma = 0,0195$Å) donne de bons paramètres géométriques suivi par les méthodes MP3/6-311G(d) ($\sigma = 0,0264$Å) et B3LYP/6-31G(d,p) ($\sigma = 0,0359$Å) pour les différentes paramètres géométriques. Ces résultats concordent avec nos attentes, car le MP3, est supérieur aux MP2 et B3LYP, et devrait donner des paramètres géométriques plus précis que ces derniers.
Concernant les constantes rotationnelles, paramètres étroitement liés à la structure des molécules, de très grands écarts par rapport aux valeurs expérimentales sont observés pour tous les niveaux considérés, avec des écarts plus faibles pour le B3LYP en particulier avec le jeu de la base 6-31G(d,p).
En effet, la comparaison des écarts faibles des paramètres rotationnels entre les niveaux théoriques tels que MP3/6-311G(d), B3LYP/6-31G(d) et B3LYP/6-31G(d,p) pour le furane est: pour MP3/6-311G(d): $\Delta A = 19.9MHz$, $\Delta B = 14.3MHz$, et $\Delta C = 11.2MHz$, pour B3LYP/6-31G(d) $\Delta A = 12.9MHz$, $\Delta B = 1.3MHz$ et $\Delta C = 5.2MHz$; et enfin pour B3LYP/6-31G(d,p): $\Delta A = 12.9MHz$, $\Delta B = 6.3MHz$ et $\Delta C = 7.2MHz$.
Ainsi, les valeurs des écart types calculées pour les méthodes utilisées montrent que bien que le MP2/6-311G(d,p) donne de bons paramètres géométriques ($\sigma = 0,0195$Å)

(voir Tableau A.1), ses constantes de rotation d'intérêt crucial d'informations moléculaires ont un écart plus important par rapport à l'expérimentale avec $\Delta A = 29.9MHz$, $\Delta B = -54.7MHz$ et $\Delta C = -4.8MHz$, en particulier pour B (54,7 MHz plus petit que la valeur expérimentale).
Le niveau théorique B3LYP/6-31G(d) reproduit une assez bonne constante B (1,3 MHz plus que les valeurs expérimentales). Elle reproduit également de bonnes valeurs pour les constantes A et C, l'écart le plus important étant observé pour A (12,9 MHz de plus que la valeur expérimentale). Les résultats au niveau DFT/B3LYP se sont avérés plus proches des résultats expérimentaux.

On conclut enfin que dans l'ensemble, le niveau B3LYP/6-31G(d,p) donne des bons résultats. Les paramètres géométriques et rotationnels calculés à ce niveau théorique sont pris comme référence. Les calculs pour les espèces chimiques considerées dans cette étude ont été faits en utilisant le logiciel Gaussian 09 [Frisch et Clemente, 2009]. Les structures moléculaires en 3 dimensions (3D) (cfr fig.3.2) ont été obtenues en utilisant le programme Gauss View 5.0 [Dennington *et al.*, 2008] sur la molécule mère.

Les structures optimisées du $2CFH^+$, $3CFH^+$ et $HCNH^+$ ont été produites en utilisant le niveau théorique B3LYP/6-31G(d,p) [Lee *et al.*, 1988b, Becke, 1992b] comme le montre la figure 3.2. En comparant la valeur de l'AP existante dans la littérature pour le furane avec celle calculée sur la position α en utilisant les deux méthodes G2(MP2) [Curtis *et al.*, 1993] et G3 [Sundius, 1990], nous remarquons que les valeurs trouvées sont très proches de la valeur expérimentale, d'où le choix de ces deux méthodes dans la suite des calculs pour les dérivées protonées. En effet, G2(MP2) est plus rapide que G3 en termes d'exécution temporelle.
Les deux même méthodes ont été utilisées pour déterminer les propriétés thermodynamiques (l'affinité du proton, les variations d'entropie, d'enthalpie et de l'énergie libre de Gibbs ($\Delta_r S$, $\Delta_r H$ et $\Delta_r G$ en kJ/mol)) qui caractérisent les réactions d'hydrogène et du cyanofurane et leurs formes protonées à des différentes températures (T = 298K, 150K, 10K et 5K) et à pressions (P = 1atm et 10^{-5}atm).
Afin d'obtenir des fréquences fiables, les fréquences calculées ont été ensuite calculées avec MOLVIB (Molecular vibration), un programme utilisé pour le calcul des modes vibrationnelles d'une molécule de 30 atomes [Ragavendran et Muthunatesan, 2015, Pickett, 1991, Sundius, 1990]. Pour les spectres rotationnels, le calcul des transitions rotationnelles ainsi que l'analyse des structures hyperfines quadripolaires ont été effectués en se servant des packages SPCAT et PISORT [Sundius, 1990].

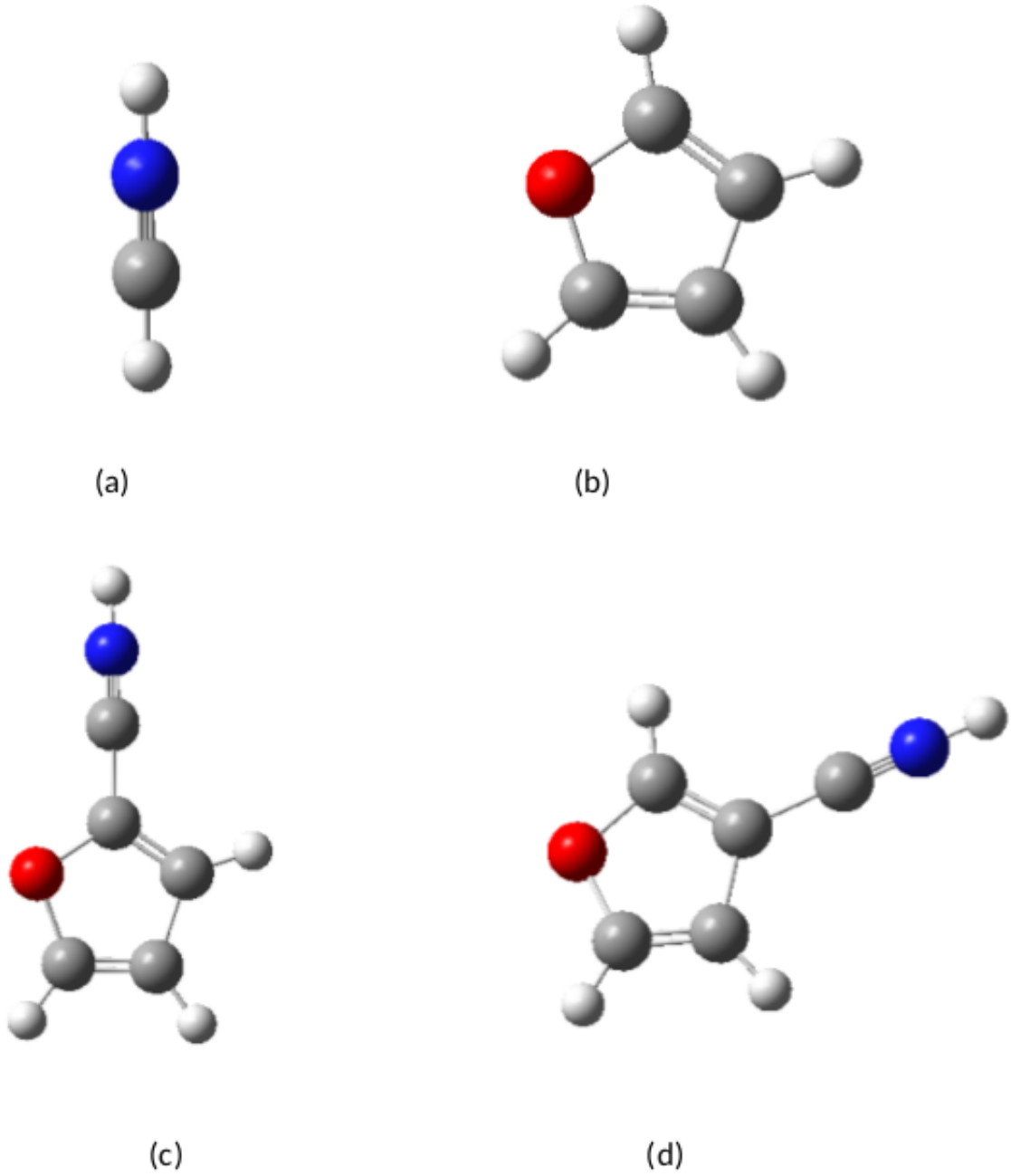


FIGURE 3.2 – Structures 3D optimisées à l'aide de B3LYP/6-31G(d,p) pour: (a) $HCNH^+$, (b)Furane, (c) $2CFH^+$ et (d) $3CFH^+$ (rouge = O, gris = C, bleue= N et gris clair = H).

Les structures moléculaires 3D optimisées de cyanure d'hydrogène protoné $HCNH^+$, Furane, $2CFH^+$ et $3CFH^+$ sont présentées sur la figure 3.2. Les paramètres géométriques de celles-ci sont dans le tableau 3.2. La structure de la forme protonée du cyanure d'hydrogène ($HCNH^+$) a été optimisée au même niveau théorique que les mono substitués protonés pour une question de comparaison avec la structure expérimentale disponible.

Tableau 3.1 – Valeurs calculées des longueurs et angles de liaison du furane obtenues à l'aide de six niveaux théorique.

Paramètres Géométriques	HF 6-31G(d)	MP2 6-31G(d,p)	MP3 6-311G(d)	M06-2X 6-31G(d,p)	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31G(d,p)	Exp.
Longueurs de liaison							
O1-C5/O1-C2	1.34371	1.36527	1.35602	1.35401	1.36409	1.36408	1.362
C2=C3/C4=C5	1.33910	1.36641	1.36087	1.35625	1.36067	1.36055	1.361
C3-C4	1.44104	1.42731	1.44198	1.43422	1.43593	1.43550	1.431
C2-H6/C5-H9	1.06814	1.07517	1.07743	1.07840	1.07935	1.07872	1.075
C3-H7/C4-H8	1.07024	1.07640	1.07852	1.07908	1.08114	1.08034	1.077
C5-O1-C2	107.12876	106.56691	106.82932	107.6929	106.78262	106.78378	106.5
Angles de liaison							
O1-C2=C3/O1-C5=C4	110.81719	110.53678	110.90281	110.55411	110.52187	110.51054	110.7
C5=C4-C3/C2=C3-C4	105.61832	106.17915	105.68251	105.91065	106.08627	106.09705	106.0
O1-C2-H6/O1-C5-H9	116.13764	115.66603	115.93535	115.88021	115.64305	115.80215	115.9
C3-C2-H6/C4-C5-H9	133.04517	133.79719	133.16183	133.56568	133.83505	133.68728	-
C3-C4-H8/C4-C3-H7	127.58891	127.55097	127.70207	127.45482	127.33867	127.37367	127.9
Constantes rotationnelles							
A(GHZ)	9.606	9.500	9.499	9.5311	9.460	9.460	9.4469
B(GHZ)	9.535	9.196	9.265	9.3360	9.248	9.253	9.2466
C(GHZ)	4.785	4.672	4.690	4.7163	4.678	4.678	4.6708
ΔA	0.1589	0.0299	0.0199		0.0129	0.0129	
ΔB	0.2883	-0.0547	0.0143		0.0013	0.0063	
ΔC	0.1142	-0.0048	0.0112		0.0052	0.0072	

Δ=Calc-exp

En effet, moins de 0,002 de différence a été calculé entre les valeurs expérimentales et calculées pour $C \equiv N$, $N-H$ et $C-H$. Cela donne un espoir que les structures moléculaires de $2CFH^+$ et $3CFH^+$, dont les valeurs expérimentales ne sont pas encore disponibles peuvent être détectées dans les MIS.

3.2.1 Sites de protonation

La protonation (ou hydrogénation) est l'addition d'un proton (H^+) à un atome ou une molécule, formant une molécule protonée [Curtiss *et al.*, 1999]. L'expression (3.1) donne l'équation chimique d'une molécule A qui a subi la protonation:

$$A + H^+ \rightarrow AH^+ \tag{3.1}$$

L'affinité du proton (AP) d'une espèce chimique A est la variation d'enthalpie associé à la protonation de cette espèce en phase gazeuse [Curtiss *et al.*, 1999]. L'AP est donnée par l'équation (3.2):

$$AP = \Delta H(A) + \Delta H(H^+) - \Delta H(AH^+) \tag{3.2}$$

Où $\Delta H(A)$ et $\Delta H(AH^+)$ sont respectivement des variations d'enthalpies du composé aromatique non protoné et protoné.
Pour notre travail, l'AP du furane a été calculée à différentes positions en utilisant les méthodes G2(MP2) et G3, et à différentes températures (298,15K, 150K, 10K et 5K) pour $P = 1atm$. Les résultats sont résumés dans le tableau 3.3.
En analysant les résultats présentés dans ce tableau pour la position α, les valeurs trouvées sont très proches à la valeur expérimentale (NIST (812 kJ/mol)) de l'AP pour le furane mais avec quelques petites différences notamment $\delta = 3,91kJ/mol$ pour G2(MP2); $\delta = 2,80kJ/mol$ pour G3 à 298,15K pour une pression de $1atm$ et $\delta = 1,28kJ/mol$ pour G2(MP2); $\delta = 2,39kJ/mol$ pour G3 à 10.0K pour la pression de $1atm$, avec $\delta = AP_{calc} - AP_{exp}$; ou $AP_{exp} = NIST$.
Les mêmes calculs ont été également effectués pour T= 150K et 5K à la pression de 1 atm pour la position α. Les résultats sont très proches à la valeur du NIST notamment pour T= 150 K avec la méthode G3. Mais, quelques petites déviations se remarquent: $\delta = 1,46kJ/mol$ pour G2(MP2); $\delta = 0,35kJ/mol$ pour G3 à 150K et $\delta = 1,38kJ/mol$ pour G2(MP2) et $\delta = 2,50kJ/mol$ pour G3 à 5K.
Les résultats résumés dans le tableau 3.3 montrent que G2(MP2) donne des valeurs moins proches pour le furane, tandis que G3 donne les valeurs qui sont proches avec la valeur du NIST. Signalons encore que G2(MP2) surestime légèrement la valeur du NIST, tandis que G3 la sous-estime. L'AP calculée pour le furane est rangée dans l'ordre croissant: AP(O) < AP(β) < AP(α). La littérature précise bien que le site à forte affinité du proton

Tableau 3.2 – Structures optimisées au niveau B3LYP/6-31G(d,p) pour Furane, $2CFH^+$, $3CFH^+$ et $HCNH^+$ (les longueurs et les angles de liaison en Å et ^{o}).

Paramètres géométriques	Furane			$2CFH^+$	$3CFH^+$	$HCNH^+$		
	Calc.	Exp^a.	Diff			Calc	Exp^a	Diff
Longueurs de liaison								
O1-C2	1.3583	1.362	0.00363	1.3728	1.3450	-	-	-
O1-C5	1.3583	1.362	0.00363	1.3503	1.3627	-	-	-
C2=C3	1.3621	1.361	-0.00118	1.3725	1.3723	-	-	-
C4=C5	1.3621	1.361	-0.00118	1.3663	1.3580	-	-	-
C3-C4	1.4520	1.431	-0.02104	1.4423	1.4595	-	-	-
C2-H6	1.0727	1.075	0.0023	-	-	-	-	
C5-H9	1.0727	1.075	0.0023	-	-	-	-	-
C3-H7	1.0778	1.077	-0.00084	-	-	-	-	-
C4-H8	1.0778	1.077	-0.00084	-	-	-	-	-
C5-H10	-	-	-	1.0728	1.0721	-	-	-
C4-H9	-	-	-	1.0773	1.0767	-	-	-
$C \equiv N$	-	-	-	1.1716	1.1716	1.1397	1.1368	-0.0029
N-H	-	-	-	1.0113	1.0070	1.0171	1.0091	-0.0080
C2/C3-C6	-	-	-	1.4099	1.4099	-	-	-
C3/C2-H8	-	-	-	1.0773	1.0723	1.0846	1.0779	-0.0085
Angles de liaison								
C5-O-C2	107.12802	106.5	-0.62802	105.60	108.77	-	-	-
O1-C2=C3	110.81426	110.7	-0.11426	111.64	108.63	-	-	-
O1-C5=C4	110.81426	110.7	-0.11426	111.99	111.09	-	-	-
C5=C4-C3	105.62171	106.0	0.37829	105.89	104.04	-	-	-
C2=C3-C4	105.62171	106.0	0.37829	104.87	107.48	-	-	-
O1-C2-H6	114.90984	115.9	0.99016	-	-	-	-	-
O1-C5-H9	114.90984	115.9	0.99016	-	-	-	-	-
O-C2-C6/H8	-			117.25	117.55	-	-	-
O-C5-H10	-	-	-	115.30	115.95	-	-	-
C3-C2-C6/H8	-	-	-	131.11	133.83	-	-	-
C4-C5-H10	-	-	-	132.72	132.97	-	-	-
C3-C4-H9	-	-	-	126.84	127.60	-	-	-
C4-C3-H8/C6	-	-	-	127.75	127.59	-	-	-

^{a} [Amano et Tanaka, 1986]

Tableau 3.3 – Affinité du proton du furane calculée à l'aide de G2(MP2) et G3 (en kJ/mol) à différents sites de protonation et températures (T = 298,15 K, 150, 10 et 5).

Site de protonation						
	T=298,15K			T=10K		
Méthodes	O	positionα	positionβ	O	position α	positionβ
G2(MP2)	701,41	815,91	771,73	696,07	810,72	766,83
G3	697,78	814,80	770,18	693,19	809,61	765,28
	T=150K			T=5K		
G2(MP2)	698,92	813,46	769,54	695,97	810,62	766,73
G3	719,69	812,35	767,98	693,09	809,50	765,18
NIST	[a]812					

[a] [Johnson III et NIST, 2013]

correspond au site qui a une grande probabilité d'être attaqué par le proton [Oka, 2011]. Les résultats trouvés montrent que la $2^{ème}$ position ou position α est le site le plus favorable pour la protonation du furane conformément à la littérature existante [Nguyen *et al.*, 1998]. L'AP a été également calculée pour les dérivées nitriles appelées 2CF/3CF à différentes températures (298,15K, 150K, 10K et 5K), pour la pression ($P = 1atm$). Les résultats sont présentés dans le tableau 3.4 et montrent que le site de protonation favorable est l'atome d'azote pour 2CF et 3CF pour toutes les températures considérées comme le montre le tableau 3.4. Concernant les dérivées protonées de ces deux noyaux, que ça soit pour 2CF ou 3CF, la position la plus favorable est celle qui contient l'atome d'azote. L'AP de ces composés furaniques est classée dans l'ordre décroissant: AP(1)< AP(3) < AP(4) < AP(2) < AP(5) < AP(6) pour 2CF et AP(1) < AP (3) < AP(4) < AP(5) < AP(2) < AP(6) pour 3CF, où (6) est la position sur laquelle se trouve l'atome d'azote [Simbizi *et al.*, 2022].

3.2.2 Variations d'enthalpie ($\Delta_r H$), d'énergie libre de Gibbs ($\Delta_r G$) et d'entropie ($\Delta_r S$) des réactions produisant $2CF$, $3CF$ et leurs formes protonées.

Les réactions produisant $R-CN/R-CNH^+$ et les variations correspondantes d'enthalpie ($\Delta_r H$), d'entropie ($\Delta_r S$) et d'énergie libre de Gibbs ($\Delta_r G$) sont explorées à l'aide de G2(MP2) et G3, à différentes températures (298,15K, 150K , 10K et 5K) et à basse pression $P = 10^{-5}atm$.

Pour notre cas, les résultats sont présentés dans le tableau 3.5 pour les températures considérées (298,15K, 150K, 10K et 5K à $P = 10^{-5}atm$). Comme ce tableau le montre, les résultats obtenus sont tous négatifs [Simbizi *et al.*, 2022], ceci implique que les réactions conduisant à la formation de 2CF/3CF et de leurs formes protonées sont spontanées.

Tableau 3.4 – Affinité du proton du 2CF et 3CF calculée à l'aide de G2(MP2) et G3 (PA en kJ/mol) à différents sites de protonation et différentes températures (T =298,15K, 150, 10 et 5).

	T=298,15K				T=10K			
Site	2CF		3CF		2CF		3CF	
	G2(MP2)	G3	G2(MP2)	G3	G2(MP2)	G3	G2(MP2)	G3
1	643,39	642,18	636,48	635,54	635,93	634,71	631,33	630,39
2	732,07	727,39	753,58	751,89	726,97	722,29	748,65	746,96
3	702,78	701,18	677,78	672,71	698,23	696,65	672,97	667,90
4	709,78	707,45	709,00	706,34	705,07	702,76	704,26	701,60
5	747,83	746,38	747,75	745,32	742,97	735,37	742,78	740,35
N	795,14	796,35	801,47	802,75	790,48	791,69	796,57	797,85
	T=150K				T=5K			
1	647,21	645,99	634,11	633,18	638,19	636,98	631,23	630,29
2	735,89	731,20	751,27	749,58	726,87	722,19	748,55	746,86
3	707,15	699,20	675,47	670,41	698,13	696,55	672,87	667,80
4	707,68	705,36	706,88	704,22	704,97	702,65	686,37	701,50
5	745,57	744,11	745,42	743,00	742,87	741,43	725,12	740,24
N	793,15	794,35	799,32	800,60	790,38	791,59	778,84	797,75

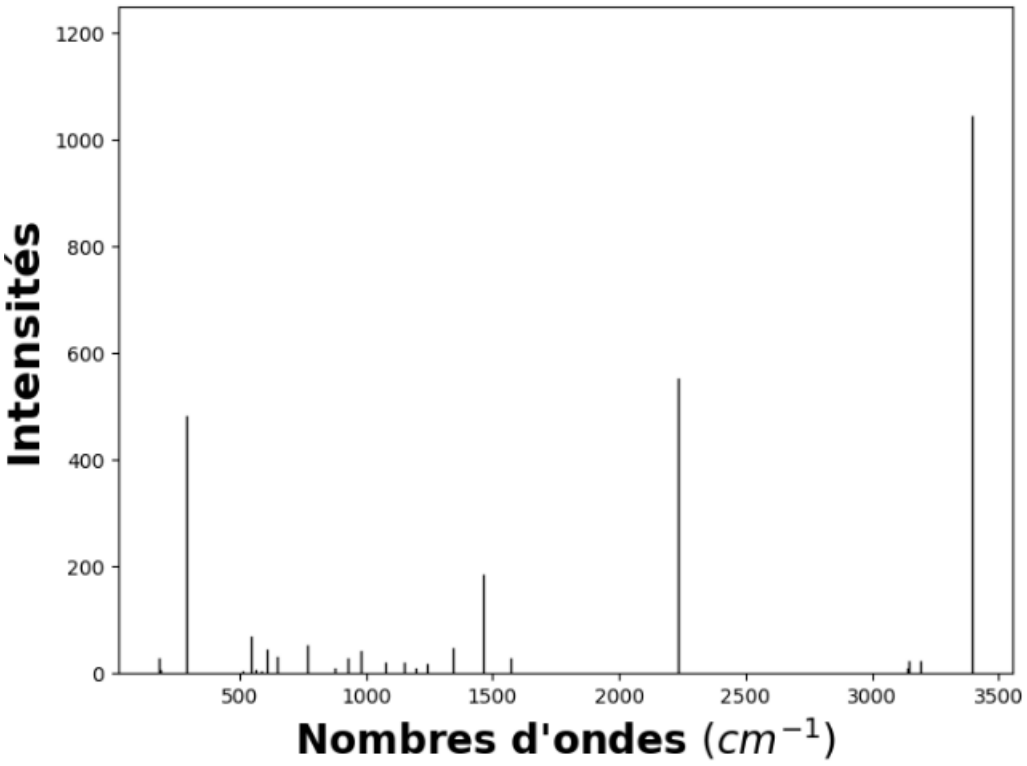
1 = atome d'oxygène; 2 = position α; 3 =position β; 4 = position non substitué équivalente à la position; 3 =position β; 5 = position non substitué équivalente à la position 2 = position α; N = atome d'azote.

Ces résultats impliquent que toutes les réactions sont spontanées à des températures considérées. De plus ($\Delta_r H < 0$ et $\Delta_r G < 0$), pour les deux méthodes et à basse pression. La variation d'énergie libre de Gibbs $\Delta_r G$ peut être utilisée pour prédire la spontanéité ou la non spontanéité de la réaction comme Brown et al., 2005 l'a montré.

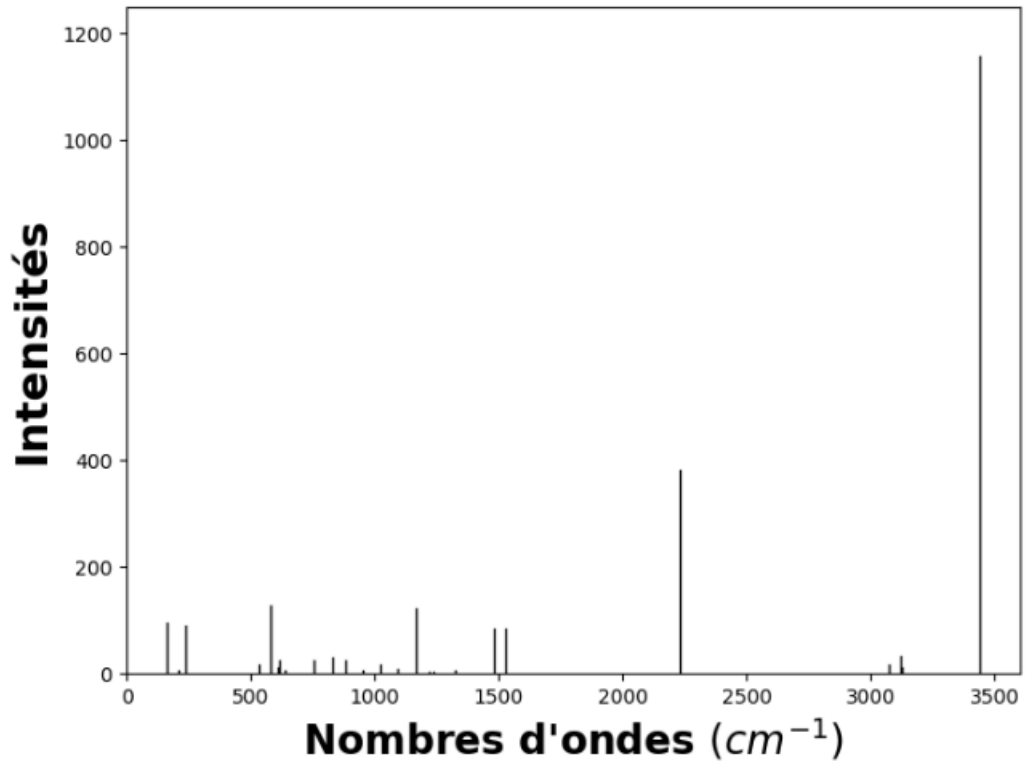
3.3 Spectres vibrationnels de $2CFH^+$ et $3CFH^+$

Les vibrations des molécules peuvent être excitées par deux mécanismes physiques: l'absorption de quanta de lumière et la diffusion inélastique de photons [Siebert, 2008]. La spectroscopie vibrationnelle comprend plusieurs techniques différentes, dont les plus essentielles sont la spectroscopie dans l'infrarouge moyen (IR), l'infrarouge proche et la spectroscopie Raman. La spectroscopie dans l'infrarouge moyen et la spectroscopie Raman fournissent des vibrations fondamentales caractéristiques qui sont utilisées pour l'élucidation de la structure moléculaire [Larkin, 2017]. En effet, les spectroscopies infrarouge et Raman sont deux des techniques les plus utilisées pour la détermination de la structure moléculaire et l'identification des composés [Lin-Vien *et al.*, 1991].
Cependant, les spectres IR et Raman n'ont pas encore été rapportés pour les espèces $2CFH^+$ et $3CFH^+$. Dans cette étude, la simulation des spectres vibrationnels des cyanofuranes protonées, soutenue par la distribution d'énergie potentielle (PED) est effectuée.

La contribution de chaque mode vibrationnel ainsi que les atomes concernés pour les 27 fréquences vibrationnelles, obtenues pour chacun de ces deux composés est montrée et présentée dans les tableaux 3.6, 3.7, 3.8 et 3.9. Dans ces tableaux, on remarque que les modes caractérisant la protonation des cyanofuranes ont une contribution d'énergie significative: 97% pour les modes d'étirement (ν_{NH}) apparaissant à une fréquence de 3475 cm^{-1} pour $2CFH^+$ et avec 97% pour $3CFH^+$ à une fréquence de 3485 cm^{-1} en mode plan. Concernant les modes de pliage (γ_{CNH}), on observe une PED de 78% à une fréquence de 542 cm^{-1} pour $2CFH^+$ tandis que pour $3CFH^+$, on a une PED de 68% pour une fréquence de 209 cm^{-1} en mode hors plan. De plus, ces 27 modes sont réparties dans les deux représentations de symétrie du groupe C_s: $\Gamma_{3N-6} = 20A^{'}$ ($20A^{'}$: modes dans le plan) + $7A^{''}$ ($7A^{''}$: modes hors plan) pour $2CFH^+$ et C_s: $\Gamma_{3N-6} = 18A^{'}$ ($18A^{'}$: modes dans le plan) + $9A^{''}$($9A^{''}$: modes hors plan) pour $3CFH^+$.
Pour ces deux espèces, les spectres IR et Raman sont dominés par le mode de vibration $C \equiv N$. Ce mode apparaît à une fréquence de 2232 cm^{-1} pour $2CFH^+$. L'intensité Raman est 49,92 $\times 10^{-24} F^2.m^{-1}.kg^{-1}$ et l'intensité IR est 561,27 $km.mol^{-1}$. Pour $3CFH^+$, ce même mode apparaît à 2218 cm^{-1} avec une intensité Raman de 47,69 $\times 10^{-24} F^2 m^{-1}.kg^{-1}$ et l'intensité IR de 480,58 $km.mol^{-1}$ comme le montre le tableau 3.10 et le tableau 3.11
Les deux espèces chimiques étudiées sont caractérisées dans la région où elles sont supposées apparaître, c'est-à-dire dans la gamme de fréquences[Ehrenfreund, 2000] de 3000-3500 cm^{-1} comme le montre les figures 3.3 et 3.4, ce qui montre une simularité pour le cas de thiophène [Simbizi *et al.*, 2020] lorsqu'ils utilisaient des méthodes différentes de celles que nous avons utilisées [Simbizi *et al.*, 2022].

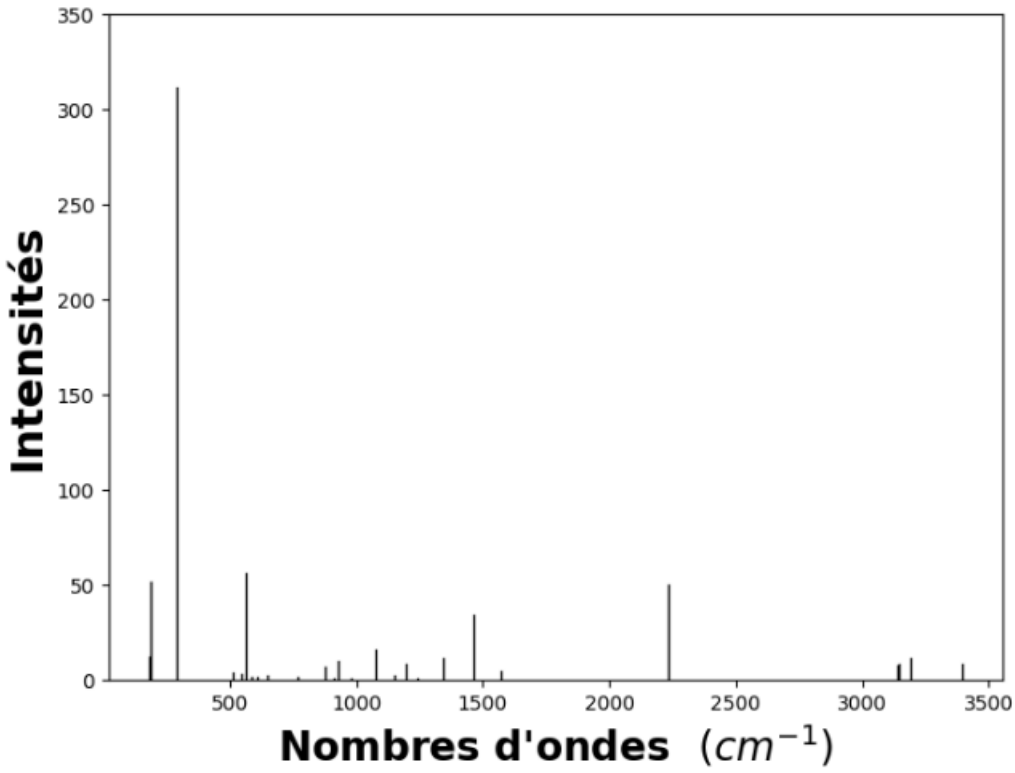


(a)

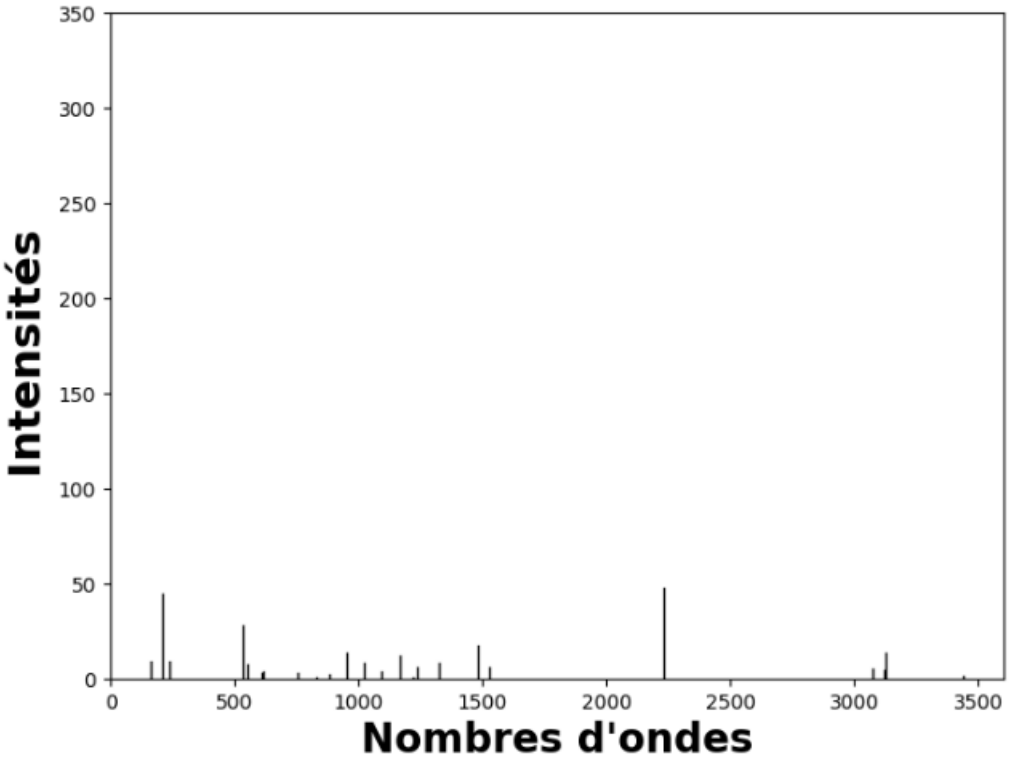


(b)

FIGURE 3.3 – Spectres IR calculés de $2CFH^+$ (a) et $3CFH^+$ (b).



(c)



(d)

FIGURE 3.4 – Spectres Raman calculés de $2CFH^+$ (c) et $3CFH^+$ (d).

3.4 Spectres rotationnels de $2CFH^+$ et $3CFH^+$

Une étude sur les spectres de rotation de 2CF et 3CF protonés est menée pour la première fois dans ce travail. Les paramètres de rotation calculés pour les deux espèces protonées sont fournis dans le tableau 3.12. En général, les données spectroscopiques de protonation sont d'une grande importance pour identifier sans ambiguïté les espèces protonées dans les MIS [Barone *et al.*, 2015]. Parmi les molécules protonées déjà identifiées dans les MIS, la plupart sont des ions positifs HOC^+, HCO^+ et $HCNH^+$ [Lattelais *et al.*, 2011]. Les données spectroscopiques de protonation ayant une grande importance dans la caractérisation des différentes espèces chimiques, les spectres des transitions hyperfines, en plus d'identifier les sites de protonation, révèlent également l'attribution structurelle de divers isomères [Barone *et al.*, 2015].

Les paramètres rotationnels jouent un rôle important dans la caractérisation des spectres des molécules. Une molécule a un spectre rotationnel si elle a un moment dipolaire. Les résultats résumés dans le tableau 3.12 montrent que le $2CFH^+$ et le $3CFH^+$ ont des moments dipolaires non nuls; mais le $2CFH^+$ a un moment dipolaire plus petit par rapport au $3CFH^+$ [Simbizi *et al.*, 2022]. Les constantes de rotation (A, B et C) ont été calculées et les valeurs trouvées sont présentées dans le tableau 3.12 [Simbizi *et al.*, 2022]. Ces dernières jouent aussi un grand rôle dans la caractérisation d'une molécule. Le cyanure d'hydrogène étant déjà détecté dans le TMC-1 ($T \approx 100K$) à travers les transitions $J = 1 \longrightarrow 0$ [Schütz *et al.*, 2017] à 148 221,422 MHz et $J = 3 \longrightarrow 2$ à 222 329,401 MHz par [Solcà et Dopfer, 2001]. Ce dernier avait même été détecté en L1544 ($T \approx 70K$) [Margulès *et al.*, 2020].

Les transitions hyperfines calculés à B3LYP/6-31G(d,p) ainsi que les spectres hyperfins pour $2CFH^+$ et $3CFH^+$ sont présentés dans les tableaux 3.13, 3.14 et sur la figure 3.4. Dans notre travail, les transitions hyperfines quadripolaires les plus fortes de $2CFH^+$ et $3CFH^+$ à une température de $10K$ ont été respectivement présentées dans les tableaux 3.13 et 3.14.

Les transitions hyperfines du $2CFH^+$ les plus intenses sont:

• La transition $13_{1\ 12} \leftarrow 12_{1\ 11}$ se scinde en six composantes; $12 \leftarrow 12$, $12 \leftarrow 13$, $12 \leftarrow 11$, $14 \leftarrow 13$, $13 \leftarrow 12$ et $13 \leftarrow 13$ mais trois seulement sont intense de fréquence $46479MHz$. Il s'agit de: $12 \leftarrow 11$, $14 \leftarrow 13$ et $13 \leftarrow 12$ [Simbizi *et al.*, 2022].

• La transition $12_{1\ 11} \leftarrow 11_{1\ 10}$ de composantes; $11 \leftarrow 11$, $11 \leftarrow 12$, $11 \leftarrow 10$, $13 \leftarrow 12$, $12 \leftarrow 11$ et $12 \leftarrow 12$. Cette transition possède aussi trois composantes qui sont plus intense de fréquence $43124MHz$ notamment les composantes: $11 \leftarrow 10$, $13 \leftarrow 12$ et $12 \leftarrow 11$ [Simbizi *et al.*, 2022].

• La transition $13_{0\ 13} \leftarrow 11_{0\ 12}$ de composantes; $12 \leftarrow 12$, $12 \leftarrow 13$, $14 \leftarrow 13$, $12 \leftarrow 11$, $13 \leftarrow 12$ et $13 \leftarrow 13$ [Simbizi *et al.*, 2022]. De même comme pour les transitions précédentes, cette transition a trois composantes plus intense de fréquence $43124MHz$ dont:

$14 \leftarrow 13$, $12 \leftarrow 11$, $13 \leftarrow 12$ [Simbizi *et al.*, 2022]. L'intensité pour toutes ces transitions est comprise entre 5 - 6 nm^2MHz comme le tableau 3.13 le montre [Simbizi *et al.*, 2022]. Pour le cas du $3CFH^+$, les transitions hyperfines à forte intensité sont:

• La transition $13_{1\ 12} \leftarrow 12_{1\ 11}$ possède les composantes; $12 \leftarrow 12$, $12 \leftarrow 11$, $12 \leftarrow 13$, $13 \leftarrow 13$, $13 \leftarrow 12$ et $14 \leftarrow 13$ mais les plus intenses sont: $12 \leftarrow 11$, $13 \leftarrow 12$ et $14 \leftarrow 13$ de fréquence $44829MHz$ [Simbizi *et al.*, 2022].

• La transition $14_{1\ 13} \leftarrow 13_{1\ 12}$ a comme composantes: $14 \leftarrow 14$, $13 \leftarrow 12$, $15 \leftarrow 14$, $13 \leftarrow 14$, $14 \leftarrow 13$ et $13 \leftarrow 13$ mais on observe trois seulement les plus intense dont: $13 \leftarrow 12$, $15 \leftarrow 14$ et $14 \leftarrow 13$ de fréquence 48039 MHz [Simbizi *et al.*, 2022];

• La transition $14_{0\ 14} \leftarrow 13_{0\ 13}$ ayant comme composantes $13 \leftarrow 14$, $14 \leftarrow 14$, $13 \leftarrow 13$, $13 \leftarrow 12$, $15 \leftarrow 14$ et $14 \leftarrow 13$. Parmi ces composantes les plus intenses sont: $13 \leftarrow 12$, $15 \leftarrow 14$ et $14 \leftarrow 13$ de fréquence 44648 MHz. L'intensité pour toutes ces transitions est comprise entre 45 - 52 nm^2MHz comme le tableau 3.14 le montre [Simbizi *et al.*, 2022].

Pour les spectres hyperfins, les raies sont plus intenses pour les températures très basses. Les raies de transition les plus intenses ne se révèlent que pour les températures (T = 7K et 10K) qui prévalent dans les régions TMC-1 ou dans de nombreux nuages moléculaires froides [Lattelais *et al.*, 2011]. Ainsi, les raies de transition les plus intenses pour ces espèces tombent dans ces mêmes régions pour les fréquences, c'est-à-dire à $\sim$ 45 GHz comme le montre la figure 3.4 [Simbizi *et al.*, 2022].

Une analyse sur les résultats des tableaux 3.13, 3.14 et la figure 3.5 nous montre que pour ces deux espèces moléculaires les raies les plus intenses sont observées pour l'espèce $3CFH^+$. La transition $13_{1\ 12} \leftarrow 12_{1\ 11}$ apparaît à une fréquence de 44829.1710 MHz avec une intensité de 45.6700 nm^2MHz alors que la même transition apparaît pour $2CFH^+$ à une fréquence 46478.3378 MHz avec l'intensité de 6.4274 nm^2MHz cela est dû au fait que $3CFH^+$ a un moment dipolaire total plus grand que $2CFH^+$ (5.430 D > 3.527 D) [Simbizi *et al.*, 2022]. L'intensité d'une raie étant proportionnelle au carré du moment dipolaire [Daumont *et al.*, 2007], d'où l'écart d'intensité des raies pour les spectres de rotation de ces deux espèces est lié à la différence de leurs moments dipolaires (voir tableau 3.12) [Simbizi *et al.*, 2022].

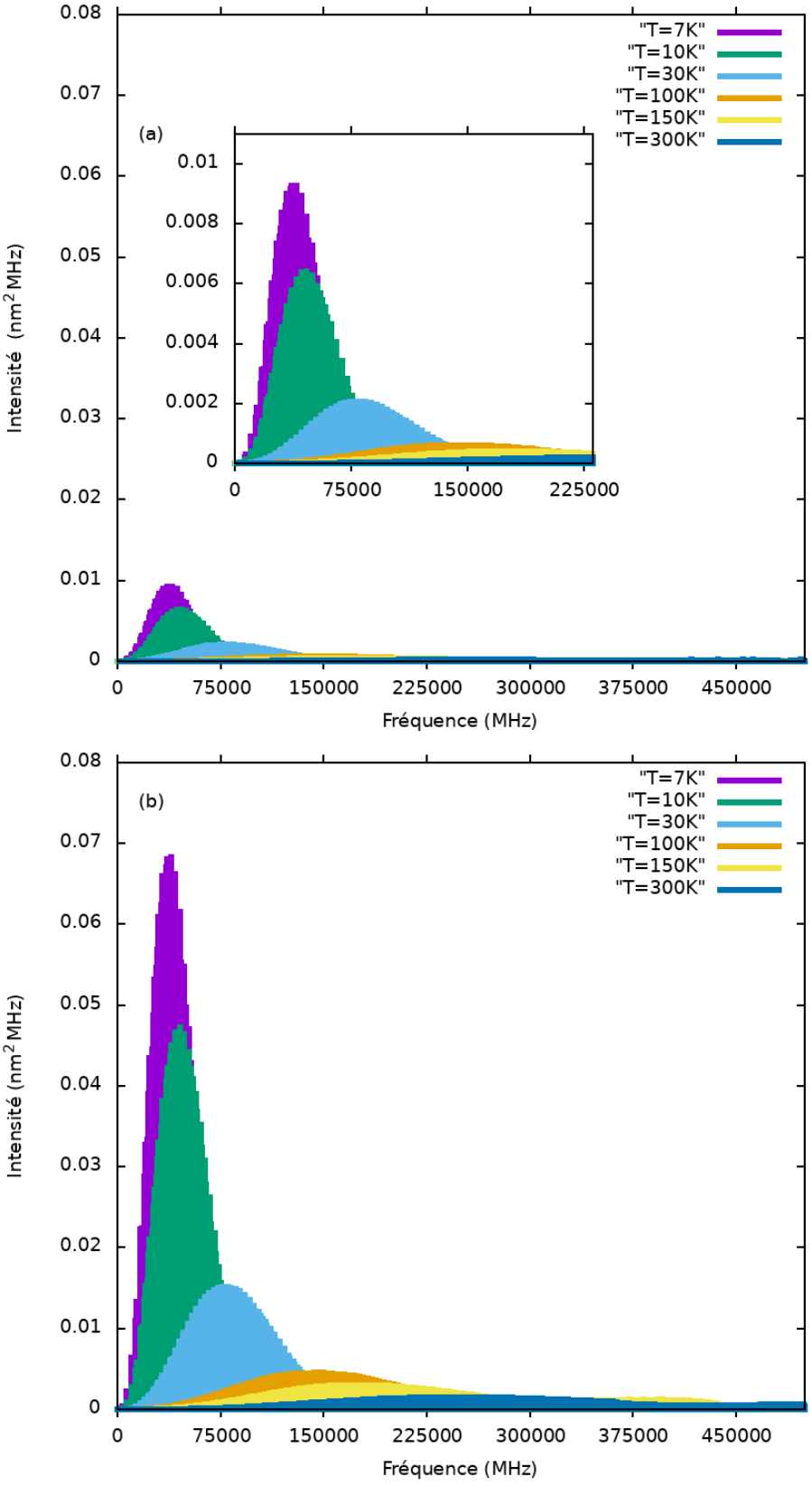


FIGURE 3.5 – Spectres hyperfines de $2CFH^+$ (a) et $3CFH^+$ (b) à des températures différentes.

Tableau 3.5 – Évolution de l'enthalpie ($\Delta_r H$ en kJ/mol), de l'énergie libre de Gibbs ($\Delta_r G$ en kJ/mol), de la réaction à l'aide de G2(MP2) et G3 en phase gazeuse produisant de l'hydrogène, du cyanofurane et leurs formes protonées (T=298K et 10K pour $P = 10^{-5} atm$).

		T=298.15K			T=10K			
Equations		$\Delta_r H$	$\Delta_r G$	$\Delta_r S$	$\Delta_r H$	$\Delta_r G$	$\Delta_r S$	Méthodes
$C_4H_4O^+ + CN^- \rightarrow 2CF + H$	1	-532,03	-517,07	-0,050	-532,98	-533,44	-0,045	G2(MP2)
$C_4H_4O^+ + CN^- \rightarrow 2CF + H$		-567,58	-552,65	-0,050	-568,98	-568,54	-0,044	G3
$C_4H_4O^+ + CN^- \rightarrow 3CF + H$	2	-538,90	-523,98	-0,050	-539,84	-540,29	-0,044	G2(MP2)
$C_4H_4O^+ + CN^- \rightarrow 3CF + H$		-573,73	-558,84	-0,049	-574,67	-575,11	-0,043	G3
$C_4H_4OCN + H_3^+ \rightarrow 2CFH^+ + H_2$	3	-374,98	-369,79	-0,017	-375,31	-373,49	-0,182	G2(MP2)
$C_4H_4OCN + H_3^+ \rightarrow 2CFH^+ + H_2$		-375,89	-370,63	-0,017	-376,00	-375,89	-0,010	G3
$C_4H_4OCN + H_3^+ \rightarrow 3CFH^+ + H_2$	4	-381,31	-375,59	-0,019	-381,49	-379,58	-0,190	G2(MP2)
$C_4H_4OCN + H_3^+ \rightarrow 3CFH^+ + H_2$		-382,28	-376,56	-0,019	-382,18	-382,07	-0,010	G3
		T=150K			T=5K			
$C_4H_4O^+ + CN^- \rightarrow 2CF + H$	5	-566,33	-557,82	-0,056	-533,38	-533,20	-0,036	G2(MP2)
$C_4H_4O^+ + CN^- \rightarrow 2CF + H$		-569,11	-560,59	-0,056	-568,94	-568,75	-0,038	G3
$C_4H_4O^+ + CN^- \rightarrow 3CF + H$	6	-573,21	-564,72	-0,056	-540,24	-540,06	-0,036	G2(MP2)
$C_4H_4O^+ + CN^- \rightarrow 3CF + H$		-575,26	-566,76	-0,056	-575,08	-574,88	-0,038	G3
$C_4H_4OCN + H_3^+ \rightarrow 2CFH^+ + H_2$	7	-379,19	-345,81	-0,222	-375,23	-374,58	-0,128	G2(MP2)
$C_4H_4OCN + H_3^+ \rightarrow 2CFH^+ + H_2$		-376,34	-373,42	-0,019	-375,98	-375,95	-0,007	G3
$C_4H_4OCN + H_3^+ \rightarrow 3CFH^+ + H_2$	8	-385,36	-351,86	-0,223	-381,32	-380,68	-0,128	G2(MP2)
$C_4H_4OCN + H_3^+ \rightarrow 3CFH^+ + H_2$		-382,60	-379,54	-0,020	-382,15	-382,12	-0,007	G3

Tableau 3.6 – Distribution de l'énergie potentielle pour 2CFH$^+$.

			Atomes						Atomes			
Fréquence cm^{-1}	PED %	modes	h	k	l	m	PED %	modes	h	k	l	m
In plane mode												
3475	97	ν_{NH}	7	11	0	0						
3176	97	ν_{CH}	5	10	0	0						
3130	61	ν_{CH}	3	8	0	0	37	ν_{CH}	4	9	0	0
3122	60	ν_{CH}	4	9	0	0	38	ν_{CH}	5	10	0	0
2232	85	$\nu_{C\equiv N}$	6	7	0	0	12	ν_{CC}	3	6	0	0
1546	36	ν_{CC}	2	3	0	0	23	ν_{CC}	4	5	0	0
	7	ν_{CC}	3	6	0	0	7	δ_{CCH}	4	3	8	0
1437	29	ν_{CC}	4	5	0	0	25	ν_{CC}	2	3	0	0
	13	δ_{OCH}	1	5	10	0	7	δ_{COC}	2	1	5	0
	7	δ_{CCH}	2	6	10	0	6	ν_{CC}	3	6	0	0
1337	19	ν_{CC}	3	4	0	0	17	δ_{CCH}	3	4	9	0
	11	ν_{CCH}	4	5	10	0	5	δ_{CCH}	2	3	8	0
1211	38	ν_{OC}	1	2	0	0	23	ν_{CC}	3	6	0	0
	5	δ_{CCC}	1	2	3	0						
1190	26	δ_{CCH}	2	3	8	0	23	δ_{CCH}	4	3	8	0
	14	ν_{CC}	3	4	0	0	13	δ_{OCH}	1	5	10	0
	8	δ_{CC}	4	5	10	0	5	ν_{CH}	3	6	0	0
1135	39	ν_{OC}	1	5	0	0	20	δ_{OCH}	1	5	10	0
	12	ν_{CC}	4	5	0	0	11	δ_{CCH}	4	5	10	0
1062	28	ν_{OC}	1	5	0	0	19	δ_{CCH}	3	4	9	0
	17	δ_{CCH}	5	4	9	0	8	ν_{CC}	4	5	0	0
	6	ν_{CC}	3	4	0	0	5	δ_{CCH}	4	5	10	0
975	33	ν_{CC}	3	4	0	0	21	δ_{CCH}	3	3	8	0
	12	δ_{CCH}	3	4	9	0	11	δ_{CCH}	2	3	8	0
	10	δ_{CCH}	5	4	9	0						
918	29	ν_{OC}	1	2	0	0	16	δ_{COC}	5	1	2	0
	11	δ_{CCH}	4	5	10	0	8	ν_{CC}	2	3	0	0
	6	δ_{CCH}	5	4	9	0						
872	25	δ_{CCC}	3	4	5	0	24	δ_{CCO}	3	4	1	0
	21	δ_{CCC}	5	1	2	0	9	δ_{COC}	2	1	5	0
	9	δ_{CCH}	2	3	8	0	7	δ_{CCH}	3	4	9	0
590	39	δ_{CCN}	2	6	7	0	15	δ_{CNH}	6	7	11	0
	12	δ_{CCN}	2	6	7	0	9	δ_{OCH}	1	2	6	0
575	24	δ_{CCN}	2	6	7	0	20	δ_{CNH}	6	7	11	0
	10	δ_{CCH}	1	2	6	0	9	δ_{CCH}	3	2	6	0
555	47	ν_{CC}	2	6	0	0	11	δ_{OCC}	1	2	3	0
	8	$\nu_{C\equiv N}$	6	7	0	0	6	δ_{COC}	2	1	5	0
	5	δ_{CCC}	2	3	4	0						0
279	11	δ_{CCN}	2	6	7	0	15	$\delta_{C\equiv N}$	6	7	0	0
185	48	δ_{CNH}	2	6	7	0	23	δ_{OCH}	1	2	6	0
	22	δ_{CCC}	3	2	6	0						

Tableau 3.7 – Distribution de l'énergie potentielle pour $2CFH^+$ (suite).

			Atomes						Atomes			
Fréquence cm^{-1}	PED %	modes	h	k	l	m	PED %	modes	h	k	l	m
Out plane mode												
875	31	γ_{HCCH}	8	3	4	9	24	γ_{HCCH}	9	4	5	10
	9	γ_{OCCH}	1	5	4	9	8	γ_{CCCH}	6	2	3	8
	7	γ_{CCCH}	2	3	4	9	7	γ_{OCCH}	1	2	3	8
839	28	γ_{HCCH}	9	4	5	10	23	γ_{CCCH}	3	4	5	10
	10	γ_{CCCH}	6	2	3	8	10	γ_{COCH}	8	2	1	5
	10	γ_{CCCH}	5	4	3	8	8	γ_{OCCH}	1	2	3	8
740	30	γ_{OCCH}	1	5	4	9	22	γ_{CCCH}	2	3	4	9
	11	γ_{OCCH}	1	2	3	8	10	γ_{CCCH}	6	2	3	8
	9	γ_{CCCH}	3	4	5	10	6	γ_{CCCH}	5	4	3	8
630	23	γ_{CNH}	2	6	7	11	22	γ_{CCN}	0	6	7	0
	11	γ_{CCN}	3	6	7	9	7	γ_{COCC}	5	1	2	3
	6	γ_{CCCH}	6	2	3	8	7	γ_{OCCC}	1	2	3	4
542	57	γ_{CNH}	6	7	11	0	15	γ_{CNH}	6	7	11	0
	5	γ_{CCCH}	3	4	5	10						
505	85	γ_{CCN}	0	2	6	7						
179	38	γ_{CCCC}	4	3	2	6	23	γ_{CCCH}	6	2	3	8
	21	γ_{COCC}	5	1	2	6	11	γ_{CCN}	0	2	6	7

Tableau 3.8 – Distribution de l'énergie potentielle pour $3CFH^+$.

			Atomes						Atomes			
Fréquence cm^{-1}	PED %	modes	h	k	l	m	PED %	modes	h	k	l	m
In plane mode												
3486	97	ν_{NH}	7	11	0	0						
3147	82	ν_{CH}	5	10	0	0	16	ν_{CH}	4	9	0	0
3120	90	ν_{CH}	2	8	0	0	9	ν_{CH}	4	8	0	0
3120	90	ν_{CH}	4	9	0	0	17	ν_{CH}	5	10	0	0
	8	ν_{CH}	2	8	0	0						
2218	79	$\nu_{C\equiv N}$	6	7	0	0	18	ν_{CC}	2	6	0	0
1591	54	ν_{CC}	4		0	0	10	ν_{CC}	2	3	0	0
	8	δ_{CCH}	3	4	9							
1531	35	ν_{CC}	2	3	0		15	ν_{CC}	3	6	0	0
	13	ν_{CC}	4	5	0	0	8	δ_{CCH}	1	2	8	0
	7	δ_{CCH}	3	2	8	0						
1368	40	ν_{CC}	3	4	0	0	15	ν_{CC}	2	3	0	0
	6	δ_{CCH}	5	4	9	0	6	δ_{CCH}	4	5	10	0
1287	23	ν_{CC}	3	6	0	0	19	ν_{OC}	1	2	0	0
	18	δ_{OCH}	1	2	8	0	13	δ_{CCH}	3	2	8	0
	6	$\nu_{C\equiv N}$	6	7	0	0						
1222	19	δ_{CCH}	4	5	10	0	18	δ_{OCH}	1	5	10	0
	16	δ_{CCH}	3	2	8	0	13	δ_{OCH}	1	2	8	0
	11	δ_{CCH}	5	4	9	0	6	δ_{CCH}	3	4	9	0
1140	51	ν_{OC}	1	2	0	0	21	δ_{OCH}	1	2	8	0
	7	ν_{CC}	1	2	8	0	6	δ_{CCH}	3	2	8	0
1099	28	δ_{CCH}	5	4	9	0	19	δ_{OCH}	1	5	10	0
	18	δ_{CCH}	3	4	9	0	10	δ_{CCH}	4	5	10	0
	7	ν_{CC}	4	5	0	0	7	ν_{OC}	1	5	0	0
988	18	δ_{CCH}	3	4	9	0	14	δ_{CCC}	3	4	5	0
	12	δ_{OCC}	1	5	4	0	12	ν_{CC}	3	4	0	0
	9	ν_{CC}	2	3	0	0	6	ν_{OC}	1	5	0	0
968	53	ν_{OC}	1	5	0	0	10	δ_{CCO}	3	4	1	0
	6	ν_{OC}	1	2	0	0	5	δ_{CCH}	4	5	10	0
	5	δ_{CCH}	3	4	9							
755	36	nu_{OC}	2	1	5	0	23	ν_{OC}	1	5	0	0
	12	δ_{OCC}	1	5	4	0	6	δ_{OCC}	1	2	3	0
	6	δ_{CCH}	3	2	8	0						
592	59	δ_{CNH}	6	7	11	0	14	δ_{CCC}	4	3	6	0
	11	δ_{CCH}	2	3	6	0	6	ν_{CC}	3	4	0	0
544	42	ν_{CC}	3	6	0	0	11	δ_{CCC}	2	3	4	0
	8	δ_{OCC}	1	2	3	0	6	$\nu_{C\equiv N}$	6	7	8	0
	6	ν_{CC}	2	3	0	0						
168	47	δ_{CNH}	1	2	0	0	25	δ_{CCC}	2	3	6	0
	25	δ_{CCH}	4	3	6	0						

Tableau 3.9 – Distribution de l'énergie potentielle pour $3CFH^+$ (suite).

			Atomes						Atomes			
Fréquence cm^{-1}	PED %	modes	h	k	l	m	PED %	modes	h	k	l	m
out plane mode												
887	33	γ_{CCCH}	6	3	2	8	29	γ_{CCCH}	4	3	2	8
	14	γ_{COCH}	5	1	2	8	11	γ_{CCCH}	3	4	5	10
	7	γ_{HCCH}	9	4	5	10						
882	36	γ_{HCCH}	9	4	5	10	16	γ_{CCCH}	6	3	4	9
	12	γ_{OCCH}	1	5	4	9	10	γ_{HCCH}	2	3	4	9
	9	γ_{OCCH}	3	4	5	10	5	γ_{COCH}	2	1	5	10
808	20	γ_{HCCC}	3	4	5	10	19	γ_{OCCH}	1	5	4	9
	17	γ_{CCCH}	2	3	4	9	15	γ_{HCCC}	6	3	4	9
	10	γ_{COCH}	2	1	5	10	8	γ_{CCCH}	6	3	2	8
628	35	γ_{CNH}	3	6	7	11	9	γ_{CCCH}	1	2	3	4
	8	γ_{CCCH}	6	3	4	9	7	γ_{CCCC}	5	4	3	6
	6	γ_{CCCC}	2	3	4	5	5	γ_{CCCH}	4	3	2	8
627	91	γ_{CNH}	3	6	7	11						
561	26	γ_{COCC}	2	1	5	4	25	γ_{OCCC}	1	5	4	3
	12	γ_{CCCC}	2	3	4	5	7	γ_{CCCC}	5	4	3	6
	7	γ_{CCOC}	5	1	2	3						
489	21	γ_{CCNH}	3	6	7	11	15	γ_{OCCC}	1	2	3	6
	10	γ_{CCOC}	5	1	2	3	9	γ_{CCN}	0	3	6	7
	8	γ_{OCCC}	1	2	3	4	6	γ_{COCH}	2	1	5	10
209	68	γ_{CCNH}	3	6	7	11	6	γ_{COCH}	2	1	5	10
	9	γ_{OCCC}	1	2	3	4						
83	75	γ_{CCN}	0	3	6	7	18	γ_{CCNH}	3	6	7	11

Tableau 3.10 – Fréquences (cm^{-1}), intensités infrarouges ($km.mol^{-1}$) et activités Raman ($Å^4$ /amu) et intensités Raman ($\times 10^{-24} F^2.m^{-1}.kg^{-1}$) calculées avec B3LYP/6-31G(d,p) pour $2CFH^+$.

Freq.NCorr	Freq.Corr	Intensités IR	Activités Raman	Intensités Raman
3684	3475	1033.74	113.26	8.01
3368	3176	19.90	119.64	11.27
3319	3130	21.83	86.36	8.50
3311	3122	7.58	77.56	7.69
2241	2232	561.27	211.70	49.92
1603	1546	23.47	10.91	5.35
1493	1437	176.46	57.80	32.29
1390	1337	57.17	21.18	13.37
1259	1211	12.82	1.50	1.11
1244	1190	8.04	8.70	6.65
1186	1135	18.92	4.76	3.92
1105	1062	19.17	17.46	15.95
1018	975	38.12	1.04	1.08
945	918	29.65	9.10	10.36
925	875	0.15	0.38	0.46
892	872	6.83	5.88	7.21
878	839	1.05	0.08	0.10
786	740	51.01	0.80	1.25
655	630	33.48	1.09	2.15
616	590	35.25	0.87	1.88
596	575	12.19	0.38	0.86
569	555	3.54	24.90	58.72
561	542	64.50	0.78	1.89
518	505	2.84	1.81	3.82
294	279	483.37	48.59	324.98
192	185	6.11	3.99	52.66
186	179	25.45	0.81	11.21

Tableau 3.11 – Fréquences (cm^{-1}), intensités infrarouges ($km.mol^{-1}$) et activités Raman ($Å^4$ /amu) et intensités Raman ($\times 10^{-24} F^2.m^{-1}.kg^{-1}$) calculées avec B3LYP/6-31G(d,p) pour $3CFH^+$.

Freq.NCorr	Freq.Corr	Intensités IR	Activités Raman	Intensités Raman
3746	3486	1134.57	23.84	1.67
3318	3147	15.69	128.17	12.42
3291	3120	24.18	70.30	6.99
3291	3120	20.80	36.99	3.68
2355	2218	480.58	199.51	47.69
1585	1591	29.48	14.08	6.56
1540	1531	137.49	30.70	15.34
1372	1368	2.30	7.93	4.82
1344	1287	3.52	2.89	1.94
1268	1222	3.67	3.41	2.49
1228	1140	53.21	9.86	8.06
1135	1099	24.88	3.03	2.63
1033	988	11.48	8.35	8.51
979	968	16.86	16.13	16.95
887	887	40.90	0.07	0.09
881	882	5.32	0.04	0.05
851	808	45.84	2.03	2.79
770	755	17.87	1.42	2.15
620	628	68.39	0.52	1.02
608	627	109.67	0.27	0.53
593	592	0.19	1.61	3.46
579	561	20.80	5.03	11.68
569	544	17.59	11.35	27.57
521	489	14.57	0.48	1.38
192	209	91.94	0.15	1.56
166	168	1.96	4.58	71.21
149	83	5.48	0.66	36.22

Tableau 3.12 – Valeurs calculées du moment dipolaire (Debye), constante rotationnelle (MHz), constante centrifuge (kHz) et le moment d'inertie (amu Å^2).

Paramètres rotationnels	$2CFH^+$	$3CFH^+$
A	9070.775	9141.637
B	1924.134	1845.825
C	1588.929	1535.743
Δ_j	0.068	0.061
Δ_k	9.897	12.379
Δ_{kj}	2.194	1.901
δ_j	0.012	0.109
δ_k	1.28	1.107
μ_a	3.150	5.417
μ_b	1.117	-0.045
μ_c	1.125	0.380
μ_{tot}	3.527	5.430
I_{aa}	198.971	197.420
I_{bb}	937.930	977.742
I_{cc}	1135.80	1175.16
χ_{aa}	1.028	1.247
χ_{bb}	0.955	0.347
χ_{cc}	-1.983	-1.595
χ_{ab}	-0.023	0.019
κ	-0.910	-0.918

Tableau 3.13 – Fréquences et intensités calculées pour les structures hyperfines de raies les plus fortes de $2CFH^+$.

T=10 K									
$J'_{k_{-1}k_{+1}} \leftarrow J''_{k_{-1}k_{+1}}$	$F' \leftarrow F''$	ν_{cal}	Err	Int^1	$J'_{k_{-1}k_{+1}} \leftarrow J''_{k_{-1}k_{+1}}$	$F' \leftarrow F''$	ν_{cal}	Err	Int^1
$13_{1\,12} \leftarrow 12_{1\,11}$	$12 \leftarrow 12$	46478.1978	0.0000	0.0354	$12_{1\,11} \leftarrow 11_{1\,10}$	$11 \leftarrow 11$	43124.0432	0.0000	0.0409
	$12 \leftarrow 13$	46478.3233	0.0000	0.0001		$11 \leftarrow 12$	43124.1128	0.0000	0.0001
	$12 \leftarrow 11$	46478.3338	0.0088	5.5055		$11 \leftarrow 10$	43124.1191	0.0070	5.3815
	$14 \leftarrow 13$	46478.3378	0.0088	6.4274		$13 \leftarrow 12$	43124.1233	0.0070	6.3656
	$13 \leftarrow 12$	46478.3993	0.0088	5.9488		$12 \leftarrow 11$	43124.1793	0.0070	5.8531
	$13 \leftarrow 13$	46478.5248	0.0000	0.0354		$12 \leftarrow 12$	43124.2488	0.0000	0.0409
$13_{0\,13} \leftarrow 12_{0\,12}$	$12 \leftarrow 12$	43052.1921	0.0000	0.0349	$14_{0\,14} \leftarrow 13_{0\,13}$	$13 \leftarrow 13$	46197.7982	0.0000	0.0301
	$12 \leftarrow 13$	43053.1682	0.0000	0.0001		$13 \leftarrow 14$	46198.8180	0.0000	0.0000
	$14 \leftarrow 13$	43053.2468	0.0154	6.3330		$15 \leftarrow 14$	46198.8937	0.0197	6.3128
	$12 \leftarrow 11$	43053.2498	0.0154	5.4245		$13 \leftarrow 12$	46198.8967	0.0197	5.4681
	$13 \leftarrow 12$	43053.2906	0.0154	5.8613		$14 \leftarrow 13$	46198.9309	0.0197	5.8754
	$13 \leftarrow 13$	43054.2667	0.0000	0.0349		$14 \leftarrow 14$	46199.9507	0.0000	0.0301
$14_{1\,13} \leftarrow 13_{1\,12}$	$13 \leftarrow 13$	49773.3234	0.0000	0.0300	$14_{1\,14} \leftarrow 13_{1\,13}$	$13 \leftarrow 13$	45980.4806	0.0000	0.0297
	$13 \leftarrow 14$	49773.5105	0.0000	0.0000		$13 \leftarrow 14$	45981.5567	0.0000	0.0000
	$13 \leftarrow 12$	49773.5249	0.0111	5.4326		$15 \leftarrow 14$	45981.6353	0.0195	6.2284
	$15 \leftarrow 14$	49773.5285	0.0111	6.2718		$13 \leftarrow 12$	45981.6397	0.0195	5.3950
	$14 \leftarrow 13$	49773.5945	0.0111	5.8373		$14 \leftarrow 13$	45981.6563	0.0195	5.7968
	$14 \leftarrow 14$	49773.7815	0.0000	0.0299		$14 \leftarrow 14$	45982.7324	0.0000	0.0297
$12_{0\,12} \leftarrow 11_{0\,11}$	$11 \leftarrow 11$	39909.0753	0.0000	0.0396	$13_{1\,13} \leftarrow 12_{1\,12}$	$12 \leftarrow 13$	42771.3869	0.0000	0.0001
	$11 \leftarrow 12$	39910.0003	0.0000	0.0001		$14 \leftarrow 13$	42771.4699	0.0154	6.2147
	$13 \leftarrow 12$	39910.0819	0.0118	6.1613		$12 \leftarrow 11$	42771.4750	0.0154	5.3232
	$11 \leftarrow 10$	39910.0847	0.0118	5.2088		$7 \leftarrow 8$	42771.4861	0.0000	0.0001
	$12 \leftarrow 11$	39910.1330	0.0118	5.6653		$13 \leftarrow 12$	42771.4922	0.0154	5.7518
	$12 \leftarrow 12$	39911.0580	0.0000	0.0396		$5 \leftarrow 6$	42771.5661	0.0000	0.0001

Tableau 3.14 – Fréquences et intensités calculées pour les structures hyperfines de raies les plus fortes de $3CFH^+$.

T=10 K									
$J'_{k_{-1}k_{+1}} \leftarrow J''_{k_{-1}k_{+1}}$	$F' \leftarrow F''$	ν_{cal}	Err	Int^1	$J'_{k_{-1}k_{+1}} \leftarrow J''_{k_{-1}k_{+1}}$	$F' \leftarrow F''$	ν_{cal}	Err	Int^1
$13_{1\,12} \leftarrow 12_{1\,11}$	$12 \leftarrow 12$	44829.1710	0.0138	0.2937	$14_{1\,13} \leftarrow 13_{1\,12}$	$14 \leftarrow 14$	48038.5088	0.0169	0.2507
	$12 \leftarrow 11$	44829.1710	0.0138	45.6700		$13 \leftarrow 12$	48038.5088	0.0169	45.4900
	$12 \leftarrow 13$	44829.1710	0.0138	0.0004		$15 \leftarrow 14$	48038.5088	0.0169	52.5170
	$13 \leftarrow 13$	44829.1710	0.0138	0.2937		$13 \leftarrow 14$	48038.5088	0.0169	0.0003
	$13 \leftarrow 12$	44829.1710	0.0138	49.3470		$14 \leftarrow 13$	48038.5088	0.0169	48.8780
	$14 \leftarrow 13$	44829.1710	0.0138	53.3180		$13 \leftarrow 13$	48038.5088	0.0169	0.2507
$14_{0\,14} \leftarrow 13_{0\,13}$	$13 \leftarrow 14$	44647.5306	0.0171	0.0003	$12_{1\,11} \leftarrow 11_{1\,10}$	$11 \leftarrow 11$	41567.0445	0.0111	0.3365
	$14 \leftarrow 14$	44647.5306	0.0171	0.2507		$12 \leftarrow 12$	41567.0445	0.0111	0.3365
	$13 \leftarrow 13$	44647.5306	0.0171	0.2507		$11 \leftarrow 10$	41567.0445	0.0111	44.2350
	$13 \leftarrow 12$	44647.5306	0.0171	45.4950		$13 \leftarrow 12$	41567.0445	0.0111	52.3240
	$15 \leftarrow 14$	44647.5306	0.0171	52.5240		$11 \leftarrow 12$	41567.0445	0.0111	0.0006
	$14 \leftarrow 13$	44647.5306	0.0171	48.8840		$12 \leftarrow 11$	41567.0445	0.0111	48.1120
$13_{0\,13} \leftarrow 12_{0\,12}$	$12 \leftarrow 12$	41614.1333	0.0136	0.2883	$14_{1\,14} \leftarrow 13_{1\,13}$	$14 \leftarrow 13$	44396.8093	0.0171	48.0900
	$12 \leftarrow 11$	41614.1333	0.0136	44.8280		$13 \leftarrow 14$	44396.8093	0.0171	0.0003
	$12 \leftarrow 13$	41614.1333	0.0136	0.0004		$13 \leftarrow 13$	44396.8093	0.0171	0.2466
	$13 \leftarrow 13$	41614.1333	0.0136	0.2883		$13 \leftarrow 12$	44396.8093	0.0171	44.7570
	$14 \leftarrow 13$	41614.1333	0.0136	52.3360		$15 \leftarrow 14$	44396.8093	0.0171	51.6710
	$13 \leftarrow 12$	41614.1333	0.0136	48.4380		$14 \leftarrow 14$	44396.8093	0.0171	0.2466
$13_{1\,13} \leftarrow 12_{1\,12}$	$12 \leftarrow 12$	41296.8628	0.0136	0.2820	$15_{1\,15} \leftarrow 14_{1\,14}$	$14 \leftarrow 15$	47488.4587	0.0211	0.0002
	$13 \leftarrow 12$	41296.8628	0.0136	47.3760		$14 \leftarrow 14$	47488.4587	0.0211	0.2114
	$13 \leftarrow 13$	41296.8628	0.0136	0.2820		$14 \leftarrow 13$	47488.4587	0.0211	44.2890
	$12 \leftarrow 13$	41296.8628	0.0136	0.0004		$16 \leftarrow 15$	47488.4587	0.0211	50.6380
	$14 \leftarrow 13$	41296.8628	0.0136	51.1880		$15 \leftarrow 14$	47488.4587	0.0211	47.3580
	$12 \leftarrow 11$	41296.8628	0.0136	43.8450		$15 \leftarrow 15$	47488.4587	0.0211	0.2114

CONCLUSION GÉNÉRALE ET RECOMMANDATIONS

Les structures moléculaires et les propriétés spectroscopiques de base à partir desquelles sont calculées les propriétés spectroscopiques d'intérêt astrophysique ont été effectués pour les composés étudiés.

La structure moléculaire du furane (molécule mère) a été obtenue en utilisant des corrections empiriques des paramètres géométriques suivies d'ajustement basés sur les constantes de rotation par rapport à la variation des longueurs et les angles de liaison.

En effet, nous avons utilisé six niveaux pour furane (la molécule mère); le modèle de base *ab initio* Hartree-Fock (HF) avec la base 6-31G(d), la théorie de perturbation Møller-Plesset du second ordre (MP2), avec 6-31G(d,p), la théorie de Møller-Plesset et de troisième ordre (MP3), avec (6-311G(d)), M06-2X avec la base (6-31G(d,p)) et la méthode B3LYP combinée avec les bases (6-31G(d)) et (6-31G(d,p)). Tous les calculs ont été effectués en utilisant des programmes appropriés de Gaussian09 (G09). Tous ces niveaux théoriques ont été choisis pour tester le mieux qui pourrait donner des bons paramètres géométriques. Le niveau B3LYP/6-31G(d,p) a été choisi meilleur pour produire une géométrie moléculaire avec des constantes rotationnelles en comparaison avec l'expérimentale. Le même niveau théorique a été utilisé pour les deux dérivées nitriles protonés du furane. Pour le calcul des propriétés thermodynamiques; deux niveaux de théorie G2(MP2) et G3 ont été utilisés à différentes températures prévalant dans les régions du MIS. Les données spectroscopiques théoriques et expérimentales du cyanofurane (R-CNH$^+$ avec R = C_4H_4O) qui sont nécessaires à la recherche pour aider les astrophysiciens et les astrochimistes à détecter de nouvelles espèces dans les milieux interstellaires sont insuffisantes dans la littérature. Une étude basée sur la chimie quantique du furane protoné et deux de ses dérivés de substitution par le nitrile substitués (2CF et 3CF) a été réalisée. Les propriétés thermodynamiques ont été calculées en utilisant les deux méthodes G2(MP2) et G3 à différentes températures prévalant dans les régions du MIS où l'on s'attend à trouver des espèces moléculaires ($7 \leq T < 300K$).

Les résultats obtenus, ont montré que:

• La position la plus favorable pour la protonation est la position α pour furane tandis que pour les deux dérivées nitriles, la position contenant l'atome d'azote est la plus favorable

à la protonation.

• Les propriétés thermodynamiques ($\Delta_r H$, $\Delta_r G$ et $\Delta_r S$) pour les réactions donnant les espèces étudiées à différentes températures (5K, 10K, 150K et 300K) et pressions (1 atm et $10^{-5} atm$) suggèrent une formation spontanée de ces espèces chimiques en milieu interstellaire.

• Les spectres de rotation et hyperfins pour les espèces étudiées et les fréquences et intensités des raies les plus fortes pour ces espèces étudiées à $T = 10,00K$ (température régnant dans les noyaux froids où elles devraient se trouver) ont été produits et analysés. Ces résultats théoriques devraient donc servir de guide pour les travaux de laboratoire mais également aider les astro-scientifiques dans la recherche de nouvelles espèces dans les MIS.

Des études complémentaires seraient nécessaires en vue de compléter la littérature qui est encore très pauvre en rapport avec les données spectroscopiques et théoriques nécessaires pour la caractérisation de nouvelles espèces dans les MIS. Comme nous venons de le faire avec le furane et ses dérivées monosubstituées, nous invitons d'autres chercheurs à mener une étude sur la thermodynamique et la spectroscopie du furane et ses dérivées disubstituées. Les résultats de cette étude seront utiles à la communauté scientifique pour aider la détection de nouvelles espèces chimiques. De façon particulière, nous les invitons également à faire l'étude des espèces aromatiques cycliques à cinq et à six chaînons comme le pyrrole et d'autres.

Bibliographie

[Agúndez *et al.*, 2015] Agúndez, M., Cernicharo, J., De Vicente, P., Marcelino, N., Roueff, E., Fuente, A., Gerin, M., Guélin, M., Albo, C., Barcia, A. *et al.* (2015). Probing non-polar interstellar molecules through their protonated form: Detection of protonated cyanogen ($NCCNH^+$). *A&A*, 579:L10.

[Amano et Tanaka, 1986] Amano, T. et Tanaka, K. (1986). Difference frequency laser spectroscopy of $HCNH^+$: Observation of the isotopic species and the hot bands. *J. Mol. Spectrosc.*, 116(1):112–119.

[Bacmann *et al.*, 2016] Bacmann, A., García-García, E. et Faure, A. (2016). Detection of protonated formaldehyde in the prestellar core l1689b. *A&A*, 588:L8.

[Bacmann *et al.*, 2012] Bacmann, A., Taquet, V., Faure, A., Kahane, C. et Ceccarelli, C. (2012). Detection of complex organic molecules in a prestellar core: a new challenge for astrochemical models. *A&A*, 541:L12.

[Baerends et Gritsenko, 1997] Baerends, E. J. et Gritsenko, O. V. (1997). A quantum chemical view of density functional theory. *J. Phys. Chem. A*, 101(30):5383–5403.

[Barone *et al.*, 2015] Barone, V., Biczysko, M. et Puzzarini, C. (2015). Quantum chemistry meets spectroscopy for astrochemistry: Increasing complexity toward prebiotic molecules. *Acc. Chem. Res.*, 48(5):1413–1422.

[Becke, 1988] Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38(6):3098.

[Becke, 1992a] Becke, A. D. (1992a). Density-functional thermochemistry. i. the effect of the exchange-only gradient correction. *J. Phys. Chem.*, 96(3):2155–2160.

[Becke, 1992b] Becke, A. D. (1992b). Density-functional thermochemistry. i. the effect of the exchange-only gradient correction. *J. Phys. Chem.*, 96(3):2155–2160.

[Bergantini *et al.*, 2018] Bergantini, A., Frigge, R. et Kaiser, R. I. (2018). Constraining the molecular complexity in the interstellar medium—the formation of ethyl methyl ether ($CH_3OCH_2CH_3$) in star-forming regions. *ApJ*, 859(1):59.

[Born et Heisenberg, 1985] Born, M. et Heisenberg, W. (1985). Zur quantentheorie der molekeln. *In Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten*, pages 216–246. Springer.

[Boucekkine, 2007] Boucekkine, G. (2007). *Méthodes de la chimie quantique*. Ed. Techniques Ingénieur.

[Boys, 1950] Boys, S. F. (1950). Electronic wave functions-i. a general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proc. R. Soc. Lond. A. Math. Phys. Sci.*, 200(1063):542–554.

[Bredow et Gerson, 2000] Bredow, T. et Gerson, A. R. (2000). Effect of exchange and correlation on bulk properties of MgO, NiO, and CoO. *Phys. Rev. B*, 61(8):5194.

[Brown *et al.*, 2005] Brown, P. L., Curti, E., Grambow, B. et Ekberg, C. (2005). *Chemical thermodynamics of zirconium*, volume 8. Elsevier Amsterdam.

[Cai *et al.*, 2019] Cai, G., Wang, S., Zhao, L., Sun, Y., Yang, D., Lee, R. J., Zhao, M., Zhang, H. et Zhou, Y. (2019). Thiophene derivatives as anticancer agents and their delivery to tumor cells using albumin nanoparticles. *Molecules*, 24(1):192.

[Çengel et Boles, 2009] Çengel, Y. A. et Boles, M. A. (2009). *Thermodynamique: une approche pragmatique*. De Boeck Supérieur.

[Cernicharo et Guélin, 1987] Cernicharo, J. et Guélin, M. (1987). Metals in irc+ 10216-detection of $NaCl$, AlCl, and KCl, and tentative detection of AlF. *A&A*, 183: L10–L12.

[Cernicharo *et al.*, 2001] Cernicharo, J., Heras, A. M., Tielens, A., Pardo, J. R., Herpin, F., Guélin, M. et Waters, L. (2001). Infrared space observatory's discovery of C_4H_2, C_6H_2, and benzene in crl 618. *Astrophys. J. Lett.*, 546(2):L123.

[Chatterjee et Dopfer, 2018] Chatterjee, K. et Dopfer, O. (2018). Switching of binding site from nonpolar to polar ligands toward cationic benzonitrile revealed by infrared spectroscopy. *J. Phys. Chem.*, 149(17):174315.

[Chesnavich et Bowers, 1977] Chesnavich, W. J. et Bowers, M. T. (1977). Statistical phase space theory of polyatomic systems: Rigorous energy and angular momentum conservation in reactions involving symmetric polyatomic species. *J. Phys. Chem.*, 66(6):2306–2315.

[Coutens *et al.*, 2016] Coutens, A., Jørgensen, J., Van der Wiel, M., Müller, H., Lykke, J., Bjerkeli, P., Bourke, T., Calcutt, H., Drozdovskaya, M., Favre, C. *et al.* (2016). The alma-pils survey: First detections of deuterated formamide and deuterated isocyanic acid in the interstellar medium. *A&A*, 590:L6.

[Cremer, 2011] Cremer, D. (2011). Møller–plesset perturbation theory: from small molecule methods to methods for thousands of atoms. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, 1(4):509–530.

[Curtis *et al.*, 1993] Curtis, L., Raghavachari, K. et Pople, J. (1993). Gaussian-2 theory using reduced møller-plesset orders. *J. Chem. Phys*, 98:1293–1298.

[Curtiss *et al.*, 2007] Curtiss, L. A., Redfern, P. C. et Raghavachari, K. (2007). Gaussian-4 theory using reduced order perturbation theory. *J. Phys. Chem.*, 127(12): 124105.

[Curtiss *et al.*, 2011] Curtiss, L. A., Redfern, P. C. et Raghavachari, K. (2011). Gn theory. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, 1(5):810–825.

[Curtiss *et al.*, 1999] Curtiss, L. A., Redfern, P. C., Raghavachari, K., Rassolov, V. et Pople, J. A. (1999). Gaussian-3 theory using reduced mo/ller-plesset order. *J. Phys. Chem.*, 110(10):4703–4709.

[Daumont *et al.*, 2007] Daumont, L., Vander Auwera, J., Teffo, J.-L., Perevalov, V. I. et Tashkun, S. A. (2007). Line intensity measurements in 14n216o and their treatment using the effective dipole moment approach. ii. the 5400–11 000 cm–1 region. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 104(3):342–356.

[Delahaye, 2014] Delahaye, T. (2014). *Contribution aux méthodes de calcul de spectres moléculaires à partir de surfaces ab initio: application à l'éthylène et au méthane.* Thèse de doctorat, Reims, France.

[Dennington *et al.*, 2008] Dennington, R., Keith, T. et Millam, J. (2008). Gaussview 5.0, gaussian. *Inc., Wallingford.*

[Douglas et Herzberg, 1941] Douglas, A. et Herzberg, G. (1941). Note on CH^+ in interstellar space and in the laboratory. *ApJ*, 94:381.

[Ehrenfreund, 2000] Ehrenfreund, Pascale, C. S. B. (2000). Organic molecules in the interstellar medium, comets, and meteorites: a voyage from dark clouds to the early earth. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 38(1):427–483.

[Fillion, 2013] Fillion, M. (2013). *Spectroscopie millimétrique et sub-milimétrique de molécules astrophysiques. Application au Formiate de Méthyle, au Glycolaldéhyde et à l'Isocyanure d'Allyle.* Thèse de doctorat, Université Lille1, France.

[Frisch et Clemente, 2009] Frisch, M. et Clemente, F. (2009). Gaussian 09, revision a. 01, mj frisch, gw trucks, hb schlegel, ge scuseria, ma robb, jr cheeseman, g. *Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, GA Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, HP Hratchian, AF Izmaylov, J. Bloino, G. Zhe.*

[Gaussian09, 2009] Gaussian09, R. A. (2009). 1, mj frisch, gw trucks, hb schlegel, ge scuseria, ma robb, jr cheeseman, g. scalmani, v. barone, b. mennucci, ga petersson et al., gaussian. *Inc., Wallingford CT*, 121:150–166.

[Goldreich, 1966] Goldreich, Peter et Soter, S. (1966). Q in the solar system. *icarus*, 5(1-6):375–389.

[Gross et Dreizler, 1990] Gross, E. et Dreizler, R. (1990). Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem.

[Güsten *et al.*, 2019] Güsten, R., Wiesemeyer, H., Neufeld, D., Menten, K. M., Graf, U. U., Jacobs, K., Klein, B., Ricken, O., Risacher, C. et Stutzki, J. (2019). Astrophysical detection of the helium hydride ion HeH^+. *Nature*, 568(7752): 357–359.

[Hehre *et al.*, 1970a] Hehre, W., Latham, W., Ditchfield, R., Newton, M. et Pople, J. (1970a). Gaussian 70, quantum chemistry program exchange program no. 236. *University of Indiana, Bloomington, IN*.

[Hehre *et al.*, 1970b] Hehre, W., Lathan, W., Ditchfield, R., Newton, M. et Pople, J. (1970b). Gaussian 70 (quantum chemistry program exchange.

[Herbst et Van Dishoeck, 2009] Herbst, E. et Van Dishoeck, E. F. (2009). Complex organic interstellar molecules. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 47:427–480.

[Hollas, 2004] Hollas, J. M. (2004). *Modern spectroscopy*. John Wiley & Sons.

[Jecko, 2014] Jecko, T. (2014). On the mathematical treatment of the born-oppenheimer approximation. *J. Math. Phys.*, 55(5):053504.

[Jensen, 2017] Jensen, F. (2017). *Introduction to computational chemistry*. John wiley & sons.

[Johnson III et NIST, 2013] Johnson III, R. D. et NIST, E. (2013). Computational chemistry comparison and benchmark database. *NIST standard reference database*, 101.

[Kohn, 1999] Kohn, W. (1999). Nobel lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, 71(5):1253.

[Larkin, 2017] Larkin, P. (2017). *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. Elsevier.

[Lattelais *et al.*, 2010] Lattelais, M., Ellinger, Y., Matrane, A. et Guillemin, J.-C. (2010). Looking for heteroaromatic rings and related isomers as interstellar candidates. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12(16):4165–4171.

[Lattelais *et al.*, 2011] Lattelais, M., Pauzat, F., Pilmé, J., Ellinger, Y. et Ceccarelli, C. (2011). About the detectability of glycine in the interstellar medium. *A&A*, 532:A39.

[Lee *et al.*, 1988a] Lee, C., Yang, W. et Parr, R. G. (1988a). Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37(2):785.

[Lee *et al.*, 1988b] Lee, C., Yang, W. et Parr, R. G. (1988b). Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37(2):785.

[Leroux et Krim, 2021] Leroux, K. et Krim, L. (2021). Thermal and photochemical study of CH_3OH and $CH_3OH - -O_2$ astrophysical ices. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 500(1):1188–1200.

[Levine *et al.*, 1975] Levine, I. N. *et al.* (1975). *Molecular spectroscopy*. Wiley.

[Lin-Vien *et al.*, 1991] Lin-Vien, D., Colthup, N. B., Fateley, W. G. et Grasselli, J. G. (1991). *The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*. Elsevier.

[Loenen *et al.*, 2008] Loenen, A., Spaans, M., Baan, W. A. et Meijerink, R. (2008). Mechanical feedback in the molecular ism of luminous ir galaxies. *A&A*, 488(1):L5–L8.

[Loos, 2008] Loos, P.-F. (2008). *Développement d'une Méthode de Chimie Quantique Mêlant Plusieurs Niveaux de Théorie: Applicationsa l'Etude des Etats Electroniques de Macromolécules*. Thèse de doctorat, Nancy 1, France.

[Margulès *et al.*, 2020] Margulès, L., McGuire, B., Motiyenko, R., Brogan, C., Hunter, T., Remijan, A. et Guillemin, J. (2020). Millimeter wave spectroscopy of cyanoketene (NC–CH= C= O) and an observational search in the ism. *A&A*, 638:A3.

[Materese *et al.*, 2015] Materese, C. K., Nuevo, M. et Sandford, S. A. (2015). N-and o-heterocycles produced from the irradiation of benzene and naphthalene in H_2O/NH_3-containing ices. *ApJ*, 800(2):116.

[McCarthy *et al.*, 2021] McCarthy, M. C., Lee, K. L. K., Loomis, R. A., Burkhardt, A. M., Shingledecker, C. N., Charnley, S. B., Cordiner, M. A., Herbst, E., Kalenskii, S., Willis, E. R. *et al.* (2021). Interstellar detection of the highly polar five-membered ring cyanocyclopentadiene. *Nat. Astron*, 5(2):176–180.

[McGuire, 2018] McGuire, B. A. (2018). 2018 census of interstellar, circumstellar, extragalactic, protoplanetary disk, and exoplanetary molecules. *Astrophys. J., Suppl. Ser.*, 239(2):17.

[McGUIRE, 2021] McGUIRE, B. A. (2021). The 2021 census of interstellar, circumstellar, extragalactic, protoplanetary disk, and exoplanetary molecules: what are the pressing spectroscopic needs from the laboratory? *In 2021 International Symposium on Molecular Spectroscopy (Virtual): June 21-25*.

[McGuire *et al.*, 2018] McGuire, B. A., Burkhardt, A. M., Kalenskii, S., Shingledecker, C. N., Remijan, A. J., Herbst, E. et McCarthy, M. C. (2018). Detection of the aromatic molecule benzonitrile ($C-C_6H_5CN$) in the interstellar medium. *Science*, 359(6372):202–205.

[McGuire *et al.*, 2020] McGuire, B. A., Burkhardt, A. M., Loomis, R. A., Shingledecker, C. N., Lee, K. L. K., Charnley, S. B., Cordiner, M. A., Herbst, E., Kalenskii, S., Momjian, E. *et al.* (2020). Early science from gotham: project overview, methods, and the detection of interstellar propargyl cyanide ($HCCCH_2CN$) in tmc-1. *Astrophys. J. Lett.*, 900(1):L10.

[McGuire *et al.*, 2021] McGuire, B. A., Loomis, R. A., Burkhardt, A. M., Lee, K. L. K., Shingledecker, C. N., Charnley, S. B., Cooke, I. R., Cordiner, M. A., Herbst, E., Kalenskii, S. *et al.* (2021). Detection of two interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons via spectral matched filtering. *Science*, 371(6535):1265–1269.

[McNaughton *et al.*, 2018] McNaughton, D., Jahn, M. K., Travers, M. J., Wachsmuth, D., Godfrey, P. D. et Grabow, J.-U. (2018). Laboratory rotational spectroscopy of cyano substituted polycyclic aromatic hydrocarbons. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 476(4):5268–5273.

[Melosso *et al.*, 2019] Melosso, M., Dore, L., Tamassia, F., Brogan, C. L., Hunter, T. R. et McGuire, B. A. (2019). The submillimeter rotational spectrum of ethylene glycol up to 890 ghz and application to alma band 10 spectral line data of ngc 6334i. *J. Phys. Chem. A*, 124(1):240–246.

[Nguyen *et al.*, 1998] Nguyen, M. T., Chandra, A. K. *et al.* (1998). Protonation and deprotonation energies of uracil implications for the uracil–water complex. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 94(9):1277–1280.

[Oka, 2011] Oka, T. (2011). Spectroscopy and astronomy: H_3^+ from the laboratory to the galactic center. *Faraday Discuss.*, 150:9–22.

[Ouerfelli, 2016] Ouerfelli, G. (2016). *Étude théorique de collisions d'intérêt interstellaire*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France.

[Perdew et Yue, 1986] Perdew, J. P. et Yue, W. (1986). Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, 33(12):8800.

[Perrot, 2010] Perrot, O. (2010). Cours de thermodynamique. *2eme Semestr IUT de Saint-Omer Dunkerque, Département GéFnie Thermique et énergie*, 2011(7).

[Pickett, 1991] Pickett, H. M. (1991). The fitting and prediction of vibration-rotation spectra with spin interactions. *J. Mol. Spectrosc.*, 148(2):371–377.

[Pople *et al.*, 1976] Pople, J. A., Binkley, J. S. et Seeger, R. (1976). Theoretical models incorporating electron correlation. *Int J Quantum Chem*, 10(S10):1–19.

[Pople *et al.*, 1989] Pople, J. A., Head-Gordon, M., Fox, D. J., Raghavachari, K. et Curtiss, L. A. (1989). Gaussian-1 theory: A general procedure for prediction of molecular energies. *J. Phys. Chem.*, 90(10):5622–5629.

[Populaire, 2018] Populaire, E. (2018). *BAHNES Aicha*. Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, Algerie.

[Rachida, 2016] Rachida, O. (2016). Thermodynamique. *Note de cours, Université des Sciences et de la Technologie D'Oran Mohamed BOUDIAF*.

[Ragavendran et Muthunatesan, 2015] Ragavendran, V. et Muthunatesan, S. (2015). Molecular structure and vibrational spectroscopic (ft-it, ft-raman) analysis of diphenyl carbazide by dft calculations. *History*, 14(42):84–97.

[Remijan *et al.*, 2008] Remijan, A. J., Hollis, J., Lovas, F., Stork, W. D., Jewell, P. et Meier, D. (2008). Detection of interstellar cyanoformaldehyde ($CNCHO$). *Astrophys. J. Lett.*, 675(2):L85.

[Rettig *et al.*, 2020] Rettig, A., Hait, D., Bertels, L. W. et Head-Gordon, M. (2020). Third-order møller–plesset theory made more useful? the role of density functional theory orbitals. *J. Chem. Theory Comput.*, 16(12):7473–7489.

[Rivilla *et al.*, 2019] Rivilla, V., Martín-Pintado, J., Jiménez-Serra, I., Zeng, S., Martin, S., Armijos-Abendano, J., Requena-Torres, M., Aladro, R. et Riquelme, D. (2019). Abundant z-cyanomethanimine in the interstellar medium: paving the way to the synthesis of adenine. *Mon. Not. R. Astron. Soc. Lett.*, 483(1):L114–L119.

[Roothaan, 1951] Roothaan, C. C. J. (1951). New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.*, 23(2):69.

[Schöier *et al.*, 2002] Schöier, F., Jørgensen, J., Van Dishoeck, E. et Blake, G. . (2002). Does iras 16293–2422 have a hot core? chemical inventory and abundance changes in its protostellar environment. *A&A*, 390(3):1001–1021.

[Schütz *et al.*, 2017] Schütz, M., Matsumoto, Y., Bouchet, A., Öztürk, M. et Dopfer, O. (2017). Microsolvation of the pyrrole cation (py+) with nonpolar and polar ligands: infrared spectra of py+–l n with l= ar, N_2, and H_2O ($n \leq 3$). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19(5):3970–3986.

[Sephton *et al.*, 2001] Sephton, M., Pillinger, C. et Gilmour, I. (2001). Supercritical fluid extraction of the non-polar organic compounds in meteorites. *Planet. Space Sci.*, 49(1):101–106.

[Siebert, 2008] Siebert, Friedrich et Hildebrandt, P. (2008). *Vibrational spectroscopy in life science*. John Wiley & Sons.

[Simbizi *et al.*, 2020] Simbizi, R., Gahungu, G. et Nguyen, M. T. (2020). Theoretical investigation of protonated thiophene and two of its nitrile substituted derivatives (2-cyanothiophene and 3-cyanothiophene). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22(42):24735–24743.

[Simbizi *et al.*, 2022] Simbizi, R., Nduwimana, D., Niyoncuti, J., Cishahayo, P. et Gahungu, G. (2022). On the of 2-and 3-cyanofurans and their protonated forms in interstellar medium conditions: quantum chemical evidence. *RSC Adv.*, 12(39):25332–25341.

[Snow et McCall, 2006] Snow, T. P. et McCall, B. J. (2006). Diffuse atomic and molecular clouds. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 44:367–414.

[Snyder *et al.*, 1974] Snyder, L., Buhl, D., Schwartz, P., Clark, F., Johnson, D., Lovas, F. et Giguere, P. (1974). Radio detection of interstellar dimethyl ether. *ApJ*, 191:L79.

[Solcà et Dopfer, 2001] Solcà, N. et Dopfer, O. (2001). Protonation of aromatic molecules: competition between ring and oxygen protonation of phenol (ph) revealed by ir spectra of phh+–arn. *Chem. Phys. Lett.*, 342(1-2):191–199.

[Sun *et al.*, 2020] Sun, J., Leroy, A. K., Ostriker, E. C., Hughes, A., Rosolowsky, E., Schruba, A., Schinnerer, E., Blanc, G. A., Faesi, C., Kruijssen, J. D. *et al.* (2020). Dynamical equilibrium in the molecular ism in 28 nearby star-forming galaxies. *ApJ*, 892(2):148.

[Sundius, 1990] Sundius, T. (1990). Molvib-a flexible program for force field calculations. *J. Mol. Struct.*, 218:321–326.

[Tercero *et al.*, 2015] Tercero, B., Cernicharo, J., López, A., Brouillet, N., Kolesniková, L., Motiyenko, R., Margulès, L., Alonso, J. et Guillemin, J.-C. (2015). Searching for trans ethyl methyl ether in orion kl. *A&A*, 582:L1.

[Tielens, 2008] Tielens, A. G. (2008). Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 46:289–337.

[Tomberg, 2013] Tomberg, A. (2013). Gaussian 09w tutorial. *An introduction to computational chemistry using G09W and Avogadro software*, pages 1–36.

[Tomić et Harrison, 2010] Tomić, S. et Harrison, N. (2010). Electronic structure of iii–v's semiconductors from b3lyp and pbe0 functionals. *In AIP Conference Proceedings*, volume 1199, pages 65–66. American Institute of Physics.

[Towler, 2000] Towler, M. (2000). An introductory guide to gaussian basis sets in solid-state electronic structure calculations. *European Summer School" Ab initio modeling in solid state chemistry", Torino, Italy.*

[Turner et Apponi, 2001] Turner, B. E. et Apponi, A. J. (2001). Microwave detection of interstellar vinyl alcohol, $CH_2 = CHOH$. *Astrophys. J. Lett.*, 561(2):L207.

[Vastel *et al.*, 2004] Vastel, C., Phillips, T. et Yoshida, H. (2004). Detection of D_2H^+ in the dense interstellar medium. *Astrophys. J. Lett.*, 606(2):L127.

[Vasyunin et Herbst, 2013] Vasyunin, A. et Herbst, E. (2013). Reactive desorption and radiative association as possible drivers of complex molecule formation in the cold interstellar medium. *ApJ*, 769(1):34.

[Wang et Bierbaum, 2017] Wang, Z.-C. et Bierbaum, V. M. (2017). Experimental and computational studies of the reactions of N and O atoms with small heterocyclic anions. *J. Phys. Chem. A*, 121(19):3655–3661.

[Zhao, 2008] Zhao, Yan et Truhlar, D. G. (2008). The m06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions,

excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four m06-class functionals and 12 other functionals. *Theor. Chem. Acc.*, 120(1):215–241.

[Ziurys *et al.*, 1992] Ziurys, L., Apponi, A. et Yoder, J. (1992). Detection of the quadrupole hyperfine structure in $HCNH^+$. *ApJ*, 397:L123–L126.

[Ziurys et Turner, 1986] Ziurys, L. M. et Turner, B. (1986). $HCNH^+$-a new interstellar molecular ion. *ApJ*, 302:L31–L36.

[Zuckerman *et al.*, 1975] Zuckerman, B., Turner, B., Johnson, D., Clark, F., Lovas, F., Fourikis, N., Palmer, P., Morris, M., Lilley, A., Ball, J. *et al.* (1975). Detection of interstellar trans-ethyl alcohol. *ApJ*, 196:L99–L102.

ANNEXE

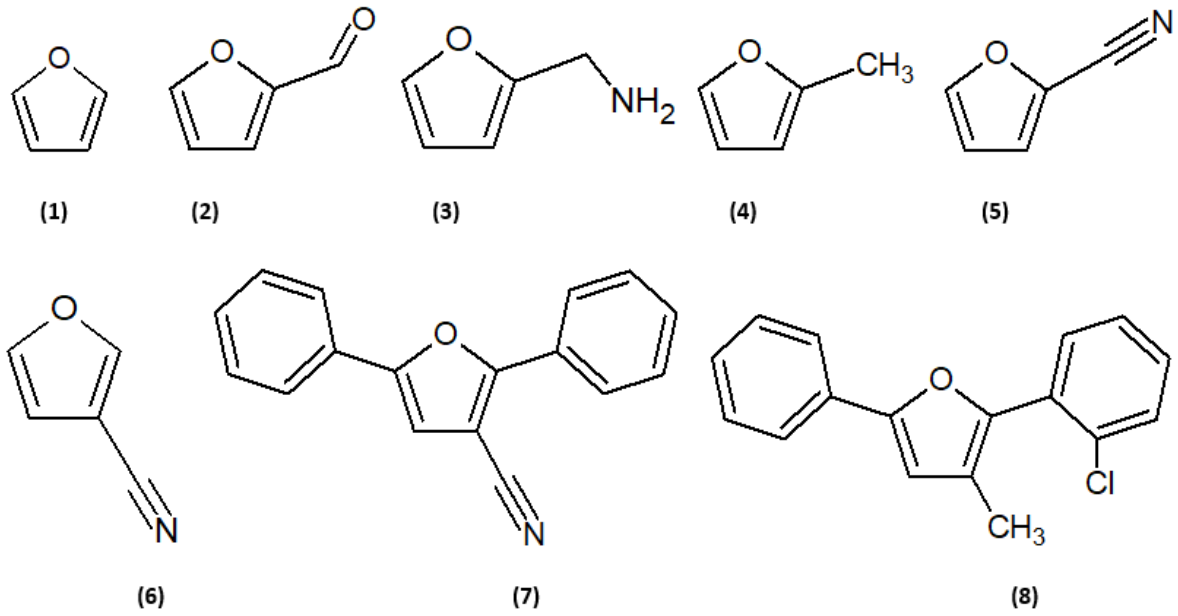


FIGURE A – Structures chimiques de Furane (**1**), Furfural (**2**), Fufurylamine (**3**), 2-methylfurane (**4**), 2-cyanofurane(**5**), 3-cyanofurane (**6**), 2,5-diphenylfuran-3-carbonitrile (**7**) et 2-(2-chlorophenyl)-5-phenylfuran-3-carbonitrile (**8**), utilisées pour la correction empirique du furane.

Tableau A.1 – Différence entre les paramètres géométriques (longueurs de liaison en Å, Angles de liaisons en ^{o}) et rotationnels (A, B et C en GHz), calculés à différents niveaux de théorie pour le furane.

Paramètres Géométriques	HF 6-31G(d)	MP2 6-31G(d,p)	MP3 6-311G(d)	M06-2X 6-31G(d,p)	B3LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31G(d,p)
$\Delta O1-C5/O1-C2$	-0.01829	0.00327	-0.00598	-0.00799	0.00209	0.00208
$\Delta C2=C3/C4=C5$	-0.0219	0.00541	-0.00013	-0.00475	-0.00033	-0.00045
$\Delta C3-C4$	0.01004	-0.00369	0.01098	0.00322	0.00435	0.00372
$\Delta C2-H6/c5-H9$	-0.00686	0.00017	0.00243	0.0034	0.00435	0.00372
$\Delta C3-H7/C4-H8$	-0.00676	-0.0006	0.00152	0.00208	0.00414	0.00334
$\Delta C5-O1-C2$	0.62876	0.06691	0.32932	1.1929	0.28262	0.28378
$\Delta O1-C2=C3/O1-C5=C4$	0.11719	0.16322	0.20281	-0.14589	-0.17813	-0.18946
$\Delta C5=C4-C3/C2=C3-C4$	-0.38168	0.17915	-0.31749	-0.08935	0.08627	0.09705
$\Delta O1-C2-H6/O1-C5-H9$	0.23764	-0.23397	0.03535	-0.1979	-0.25695	-0.09785
$\Delta C3-C4-H8/C4-C3-H7$	-0.31109	-0.34903	-0.19793	-0.44518	-0.56133	-0.52633
Moyenne	0.2445	-0.04505455	0.003455	0.04442273	-0.5566727	-0.03814727
σ	**0.06390064**	**0.01958831**	**0.02641876**	**0.14793516**	**0.042094457**	**0.03591182**

$\sigma = écart\ type$, $\Delta = Calc - Exp$

Tableau A.2.a – Correction empirique des longueurs de liaison (en Å) et des angles de liaison (en ^oC) du composé 1 et de la partie -CN pour les composés 5 et 6 à six niveaux théoriques différents.

Structures moleculaires	HF 6-31G(d)	MP2 6-31G(d,p)	B3LYP 6-31G(d)	M06-2X 6-31G(d,p)	B3LYP 6-31G(d,p)
			O1-C2		1.36408[a]
1	-0.018	0.003	0.002	-0.007	0.002
2	-0.036	-0.008	-0.016	-0.024	-0.016
3	-0.025	-0.005	-0.004	-0.013	-0.004
4	-0.027	0.007	-0.008	-0.018	-0.008
5	-0.036	-0.019	-0.016	-0.027	-0.016
7	-0.026	-0.007	-0.006	-0.017	-0.006
8	-0.02	0.003	-0.005	-0.013	-0.005
Moyenne[b]	-0.02685714	-0.003714286	-0.007571429	-0.017	-0.007571429
Corr.[c]	1.33722286	1.360365714	1.356508571	1.34708	1.356508571
			1.35153714[d]		
			C2=C3		1.36055[a]
1	-0.021	0.005	0.000	-0.004	0.000
2	0.005	0.031	0.028	0.022	0.027
3	-0.013	0.014	0.010	0.006	0.010
4	-0.011	0.000	0.021	0.018	0.022
5	0.006	0.034	0.026	0.020	0.025
7	-0.005	0.026	0.018	0.013	0.017
8	-0.001	0.024	0.021	0.016	0.020
Moyenne[b]	-0.00571429	0.019142857	0.017714286	0.013	0.017285714
Corr.[c]	1.35483571	1.379692857	1.378264286	1.37355	1.377835714
			1.37283571[d]		

[a]: la longueur de la liaison ou la valeur de l'angle mesurée avec B3LYP-631G(d,p).

[b]: la moyenne de la différence $(calc - exp)$ entre B3LYP/6-31G(d,p) et les autres méthodes pour les composés 1 à 8 de la figure 3.1.

[c]: correction de la longueur ou de l'angle de liaison calculée par la méthode B3LYP/6-631G(d, p) avec la moyenne de chaque méthode trouvée dans [b].

[d]: correction de la longueur ou de l'angle de liaison calculée par la méthode B3LYP/6-31G(d,p), toutes méthodes confondues pour 1, 2, 3, 4, 5, 7 et 8 (voir figure A).

Tableau A.2.b – Correction empirique des longueurs de liaison (en Å) et des angles de liaison (en ^oC) du composé 1 et de la partie -CN pour les composés 5 et 6 à six niveaux théoriques différents.

Structures moleculaires	HF 6-31G(d)	MP2 6-31G(d,p)	B3LYP 6-31G(d)	M06-2X 6-31G(d,p)	B3LYP 6-31G(d,p)
			C3-C4		1.43550[a]
1	0.010	-0.003	0.004	0.003	0.004
2	0.010	-0.002	0.002	0.003	0.002
3	0.007	-0.006	0.001	0.000	0.001
4	0.009	-0.004	0.003	0.002	0.003
5	0.010	0.003	0.005	0.004	0.005
7	0.012	-0.002	0.006	0.004	0.007
8	0.015	0.003	0.008	0.008	0.008
Moyenne[b]	0.0104286	-0.001571429	0.004142857	0.003428571	0.004285714
Corr.[c]	1.44592857	1.433928571	1.439642857	1.438928571	1.439785714
			1.43964286[d]		
			C2-H6/C5-H9		1.07872[a]
1	-0.006	0.000	0.003	0.003	0.004
2	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-
8	0.100	0.110	0.110	0.110	0.110
Moyenne[b]	0.047	0.055	0.0565	0.0565	0.057
Corr.[c]	1.12572	1.13372	1.13522	1.13522	1.13572
			1.13312[d]		
			C3-H7/C4-H8		1.07872[a]
1	-0.006	0.000	0.003	0.002	0.002
2	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-
5	0.139	0.149	0.150	0.156	0.160
7	0.137	0.145	0.148	0.147	0.148
8	0.100	0.110	0.110	0.110	0.110
Moyenne[b]	0.0925	0.101	0.10275	0.10375	0.105
Corr.[c]					
			1.17284[d]		

Tableau A.2.c – Correction empirique des longueurs de liaison (en Å) et des angles de liaison (en ^oC) du composé 1 et de la partie -CN pour les composés 5 et 6 à six niveaux théoriques différents.

Structures moleculaires	HF 6-31G(d)	MP2 6-31G(d,p)	B3LYP 6-31G(d)	M06-2X 6-31G(d,p)	B3LYP 6-31G(d,p)
Partie cyano					
C2-C9					1.41492[a]
5	0.00107	-0.00681	-0.00906	-0.00369	-0.00907
7	-0.00068	-0.00976	-0.01138	-0.00616	-0.0138
8	0.00711	-0.00177	0.00608	0.00224	-0.00618
Moyenne[b]	0.0025	-0.006113333	-0.004786667	-0.002536667	-0.009683333
Corr.[c]	1.41742	1.408806667	1.410133333	1.412383333	1.405236667
1.410796[d]					
C9-N10					1.41492[a]
5	-0.00994	0.03777	0.01769	0.01121	0.01768
7	-0.00751	0.04045	0.0202	0.01382	0.02017
8	-0.0116	0.03619	0.01646	0.0095	0.01648
Moyenne[b]	-0.00968333	0.038136667	0.018116667	0.01151	0.01811
Corr.[c]	1.15457667	1.202396667	1.182376667	1.17577	1.18237
1.179498[d]					
C2-C9-N10					178, 68527[a]
5	1.0269	1.5612	1.1066	1.6273	1.121
7	-0.8455	-0.57138	-0.92328	-0.5074	-0.091149
8	-0.90513	-1.25214	-0.9747	-0.9638	-0.967
Moyenne[b]	-0.24124333	-0.08744	-0.263793333	0.052033333	0.020950333
Corr.[c]	178.444027	178.59783	178.4214767	178.7373033	178.7062203
178.581371[d]					

Tableau A.3.a – Variations des constantes de rotation en fonction des variations des angles et des longueurs de liaison du composé 1 en utilisant B3LYP/6-31G(d,p).

Paramètres géométriques	Les constantes rotationnelles (MHZ).			
Longueurs de liaison				
	Variation	ΔA	ΔB	ΔC
O1-C2/O1-C5	+0.002	-0.0104	-0.0101	-0.0051
	-0.002	0.0105	0.0101	0.0051
	+0.004	-0.020.8	-0.0202	-0.0102
	-0.004	0.0210	0.0202	0.0103
	+0.006	-0.0312	-0.0303	-0.0154
	-0.006	0.0315	0.0303	0.0154
C2=C3/C5=C4	+0.002	-0.0024	-0.016.9	-0.0049
	-0.002	0.0024	0.0170	0.0049
	+0.004	-0.0047	-0.0338	-0.0098
	-0.004	0.0048	0.033.9	0.0098
	+0.006	-0.0071	-0.0506	-0.0147
	-0.006	0.0072	0.0509	0.0147
C3-C4	+0.002	-0.0113	0.0017	-0.0023
	-0.002	0.0114	-0.0017	0.0023
	+0.004	-0.0227	0.0034	-0.0047
	-0.004	0.0228	-0.0034	0.0047
	+0.006	-0.0034	0.005.1	-0.007
	-0.006	0.0034	-0.0051	0.007
C2-H6/C5-H9	+0.002	-0.0026	-0.0005	-0.0008
	-0.002	0.0026	0.0006	0.0008
	+0.004	-0.0052	-0.0011	-0.0015
	-0.004	0.0052	0.0011	0.0015
	+0.006	-0.0078	-0.0016	-0.0023
	-0.006	0.0078	0.0016	0.0023
C3-H7/C4-H8	+0.002	-0.0012	-0.002	-0.0008
	-0.002	0.0012	0.002	0.0008
	+0.004	-0.0024	-0.004	-0.0016
	-0.004	0.0024	0.004	0.0016
	+0.006	-0.0036	-0.006	-0.0024
	-0.006	0.0036	0.006	0.0024
Angles de liaison				
O1-C2=C3	+0.2	0.011.4	-0.0011.8	-0.000.2
	-0.2	-0.0114	0.00118	0.0002
	+0.4	0.0230	-0.0235	-0.0004
	-0.4	-0.022.8	0.0237	0.0004
	+0.6	0.0345	-0.035.2	-0.0006
	-0.6	-0.0342	0.0355	0.0006

Tableau A.3.b – Variations des constantes de rotation en fonction des variations des angles et des longueurs de liaison du composé 1 en utilisant B3LYP/6-31G(d,p).

Paramètres géométriques	Les constantes rotationnelles (MHZ).			
	Variation	ΔA	ΔB	ΔC
C2=C3-C4/C5=C4-C3	+0.2	-0.0017	0.0015	0.0000
	-0.2	0.0036	-0.0033	0.0000
	+0.4	-0.003	0.0028	0.0000
	-0.4	0.0071	-0.0066	0.0000
	+0.6	-0.0041	0.0038	0.0000
	-0.6	0.0107	-0.0099	0.0000
O1-C2-H6/O1-C5-H9	+0.2	-0.0070	0.0068	0.0000
	-0.2	0.0070	-0.0068	0.0000
	+0.4	-0.0140	0.0136	-0.0001
	-0.4	0.0141	-0.0136	-0.0001
	+0.6	-0.0210	0.0205	-0.0001
	-0.6	0.0211	-0.0204	-0.0001
C2=C3-H7/C5=C4-H8	+0.2	0.0030	0.0029	0.0000
	-0.2	-0.0029	-0.0029	0.0000
	+0.4	-0.0059	0.0058	0.0000
	-0.4	0.0059	-0.0058	0.0000
	+0.6	-0.0088	0.0087	0.0000
	-0.6	0.0088	-0.0086	0.0000
C2-O1-C5	+0.2	-0.0048	0.0051	0.0002
	-0.2	0.0048	-0.0051	-0.0002
	+0.4	-0.0096	0.0102	0.0003
	-0.4	0.0096	-0.0102	-0.0003
	+0.6	-0.0144	0.0154	0.0004
	-0.6	0.0144	-0.0153	-0.0004