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

Thermodynamique et spectroscopie de la protonation des dicyanofuranes : étude computationnelle

Bukuru, Thierry

2023-03
UB
https://repository.ub.edu.bi/handle/123456789/426

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 DES DICYANOFURANES : ETUDE COMPUTATIONNELLE

par

BUKURU Thierry

MEMOIRE

Présenté en vue de l'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, Mars 2023

Les membres du jury

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

Dédicaces

A mes parents,
A mes frères et sœurs,
A toute ma famille,
A mes amis.

Remerciements

La préparation minutieuse et méticuleuse de ce travail a été réalisée avec l'aide appréciable de mon Directeur de mémoire Pr GAHUNGU Godefroid et de mon Co-directeur Dr SIMBIZI René, que je tiens à remercier tout particulièrement, pour m'avoir proposé un tel sujet de recherche intéressant. En effet, grâce à eux j'ai pu acquérir une expérience enrichissante sur la formation des composés hétérocycliques et des formes protonées dans le milieu interstellaire. Je les remercie aussi pour leurs nombreux conseils, leur patience et leur altruisme qui resteront pour moi un modèle à suivre.
Mes chaleureux remerciements vont à tous les enseignants et professeurs qui ont participé à ma formation plus particulièrement ceux de Master de Physique. Mes sincères remerciements s'adressent aussi au Pr NYENGERI Hippolyte, responsable du programme de Master de Physique, pour ses dévouements et conseils qu'il ne cessait de nous prodiguer. Je remercie les membres du jury pour avoir accepté de lire ce travail et de procéder à son évaluation. Je n'oublie pas mes camarades et amis, avec qui j'ai partagé les meilleurs moments durant mon cursus, mais aussi les moments les plus difficiles, qui resteront gravés dans le livre des souvenirs. Enfin, je reviens à la source de mon existence, à mes chers parents, que je gratifie d'abnégation et de dévouement ; que je remercie d'avoir imprégné en moi l'importance de l'éducation et du savoir. J'espère simplement vous procurer un peu de satisfaction et de fierté par l'aboutissement de ce travail, qui n'est au fond qu'une étape importante de mon aventure.

Résumé

La littérature scientifique est encore très pauvre en matière de données thermodynamiques, spectroscopiques théoriques et expérimentales pour les dérivés nitriles disubstitués protonés du furane : 23-cyanofurane, 24-cyanofurane, 25-cyanofurane et 34-cyanofurane ($23CNFH^+$, $24CNFH^+$, $25CNFH^+$ et $34CNFH^+$). Ces données sont pourtant d'une importance capitale pour les astrophysiciens et astrochimistes dans la détection des 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 a été réalisée sur les dérivés nitriles disubstitués du furane. Les propriétés thermochimiques telles que l'affinité du proton (AP) du furane et des dicyanofuranes, les variations d'enthalpie ($\Delta_r H$), d'entropie ($\Delta_r S$) et d'énergie libre de Gibbs ($\Delta_r G$) des réaction donnant ces espèces à différentes températures (5K, 10K, 150K et 298,15K) basées sur des méthodes de calcul modernes (G2(MP2), G3 et G4) ont été étudiées. Les résultats obtenus ont montré que 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 des dicyanofuranes. Les valeurs de $\Delta_r H$, $\Delta_r S$ et $\Delta_r G$ calculées dans les conditions de température et de pression se rapprochant ou similaires à celles des milieux interstellaires où on espère trouver ces espèces chimiques, révèlent des réactions spontanées qui les produisent. De plus, les structures hyperfines quadripolaires et des spectres vibrationnels et rotationnels qui sont des outils essentiels pour la caractérisation et l'identification des espèces moléculaires 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, spectroscopie, dicyanofuranes, milieu interstellaire.

Abstract

The scientific literature is still very poor in theoretical thermodynamic, spectroscopic and experimental data for the protonated disubstituted nitriles derivatives of furan : 23-cyanofuran, 24-cyanofuran, 25-cyanofuran and 34-cyanofuran ($23CNFH^+$, $24CNFH^+$, $25CNFH^+$ and $34CNFH^+$). These data are however of paramount importance for astrophysicists and astrochemists in the detection of new species in the interstellar medium (ISM), the discovery of which has not yet been reported in the literature. It is in this perspective that we have carried out a computational study based on quantum chemistry on disubstituted nitriles derivatives of furan. Thermochemical properties such as proton affinity (PA) of furan and dicyanofurans, enthalpy (Δ_r H), entropy (Δ_r S) and Gibbs free energy (Δ_r G) variations of the reactions giving these species at different temperatures (5K, 10K, 150K and 298.15K) based on modern computational models (G2(MP2), G3, and G4) have been studied. The results have shown that the protonation favors the α position for furan while the PA values show that protonation favors the nitrogen atom in the case of dicyanofurans. The values of Δ_rH, Δ_rS and Δ_rG calculated in conditions of temperature and pressure close or similar to those of the environments of ISM where we hope to find these chemical species, reveal the spontaneous reactions which produce them. Moreover, the hyperfine quadrupolar structures and the vibrational and rotational spectra which are essential tools for the characterization and identification of molecular species are discussed for the different temperatures considered. The results reported in this work are expected to assist astrophysicists and astrochemists in the search for new chemical species in interstellar environments.
Key words : protonation, thermodynamics,spectroscopy, dicyanofurans, interstellar medium.

Table des matières

Les membres du jury **i**

Dédicaces **ii**

Remerciements **iii**

Résumé **iv**

Abstract **v**

Table des matières **vi**

Liste des tableaux **viii**

Liste des figures **x**

Liste des sigles et Abréviations **xi**

Avant-propos **xii**

1 INTRODUCTION GENERALE **1**

1.1 Contexte 1

1.2 Problématique 1

1.3 Intérêt de l'étude 2

1.4 Objectifs de l'étude 3

1.5 Hypothèses de recherche 3

2 MATÉRIEL ET MÉTHODES **4**

2.1 Thermodynamique chimique 4

2.1.1 Notion de système thermodynamique et milieu extérieur 4

2.1.2 Energie interne U 4

2.1.3 Enthalpie d'une réaction chimique 5

2.1.4 Transformation spontanée 5

2.1.5 Entropie et énergie libre de Gibbs 5

2.1.6 Affinité du proton 6

2.2 Méthodes de chimie quantique 6

2.2.1 Description d'un système moléculaire 7
2.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer 8
2.2.3 Détermination des énergies des mouvements électroniques 11
2.2.4 Bases d'orbitales atomiques 17
2.2.5 Logiciel Gaussian 09 19
2.2.6 Détermination des énergies des mouvements nucléaires 20

3 THERMODYNAMIQUE ET SPECTROSCOPIE DE LA PROTONATION DES DICYANOFURANES 30
3.1 Structures moléculaires 30
3.2 Spectroscopie rotationnelle des dicyanofuranes protonés 34
3.3 Spectroscopie vibrationnelle des dicyanofuranes protonés 42
3.4 Thermodynamique chimique 54
3.4.1 Variations des fonctions d'états 54
3.4.2 Sites de protonation 54
3.4.3 Evolution des fonctions d'état $\Delta_r H$, $\Delta_r G$ et $\Delta_r S$ 58

CONCLUSION GÉNÉRALE ET RECOMMANDATIONS 62

Bibliographie 63

Annexe 70

Liste des tableaux

3.1 Longueurs de liaison optimisées à l'aide de B3LYP/6-31(d,p) (avec corrections empiriques) pour le furane, 23CNFH$^+$, 24CNFH$^+$, 25CNFH$^+$ et 34CNFH$^+$ 32

3.2 Angles de liaison optimisés à l'aide de B3LYP/6-31(d,p) (avec corrections empiriques) pour le furane, 23CNFH$^+$, 24CNFH$^+$, 25CNFH$^+$ et 34CNFH$^+$ 33

3.3 Valeurs calculées des constantes rotationnelles (MHz), moment dipolaire (debye), constante centrifuge (kHz), moment d'inertie (amu Å^2), constantes quadrupolaires et des constantes d'assymétrie. 36

3.4 Fréquences et intensités calculées pour les structures hyperfines de raies les plus fortes de 23$CNFH^+$. 40

3.5 Fréquences et intensités calculées pour les structures hyperfines de raies les plus fortes de 24$CNFH^+$. 40

3.6 Fréquences et intensités calculées pour les structures hyperfines de raies les plus fortes de 25$CNFH^+$. 41

3.7 Fréquences et intensités calculées pour les structures hyperfines de raies les plus fortes de 34$CNFH^+$. 41

3.8 Fréquences (cm^{-1}), intensités infrarouges ($km.mol^{-1}$), 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 23CNFH$^+$. 44

3.9 Fréquences (cm^{-1}), intensités infrarouges ($km.mol^{-1}$), 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 24CNFH$^+$. 45

3.10 Fréquences (cm^{-1}), intensités infrarouges ($km.mol^{-1}$), 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 25CNFH$^+$. 46

3.11 Fréquences (cm^{-1}), intensités infrarouges ($km.mol^{-1}$), 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 34CNFH$^+$. 47

3.12 Distribution de l'énergie potentielle des modes vibrationnels fondamentaux de 23CNFH$^+$. 48

3.13 Distribution de l'énergie potentielle des modes vibrationnels fondamentaux de 24CNFH$^+$. 49

3.14 Distribution de l'énergie potentielle des modes vibrationnels fondamentaux de 25CNFH$^+$. 50
3.15 Distribution de l'énergie potentielle des modes vibrationnels fondamentaux de 34CNFH$^+$. 52
3.16 Variations de l'enthalpie, de l'entropie et de l'energie libre des réactions . . 54
3.17 Affinité du proton (AP) du furane obtenu à l'aide des méthodes G2MP2,G3,G3B3 et G4 aux différents sites de protonation et températures ($T = 298K$ et $T = 10K$) 55
3.18 Affinité du Proton (AP en kJ/mol) obtenu à l'aide des méthodes G2(MP2), G3B3 et G4 de 23CNF et 24CNF aux différents sites de protonation et températures ($T = 298\ K$, $T = 150\ K$, $T = 10\ K$ et $T = 5\ K$) 56
3.19 Affinité du Proton (AP en kJ/mol) obtenu à l'aide des méthodes G2(MP2), G3B3 et G4 de 25CNF et 34CNF aux différents sites de protonation et températures ($T = 298\ K$, $T = 150\ K$, $T = 10\ K$ et $T = 5\ K$) 57
3.20 Evolution 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), G3 et G4 en phase gazeuse produisant de l'hydrogène, du cyanofurane et leurs formes protonées (T=298K et 10K pour $P = 10^{-5}atm$). 59
3.21 Evolution 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,G3 et G4 en phase gazeuse produisant de l'hydrogène, du cyanofurane et leurs formes protonées (T=150K et 5K pour $P = 10^{-5}atm$). 60
A.3.1 Correction empirique des longueurs de liaison (en Å) et des angles de liaison (en ^{o}) du composé **1** et de la partie -CN pour les composés **5** et **6** à six niveaux théoriques différents. 70
A.3.2 Correction empirique des longueurs de liaison (en Å) et des angles de liaison (en ^{o}) du composé **1** et de la partie -CN pour les composés **5** et **6** à six niveaux théoriques différents. 71
A.3.3 Correction empirique des longueurs de liaison (en Å) et des angles de liaison (en ^{o}) du composé **1** et de la partie -CN pour les composés **5** et **6** à six niveaux théoriques différents. 72
A.3.4 Diffénce 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. 73
A.3.5 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). . 74
A.3.6 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). . 75

Liste des figures

2.1 Distribution des peuplements relatifs des niveaux d'énergies rotationels en fonction du moment angulaire total de la molécule 27

3.1 Structures chimiques du furane, dicyano-2,3-furane (23CNF), dicyano-2,4-furane (24CNF), dicyano-2,5-furane (25CNF), dicyano-3,4-furane (34CNF). 31
3.2 Structures optimisées à l'aide de B3LYP/6-31G(d,p) pour : (a) 23CNFH$^+$, (b) 24CNFH$^+$, (c) 25CNFH$^+$, (d) 34CNFH$^+$ et de cyanure d'hydrogène protonées(rouge = O, gris = C, Bleu = N et gris clair = H). 31
3.3 Structures hyperfines des spectres de 23CNFH$^+$ (a) et de 24CNFH$^+$ (b) à des températures différentes. 37
3.4 Structures hyperfines des spectres de 25CNFH$^+$ (a) et de 34CNFH$^+$ (b) à des températures différentes. 38
3.5 Spectres IR calculés pour (a) 23CNFH$^+$, (b)24CNFH$^+$, (c) 25CNFH$^+$ et (d) 34CNFH$^+$ 42
3.6 Spectres de vibration Raman pour (a) 23CNFH$^+$, (b) 24CNFH$^+$, (c) 25CNFH$^+$ et (d) 34CNFH$^+$. 43

Liste des sigles et Abréviations

AO : Orbitales Atomiques
AP : Affinité du proton
CLOA : Combinaisons linéaires des orbitales atomiques
CBS : Base Complète (en anglais : Complete Base Set)
CG : Gaussiens Contractés
CSF : Configuration State Function
DFT : Théorie de la Fonctionnelle de Densité
GGA : Generalized gradient approximation (Approximation du gradient généralisé)
GTO : Gaussian-Type Orbital (Orbital de Type Gaussian)
FH : Fonctionnelle hybride
HF : Hartree-Fock
MIS : Milieu interstellaire (en anglais : Interstellar medium : ISM)
IR : Infrarouge
LDA : Local density approximation (Approximation de la densité locale)
LSDA : Local spin density approximation (Approximation de la densité de spin locale)
OM : Orbitales Moléculaires
PED : Potential Energy Distribution (Distribution d'Energie Potentielle
RMN : Résonance magnétique nucléaire
STO : Slater-Type Orbital (orbital de Type Slater)
SCF : Self Consistent Field (Champ auto-cohérent)
TMC-1 : Taurus molecular 1
2CNT : 2-cyanothiophène
3CNT : 3-cyanothiophène
23CNF : dicyano-2,3-furane
23CNFH$^+$: dicyano-2,3-furane protoné
24CNF : dicyano-2,4-furane
24CNFH$^+$: dicyano-2,4-furane protoné
25CNF : dicyano-2,5-furane
25CNFH$^+$: dicyano-2,5-furane protoné
34CNF : dicyano-3,4-furane
34CNFH$^+$: dicyano-3,4-furane protoné

Avant-propos

Le présent travail de mémoire a été réalisé dans le cadre de l'obtention du diplôme de fin d'étude du deuxième cycle des enseignements de l'Université du Burundi.

L'objectif de ce mémoire est de fournir les données thermodynamiques et spectroscopiques à la communauté scientifique afin d'enrichir la littérature qui demeure encore très pauvre en matière de ces données d'intérêt astrophysique.

En effet, ces données permettent d'identifier et de caractériser les espèces chimiques susceptibles de se trouver dans les MIS et de connaître les conditions de température et de pression qui règnent dans ces milieux.

Dans ce travail, nous déterminons les structures moléculaires des dicyanofuranes, nous fournissons également les données théoriques thermodynamiques des réactions chimiques produisant ces espèces et leurs formes protonées, nous établissons et analysons les spectres vibrationnels et rotationnels où les structures hyperfines quadripolaires. Ces résultats permettent de sonder les MIS.

Chapitre 1

INTRODUCTION GENERALE

1.1 Contexte

Pour comprendre la formation et l'évolution de l'univers, les astrophysiciens et les astrochimistes s'orientent vers la compréhension de la formation des molecules et de la matière constituant le milieu interstellaire (MIS), un environnement à conditions de température, de pression et de densité diversifiées, particulièrement peu propice à la formation et la survie de toute molécule [Chapuis *et al.*, 2021]. Cependant, ils ont déjà détecté un grand nombre de molécules dans le MIS grâce à l'analyse des spectres rotationnel, vibrationnel et électronique. Ils ne se limitent pas au niveau de notre galaxie mais aussi étendent leurs études au-delà, dans les milieux extragalactiques. Notre étude s'interesse plus particulièrement au MIS de notre galaxie où on a constaté qu'il existe des espèces chimiques qui se forment malgré les conditions qui ne favorisent pas leur formation. Cela a intrigué la communauté scientifique notamment les astrophysiciens et les astrochimistes.

1.2 Problématique

Dans les milieux très froids, les premiers ions et radicaux moléculaires (CN, CH et CH^+)[Douglas et Herzberg, 1941][McGuire, 2018] ont été détectés vers les années 1930-1940 dans le spectre d'absorption du visible. Dès lors, le nombre d'espèces moléculaires découvertes dans ces milieux n'a pas cessé d'augmenter. Aujourd'hui, on compte plus de 220 espèces moléculaires qui ont été déjà détectées dans ce milieu [McGUIRE, 2021]. La plupart de ces espèces ont été découvertes grâce à l'étude des transitions rotationnelles. Parmi ces molécules, il y a des molécules organiques, inorganiques et des molécules protonées. Les molécules organiques observées sont nombreuses. Nous pouvons citer par exemple : 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 [Lovas *et al.*, 2007] (CN-CHO) et dimethyl ether [Snyder *et al.*, 1974] (CH_3OHCH_3), ethanol (CH_3CH_2OH) [Zuckerman *et al.*, 1975], etc. Quant aux molécules inorganiques, on peut citer : AlCl,

NaCl, KCl [Cabezas *et al.*, 2020], HeH^+ et AlOH [Güsten *et al.*, 2019] etc.
Le cyanogène protoné $HCNH^+$ [Ziurys *et al.*, 1992], ($NCCNH^+$) [Bacmann *et al.*, 2012], H_2COH^+[Bacmann *et al.*, 2012] et la molécule D_2H^+ [Vastel *et al.*, 2004] sont des exemples de molécules protonées déjà détectées dans le MIS. Les molécules hydrocarbonées ont été aussi découvertes dans les MIS, la plupart d'entre elles contiennent le groupe fonctionnel cyano ($-C \equiv N$) [McNaughton *et al.*, 2018] notamment : $C_{10}H_7CN$ [McGUIRE, 2021], le cyanocyclopentadiène (c - C_5H_5CN) [McCarthy *et al.*, 2021], $HC_{11}N$ [McGUIRE, 2021], $HC_4NCHCCCH = CCHCN$, $H_2C = CHC_3N$ [McCarthy *et al.*, 2021]. L'éther diméthylique doublement deutéré CH_3OCHD_2 a été récemment découvert dans le milieu interstellaire [Richard *et al.*, 2021] en 2021. Parmi les espèces aromatiques cycliques, seuls trois composés ont été identifiés par des transitions rotationnelles dans l'espace. Il s'agit de benzène [**?**] (C_6H_6), le benzonitrile (c $-$ C_5H_5CN) [McGuire, 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 ces molécules, 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 [**?**] dans la nébuleuse protoplanétaire CRL 618. Malheureusement, les composés O-hétérocyclique et N-hétérocyclique ne sont pas encore détectés, malgré une présence probable du furane et ses dérivés alkylés (furane, benzofuranes, dibenzofuranes) constatée dans les chondrites carbonées trouvées sur Terre [Sephton *et al.*, 2001],[Materese *et al.*, 2015]. Lattelais et ses collaborateurs (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 [Lattelais *et al.*, 2010]. Les molécules hétérocycliques à cinq chaînons avec leurs dérivées nitriles du furane peuvent exister dans ces milieux. Or, les données spectroscopiques et thermodynamiques nécessaires pour la détection de nouvelles espèces aromatiques protonées sont insuffisantes dans la littérature.

1.3 Intérêt de l'étude

La présent travail fournit les données thermodynamiques et spectroscopiques aux astrochimistes qui leur permettront de confirmer leurs données expérimentales lors du sondage des molécules présentes dans le MIS. Ces données spectroscopiques permettent de caractériser les espèces chimiques présentes dans le MIS [Ouerfelli, 2016]. Les astronomes sont de plus en plus convaincus de l'utilité de la détection des molécules interstellaires dans l'étude du MIS. Ces données spectroscopiques leur permettent de connaître les conditions physiques et chimiques dans lesquelles ces molécules existent telles que la température et la pression. En particulier, l'étude des molécules interstellaires a aidé à clarifier particu-

lièrement les stades d'évolution 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 [Imane, 2013]. Pour les astrophysiciens et les astrochimistes, 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 plus particulièrement pour les composés O-hétérocycliques, dérivés du furane, contenant le groupe fonctionnel cyano (-C≡ N).
Les objectifs spécifiques de cette étude sont les suivantes :

- déterminer des structures moléculaires des dicyanofuranes ;
- 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 Hypothèses de recherche

Les travaux théoriques récents 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 ont montré que les réactions produisant ces espèces peuvent se réaliser de 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 disubstitués 23CNF, 24CNF, 25CNF et 34CNF dans les mêmes conditions n'est pas encore connu. Les hypothèses suivantes nous serviront dans la conduite de cette étude :

a) la formation des dicyanofuranes (23CNF, 24CNF, 25CNF et 34CNF) peut se faire de façon spontanée dans les conditions de température et de pression du MIS ;
b) la protonation des dicyanofuranes ($23CNFH^+, 24CNFH^+, 25CNFH^+$ et $34CNFH^+$) peut se faire de façon spontanée dans les MIS.

Chapitre 2

MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Thermodynamique chimique

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, etc.) et d'entropie S.

2.1.1 Notion de système thermodynamique et milieu extérieur

Un système est une matière ou une portion de l'espace y compris son contenu, limitée par une paroi réelle ou fictive du milieu extérieur. L'ensemble du système et du milieu extérieur constitue l'univers.

2.1.2 Energie interne U

L'énergie interne d'un système ou d'un corps est le contenu en énergie de ce système [Perrot, 2010]. 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 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].
La variation de l'énergie interne peut résulter de transferts de travail, de chaleur et de matière entre le système et le milieu extérieur. Lorsqu'un système échange de l'énergie avec le milieu extérieur (transfert thermique Q et de travail W), son énergie interne varie d'une quantité ΔU telle que :

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

2.1.3 Enthalpie d'une réaction chimique

L'enthalpie d'une molécule est l'énergie interne de la molécule à laquelle s'ajoute le travail que ce système doit exercer contre la pression extérieure pour occuper son volume. Il s'agit d'une fonction d'état définie par la relation [Perrot, 2011, Perrot, 2010] :

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

C'est l'énergie requise pour former ou briser cette molécule. Au cours d'une réaction chimique, les réactifs se transforment en produits et leurs enthalpies changent. La différence entre l'enthalpie des produits et celle des réactifs est appelée variation d'enthalpie d'une réaction chimique ΔH. Cette variation est donnée par l'expression :

$$\Delta H = H(Produits) - H(réactifs) \tag{2.3}$$

L'équation 2.3 donne l'enthalpie d'une réaction chimique quelconque.

2.1.4 Transformation spontanée

Une transformation spontanée est une transformation qui se produit naturellement sans apport d'énergie extérieure. Elle se définit aussi comme une transformation pour laquelle l'entropie totale (système + extérieur) tend à augmenter.

2.1.5 Entropie et énergie libre de Gibbs

Au cours d'une réaction chimique, qui a lieu à pression constante, on a :

$$\Delta H_{syst} = -\Delta H_{ext} \tag{2.4}$$

Et si la température est constante, l' entropie du milieu extérieur est donnée par :

$$\Delta S_{ext} = \frac{\Delta H_{ext}}{T} = -\frac{\Delta H_{sys}}{T} \tag{2.5}$$

Pour déterminer si une réaction est spontanée ou non, il faut déterminer deux variations d'entropie : celle du système et celle du milieu extérieur. Pour une réaction chimique à pression et température constante la variation d'entropie totale est donnée par :

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T} \tag{2.6}$$

La variation totale d'entropie (système+extérieur) doit être positive ($2^{ème}$ principe de la thermodynamique) pour que le processus soit spontané, on a donc :

$$\begin{aligned} &\Delta S_{tot} > 0 \\ &\Delta S - \frac{\Delta H}{T} > 0 \\ &T\Delta S > \Delta H \end{aligned} \tag{2.7}$$

Ceci implique :

$$\underbrace{\Delta H - T\Delta S}_{Nouvelle\ \ fonction\ \ d'état} < 0 \tag{2.8}$$

Pour simplifier l'étude de la variation totale de l'entropie, il faut introduire une nouvelle fonction d'état appelée Énergie libre ou Enthalpie libre de Gibbs (G) telle que :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{2.9}$$

La réaction chimique sera spontanée si $\Delta G < 0$. Il faut noter qu'une réaction chimique peut avoir un $\Delta S < 0$, donc une diminution d'entropie, et être spontanée. C'est la variation totale de l'entropie (système + extérieur) qui doit être positive pour que le processus soit spontané.

2.1.6 Affinité du proton

L'affinité du proton est l'opposé de la variation d'enthalpie correspondante [Lias *et al.*, 1984]. Pour des particules isolées, l'énergie totale du système protoné E(AH^+) remonte toujours lors de l'arrachement du proton : la molécule protonée (AH^+) est plus stable que (A + H^+), système dans lequel le proton est séparé de A. Le proton H^+ est en effet une particule très petite qui trouve toujours sur une espèce chimique un endroit de densité électronique suffisante (site de protonation le plus favorable) pour venir s'y fixer. La différence d'énergie entre E (A + H^+) et E (AH^+) s'appelle affinité protonique (AP) de A. Elle caractérise l'aptitude de l'espèce chimique à capter le proton.
Dans ce travail, nous allons déterminer les valeurs des variations de ces fonctions d'état des réactions produisant les dicyanofuranes et leurs formes protonées à l'aide des méthodes de la chimie quantique qui sont décrites dans la section 2.2.

2.2 Méthodes de chimie quantique

L'objectif premier de la chimie quantique est la description et la prédiction des structures électroniques des systèmes atomiques et moléculaires que nous decrivons dans la section suivante, ainsi que divers phénomènes physico-chimiques s'y produisant. L'avènement de l'informatique et les progrès continus que connaît cette discipline durant la deuxième moitié du $XX^{ème}$ siècle en matière de puissance calculatoire et de développement d'algorithmes, permet de mettre en pratique les concepts de la chimie quantique

par simulation numérique [Boutin et Vuilleumier, 2011, Werner *et al.*, 2012]. Grâce aux calculs ab initio qui, par définition, ne font intervenir aucun paramètre expérimental, la simulation numérique permet d'étudier par exemple la structure et le spectre électronique d'une molécule par une approche complètement non-empirique. Les calculs ab initio sont un lien entre théorie et expérience et une aide pour comprendre et interpréter les résultats expérimentaux quand ils existent. Ils permettent aussi de prédire des mouvements ou des structures moléculaires très difficiles ou impossibles à étudier expérimentalement ou encore des phénomènes moléculaires trop rapides ou trop lents pour l'expérience. C'est une telle démarche que nous avons exploitée dans notre étude.

2.2.1 Description d'un système moléculaire

Un système moléculaire est constitué de N noyaux de masses M_1, ..., M_N et de n électrons, l'ensemble pouvant être neutre, chargé positivement ou négativement (ions moléculaires). L'état d'un tel système physique est décrit par une fonction d'onde $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$ dépendant des coordonnées des N noyaux (notées $\mathbf{R}$) et des n électrons (notées $\mathbf{r}$). Si le système est isolé, les forces à considérer dans le domaine des énergies moléculaires (meV à quelques keV) sont les forces électrostatiques d'attraction entre noyaux et électrons, de répulsion noyaux-noyaux et électrons-électrons et les interactions spin-orbite. L'évolution de ce système est régie par l'équation de Schrödinger [Kosloff et Kosloff, 1983] :

$$H\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \tag{2.10}$$

où H est l'opérateur Hamiltonien et $\hbar$ la constante de Planck réduite. Dans une description quantique non relativiste, l'hamiltonien d'un tel système s'écrit [Hehre et J, 2003] :

$$H = T_e + T_N + V_{Ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{NN}(\mathbf{R}) \tag{2.11}$$

Avec

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{I=1}^{N}\frac{\nabla_I^2}{M_I}; \tag{2.12}$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2; \tag{2.13}$$

$$V_{Ne} = -\sum_{i=1}^{n}\sum_{I=1}^{N}\frac{Z_I e^2}{4\pi\varepsilon_0 \mathbf{r}_{iI}}; \tag{2.14}$$

$$V_{ee} = \sum_{i<j}^{n}\sum\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \mathbf{r}_{ij}}; \tag{2.15}$$

$$V_{NN} = \sum_{I<J}^{N}\sum\frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\varepsilon_0 \mathbf{R}_{IJ}} \tag{2.16}$$

Le terme (2.12) est l'énergie cinétique des noyaux et (2.13) est l'énergie cinétique correspondant aux mouvements des électrons.

Les termes (2.14), (2.15), (2.16) sont les énergies potentielles .
L'Hamiltonien total (2.11) s'écrit d'une manière simple dans le système d'unités atomiques (u.a.) ainsi défini :

- l'unité de masse est la masse au repos de l'électron
- l'unité de charge est telle que $e = 1$ si $\varepsilon_0 = 1/4\pi$
- l'unité de longueur est le rayon de Bohr
- l'unité du moment cinétique est la constante de Planck réduite $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

comme suit [Hehre et J, 2003] :

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2 - \frac{1}{2M_I}\sum_{I=1}^{N}\nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{n}\sum_{I=1}^{N}\frac{Z_I}{\mathbf{r_{iI}}} + \sum\sum_{i<j}^{n}\frac{1}{\mathbf{r_{ij}}} + \sum\sum_{I<J}^{N}\frac{Z_I Z_J}{\mathbf{R_{IJ}}} \tag{2.17}$$

L'équation (2.17) est formulée dans le référentiel du centre de masse du système étudié. L'équation de Schrödinger du mouvement nucléaire peut être résolue dans un référentiel fixe (le laboratoire), mais dans un tel cas les énergies de translation et de rotation ne sont pas alors prises en compte, seules les vibrations atomiques (internes) font partie du problème. L'équation de Schrödinger pour le mouvement nucléaire (rovibrationnel) peut être résolue de manière alternative dans un référentiel du centre de masse du système moléculaire étudié, dit référentiel d'Eckart, qui translate et tourne avec la molécule. Dans ce référentiel, le hamiltonien prend en compte la rotation, la translation et la vibration des noyaux et il est connu sous le nom de hamiltonien d'Eckart. La résolution mathématique d'un tel problème est très difficile à cause de la nature multi-corps du système. Par conséquent, nous sommes obligés de faire plusieurs approximations.

2.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation consiste à supposer que les noyaux sont statiques [Hehre et J, 2003]. Cela se justifie par le fait que la masse des protons et des neutrons est beaucoup plus importante (1836 fois environ) que celle des électrons, de trois ordres de grandeur. Par conséquent, l'échelle de temps pour le mouvement des noyaux est beaucoup plus grande que celle des électrons, qui se déplacent à des vitesses beaucoup plus rapides. Cette approche est ce qu'on appelle l'approximation de Born-Oppenheimer : en considérant que la position des noyaux est fixe, le principal problème restant est la partie électronique. Cela implique les hypothèses suivantes :

- la fonction d'onde électronique dépend des positions nucléaires mais pas de leurs vitesses, c'est-à-dire que le mouvement des noyaux est tellement plus lent que le mouvement des électrons peut s'y adapter instantanément. En d'autres termes, le mouvement des noyaux est tellement plus lent que le mouvement des électrons qu'ils

peuvent être considérés comme fixes. Donc, le mouvement nucléaire voit un potentiel créé par les électrons rapides ;

– si un hamiltonien est séparable en deux termes ou plus, alors les fonctions propres totales sont des produits des fonctions propres individuelles des termes hamiltoniens séparés, et les valeurs propres totales sont des sommes des valeurs propres individuelles des termes hamiltoniens séparés.

Considérons, par exemple, un hamiltonien qui est séparable en deux termes, l'un impliquant la coordonnée q_1 et l'autre la coordonnée q_2.

$$H = H_1(q_1) + H_2(q_2) \tag{2.18}$$

Avec l'équation de Schrödinger globale,

$$H\psi(q_1, q_2) = E\psi(q_1, q_2) \tag{2.19}$$

Si nous supposons que la fonction d'onde totale peut être écrite sous la forme suivante :

$$\psi(q_1, q_2) = \psi_1(q_1)\psi_2(q_2), \tag{2.20}$$

où $\psi_1(q_1)$ et $\psi_2(q_2)$ sont des fonctions propres de H_1 et H_2 avec des valeurs propres E_1 et E_2, alors :

$$\begin{aligned} H\psi(q_1, q_2) &= (H_1 + H_2)\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) \\ &= H_1\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) + H_2\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) \\ &= E_1\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) + E_2\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) \\ &= (E_1 + E_2)\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) \\ &= E\psi(q_1, q_2) \end{aligned} \tag{2.21}$$

Ainsi, les fonctions propres de H sont des produits des fonctions propres de H_1 et H_2, et les valeurs propres sont les sommes des valeurs propres de H_1 et H_2.
En revenant à notre problème initial, l'équation (2.19), nous commencerions par chercher les fonctions et les valeurs propres de cet hamiltonien, qui seront données par la solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

$$\left[T_N + T_e + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{NN}(\mathbf{R}) + V_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\right] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \tag{2.22}$$

Nous introduisons l'approximation de Born-Oppenheimer en reconnaissant que, d'un point de vue dynamique, il existe une forte séparation des échelles de temps entre le mouvement électronique et nucléaire, puisque les électrons sont plus légers que les noyaux de trois ordres de grandeur. Ceci peut être exploité en supposant que la fonction d'onde prend la

forme séparable comme suit :

$$\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{R}) = \phi_e(\mathbf{x}, \mathbf{R})\phi_N(\mathbf{R}) \tag{2.23}$$

où $\phi_N(\mathbf{R})$ est une fonction d'onde nucléaire et $\phi_e(\mathbf{x}, \mathbf{R})$ est une fonction d'onde électronique qui dépend paramétriquement des positions nucléaires. Si nous examinons à nouveau l'hamiltonien, nous remarquons tout de suite que le terme V_{eN} nous empêche d'appliquer cette séparation des variables. La théorie de Born-Oppenheimer (du nom de ses inventeurs originaux, Max Born et Robert Oppenheimer) est basée sur le fait que les noyaux sont plusieurs milliers de fois plus lourds que les électrons. Le proton, lui-même, vaut 1836 fois plus massif qu'un électron. D'un point de vue dynamique, les électrons peuvent être considérés comme des particules qui suivent le mouvement nucléaire de manière adiabatique, ce qui signifie qu'ils sont entraînés avec les noyaux sans avoir besoin d'un temps de relaxation fini. Il s'agit bien sûr d'une approximation, car il peut y avoir des effets non adiabatiques qui ne permettent pas aux électrons de suivre de cette manière "instantanée", mais dans de nombreux systèmes, la séparation adiabatique entre les électrons et les noyaux est une excellente approximation. Une autre conséquence de la différence de masse entre les électrons et les noyaux est que les composantes nucléaires de la fonction d'onde sont spatialement plus localisées que la composante électronique de la fonction d'onde.

Après ces considérations, $H_N(\mathbf{R})$ peut être négligé puisque T_N est plus petit que T_e par un facteur de M/m. Ainsi, pour une configuration nucléaire fixe, nous avons :

$$H_{el} = T_e(\mathbf{r}) + V_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{NN}(\mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r}) \tag{2.24}$$

tel que :

$$H_{el}\phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{el}\phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \tag{2.25}$$

Il s'agit de l'équation de Schrödinger des "noyaux fixes". Très souvent, $V_{NN}(\mathbf{R})$ est négligé dans l'équation (2.24), ce qui est justifié puisque dans ce cas, $\mathbf{R}$ n'est qu'un paramètre de sorte que $V_{NN}(\mathbf{R})$ n'est qu'une constante et ne déplace les valeurs propres que d'une certaine quantité constante. En laissant $V_{NN}(\mathbf{R})$ hors de l'équation de Schrödinger électronique, on obtient une équation similaire,

$$H_e\phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e\phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \tag{2.26}$$

avec :

$$H_e = T_e(\mathbf{r}) + V_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r}) \tag{2.27}$$

Ici, nous avons utilisé un nouvel indice "e" sur l'hamiltonien et l'énergie électroniques pour les distinguer du cas où V_{NN} est inclus.
Nous considérons maintenant à nouveau l'hamiltonien total. Si nous insérons une fonction

d'onde de la forme $\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \phi_e(\mathbf{r},\mathbf{R})\phi_N(\mathbf{R})$, nous obtenons :

$$H\phi_e(\mathbf{r},\mathbf{R})\phi_N(\mathbf{R}) = E_{tot}\phi_e(\mathbf{r},\mathbf{R})\phi_N(\mathbf{R}) \tag{2.28}$$

Ainsi, l'équation électronique de Schrödinger devient :

$$\{T_e + V_{eN}(\mathbf{r},\mathbf{R}) + V_{ee}\}\phi_e(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \mathbf{H_e}\phi_\mathbf{e}(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \mathbf{E_e}\phi_\mathbf{e}(\mathbf{r},\mathbf{R})$$

En résumé, la grande différence entre les masses relatives des électrons et des noyaux nous permet de séparer approximativement la fonction d'onde comme un produit de termes nucléaires et électroniques. L'équation du mouvement électronique est résolu pour un ensemble donné de coordonnées nucléaires,

$$H_e\phi_e(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \left\{ -\sum_i \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i,I}\frac{Z_I}{\mathbf{r}_{i,I}} + \sum_{i<j}\frac{1}{\mathbf{r}_{ij}} \right\}\phi_e(\mathbf{r},\mathbf{R}) \tag{2.29}$$

et l'énergie électronique obtenue apporte un terme potentiel au mouvement des noyaux décrit par la fonction d'onde nucléaire $\phi_N(\mathbf{R})$.

$$H_N\phi_N(\mathbf{R}) = \left\{ -\sum_I \frac{1}{2M_I}\nabla_I^2 + E_e(\mathbf{R}) + \sum_{I<J}\frac{Z_I Z_J}{\mathbf{R}_{IJ}} \right\}\phi_N(\mathbf{R}) = E_{tot}\phi_N(\mathbf{R}) \tag{2.30}$$

2.2.3 Détermination des énergies des mouvements électroniques

2.2.3.1 Méthode Hartree-Fock (HF)

Une deuxième approximation consiste à supposer que la fonction d'onde du système à plusieurs électrons prend la forme d'un produit antisymétrique de fonctions d'onde à un électron (rappelons que les électrons sont des fermions). Cette simplification transforme le problème compliqué des nombreux corps en celui d'une seule particule dans un potentiel effectif de "champ moyen" déterminé par les positions des autres électrons. C'est l'idée de base de la méthode Hartree-Fock. [Kenouche, 2023]

Nous pouvons immédiatement faire deux observations :

- la première est que nous supposons que la physique peut être décrite par des fonctions d'onde à une seule particule, et donc que cela correspond à une approximation de l'état fondamental réel par une approche variationnelle ;

- la deuxième observation est que le champ de potentiel effectif des électrons devra être calculé de manière autoconsistante : chaque fois que nous mettons à jour ou modifions la fonction d'onde de la particule unique, le potentiel devra être mis à jour également.

Dans cette approche variationnelle, les corrélations entre les électrons sont négligées dans une certaine mesure. En particulier, la répulsion coulombienne entre les électrons est prise

en compte de manière moyennée.

Dans l'approximation de Hartree Fock l'équation de Schrödinger pour les fonctions d'onde électronique s'écrit :

$$HF \Longrightarrow H_e\phi_e = E_e\phi_e \tag{2.31}$$

où $\phi_e = \phi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_n) = \phi_e(1, 2, ..., n)$ est la fonction d'onde électronique totale donnée par le déterminant de Slater.

$$\phi_e(1, 2, ..., n) = \sqrt{\frac{1}{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & ... & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & ... & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & ... & \phi_n(n) \end{vmatrix} \tag{2.32}$$

Avec ϕ_i est une spin-orbitale, c'est le produit d'une fonction spatiale (orbitale) par une fonction de spin [Kenouche, 2023].

$$\phi_i = \underbrace{\varphi_i}_{fonction\ spatiale} \times \underbrace{\sigma_i}_{fonction\ de\ spin} \tag{2.33}$$

L'énergie de HF est alors donnée par :

$$E_e = \langle \phi_e | H_e | \phi_e \rangle \tag{2.34}$$

Les équations complètes de Hartree-Fock sont données par :

$$H_{HF}\psi_k = \epsilon_k\psi_k, \tag{2.35}$$

avec

$$\begin{aligned} H_{HF}\psi_k = \sum_i^N \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_n \frac{Z_n}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} \right] \psi_k(\mathbf{x}) + \sum_{l=1}^N \int dx' |\psi_l(\mathbf{x}')|^2 \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_k(\mathbf{x}) \\ - \sum_{l=1}^N \int dx' \psi_l^*(\mathbf{x}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_k(\mathbf{x}') \psi_l(\mathbf{x}) \end{aligned} \tag{2.36}$$

On remarque que les fonctions d'onde se déduisent de la coordonnée généralisée $\mathbf{x}$ qui inclut les parties orbitale et de spin. Le côté droit des équations se compose de quatre termes. Le premier et le deuxième donnent lieu à la contribution de l'énergie cinétique et du potentiel électron-ion. Le troisième terme, ou terme de Hartree, est le potentiel simplement électrostatique résultant de la distribution de charge des électrons N. Tel qu'il est écrit, ce terme inclut une auto-interaction non physique des électrons lorsque $l = k$. Ce terme est annulé dans le quatrième terme, ou terme d'échange. Le terme d'échange résulte du principe d'exclusion de Pauli et de la forme déterminante supposée de la fonction d'onde. Ce terme est non local et sa valeur à $\mathbf{r}$ est déterminée par la valeur prise par

ψ_k à toutes les positions possibles $\mathbf{r}'$.

On peut réécrire H_{HF} comme la somme de différents termes :

$$H_{HF} = h + J - K,$$

avec

$$h = \sum_i^N \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_n \frac{Z_n}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} \right] \tag{2.37}$$

$$J(\mathbf{x})\psi_k(\mathbf{x}) = \sum_{l=1}^N \int dx' |\psi_l(\mathbf{x}')|^2 \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}\psi_k(\mathbf{x}) \tag{2.38}$$

$$K(\mathbf{x})\psi_k(\mathbf{x}) = \sum_{l=1}^N \int dx' \psi_l^*(\mathbf{x}')\psi_k(\mathbf{x}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}\psi_l(\mathbf{x}) \tag{2.39}$$

Nous pouvons éliminer la somme sur les indices de spin en faisant la somme sur eux, pour trouver les opérateurs agissant sur la partie orbitale, seulement. Les opérateurs h restent les mêmes puisqu'ils ne contiennent pas de dépendance de spin. Les nouveaux opérateurs J et K agissant sur les parties orbitales se lisent alors :

$$J(\mathbf{r})\phi_k(\mathbf{r}) = 2\sum_{l=1}^N \int dr' |\phi_l(\mathbf{r}')|^2 \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}\phi_k(\mathbf{r}) \tag{2.40}$$

$$K(\mathbf{r})\phi_k(\mathbf{r}) = \sum_{l=1}^N \int dr' \phi_l^*(\mathbf{r}')\phi_k(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}\phi_l(\mathbf{r}) \tag{2.41}$$

En multipliant par $\phi_k^*(\mathbf{r})$ et en intégrant sur $\mathbf{r}$ on obtient l'expression de l'énergie :

$$E = 2\sum_k \langle \phi_k | h | \phi_k \rangle + \sum_k \langle \phi_k | 2J - K | \phi_k \rangle \tag{2.42}$$

où les facteurs 2 proviennent de la somme sur les indices de spin.

2.2.3.2 Méthode d'interactions de configurations

La méthodes d'interactions de configurations (CI) s'appuie sur la méthode HF en incluant la corrélation électronique et consistent à construire une fonction d'onde du système électronique sous la forme d'une combinaison linéaire de plusieurs configurations [Shavitt, 1977].

$$\psi_{IC} = \underbrace{a_0\phi_0}_{(I)} + \underbrace{\sum_S a_S\phi_S + \sum_D a_D\phi_D + \sum_T a_T\phi_T + ... \sum_N a_N\phi_N}_{(II)} \tag{2.43}$$

où (I) est le déterminant de HF et (II) regroupe les déterminants décrivant les excitations mono-électroniques dans une base donnée.
Au contraire de la méthode Hartree-Fock, la CI utilise pour tenir compte de la corréla-

tion électronique une fonction d'onde variationnelle qui est une combinaison linéaire de fonctions d'état de configuration (configuration state function : CSF) construite à partir des orbitales et des fonctions associées au spin. Le premier terme dans le développement ci-dessus est normalement le déterminant Hartree-Fock. Les autres CSF peuvent être déterminées par le nombre d'orbitales de spin échangées avec les orbitales virtuelles du déterminant de Hartree-Fock. Si seule une orbitale de spin change, on la décrit comme un déterminant d'excitation simple. Si deux orbitales changent, elles sont décrites comme un déterminant d'excitation double et ainsi de suite. On procède ainsi pour limiter le nombre de déterminants dans le développement. A titre d'exemple, la méthode CID est limitée à la double excitation uniquement. La méthode CISD est limitée aux excitations simples et doubles. Les excitations simples indépendantes ne se mélangent pas avec le déterminant de Hartree-Fock.

2.2.3.3 Méthodes du Cluster Couplé

Introduite dans la chimie quantique vers à la fin de l'année 1960 par Cizek et Paldusf, [Crawford, 2007] la méthode du cluster couplé, ou théorie du cluster couplé (en anglais coupled cluster) est une technique numérique de description des systèmes à plusieurs corps. Son utilisation la plus répandue est comme méthode ab initio de chimie quantique post-Hartree-Fock en chimie numérique. Elle est basée sur la méthode d'orbitale moléculaire Hartree-Fock et lui ajoute un terme de correction afin de prendre en compte la corrélation électronique sous la forme d'une correction perturbative. La fonction d'onde totale, solution du problème s'écrit comme suit :

$$\psi_{CC} = e^{\hat{T}}\Phi_0 \tag{2.44}$$

où Φ_0 est généralement la fonction d'onde Hartree-Fock et $\hat{T}$ est l'opérateur de cluster

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + ... + \hat{T}_i \tag{2.45}$$

Le but de l'opérateur $\hat{T}_i$ est de construire, à partir du déterminant de référence, tous les déterminants de Slater correspondant aux niveaux excités i fois. La théorie du cluster couplé de simple et double substitutions utilise une fonction d'onde de type exponentiel de la forme :

$$\psi_{CCSD} = e^{\hat{T}_1+\hat{T}_2+\hat{T}_3}\Phi_0 \tag{2.46}$$

2.2.3.4 Théorie de la fonctionnelle de densité

La théorie de la fonctionnelle de densité (en anglais : density fonctionnal theory (DFT)) est née en 1964 avec la publication par Hohenberg et Kohn de leurs fameux théorèmes : le premier établit, par raisonnement par absurde, que l'état fondamental d'un système électronique ne dépend que de sa seule densité [Parr, 1983]. Ce n'est que plus tard que ce théorème sera généralisé aux états fondamentaux dégénérés, aisi qu'aux états exités

les plus bas dans leur classe de symétrie. Le deuxième théorème qui est l'analogue du principe variationnel montre que la densité est stationnaire pour l'état fondamental. Mais l'existence de cette solution stationnaire ne permettait pas pour autant de faire des calculs précis, et c'est la méthode proposée l'année suivante par Kohn et Sham qui va rendre possibles des calculs à la fois moins lourds que des calculs de Hartree-Fock et d'une précision convenable. L'originalité de la méthode Khon et Sham (KS) est d'obtenir l'énergie cinétique à partir d'orbitales représentant un système d'électrons sans interactions ayant la même densité, et qui vont obéir à une équation de type Shrödinger. L'énergie d'interaction électronique, qui est par contre obtenue à partir de la seule densité, est divisée en deux contributions : l'énergie coulombienne classique, et l'énergie d'échange-corrélation. Cette dernière contient en fait tout ce qui n'est pas contenu dans cette énergie cinétique KS et l'énergie coulombienne, à savoir principalement l'énergie d'échange, qui trouve son origine dans la nature quantique des électrons, l'énergie de corrélation qui traduit la non-indépendance des électrons dans leurs mouvements, ainsi que la différence entre l'énergie calculée à partir des orbitales représentant un système sans interaction et l'énergie cinétique réelle du système d'électrons en interaction. Les équations de base de la DFT sont donc :

$$E(n) = T_s(n) + \int n(r)v(r)dr + \frac{1}{2}\int dr \int dr' \frac{n(r)n(r')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{xc}(n) \tag{2.47}$$

où $E(n)$ est la fonctionnelle énergie, $v(r)$ le potentiel extérieur contenant en particulier celui des noyaux, T_s l'énergie cinétique du système d'électrons sans interactions, la densité $n(r)$ étant calculée à partir des spin-orbitales ϕ_i^σ, σ étant le spin de l'orbitale ϕ_i.

$$n(r) = \sum_{i,\sigma} |\phi_i^\sigma(r)|^2 \tag{2.48}$$

Ces spin-orbitales obéissent à :

$$\left[\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}\right]\phi_i = \varepsilon_i \phi_i \tag{2.49}$$

ε_i est l'énergie de l'orbitale ϕ_i. Dans ces équations le potentiel V_{eff} est donné par :

$$V_{eff} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(r')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \tag{2.50}$$

où $V_{xc}(\mathbf{r})$, le potentiel d'échange-corrélation, est la dérivée de la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc}.

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta(n)} \tag{2.51}$$

avec

$$E_{xc} = \frac{1}{2}\int\int \frac{n(r)\rho_{xc}(r,r')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \tag{2.52}$$

où $\rho_{xc}(r,r')$ est le trou d'échange-corrélation qui n'est autre que la zone de déplétion créée autour de l'électron par un autre électron du fait du respect du principe de Pauli (pour

les électrons de même spin) et de la répulsion coulombienne qui empêche deux électrons de se trouver au même endroit au même moment.

2.2.3.5 Méthode B3LYP

B3LYP est une fonctionnelle hybride qui est un élément d'une classe d'approximations à la fonctionnelle d'échange-corrélation, introduite en 1993 par Axel Becke1, utilisé au sein de la DFT. La caractéristique de ces fonctionnelles est d'avoir une partie d'échange basée sur la méthode de Hartree-Fock (HF) dépendante des orbitales alors que la partie de corrélation est basée sur une autre approche (soit issue de méthodes ab-initio, soit empirique ou semi-empirique).
En général, les fonctionnelles hybrides visent à corriger l'erreur de self-interaction (interaction de l'électron avec lui-même) et la mauvaise représentation des phénomènes de corrélation non-locale des approximations classiques de la DFT (LDA et GGA).
B3LYP ou encore Becke3LYP est donc un hybride de la fonctionnelle d'échange local de Hartree-Fock, corrigé du gradient des termes d'échange et de corrélation tel que l'expression suivante le montre [Becke, 1992] :

$$E_{xc} = (1 - a_0)E_x^{LSDA} + a_0 E_x^{HF} + a_x \Delta E_x^{B88} + E_c^{LSDA} + a_c \Delta E_c^{PW91} \tag{2.53}$$

E_x^{B88} est la correction de gradient de Becke à la fonctionnelle d'échange $a_c \Delta E_c^{PW91}$ est la correction du gradient de Perdew-Wang à la fonctionnelle de corrélation.
Becke a suggéré que : $a_0 = 0,2, a_x = 0,72$ et $a_c = 0,81$ en fonction de l'ajustement aux séries de formation de petites molécules [Becke, 1992, Becke, 1988].

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_x^{LSDA} + a_0 E_x^{HF} + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c E_c^{LYP} + (1 - a_c)E_c^{VWN} \tag{2.54}$$

où E_c^{VWN} est la fonctionnelle de corrélation de Vosko, Wilk et Nusai donnée par l'approximation de la densité des spins locaux (LSDA : Local Spin Density Approximation).

2.2.3.6 Théories gaussiennes Gn

Les théories gaussiennes (Gn ; n = 2, 3, ...)[Pople *et al.*, 1989] 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), G3(MP2) G4(MP2) sont utilisés pour réduire les coûts de calculs. Elles font parties des approches composites de la chimie quantique qui ont été développées dans le but d'approximer l'énergie moléculaire exacte.
Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode G4 qui utilise le niveau théorique B3LYP/6-31G(d,p) pour l'optimisation de la géométrie et la méthode CCSD(T) pour le traitement de corrélation de haut niveau (voir section 2.2.3.3).

2.2.4 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 fonctionnelle de la densité nécessite une spécification du jeu de base. Le niveau d'approximation du 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, 2020]. 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.

2.2.4.1 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, 2020] :

$$S(n,l,m,\zeta) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{2n!}} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta,\phi) \tag{2.55}$$

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 noeuds. 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.

2.2.4.2 Fonctions gaussiennes

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

$$S(n,l,m,\alpha) = \frac{(2)^{l+2}(2\pi)^{\frac{-1}{4}}\alpha^{\frac{2l+3}{4}}}{\sqrt{2l+1}} r^l e^{-\alpha r^2} Y_l^m(\theta,\phi) \tag{2.56}$$

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.

$$S = \sum_{\gamma=1}^{n_c} d_\gamma G_\gamma \tag{2.57}$$

où G_γ est une gaussienne appelée primitive. Les coefficients d sont appelés coefficients de contraction. La qualité d'une base d'orbitales atomiques dépend des trois paramètres suivants : le nombre de primitives, la valeur et la manière d'optimiser les paramètres d. 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.

2.2.4.3 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 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 He.

2.2.4.4 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 coeur étant simple-zéta. Un exemple très utilisé est la base 6-31G, ce qui signifie que les orbitales de coeur 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].

2.2.4.5 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 coeur et deux fonctions de base approchées respectivement par trois gaussiennes «interne» et une gaussienne «externe» pour décrire les électrons de valence [Hehre et J, 2003].
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.
Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode B3LYP avec la base $6-31G(d,p)$ pour déterminer les structures moléculaires. Dans cette base 6 représente le nombre de gaussiennes pour les orbitales de coeur (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 logiciel Gaussian que nous avons utilisé pour le calcul d'énergies et l'optimisation des structures moléculaires.

2.2.5 Logiciel Gaussian 09

Gaussian est un programme utilisé par les chimistes, ingénieurs chimistes, biochimistes, physiciens et autres pour la recherche dans des domaines établis et émergents d'intérêt chimique. A partir des lois fondamentales de la mécanique quantique, Gaussian prédit les énergies, structures moléculaires et les fréquences de vibration des systèmes moléculaires, ainsi que de nombreuses propriétés moléculaires et électroniques issus de ces types de calcul de base. Il peut être utilisé pour étudier les molécules et les réactions en vertu d'un large éventail de conditions, y compris des espèces stables et des composés qui sont difficiles ou impossibles à observer expérimentalement, comme de courte durée, des structures

intermédiaires et de transition [Bouaricha, 2020]. Notons que nous avons utilisé dans ce mémoire la version gratuite 2009.

Les paramètres géométriques du furane (la molécule mère) ont été déterminés en utilisant six niveaux théoriques (voir le tableau A.3.4) : 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)) [Simbizi *et al.*, 2022]. A partir de ces résultats, comparés aux données théoriques et expérimentales déjà existantes, nous avons constaté que le niveau théorique B3LYP/6-31G(d,p) donne les meilleurs valeurs des paramètres géométriques pour le furane, raison pour laquelle nous l'avons également utilisé pour optimiser les paramètres géométriques des dicyanofuranes, de leurs formes protonées et les structures moléculaires en 3D. Nous avons utilsé également la méthode G2(MP2), G3 et G4 pour le calcul des grandeurs thermodynamiques. Les spectres ont été obtenus à partir des structures optimisées avec B3LYP/6-31G(d,p) et la théorie concernant la spectroscopie moléculaire est décrite dans la section 2.2.6.1.

2.2.6 Détermination des énergies des mouvements nucléaires

2.2.6.1 Généralités sur la spectroscopie moléculaire

La spectroscopie moléculaire vise à reproduire, par l'intermédiaire des paramètres moléculaires, le spectre expérimental d'une molécule donnée [Barone, 2021]. 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 [**?**]. 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. Les molécules interstellaires sont identifiées grâce à leurs spectres électroniques, vibrationnels et rotationnels. En général, les transitions électroniques des molécules simples se produisent dans la partie ultraviolette (UV) ou visible

du spectre ; les bandes vibrationnelles se situent aux longueurs d'onde infrarouges (IR) ; et les raies de transition rotationnelle sont observées aux longueurs d'onde radio. Par conséquent, l'étude des molécules interstellaires implique nécessairement un large éventail de techniques et d'instruments d'observation [Snow et McCall, 2006].

2.2.6.2 Spectres de rotation

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].

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) suffit 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 peuvent être exprimés comme :

$$(F(J)) = \tilde{B}_e J(J+1), \qquad J = 0, 1, 2, ... \tag{2.58}$$

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 :

$$\tilde{B}_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_b} \tag{2.59}$$

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 :

$$\tilde{\nu}_{J^{'}\longleftrightarrow J^{''}} = F(J^{'}) - F(J^{''}) = 2\tilde{B}_e(J^{''}+1) \qquad J^{''} = 0, 1, 2, ... \tag{2.60}$$

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.

  $$F(J) = \tilde{B}_e J(J+1) - \tilde{D}_e J^2(J+1) \qquad J = 0, 1, 2, ... \tag{2.61}$$

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

  $$\tilde{\nu}_{J^{'}\longleftrightarrow J^{''}} = 2\tilde{B}_e(J^{''}+1) - 4\tilde{D}_e(J^{''}+1)^3 \qquad J^{''} = 0, 1, 2, ... \tag{2.62}$$

- **l'effet de la vibration sur la 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 (c'est à dire que 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.

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 a, b et 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 :

$$\begin{aligned} E_{rot} &= \frac{1}{2}I_a\omega_a^2 + \frac{1}{2}I_b\omega_b^2 + \frac{1}{2}I_c\omega_c^2 \\ &= \frac{1}{2}\left(\frac{P_a^2}{I_a}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{P_b^2}{I_b}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{P_c^2}{I_c}\right) \end{aligned} \tag{2.63}$$

P_a, P_b et P_c sont les moments angulaires suivant les axes a, b et c respectivement.

L'énergie de la molécule est alors :

$$E_r = \frac{1}{2I}\ P^2, \qquad avec\ P^2 = P_a^2 + P_b^2 + P_c^2 \tag{2.64}$$

P est le moment angulaire, et est quantifiée :

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

d'où :

$$E_{rJ} = \frac{1}{2I}\ J(J+1)\hbar^2 = \hbar BJ(J+1), \qquad avec\ J = 0, 1, 2, ... \tag{2.65}$$

ou

$$E_{rJ} = hBcJ(J+1), \qquad B\ (en\ \ cm^{-1}) \tag{2.66}$$

La distance entre deux niveaux rotationnels successifs est :

$$\Delta E_{r,J} = hB[(J+1)(J+2) - J(J+1)] \tag{2.67}$$

$$\Delta E_{r,J} = 2hB(J+1) \tag{2.68}$$

Avec

$$\nu = \frac{\Delta E_{r,J}}{h} = 2B(J+1) \tag{2.69}$$

et le nombre d'onde σ est donné par :

$$\sigma = 2\frac{B}{c}(J+1), \qquad B\ en(Hz). \tag{2.70}$$

Entre deux raies consécutives on a :

$$\Delta\nu = 2B(J+2) - 2B(J+1) = 2B \tag{2.71}$$

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

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 :

$$\begin{aligned} E_r &= \frac{1}{2}\left(\frac{P_a^2}{I_a} + \frac{P_b^2}{I_b}\right) + \frac{1}{2}\frac{P_z^2}{I_z} = \frac{1}{2I}\left(P_a^2 + P_b^2 + P_z^2\right) - \frac{1}{2I}P_z^2 + \frac{1}{2}\frac{P_z^2}{I_z} \\ &= \frac{P^2}{2I} + \frac{P_z^2}{2}\left(\frac{1}{I_z} - \frac{1}{I}\right) \end{aligned} \tag{2.72}$$

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 :

$$E_r = hBJ(J+1) + (A-B)K^2h \begin{cases} J = 0, 1, 2, ... \\ K = 0, \pm 1, \pm 2, ..., \pm J \end{cases} \tag{2.73}$$

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.

Molécules asymétriques

Les niveaux d'énergie et les spectres de rotation des molécules asymétriques c'est-à-dire celles qui ont trois moments d'inertie différents sont très complexes. Cependant, on les étudie en supposant soit, qu'elles se comportent comme des rotateurs allongés ($I_b = I_c$) 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 :

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \tag{2.74}$$

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.

2.2.6.3 Transitions rotationnelles et intensités des raies

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 [Hollenstein *et al.*, 1994]. 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 et :

$$\Delta J = \pm 1 \tag{2.75}$$

(+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 :

$$\nu = 2B(J+1) \qquad \text{avec } J = 0, 1, 2, ... \tag{2.76}$$

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] :

$$\frac{N_J}{N_{J'}} = \frac{2J+1}{2J'+1} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \tag{2.77}$$

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 de Boltzmann. La solution de l'équation de Schrödinger pour un rotor rigide montre que l'énergie de rotation est quantifiée avec les valeurs :

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I}\ J(J+1) = BhJ(J+1) \tag{2.78}$$

Ce qui revient à déterminer les populations des niveaux par :

$$\begin{aligned} \frac{N_J}{N_{J'}} &= \frac{2J+1}{2J'+1} \exp\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT}[J(J+1) - J^{'}(J^{'}+1)]\right) \\ &= \frac{2J+1}{2J'+1} \exp\left(-\frac{Bh}{kT}[J(J+1) - J^{'}(J^{'}+1)]\right) \end{aligned} \tag{2.79}$$

avec B, la constante rotationnelle donnée par :

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I} \tag{2.80}$$

$(2J+1)$ étant 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.

$$\begin{aligned}\frac{N_J}{N_{J'=0}} &= (2J+1)\exp\left(\frac{-E_r}{kT}\right) \\ &= (2J+1)\exp\left(-\frac{h^2J(J+1)}{8\pi^2IkT}\right)\end{aligned} \tag{2.81}$$

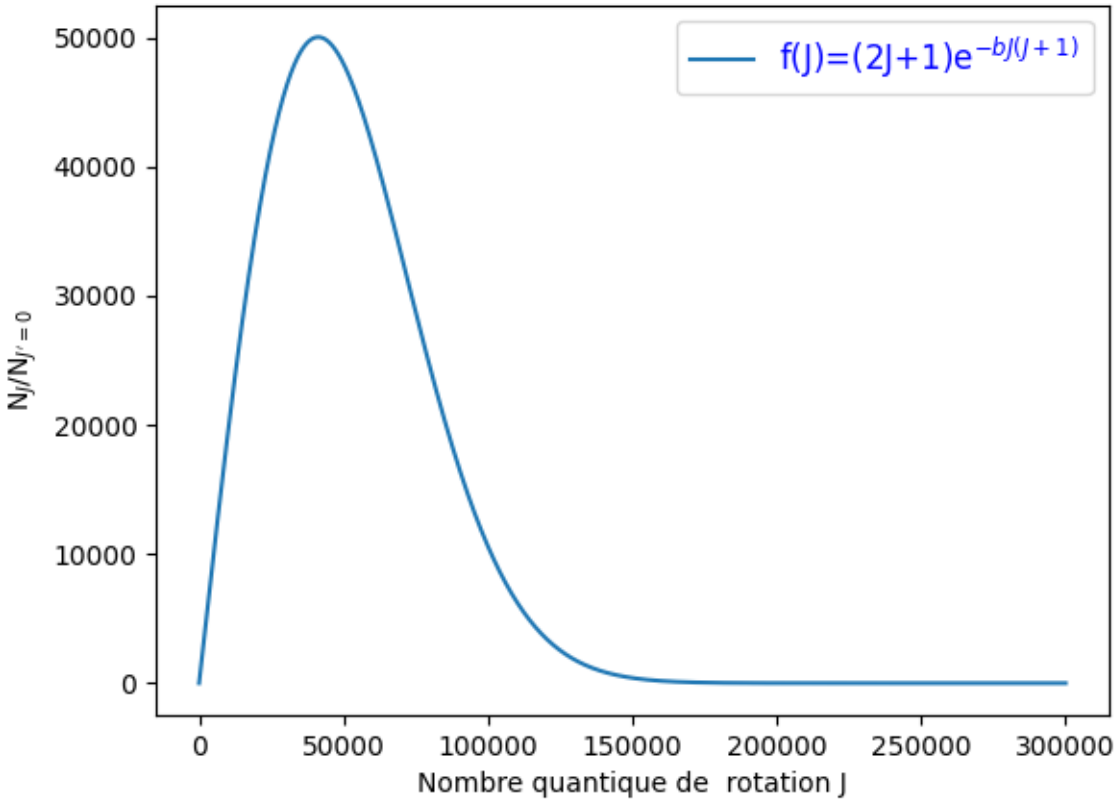


FIGURE 2.1 – Distribution des peuplements relatifs des niveaux d'énergies rotationels en fonction du moment angulaire total de la molécule

Lorsqu'on trace la courbe $\frac{N_J}{N_{J'=0}} = f(J)$, on voit que celle-ci passe par un maximum ($J_{max} = 41255, f(J_{max}) = 50045.73$) ce qui signifie que la population des états rotationnels ne décroît pas de façon continue quand leurs énergies augmentent.

2.2.6.4 Spectres de vibration

Une molécule est toujours en vibration. Les vibrations des molécules peuvent être excitées par deux mécanismes physiques : l'absorption de quanta de lumière et la diffusion inélastique de photons [Siebert et Hildebrandt, 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 fonda-

mentales 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].

Modes normaux de vibration et degrés de liberté

Un mouvement de vibration est un mouvement interne à la molécule : variation de la distance interatomique, d'angle de liaison. Pour une molécule diatomique A-B, le seul mouvement interne de vibration possible est la variation de la distance r_{AB} [Latelli et Saadi, 2003]. Dans les molécules polyatomiques, la situation est plus complexe. Les liaisons subissent non seulement des mouvements d'élongation, mais également divers mouvements de déformation angulaire qui modifient les angles entre liaisons.

- Pour une molécule non-linéaire de N atomes, il faut donc 3N coordonnées (dites degrés de liberté) pour définir la position de tous les atomes, 3 coordonnées pour la position du centre de masse qui correspondent au mouvement de la translation de la molécule et 3 coordonnées pour définir les mouvements de rotation. Il reste donc 3N – 6 coordonnées ou degrés de liberté pour décrire les mouvements autres que la rotation et la translation, ce sont les modes normaux de vibration.

- Pour une molécule linéaire de N atomes on n'a que de 2 angles donc 2 degrés de liberté, pour définir son orientation, son mouvement vibrationnel est décrit par 3N – 5 degrés de liberté.

Spectroscopie de vibration infrarouge

Tous les mouvements de vibration d'une molécule ne sont pas actifs en infrarouge et il existe des règles de sélection. Pour qu'une vibration soit active en spectroscopie infrarouge, il faut qu'elle entraîne une variation du moment dipolaire μ de la molécule.

Types de mouvements de vibration

En première approximation, les modes sont classés en fonction de deux paramètres :

- mode de vibration qui modifie les longueurs des liaisons : vibration de valence. Un mode de vibration qui conserve la symétrie moléculaire est dit symétrique (indice s). Il est asymétrique ou antisymétrique s'il conduit à la perte d'un ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule (indice a).

- modes de déformation angulaire qui modifient les angles entre liaisons. On utilise les notations δ et γ pour les déformations dans le plan et hors du plan respectivement.

Effet de la vibration sur le couplage vibration-rotation

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.

Jusqu'à présent, les spectres rotationnels et vibrationnels (IR et Raman) n'ont pas encore été rapportés pour les espèces telles que 23CNFH$^+$, 24CNFH$^+$, 25CNFH$^+$ et 34CNFH$^+$ dans la littérature. C'est la raison pour laquelle, dans cette étude, nous avons jugé utile d'effectuer une simulation de ces spectres. Pour le spectre vibrationnel, nous avons également fourni la distribution d'énergie potentielle (PED).

Chapitre 3

THERMODYNAMIQUE ET SPECTROSCOPIE DE LA PROTONATION DES DICYANOFURANES

3.1 Structures moléculaires

Dans cette section, nous présentons les résultats trouvés pour les structures moléculaires optimisées à l'aide de la méthode B3LYP/6-31G(d,p) pour les dérivés nitriles disubstitués du furane et leurs formes protonées. Les structures chimiques du furane et des dicyanofuranes sont montrées sur sur la figure 3.1. Quant aux dicyanofuranes protonés (23CNFH$^+$, 24CNFH$^+$, 25CNFH$^+$ et 34CNFH$^+$) et au cyanure d'hydrogène ($HCNH^+$), leurs structures moléculaires optimisées au niveau théorique B3LYP/6-31G(d,p) sont présentées sur la figure 3.2.

Les paramètres géométriques de ces espèces sont donnés dans les tableaux 3.1 et 3.2. Les valeurs des paramètres géométriques du furane et du cyanure d'hydrogène (HCNH$^+$) ont été calculées au niveau théorique B3LYP/6-31G(d,p) et ont été comparées aux résultats expérimentaux disponibles. Après avoir remarqué que ces résultats sont très proches des résultats expérimentaux, nous avons utilisé ce même niveau théorique pour optimiser les structures moléculaires des dicyanofuranes protonés. Les résultats trouvés montrent que les liaisons N-H et C-H de ces dicyanofuranes protonés ont des longueurs de laison très proches des valeurs expérimentales.

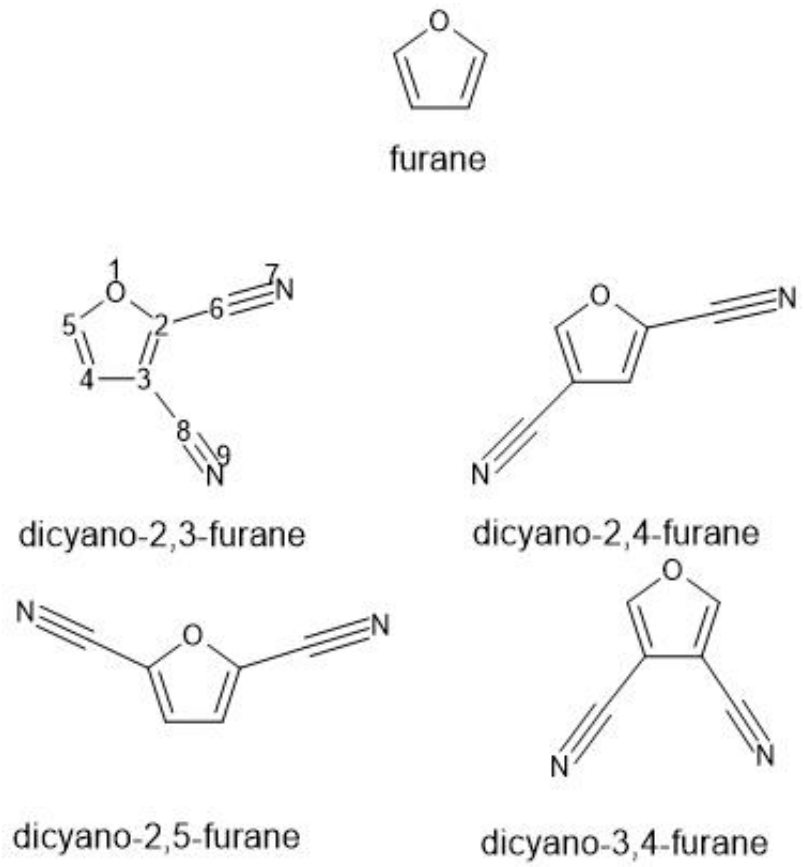


FIGURE 3.1 – Structures chimiques du furane, dicyano-2,3-furane (23CNF), dicyano-2,4-furane (24CNF), dicyano-2,5-furane (25CNF), dicyano-3,4-furane (34CNF).

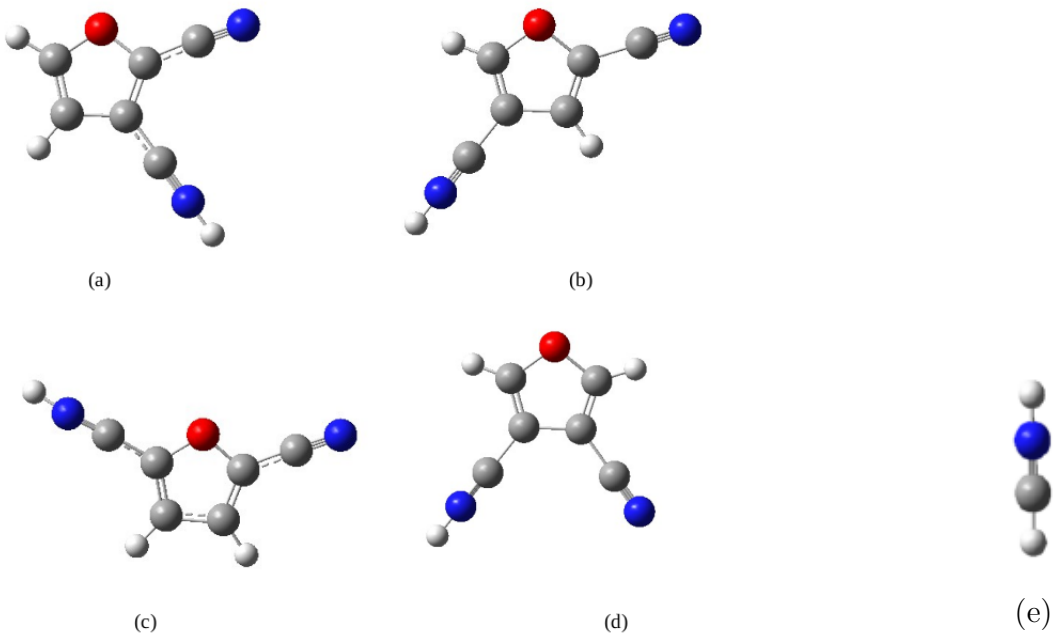


FIGURE 3.2 – Structures optimisées à l'aide de B3LYP/6-31G(d,p) pour : (a) $23CNFH^+$, (b) $24CNFH^+$, (c) $25CNFH^+$, (d) $34CNFH^+$ et de cyanure d'hydrogène protonées(rouge = O, gris = C, Bleu = N et gris clair = H).

Tableau 3.1 – Longueurs de liaison optimisées à l'aide de B3LYP/6-31(d,p) (avec corrections empiriques) pour le furane, 23CNFH$^+$, 24CNFH$^+$, 25CNFH$^+$ et 34CNFH$^+$

Longueur de liaison (en Å)								
Paramètres géométriques	Furane		Diff.	23CNFH$^+$	24CNFH$^+$	25CNFH$^+$	34CNFH$^+$	HCNH$^+$
	Exp.	Calc.						
O1-C2	1.362	1.35837	0.00363	1.355	1.3698	1.3589	1.3494	-
O1-C5	1.362	1.35837	0.00363	1.3538	1.3392	1.3589	1.3494	-
C2=C3	1.361	1.36218	-0.00118	1.3834	1.3679	1.3753	1.3684	-
C3-C4	1.431	1.36218	-0.00118	1.4508	1.451	1.4354	1.469	
C4=C5	1.361	1.45204	-0.02104	1.3619	1.3757	1.3753	1.3684	-
C2-H6	1.075	1.0727	0.0023	-	-	-	-	-
C5-H9	1.075	1.0727	0.0023	-	-	-	-	-
C3-H7	1.077	1.07784	-0.00084	-	-	-	-	-
C4-H8	1.077	1.07784	-0.00084	-	-	-	-	-
C2-C6	-	-	-	-	-	-	-	-
C3-C6	-	-	-	-	-	-	-	-
C9-N1	-	-	-	-	-	-	-	-
C5-H7/C9				1.0723	1.0727	1.4099	1.0722	1.08464 (1.0779)^a
C2=C8/C6	-	-	-	1.4099	1.4099	1.4099	1.0722	
C4=H6/C9/H7/C8	-	-	-	1.0767	1.4099	1.0772	1.4099	
C3=C9/H6	-	-	-	1.4099	1.0767	1.0772	1.4099	
C = N	-	-	-	1.1717	1.1717	1.1717	1.1717	1.1397(1.1368)^a
N7-H	-	-	-	1.0094	1.0091	1.0113	1.0096	1.017(1.0091)^a
N9-H	-	-	-	1.0114	1.011	1.0113	1.0096	

Ce tableau montre les valeurs des longueurs de liaison (en Å) des quatre dicyanofuranes étudiés plus les valeurs théoriques et expérimentales de ces mêmes paramètres pour le furane et le cyanure d'hydrogène (HCNH$^+$) tirées de la référence [Simbizi *et al.*, 2022] pour question de comparaison avec les valeurs trouvées ici. Les valeurs désignées par a sont les valeurs expérimentales qui existent dans la littérature.

Tableau 3.2 – Angles de liaison optimisés à l'aide de B3LYP/6-31(d,p) (avec corrections empiriques) pour le furane, 23CNFH$^+$, 24CNFH$^+$, 25CNFH$^+$ et 34CNFH$^+$

Angle de liaison en ^{o}.							
Paramètres géométriques	Furane		Diff.	23CNFH$^+$	24CNFH$^+$	25CNFH$^+$	34CNFH$^+$
	Exp.	Calc.					
O1-C2=C3	110.7	110.81426	-0.11426	108.273	110.68	112.0947	108.7146
C2=C3-C4	106	105.62171	0.37829	107.4066	104.1722	104.9098	107.1364
C5=C4-C3	106	105.62171	0.37829	104.2435	107.5268	105.8845	103.9471
O1-C5=C4	110.7	110.81426	-0.11426	111.4739	109.0056	111.4488	110.842
C5-O1-C2	106.5	107.12802	-0.62802	108.603	108.6154	105.6621	109.3599
O1-C2-H6	115.9	114.90984	0.99016	-	-	-	-
O1-C5-H9	115.9	114.90984	0.99016	-	-	-	-
C3-C2-H6	-	134.27587	-	-	-	-	-
C4-C5-H9	-	134.27587	-	-	-	-	-
C3-C4-H8	127.9	127.46335	0.43665	-	-	-	-
C4-C3-H7	-	-	-	-	-	-	-
C2-C9-N10	-	-	-	-	-	-	-
C3-C9-N10	-	-	-	-	-	-	-
O-C2-C8/ H6	-	-	-	119.872	117.6893	117.1146	117.3998
O-C5-H7/C9	-	-	-	115.8463	117.3621	117.083	116.9067
C2/C4-C8-N10	-	-	-	176.916	176.2141	175.8052	177.3796
C2-C3-C9/H6	-	-	-	124.4449	128.3262	127.5037	126.586
C4/C5/C3-C9-N11	-	-	-	179.696	179.5666	178.6899	178.1668
H7-C5-C4	-	-	-	132.6798	132.0676	126.7344	132.2513

Ce tableau montre les valeurs des angles de liaison (en Ô) des quatre dicyanofuranes étudiés plus les valeurs théoriques et expérimentales de ces mêmes paramètres pour le furane tirées de la référence [Simbizi *et al.*, 2022] pour question de comparaison avec les valeurs trouvées ici.

3.2 Spectroscopie rotationnelle des dicyanofuranes protonés

Dans la suite de ce travail, nous allons, pour la première fois, déterminer les spectres de rotation de 23CNF, 24CNF, 25CNF, 34CNF protonés. Les structures hyperfines des spectres rotationnels calculées pour les quatre espèces protonées sont fournies dans le tableau 3.3. 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 permanent. Plus une molécule a un moment dipolaire élevé, plus ses raies sont intenses. Les intensités des raies étant fonctions des composantes du moment dipolaire, elles varient comme ce dernier. Les constantes rotationnelles 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 $J = 1 \rightarrow 0$ [Schütz *et al.*, 2017] à 148 221,422 MHz et $J = 3 \rightarrow 2$ à 222 329,401 MHz par [Solcà et Dopfer, 2001]. Ce dernier avait même été détecté en L1544 (noyau préstellaire prototypique situé dans le complexe nuageux moléculaire du Tauraus à $T \approx 70K$)[Margulès *et al.*, 2020].

Les transitions hyperfines calculées au niveau théorique B3LYP/6-31G(d,p) ainsi que les spectres hyperfins pour $23CNFH^+$, $24CNFH^+$, $25CNFH^+$ et $34CNFH^+$ sont présentés dans les tableaux 3.4, 3.5, 3.6, 3.7 et les spectres sont montrés par les figures 3.3 et 3.4. Les transitions hyperfines quadripolaires les plus fortes de $23CNFH^+$, $24CNFH^+$, $25CNFH^+$ et $34CNFH^+$ pour la température de 10 K sont respectivement présentées dans les tableaux 3.4, 3.5, 3.6 et 3.7.

Les niveaux rotationnels sont notés $J_{K_{-1}K_{+1}}$ où J représente le nombre quantique de rotation. L'utilisation de deux indices K_{-1} et K_{+1} est la méthode proposée afin d'indiquer la symétrie de la molécule et le rang donné par : $\tau = (K_{-1}) - (K_{+1})$. Ces indices prennent les valeurs suivantes :

$K_{-1} : 0, 1, 1, 2, 2, 3, 3, ..., J, J$ comptées à partir du plus bas au plus haut,

$K_{+1} : 0, 1, 1, 2, 2, 3, 3, ..., J, J$ comptées à partir du plus haut au plus bas.

Par exemple, les transitions hyperfines du $23CNFH^+$ les plus intenses sont :

- la transition $13_{9\ 4} \longleftarrow 12_{9\ 3}$, de fréquence 44088 MHz, se scinde en cinq composantes $F_1' \longleftarrow F_1''$ et $F_2' \longleftarrow F_2''$: $14 \longleftarrow 13$ et $14 \longleftarrow 14$; $12 \longleftarrow 11$ et $12 \longleftarrow 12$; $13 \longleftarrow 12$ et $12 \longleftarrow 11$; $13 \longleftarrow 12$ et $14 \longleftarrow 13$; $12 \longleftarrow 11$ et $11 \longleftarrow 10$

- La transition $23_{2\ 21} \longleftarrow 23_{1\ 22}$, de fréquence 41101 MHz, se scinde en cinq composantes $F_1' \longleftarrow F_1''$ et $F_2' \longleftarrow F_2''$: $22 \longleftarrow 24$ et $23 \longleftarrow 23$; $24 \longleftarrow 24$ et $25 \longleftarrow 25$;

$22 \longleftarrow 22$ et $21 \longleftarrow 21$; $23 \longleftarrow 24$ et $24 \longleftarrow 24$; $23 \longleftarrow 22$ et $22 \longleftarrow 22$

– La transition $18_{3\ 16} \longleftarrow 17_{3\ 15}$, de fréquence 39193 MHz, se scinde en cinq composantes $F_1^{'} \longleftarrow F_1^{''}$ et $F_2^{'} \longleftarrow F_2^{''}$: $17 \longleftarrow 18$ et $18 \longleftarrow 18$; $17 \longleftarrow 16$ et $16 \longleftarrow 16$; $18 \longleftarrow 17$ et $17 \longleftarrow 17$; $19 \longleftarrow 18$ et $20 \longleftarrow 19$; $17 \longleftarrow 16$ et $16 \longleftarrow 15$.

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 = 7 K et 10 K) 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 proches de 45 GHz comme le montrent les figures 3.3 et 3.4. Une analyse sur les résultats présentés dans les tableaux 3.4, 3.5, 3.6,3.7 et les figures 3.3 et 3.4 nous montre que pour ces deux espèces moléculaires les raies les plus intenses sont observées pour l'espèce 24CNFH$^+$. La transition $13_{9\ 4} \longleftarrow 12_{9\ 3}$ se produit à une fréquence de 44088.0058 MHz avec une intensité de 0.1878 nm^{2}MHz pour 23CNFH$^+$. Les différences d'intensités des raies pour les spectres de rotation de ces espèces s'expliquent par le fait que ces intensités sont proportionnelles au carré de leurs moments dipolaires [Daumont *et al.*, 2007] qui sont différents (voir le tableau 3.3). Une telle observation avait été faite dans une récente étude sur les formes protonées des cyanofuranes [Simbizi *et al.*, 2022].

Tableau 3.3 – Valeurs calculées des constantes rotationnelles (MHz), moment dipolaire (debye), constante centrifuge (kHz), moment d'inertie (amu Å^2), constantes quadrupolaires et des constantes d'assymétrie.

Paramètres rotationnels	$23CNFH^+$	$24CNFH^+$	$25CNFH^+$	$34CNFH^+$
A	1994.9374057	6516.4785540	4913.0039399	1977.4327191
B	1836.3264928	868.9557860	966.4977814	1804.8391198
C	956.1744630	766.7161764	807.8854153	943.5990214
Δ_j	0.056933	0.014149	0.029852	0.074592
Δ_k	-0.420361	12.178790	8.027983	0.180323
Δ_{kj}	0.781285	-0.176712	-0.537469	0.407353
δ_j	0.018897	0.002970	0.009249	0.026953
δ_k	0.412561	0.125542	0.105641	0.250013
μ_a	7.2106994	11.0549260	9.7086530	1.2110993
μ_b	-2.4753219	-2.1947924	0.4269785	6.9124227
μ_c	1.1680216	-4.4797174	1.7324789	-2.5125097
μ_{tot}	7.7126960	12.1283292	9.8712581	7.4539287
I_{aa}	904.661	276.950	367.340	912.669
I_{bb}	982.800	2076.91	1867.30	999.946
I_{cc}	1887.46	2353.86	2233.91	1912.61
χ_{aa}	1.1386	1.1055	-3.1016	1.0690
χ_{bb}	0.3469	0.4334	0.9887	0.4312
χ_{cc}	-1.4856	-1.5390	2.1129	-1.5002
χ_{ab}	0.0139	0.2147	2.4836	-0.2057
κ	0.6946157657	-0.9644369270	-0.9227245863	0.6661095499

Les résultats présentés dans le tableau 3.3 montrent que les molécules telles que 23CNFH$^+$, 24CNFH$^+$, 25CNFH$^+$ et 34CNFH$^+$ ont des moments dipolaires non nuls et que le 34CNFH$^+$ a un moment dipolaire plus petit par rapport aux autres formes protonées des dicyanofuranes tandis que 24CNFH$^+$ a un moment dipolaire plus grand.

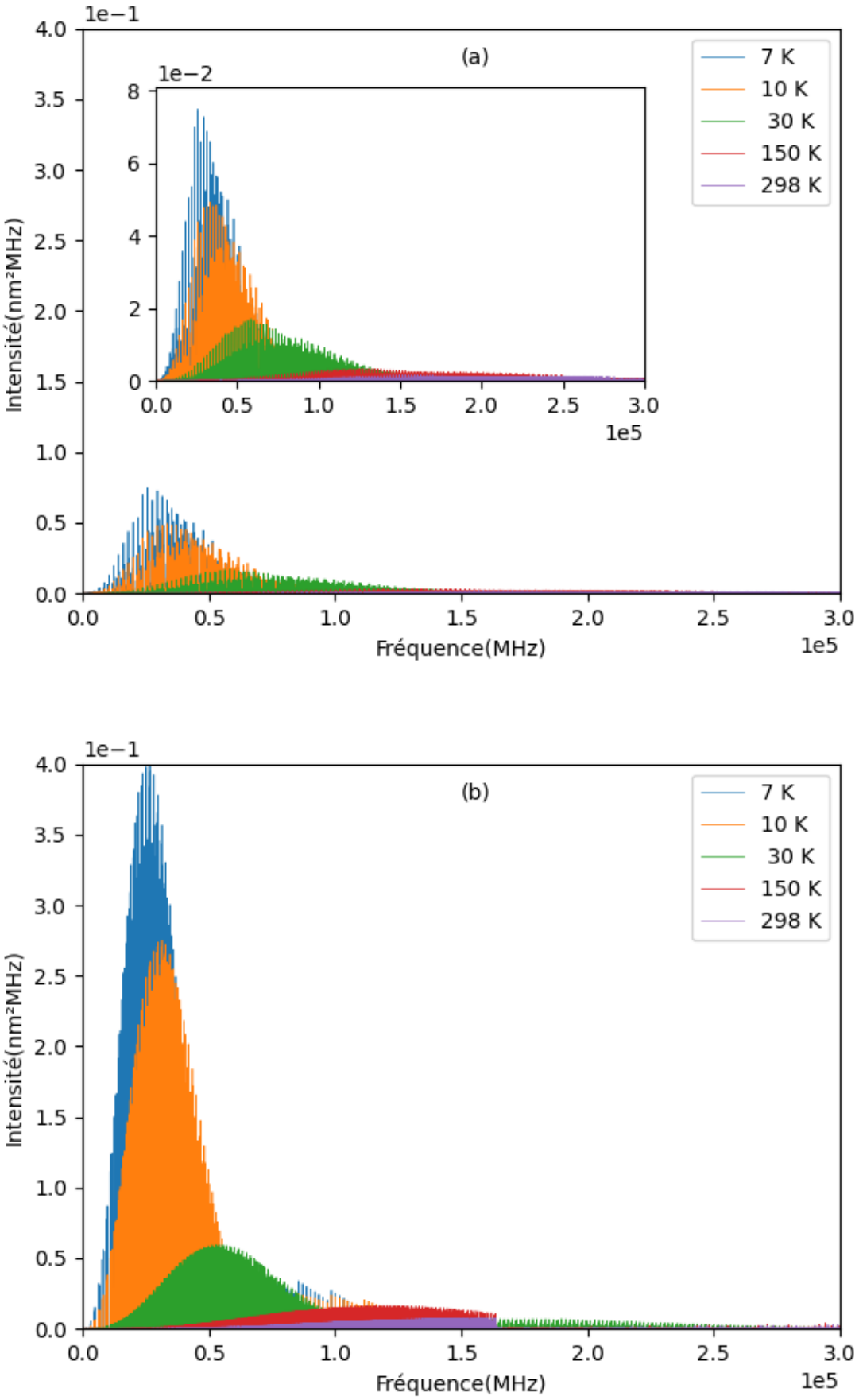


FIGURE 3.3 – Structures hyperfines des spectres de 23CNFH$^+$ (a) et de 24CNFH$^+$ (b) à des températures différentes.

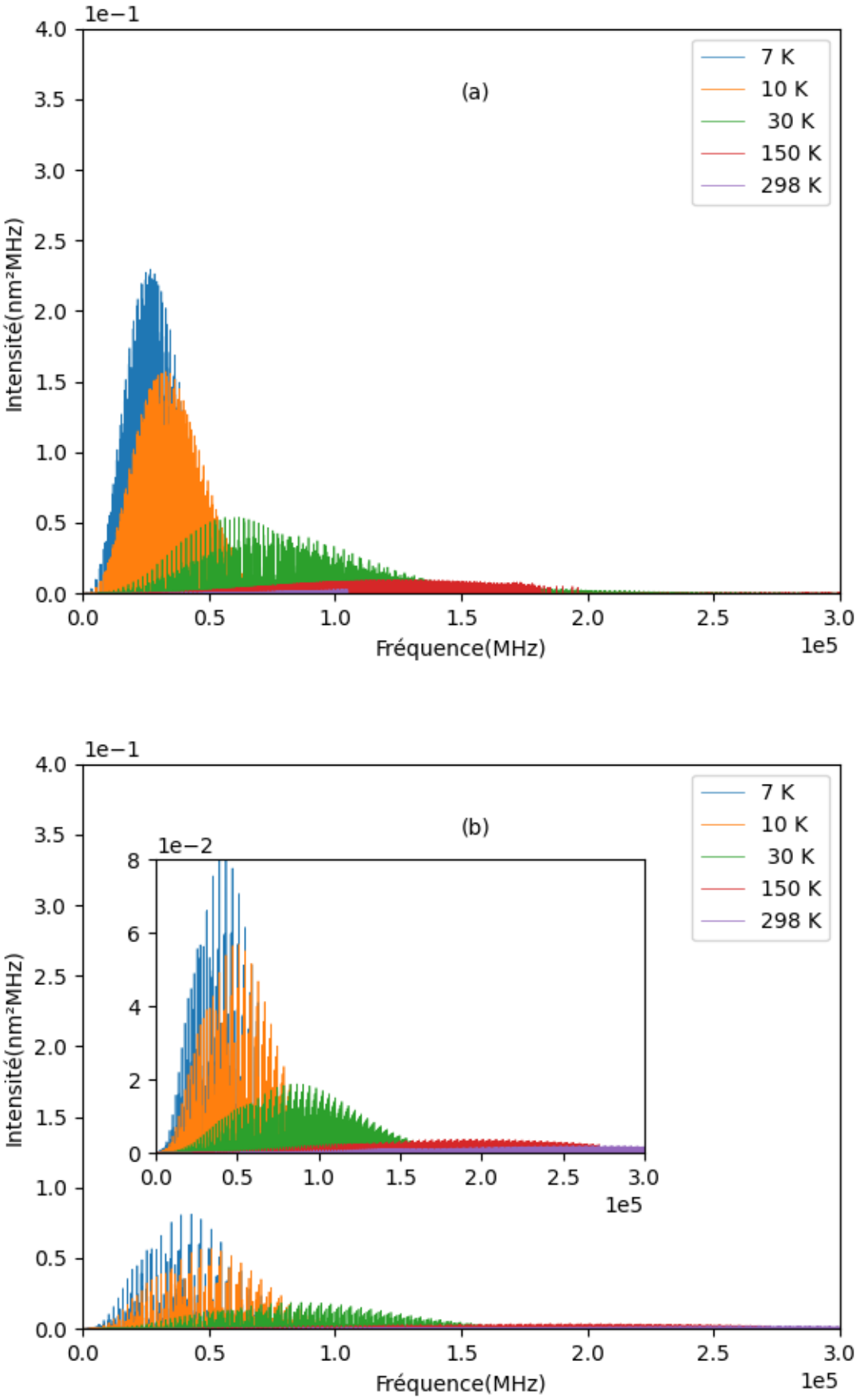


FIGURE 3.4 – Structures hyperfines des spectres de 25CNFH$^+$ (a) et de 34CNFH$^+$ (b) à des températures différentes.

En comparant les intensités des raies de transition rotationnelle représentées sur les figures 3.3 et 3.4 à la température de 10 K, on constate que la raie correspondant à l'intensité plus élevée est celle de 24CNFH$^+$ cela est dû au fait que cette molécule a un moment dipolaire permanent plus grand par rapport à ces autres dicyanofuranes. Cette remarque reste vérifée pour toutes les températures utilisées dans ce travail.

Tableau 3.4 – Fréquences et intensités calculées pour les structures hyperfines de raies les plus fortes de $23CNFH^+$.

T=10.0 K											
$J'_{K_{-1}K_{+1}} \longleftarrow J''_{K_{-1}K_{+1}}$	$F'_1 \longleftarrow F''_1$	$F'_2 \longleftarrow F''_2$	ν_{cal}	Err	Int	$J'_{K_{-1}K_{+1}} \longleftarrow J''_{K_{-1}K_{+1}}$	$F'_1 \longleftarrow F''_1$	$F'_2 \longleftarrow F''_2$	ν_{cal}	Err	Int
	$14 \leftarrow 13$	$14 \leftarrow 14$	44088.0058	0.0019	0.1878		$21 \leftarrow 21$	$22 \leftarrow 22$	43009.2082	0.3998	0.0004
	$12 \leftarrow 11$	$12 \leftarrow 12$	44088.0238	0.0019	0.2202		$21 \leftarrow 21$	$20 \leftarrow 20$	43009.2082	0.3998	0.0597
$13_{9\,4} \leftarrow 12_{9\,3}$	$13 \leftarrow 12$	$12 \leftarrow 11$	44088.0752	0.0019	30.6600	$22_{0\,22} \leftarrow 21_{1\,21}$	$21 \leftarrow 21$	$21 \leftarrow 21$	43009.2103	0.3998	0.0035
	$13 \leftarrow 12$	$14 \leftarrow 13$	44088.0777	0.0019	35.8040		$21 \leftarrow 22$	$22 \leftarrow 23$	43009.8637	0.0000	0.0000
	$12 \leftarrow 11$	$11 \leftarrow 10$	44088.2027	0.0019	28.1670		$21 \leftarrow 20$	$20 \leftarrow 19$	43009.8950	0.3998	0.4670
	$22 \leftarrow 24$	$23 \leftarrow 23$	41101.0056	0.0000	0.0000		$20 \leftarrow 20$	$21 \leftarrow 21$	41099.1943	0.3466	0.0967
	$24 \leftarrow 24$	$25 \leftarrow 25$	41101.0141	0.3994	0.0001		$20 \leftarrow 20$	$19 \leftarrow 19$	41099.1943	0.3466	0.0664
$23_{2\,21} \leftarrow 23_{1\,22}$	$22 \leftarrow 22$	$21 \leftarrow 21$	41101.0188	0.3994	0.0224	$21_{1\,21} \leftarrow 20_{1\,20}$	$20 \leftarrow 20$	$20 \leftarrow 20$	41099.1967	0.3466	0.1168
	$23 \leftarrow 24$	$24 \leftarrow 24$	41101.2130	0.0000	0.0000		$20 \leftarrow 21$	$21 \leftarrow 22$	41099.8477	0.0000	0.0001
	$23 \leftarrow 22$	$22 \leftarrow 22$	41101.2264	0.0000	0.0000		$20 \leftarrow 19$	$19 \leftarrow 18$	41099.8804	0.3466	0.4949
	$17 \leftarrow 18$	$18 \leftarrow 18$	39193.2204	0.0000	0.0000		$18 \leftarrow 19$	$19 \leftarrow 19$	39191.1474	0.0000	0.0000
	$17 \leftarrow 16$	$16 \leftarrow 16$	39193.2343	0.1500	0.0007		$18 \leftarrow 17$	$17 \leftarrow 17$	39191.1615	0.2157	0.1396
$18_{3\,16} \leftarrow 17_{3\,15}$	$18 \leftarrow 17$	$17 \leftarrow 17$	39193.2445	0.1500	0.0001	$19_{1\,18} \leftarrow 18_{2\,17}$	$19 \leftarrow 18$	$18 \leftarrow 18$	39191.1677	0.2157	0.0018
	$19 \leftarrow 18$	$20 \leftarrow 19$	39193.4946	0.1500	40.6350		$18 \leftarrow 19$	$19 \leftarrow 20$	39191.4638	0.0000	0.0000
	$17 \leftarrow 16$	$16 \leftarrow 15$	39193.4959	0.1500	31.4570		$18 \leftarrow 17$	$17 \leftarrow 16$	39191.4953	0.2157	34.1230
	$22 \leftarrow 23$	$22 \leftarrow 23$	39189.0722	0.0000	0.0015		$19 \leftarrow 17$	$18 \leftarrow 17$	37280.0122	0.0000	0.0000
	$22 \leftarrow 21$	$22 \leftarrow 21$	39189.0991	0.0000	0.0003		$17 \leftarrow 17$	$16 \leftarrow 16$	37280.3073	0.1808	0.0008
$22_{3\,20} \leftarrow 22_{1\,21}$	$22 \leftarrow 23$	$23 \leftarrow 24$	39189.1240	0.0000	0.0001	$18_{1\,17} \leftarrow 17_{1\,16}$	$17 \leftarrow 17$	$18 \leftarrow 18$	37280.3075	0.1808	0.0000
	$22 \leftarrow 23$	$21 \leftarrow 22$	39189.1261	0.0000	0.0033		$17 \leftarrow 18$	$18 \leftarrow 19$	37280.8708	0.0000	0.0001
	$22 \leftarrow 21$	$21 \leftarrow 20$	39189.1532	0.0000	0.0032		$17 \leftarrow 16$	$16 \leftarrow 15$	37280.9037	0.1808	34.7520

Tableau 3.5 – Fréquences et intensités calculées pour les structures hyperfines de raies les plus fortes de $24CNFH^+$.

T=10.0 K											
$J'_{K_{-1}K_{+1}} \longleftarrow J''_{K_{-1}K_{+1}}$	$F'_1 \longleftarrow F''_1$	$F'_2 \longleftarrow F''_2$	ν_{cal}	Err	Int	$J'_{K_{-1}K_{+1}} \longleftarrow J''_{K_{-1}K_{+1}}$	$F'_1 \longleftarrow F''_1$	$F'_2 \longleftarrow F''_2$	ν_{cal}	Err	Int
	$24 \leftarrow 23$	$23 \leftarrow 23$	40597.2888	0.0009	0.3216		$24 \leftarrow 23$	$23 \leftarrow 22$	40222.1067	0.0010	192.7600
	$26 \leftarrow 25$	$25 \leftarrow 25$	40597.2914	0.0009	0.2965		$23 \leftarrow 22$	$22 \leftarrow 21$	40222.1067	0.0010	184.5100
$25_{1\,24} \leftarrow 24_{1\,23}$	$25 \leftarrow 24$	$24 \leftarrow 24$	40597.2938	0.0009	0.3108	$24_{2\,22} \leftarrow 23_{2\,21}$	$24 \leftarrow 23$	$25 \leftarrow 24$	40222.1070	0.0010	209.5300
	$24 \leftarrow 23$	$23 \leftarrow 22$	40597.3301	0.0009	177.7300		$23 \leftarrow 22$	$24 \leftarrow 23$	40222.1071	0.0010	201.3100
	$26 \leftarrow 25$	$25 \leftarrow 26$	40597.3310	0.0000	0.0001		$25 \leftarrow 24$	$24 \leftarrow 23$	40222.1093	0.0010	201.3300
	$24 \leftarrow 24$	$25 \leftarrow 25$	39114.0044	0.0008	0.0969		$23 \leftarrow 22$	$23 \leftarrow 23$	38567.1130	0.0009	0.4104
	$24 \leftarrow 24$	$24 \leftarrow 24$	39114.0044	0.0008	0.0933		$22 \leftarrow 21$	$22 \leftarrow 22$	38567.1135	0.0009	0.4209
$24_{7\,18} \leftarrow 23_{7\,17}$	$24 \leftarrow 24$	$23 \leftarrow 23$	39114.0044	0.0008	0.0892	$23_{2\,21} \leftarrow 22_{2\,20}$	$24 \leftarrow 23$	$24 \leftarrow 24$	38567.1160	0.0009	0.3853
	$23 \leftarrow 22$	$22 \leftarrow 22$	39114.6801	0.0008	0.3775		$23 \leftarrow 22$	$22 \leftarrow 21$	38567.2308	0.0009	204.6000
	$23 \leftarrow 22$	$22 \leftarrow 21$	39114.7048	0.0008	191.0500		$22 \leftarrow 21$	$21 \leftarrow 20$	38567.2314	0.0009	195.4500
	$23 \leftarrow 22$	$22 \leftarrow 21$	38471.5809	0.0000	0.0000		$26 \leftarrow 26$	$25 \leftarrow 25$	37615.4561	0.0378	0.0015
	$21 \leftarrow 20$	$20 \leftarrow 19$	38471.5810	0.0000	0.0000		$26 \leftarrow 26$	$27 \leftarrow 27$	37615.4562	0.0378	0.0017
$22_{10\,13} \leftarrow 21_{11\,11}$	$23 \leftarrow 22$	$24 \leftarrow 23$	38471.5830	0.0000	0.0000	$25_{25\,1} \leftarrow 25_{23\,2}$	$26 \leftarrow 26$	$26 \leftarrow 26$	37615.4595	0.0378	0.0016
	$22 \leftarrow 21$	$21 \leftarrow 20$	38471.5872	0.0000	0.0000		$24 \leftarrow 24$	$23 \leftarrow 23$	37615.5098	0.0378	0.0014
	$22 \leftarrow 21$	$23 \leftarrow 22$	38471.5895	0.0000	0.0000		$24 \leftarrow 24$	$24 \leftarrow 24$	37615.5132	0.0378	0.0015
	$23 \leftarrow 24$	$24 \leftarrow 24$	37082.0299	0.0000	0.0000		$23 \leftarrow 22$	$22 \leftarrow 22$	37006.1699	0.0009	0.3834
	$23 \leftarrow 22$	$22 \leftarrow 23$	37082.2418	0.0000	0.0002		$24 \leftarrow 23$	$23 \leftarrow 23$	37006.1729	0.0009	0.3867
$24_{0\,24} \leftarrow 23_{0\,23}$	$25 \leftarrow 24$	$24 \leftarrow 25$	37082.2456	0.0000	0.0001	$24_{1\,24} \leftarrow 23_{1\,23}$	$25 \leftarrow 24$	$24 \leftarrow 24$	37006.1730	0.0009	0.3495
	$23 \leftarrow 22$	$22 \leftarrow 21$	37082.2549	0.0009	197.8200		$23 \leftarrow 22$	$22 \leftarrow 21$	37006.4807	0.0009	196.6600
	$24 \leftarrow 23$	$23 \leftarrow 22$	37082.2574	0.0009	206.6500		$25 \leftarrow 24$	$26 \leftarrow 25$	37006.4829	0.0009	232.5000

Tableau 3.6 – Fréquences et intensités calculées pour les structures hyperfines de raies les plus fortes de $25CNFH^+$.

T=10.0 K											
$J'_{K_{-1}K_{+1}} \longleftarrow J''_{K_{-1}K_{+1}}$	$F'_1 \longleftarrow F''_1$	$F'_2 \longleftarrow F''_2$	ν_{cal}	Err	Int	$J'_{K_{-1}K_{+1}} \longleftarrow J''_{K_{-1}K_{+1}}$	$F'_1 \longleftarrow F''_1$	$F'_2 \longleftarrow F''_2$	ν_{cal}	Err	Int
	23 ← 22	23 ← 23	42445.0131	0.0885	0.1864		22 ← 23	23 ← 22	41602.1340	0.0000	0.0009
	22 ← 21	22 ← 22	42445.0153	0.0885	0.2081		22 ← 21	22 ← 21	41602.1491	0.0748	111.4300
$23_{3\,20} \leftarrow 22_{3\,19}$	24 ← 23	24 ← 24	42445.0156	0.0885	0.2374	$23_{2\,21} \leftarrow 22_{2\,20}$	24 ← 23	24 ← 23	41602.1507	0.0748	121.5500
	22 ← 22	22 ← 21	42445.3928	0.0000	0.0003		22 ← 21	21 ← 20	41602.1580	0.0748	106.4200
	22 ← 21	21 ← 20	42445.8158	0.0885	101.8400		24 ← 23	25 ← 24	41602.1609	0.0748	126.7500
	24 ← 24	24 ← 23	41082.0008	0.0000	0.0001		26 ← 24	25 ← 25	40804.0365	0.0000	0.0000
	23 ← 23	23 ← 24	41082.0027	0.0000	0.0003		24 ← 25	23 ← 24	40804.2370	0.0000	0.0001
$24_{1\,23} \leftarrow 23_{1\,22}$	25 ← 24	25 ← 25	41082.0144	0.0825	0.1981	$25_{0\,25} \leftarrow 24_{0\,24}$	24 ← 25	25 ← 26	40804.2398	0.0000	0.0001
	23 ← 23	22 ← 22	41082.9817	0.0825	0.1990		24 ← 23	24 ← 23	40804.2471	0.1013	106.1400
	23 ← 22	22 ← 21	41082.9927	0.0825	100.7000		24 ← 23	23 ← 22	40804.2483	0.1013	101.7800
	25 ← 25	25 ← 26	40798.0073	0.0000	0.0003		21 ← 22	22 ← 21	40575.2699	0.0000	0.0000
	25 ← 23	25 ← 24	40798.0175	0.0000	0.0004		22 ← 21	21 ← 20	40575.2807	0.0783	113.2200
$25_{1\,25} \leftarrow 24_{1\,24}$	24 ← 24	23 ← 23	40798.5649	0.1013	0.1817	$22_{3\,19} \leftarrow 21_{3\,18}$	22 ← 21	23 ← 22	40575.2824	0.0783	124.1100
	24 ← 24	25 ← 25	40798.5671	0.1013	0.1658		21 ← 20	20 ← 19	40575.2877	0.0783	107.9600
	24 ← 23	23 ← 22	40798.8340	0.1013	101.7600		23 ← 22	24 ← 23	40575.2898	0.0783	129.6100
	21 ← 22	21 ← 21	39966.0181	0.0000	0.0001		22 ← 23	23 ← 22	39529.3394	0.0000	0.0001
	23 ← 22	23 ← 23	39966.0442	0.0667	0.2822		22 ← 21	22 ← 21	39529.3738	0.0724	112.9600
$22_{2\,20} \leftarrow 21_{2\,19}$	22 ← 21	22 ← 22	39966.0679	0.0667	0.2377	$23_{1\,22} \leftarrow 22_{1\,21}$	22 ← 23	22 ← 23	39529.3743	0.0000	0.0001
	21 ← 21	21 ← 20	39966.3362	0.0000	0.0026		22 ← 21	21 ← 20	39529.3813	0.0724	107.9100
	21 ← 20	20 ← 19	39966.8923	0.0667	113.7700		22 ← 23	23 ← 24	39529.3833	0.0000	0.0001

Tableau 3.7 – Fréquences et intensités calculées pour les structures hyperfines de raies les plus fortes de $34CNFH^+$.

T=10.0 K											
$J'_{K_{-1}K_{+1}} \longleftarrow J''_{K_{-1}K_{+1}}$	$F'_1 \longleftarrow F''_1$	$F'_2 \longleftarrow F''_2$	ν_{cal}	Err	Int	$J'_{K_{-1}K_{+1}} \longleftarrow J''_{K_{-1}K_{+1}}$	$F'_1 \longleftarrow F''_1$	$F'_2 \longleftarrow F''_2$	ν_{cal}	Err	Int
	16 ← 16	17 ← 16	62854.0286	0.0000	0.0000		15 ← 15	16 ← 15	58899.0796	0.0000	0.0000
	16 ← 14	16 ← 15	62854.0419	0.0000	0.0000		15 ← 15	14 ← 15	58899.0854	0.0000	0.0000
$16_{16\,0} \leftarrow 15_{15\,0}$	16 ← 16	17 ← 17	62854.0562	0.0000	0.0033	$15_{15\,0} \leftarrow 14_{14\,0}$	14 ← 13	14 ← 14	58899.1042	0.1370	0.2120
	16 ← 16	16 ← 16	62854.0574	0.0000	0.0029		16 ← 15	16 ← 16	58899.1052	0.1370	0.1831
	16 ← 16	16 ← 15	62854.0639	0.0000	0.0003		15 ← 14	16 ← 15	58899.1851	0.1370	48.3690
	15 ← 13	15 ← 14	58061.3355	0.0000	0.0004		15 ← 14	15 ← 15	58032.0627	0.1360	0.2119
	15 ← 15	15 ← 16	58061.3489	0.0000	0.0007		16 ← 15	16 ← 16	58032.0858	0.1360	0.1342
$15_{14\,1} \leftarrow 14_{13\,2}$	15 ← 15	15 ← 15	58061.4652	0.1360	0.1263	$15_{14\,2} \leftarrow 14_{13\,1}$	14 ← 13	14 ← 14	58032.0871	0.1360	0.1719
	15 ← 13	14 ← 13	58061.5725	0.0000	0.0315		15 ← 13	14 ← 13	58032.0967	0.0000	0.0545
	14 ← 13	13 ← 12	58061.6748	0.1360	32.8460		14 ← 13	13 ← 12	58032.1998	0.1360	32.8180
	14 ← 14	15 ← 14	54945.0041	0.0000	0.0024		16 ← 16	15 ← 15	54943.0755	0.0000	0.0001
	13 ← 13	13 ← 12	54945.1979	0.0000	0.0001		16 ← 16	17 ← 17	54943.0769	0.0000	0.0001
$14_{14\,0} \leftarrow 13_{13\,1}$	13 ← 12	13 ← 13	54945.2346	0.1114	0.2585	$17_{11\,6} \leftarrow 16_{11\,5}$	16 ← 16	16 ← 16	54943.1109	0.0000	0.0001
	15 ← 14	15 ← 15	54945.2356	0.1114	0.2207		18 ← 17	18 ← 18	54943.3027	0.0000	0.0001
	13 ← 12	12 ← 11	54945.3219	0.1114	41.1980		14 ← 12	14 ← 13	54943.3575	0.0000	0.0001
	14 ← 12	14 ← 13	54118.4951	0.0000	0.0006		14 ← 12	14 ← 13	54061.4776	0.0000	0.0011
	14 ← 14	14 ← 15	54118.5079	0.0000	0.0010		14 ← 14	14 ← 15	54061.4898	0.0000	0.0010
$14_{13\,1} \leftarrow 13_{12\,2}$	14 ← 14	14 ← 14	54118.6263	0.1104	0.1243	$14_{13\,2} \leftarrow 13_{12\,1}$	14 ← 14	14 ← 14	54061.6098	0.1106	0.1115
	14 ← 12	13 ← 12	54118.7373	0.1104	0.1290		14 ← 12	13 ← 12	54061.7203	0.1106	0.3879
	13 ← 12	12 ← 11	54118.8143	0.1104	33.5020		13 ← 12	12 ← 11	54061.7994	0.1106	33.4510

3.3 Spectroscopie vibrationnelle des dicyanofuranes protonés

Les quatres dicyanofuranes protonés ont chacun 30 modes de vibrations car ce sont des moléculaires non linéaires composées de 12 atomes comme le montre la figure 3.2. Pour ces espèces, les spectres IR et Raman (voir figures 3.5 et 3.6) sont dominés par les modes de vibration $N-H$. Ces modes apparaissent aux fréquences de $3434.99cm^{-1}$, $3439.97cm^{-1}$, $3436.19cm^{-1}$ et $3458.46cm^{-1}$ pour (respectivement) 23CNFH$^+$, 24CNFH$^+$, 25CNFH$^+$ et 34CNFH$^+$ avec les intensités IR (en $km.mol^{-1}$) respectives de 1169.58, 1335.01, 1317.78 et 1129.24 et intensités Raman (en $F^2.m^{-1}.kg^{-1}$) respectives de 4.54×10^{-24}, 3.31×10^{-24}, 5.03×10^{-24}, 1.35×10^{-24} comme le montrent les tableaux 3.8, 3.9, 3.10, 3.11. Ces résultats sont bien situés dans la gamme de fréquences bien connue [Ehrenfreund, 2000] c'est-à-dire de 3000 à 3500 cm^{-1}, ce qui montre une simularité avec les résultats trouvés pour le cas des cyanothiophènes [Simbizi *et al.*, 2020].

Ces différents types de vibrations et les valeurs numériques des fréquences correspondantes sont présentés dans les tableaux 3.12, 3.13, 3.14 et 3.15.

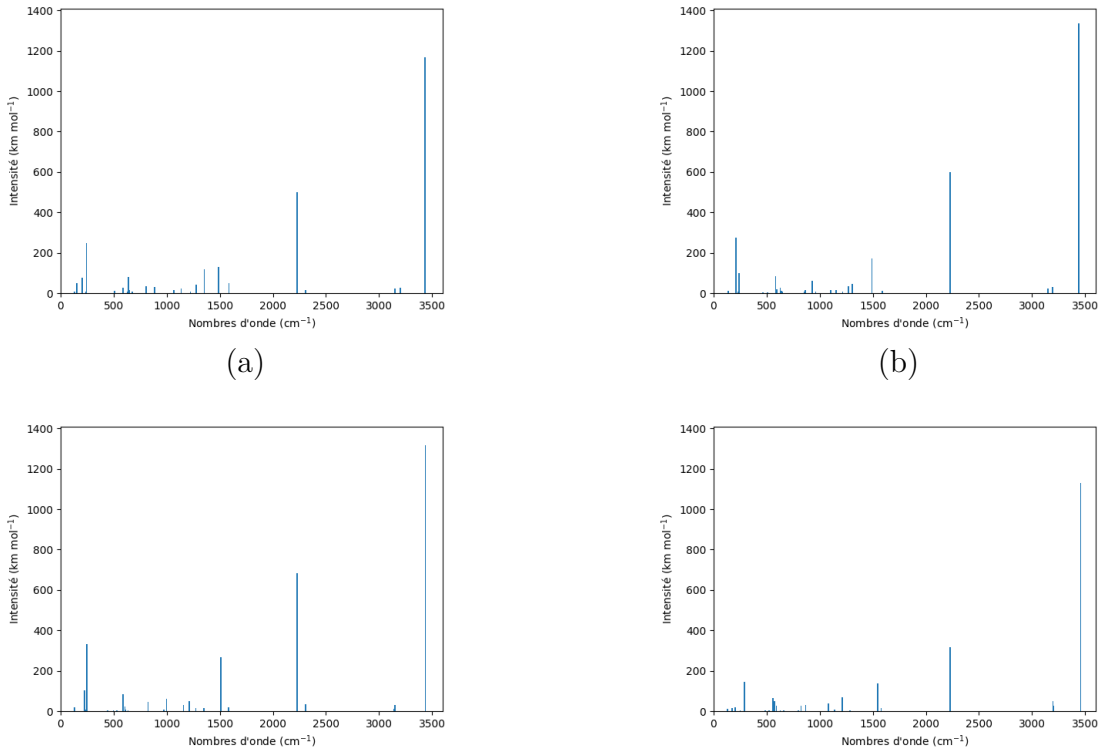


FIGURE 3.5 – Spectres IR calculés pour (a) 23CNFH$^+$, (b)24CNFH$^+$, (c) 25CNFH$^+$ et (d) 34CNFH$^+$

En obsevant la figure 3.5 qui représente les spectres IR des quatres dicyanofuranes étudiés, on peut remarquer que les raies de vibration les plus intenses se situent dans les régions du spectre correspondant aux fréquences élevées qui sont proches de 3500 cm^{-1} et cette valeur est très proche de la valeur théorique qu'on trouve dans la table de données spectroscopiques pour la liaison N-H (comprise entre 3100 et 3500) [Biospin,]. Or les raies les plus intenses que nous avons pour ces dicyanofuranes se situent exactement dans la région où on espérait la trouver. Les valeurs des fréquences les plus élevées trouvées ici sont 3434.99, 3439.97 , 3436.19 et 3458.46 cm^{-1} pour respectivement 23CNFH$^+$, 24CNFH$^+$, 25CNFH$^+$ et 34CNFH$^+$ avec les intensités IR respectives de 1169.58, 1335.01, 1317.78 et 1129.24 $km.mol^{-1}$, donc 24CNFH$^+$ possède une raie de vibration IR de plus grande intensité par rapport aux autres dicyanofuranes. Les valeurs numériques des différentes fréquences de vibration IR et intensités IR sont données dans les tableaux 3.8, 3.9, 3.10 et 3.11 pour les quatres dicynofuranes. Ces tableaux contiennent aussi les intensités Raman et les activités Raman calculées à l'aide de B3LYP/6-31G(d,p). Quant aux spectres Raman, les résultats sont représentés sur la figure 3.6.

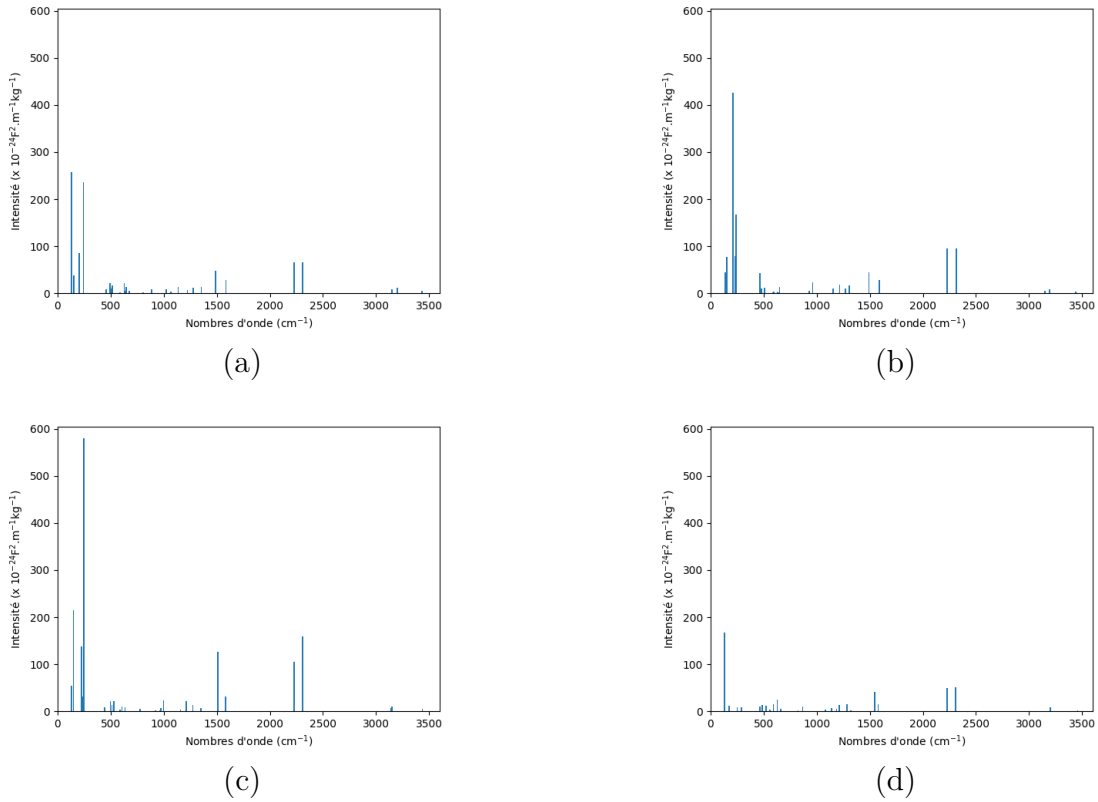


FIGURE 3.6 – Spectres de vibration Raman pour (a) 23CNFH$^+$, (b) 24CNFH$^+$, (c) 25CNFH$^+$ et (d) 34CNFH$^+$.

Ces résultats montrent que les raies d'intensités élevées se localisent dans la région située entre 100 et 500 cm^{-1} c'est-à-dire aux basses fréquences et l'intensité la plus élevée s'observe sur 25CNFH$^+$ avec une valeur de 579.09 $\times 10^{-24} F^2.m^{-1}.kg^{-1}$ et une fréquence de 248.17 cm^{-1} (voir le tableau 3.10).

Tableau 3.8 – Fréquences (cm^{-1}), intensités infrarouges ($km.mol^{-1}$), 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 23CNFH$^+$.

Fréq.NCorr	Fréq.Corr	Intensités IR	Activités Raman	Intensités Raman
3685.38	3434.99	1169.58	61.75	4.54
3374.54	3199.56	27.80	135.91	12.52
3321.89	3149.68	22.66	84.11	8.12
2309.18	2305.75	17.58	298.63	65.40
2233.97	2226.57	499.03	278.22	65.96
1610.11	1585.93	51.58	59.83	28.06
1517.67	1485.62	130.95	89.39	47.11
1384.65	1352.68	119.09	21.60	13.37
1291.82	1278.39	41.66	17.45	11.87
1272.15	1222.61	9.39	8.98	6.57
1161.22	1135.13	22.85	16.72	13.76
1101.74	1065.72	17.13	3.71	3.37
1065.48	1021.14	1.83	9.30	9.01
904.45	887.85	0.77	0.18	0.22
900.61	883.88	29.73	7.35	8.84
806.81	804.81	36.80	0.94	1.30
677.46	674.83	9.31	2.65	4.72
657.69	646.12	15.69	6.98	13.23
644.19	639.79	79.71	2.40	4.62
633.42	627.51	6.78	10.95	21.66
590.61	585.79	28.11	0.98	2.14
531.23	514.70	0.87	6.05	15.95
521.59	507.43	13.66	3.65	9.82
495.53	492.17	1.13	7.86	22.11
465.78	458.37	2.49	2.86	8.93
239.63	242.56	247.17	28.25	236.79
230.82	237.57	9.23	0.13	1.10
206.92	204.17	78.62	7.73	86.19
156.49	153.19	48.60	2.08	37.86
133.06	129.68	8.66	10.51	256.60

Ce tableau montre les valeurs numériques des intensités IR et Raman que nous avons représentées sur les figures 3.5 et 3.6 en fonction de ces fréquences corrigées au moyen des programmes intégrés dans le code Molvib.

Tableau 3.9 – Fréquences (cm^{-1}), intensités infrarouges ($km.mol^{-1}$), 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 24CNFH$^+$.

Fréq.NCorr	Fréq.Corr	Intensités IR	Activités Raman	Intensités Raman
3690.62	3439.97	1335.01	45.32	3.31
3368.79	3194.24	30.86	86.18	7.98
3323.50	3151.17	22.67	46.53	4.49
2318.45	2313.63	2.52	436.40	94.83
2238.00	2229.88	601.07	400.07	94.54
1625.86	1591.10	11.93	61.65	28.74
1526.11	1492.39	173.33	85.95	44.93
1337.89	1304.39	48.34	24.18	15.90
1303.64	1269.53	34.15	15.61	10.73
1255.29	1214.69	8.38	24.36	18.00
1198.04	1152.53	16.34	12.70	10.20
1148.55	1101.22	16.36	1.14	0.98
980.00	962.30	8.43	21.36	22.65
950.35	927.40	61.22	4.60	5.15
874.49	864.15	15.89	0.48	0.60
860.45	852.60	6.90	0.73	0.93
659.27	650.13	7.59	7.52	14.13
646.35	638.39	14.01	1.35	2.60
624.32	628.76	28.15	1.87	3.68
615.14	597.30	21.54	1.51	3.20
605.57	583.40	83.34	0.96	2.12
543.51	534.19	0.51	0.27	0.66
530.69	508.86	4.98	4.22	11.30
484.79	479.16	0.91	3.40	9.94
474.52	466.34	4.57	14.00	42.63
238.89	240.74	98.21	19.79	167.92
237.39	233.63	8.88	8.82	78.62
215.19	209.65	276.59	40.00	426.42
157.60	152.12	2.02	4.23	77.96
133.71	138.84	11.44	2.08	45.11

Ce tableau montre les valeurs numériques des intensités IR et Raman que nous avons représentées sur les figures 3.5 et 3.6 en fonction de ces fréquences corrigées au moyen des programmes intégrés dans le code Molvib.

Tableau 3.10 – Fréquences (cm^{-1}), intensités infrarouges ($km.mol^{-1}$), 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 25CNFH$^+$.

Fréq.NCorr	Fréq.Corr	Intensités IR	Activités Raman	Intensités Raman
3686.37	3436.19	1317.78	68.57	5.03
3322.11	3150.29	31.25	101.42	9.79
3313.67	3141.32	12.03	64.35	6.27
2310.35	2306.09	36.40	723.93	158.49
2237.35	2228.75	684.93	445.90	105.49
1601.76	1582.07	21.47	66.34	31.24
1518.44	1511.71	268.99	248.61	127.04
1379.73	1347.73	16.35	11.54	7.19
1284.61	1274.80	15.95	20.11	13.73
1232.37	1211.42	50.12	28.67	21.28
1209.41	1158.70	32.63	5.38	4.29
1034.81	998.31	61.64	23.71	23.78
990.66	971.02	9.00	7.14	7.47
987.43	965.21	0.50	2.03	2.14
918.21	920.24	0.05	1.06	1.20
817.69	824.13	47.33	0.72	0.96
691.40	777.31	2.31	3.53	5.12
646.72	635.90	5.12	4.48	8.69
638.65	610.50	9.15	0.45	0.93
611.72	605.55	23.73	5.14	10.69
608.39	587.09	82.91	1.57	3.41
545.95	528.13	4.06	8.82	22.38
522.91	511.40	0.69	5.04	13.40
504.27	495.92	3.03	7.95	22.11
465.40	440.99	5.32	2.78	9.20
240.53	248.17	332.42	71.72	579.09
238.52	231.72	7.48	3.42	30.88
230.09	224.91	105.08	14.46	137.17
153.47	148.89	1.66	11.19	214.21
131.54	132.74	20.78	2.34	54.84

Ce tableau montre les valeurs numériques des intensités IR et Raman que nous avons représentées sur les figures 3.5 et 3.6 en fonction de ces fréquences corrigées au moyen des programmes intégrés dans le code Molvib. La valeur la plus grande de l'intensité Raman s'observe sur cette molécule.

Tableau 3.11 – Fréquences (cm^{-1}), intensités infrarouges ($km.mol^{-1}$), 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 $34CNFH^+$.

Fréq.NCorr	Fréq.Corr	Intensités IR	Activités Raman	Intensités Raman
3710.26	3458.46	1129.24	18.78	1.35
3376.02	3201.13	26.41	97.43	8.96
3371.55	3196.63	49.27	70.61	6.52
2312.13	2308.05	0.19	235.43	51.44
2237.67	2229.42	316.70	212.56	50.25
1596.89	1578.02	17.65	30.52	14.44
1565.79	1545.96	138.07	84.64	41.56
1338.79	1319.71	2.00	2.17	1.40
1309.61	1286.12	4.59	22.72	15.30
1237.29	1211.03	70.22	17.90	13.29
1208.56	1186.7	1.28	5.92	4.54
1155.43	1137.68	9.02	8.97	7.35
1101.88	1082.57	40.05	4.91	4.35
881.69	866.70	32.55	7.67	9.50
827.27	823.03	26.52	1.90	2.54
808.20	798.05	5.42	0.42	0.59
662.61	662.58	2.73	3.31	6.05
648.02	641.12	1.46	0.19	0.36
633.22	627.96	6.08	12.46	24.61
596.73	592.27	25.86	7.11	15.28
583.52	571.82	51.84	0.22	0.50
583.28	557.79	67.21	1.23	2.89
522.15	523.38	5.13	4.59	11.80
491.69	487.49	6.20	4.84	13.80
481.50	464.87	0.15	3.23	9.88
269.33	291.36	144.29	1.26	7.88
249.21	249.20	5.26	1.16	9.27
214.33	205.10	18.39	0.04	0.40
168.73	173.34	15.51	0.76	11.24
134.15	132.66	11.71	7.10	166.49

Ce tableau montre les valeurs numériques des intensités IR et Raman que nous avons représentées sur les figures 3.5 et 3.6 en fonction de ces fréquences corrigées au moyen des programmes intégrés dans le code Molvib.

Les tableaux 3.12, 3.13, 3.14, 3.15 présentent les contributions à la distribution d'énergie potentielle (PED) des dicyanofuranes protonés ainsi que les fréquences correspondant aux 30 modes normaux de vibration de ces différentes molécules.

Tableau 3.12 – Distribution de l'énergie potentielle des modes vibrationnels fondamentaux de 23CNFH$^+$.

Fréquence	PED	Mode	Atomes[1]				PED	Mode	Atomes[1]			
(cm^{-1})	(%)		h	k	l	m	(%)		h	k	l	m
Modes dans le plan												
3434.99	97%	ν_{NH}	10	12	0	0						
3199.56	96%	ν_{CH}	5	7	0	0						
3149.68	96%	ν_{CH}	4	6	0	0						
2305.75	84%	$\nu_{C\equiv N}$	9	11	0	0	15%	ν_{CC}	3	9	0	0
2226.57	83%	$\nu_{C\equiv N}$	8	10	0	0	13%	ν_{CC}	2	8	0	0
1585.93	43%	$\nu_{C=C}$	2	3	0	0	13%	$\nu_{C=C}$	4	5	0	0
	11%	ν_{CC}	3	9	0	0	6%	ν_{CC}	2	8	0	0
1485.62	48%	$\nu_{C=C}$	4	5	0	0	11%	$\nu_{C=C}$	2	3	0	0
	10%	δ_{OCH}	1	5	7	0						
1352.68	20%	ν_{CC}	3	4	0	0	16%	ν_{CC}	2	8	0	0
	7%	$\delta_{C=C-H}$	5	4	6	0	7%	ν_{CC}	3	9	0	0
	6%	ν_{OC}	1	5	0	0	6%	δ_{OCC}	1	2	3	0
1278.39	47%	ν_{OC}	1	2	0	0	14%	ν_{CC}	3	4	0	0
	13%	ν_{CC}	2	8	0	0	7%	ν_{CC}	3	9	0	0
1222.61	18%	δ_{CCH}	4	5	7	0	16%	δ_{OCH}	1	5	7	0
	14%	ν_{CC}	3	9	0	0	9%	ν_{OC}	1	5	0	0
	9%	ν_{CC}	2	8	0	0	9%	$\delta_{C=C-H}$	5	4	6	0
1135.13	51%	ν_{OC}	1	5	0	0	15%	ν_{CC}	3	4	0	0
1065.72	18%	δ_{CCH}	3	4	6	0	14%	ν_{CC}	3	4	0	0
	10%	ν_{OC}	1	2	0	0	9%	δ_{CCH}	5	4	6	0
	5%	δ_{OCH}	1	5	7	0	5%	ν_{CC}	2	8	0	0
1021.14	26%	δ_{CCH}	5	4	7	0	16%	δ_{CCH}	3	4	7	0
	15%	δ_{OCH}	1	5	7	0	10%	δ_{CCH}	4	5	7	0
	8%	ν_{OC}	1	5	0	0	5%	ν_{CC}	3	9	0	0
883.88	25%	δ_{CCO}	4	5	1	0	22%	δ_{COC}	5	1	2	0
	11%	δ_{CCH}	3	4	6	0	11%	δ_{CCH}	4	5	7	0
	9%	δ_{CCC}	3	4	5	0	8%	ν_{CC}	2	3	0	0
674.83	29%	$\delta_{C-N-V-H}$	8	10	6	12	15%	$\delta_{C-N-V-H}$	8	10	5	12
	11%	δ_{CCVN}	3	9	3	11	8%	δ_{CCVN}	3	9	4	11
	8%	δ_{CCVN}	3	9	4	11						
646.12	26%	δ_{CCVN}	2	8	2	10	26%	δ_{CNVH}	8	10	6	12
	20%	δ_{CNVH}	8	10	5	12	11%	δ_{CCVN}	2	8	1	10
639.79	66%	δ_{CNVH}	8	10	6	12	22%	δ_{CNVH}	8	10	5	12
	6%	δ_{CCVN}	2	8	1	10						
627.51	18%	ν_{CC}	2	8	0	0	16%	δ_{CCVN}	2	8	2	10
	9%	δ_{CNVH}	8	10	6	12	8%	ν_{CC}	3	4	0	0
	8%	δ_{CCVN}	3	9	4	11	7%	ν_{CCC}	2	3	9	0
585.79	53%	δ_{CNVH}	8	10	6	12	30%	δ_{CNVH}	8	10	5	12
514.70	42%	δ_{CCVN}	2	8	2	10	21%	δ_{CNVH}	8	10	5	12
	6%	δ_{CNVH}	8	10	6	12	5%	δ_{CCVN}	3	9	4	11
	5%	δ_{CCVN}	2	8	1	10						
507.43	52%	δ_{CCVN}	2	8	1	10	28%	δ_{CNVH}	8	10	5	12
	9%	δ_{CNVH}	8	10	6	12	5%	δ_{CCVN}	3	9	3	11
492.17	23%	δ_{CCVN}	3	9	4	11	14%	ν_{CC}	2	8	0	0
	10%	δ_{OCC}	1	2	3	0	10%	δ_{CCC}	3	4	9	0
	8%	ν_{CC}	3	9	0	0	7%	δ_{CCVN}	3	9	3	11
458.37	31%	δ_{CNVH}	8	10	5	12	20%	δ_{CCVN}	2	8	1	10
	18%	δ_{CCVN}	3	9	3	11	13%	δ_{CCVN}	3	9	4	11
	10%	δ_{CNVH}	8	10	6	12						
242.56	65%	δ_{CNVH}	8	10	5	12	28%	δ_{CNVH}	8	10	6	12

(Suite)

Tableau 3.12 – *(Suite)*

Fréquence	PED	Mode	Atomes[1]				PED	Mode	Atomes[1]			
(cm^{-1})	(%)		h	k	l	m	(%)		h	k	l	m
237.57	31%	δ_{CCVN}	2	8	2	10	23%	δ_{CNVH}	8	10	5	12
	14%	δ_{CCVN}	2	8	1	10	6%	δ_{CCVN}	3	9	4	11
	5%	δ_{CNVH}	8	10	6	12						
204.17	48%	δ_{CNVH}	8	10	5	12	40%	δ_{CNVH}	8	10	6	12
153.19	24%	δ_{CNVH}	8	10	6	12	9%	δ_{CNVH}	8	10	5	12
129.68	30%	δ_{CNVH}	8	10	5	12	18%	δ_{CCVN}	2	8	2	10
	9%	δ_{CNVH}	8	10	6	12	9%	δ_{CCC}	3	2	8	0
	8%	δ_{CCVN}	2	8	1	10	7%	δ_{OCC}	1	2	8	0
Modes hors plan												
887.85	54%	γ_{HCCH}	6	4	5	7	12%	γ_{CCCH}	3	4	5	7
	11%	γ_{OCCH}	1	5	4	6	9%	γ_{CCCH}	2	3	4	6
	6%	γ_{COCH}	2	1	5	7						
804.81	31%	γ_{CCCH}	3	4	5	7	29%	γ_{OCCH}	1	5	4	6
	16%	γ_{CCCH}	2	3	4	6	11%	γ_{COCH}	2	1	5	7
674.83	9%	γ_{CCCC}	8	2	3	9						
153.19	22%	γ_{CCCC}	8	2	3	9	17%	γ_{CCCC}	4	3	2	8
	8%	γ_{COCC}	5	1	2	8						

[a] Nous avons considéré seulement les contributions supérieures ou égales à 5% ; [b] Voir le schéma 3.1 pour la numérotation des atomes ; [c] ν : étirement, δ : modes de flexion dans le plan, γ : modes de flexion hors du plan.

Tableau 3.13 – Distribution de l'énergie potentielle des modes vibrationnels fondamentaux de 24CNFH$^+$.

Fréquence	PED	Mode	Atomes[1]				PED	Mode	Atomes[1]			
(cm^{-1})	(%)		h	k	l	m	(%)		h	k	l	m
Modes dans le plan												
3439.97	97%	ν_{NH}	10	12	0	0						
3194.24	99%	ν_{CH}	5	7	0	0						
3151.17	99%	ν_{CH}	3	6	0	0						
2313.63	85%	$\nu_{C\equiv N}$	9	11	0	0	15%	ν_{CC}	4	9	0	0
2229.88	84%	$\nu_{C\equiv N}$	8	10	0	0	13%	ν_{CC}	2	8	0	0
1591.10	27%	$\nu_{C=C}$	4	5	0	0	24%	$\nu_{C=C}$	2	3	0	0
	11%	ν_{CC}	4	9	0	0	6%	δ_{CCH}	4	3	6	0
1492.39	38%	$\nu_{C=C}$	2	3	0	0	16%	$\nu_{C=C}$	4	5	0	0
	10%	ν_{CC}	2	8	0	0	9%	ν_{CC}	4	9	0	0
	5%	ν_{CC}	3	7	0	0						
1304.39	21%	ν_{CC}	3	4	0	0	13	ν_{OC}	1	5	0	0
	13%	ν_{CC}	4	5	0	0	7%	δ_{CCH}	4	5	7	0
	6%	ν_{OC}	1	2	0	0	6%	δ_{CCH}	2	3	6	0
1269.53	19%	ν_{CC}	3	4	0	0	18%	ν_{CC}	1	2	0	0
	16%	ν_{CCH}	4	9	0	0	11%	δ_{OCH}	1	5	7	0
	10%	ν_{CC}	2	8	0	0						
1214.69	30%	ν_{OC}	1	5	0	0	19%	ν_{OC}	1	2	0	0
	8%	ν_{CC}	2	8	0	0	7%	δ_{CCH}	2	3	6	0
	7%	δ_{CCH}	4	5	7	0	7%	δ_{OCH}	1	5	7	0
1152.53	32%	δ_{OCH}	1	5	7	0	25%	ν_{OC}	1	5	0	0
	20%	δ_{CCH}	4	5	7	0	8%	ν_{CC}	4	5	0	0
1101.22	33%	δ_{CCH}	4	3	6	0	32%	δ_{CCH}	2	3	6	0
	11%	ν_{CC}	2	8	0	0	10%	ν_{CC}	4	9	0	0
962.30	20%	ν_{CC}	3	4	0	0	14%	ν_{OC}	1	2	0	0
	13%	$\delta_{C=CC}$	2	3	4	0	9%	$\delta_{OC=C}$	1	2	3	0
	8%	δ_{CCC}	3	4	5	0	7%	ν_{CC}	4	9	0	0
927.40	19%	ν_{OC}	1	2	0	0	18%	δ_{COC}	5	1	2	0
	16%	ν_{CC}	3	4	0	0	12%	δ_{CCH}	4	5	7	0
	9%	δ_{OCC}	1	5	4	0	8%	$\nu_{C=C}$	2	3	0	0

(Suite)

Tableau 3.13 – *(Suite)*

Fréquence	PED	Mode	Atomes[1]				PED	Mode	Atomes[1]			
(cm^{-1})	(%)		h	k	l	m	(%)		h	k	l	m
650.13	26%	ν_{CCVN}	2	8	0	0	23%	ν_{CCVN}	4	9	0	0
	9%	δ_{COC}	5	1	2	0	6%	$\delta_{OC=C}$	1	2	3	0
	6%	δ_{OCC}	1	5	4	0						
638.39	22%	δ_{CCVN}	2	8	2	10	19%	δ_{CNHV}	8	10	12	5
628.76	31%	δ_{CCNV}	4	9	11	3	10%	δ_{CCNV}	4	9	11	4
	10%	δ_{CNHV}	8	10	12	6						
597.30	38%	δ_{CCVN}	2	8	1	10	20%	δ_{CCVN}	2	8	2	10
	10%	δ_{CNHV}	8	10	12	6	7%	$\delta_{C=CC}$	3	2	8	0
	6%	δ_{OCC}	1	2	8	0						
583.40	69%	δ_{CNHV}	8	10	12	6	9%	δ_{CCNV}	4	9	11	4
534.19	26%	δ_{CCVN}	4	9	11	4	26%	δ_{CCVN}	2	8	1	10
	18%	δ_{CCVN}	2	8	2	10	7%	$\delta_{C=CC}$	5	4	9	0
508.86	33%	δ_{CCNV}	4	9	11	3	29%	δ_{CCNV}	2	8	2	10
	9%	δ_{CCNV}	4	9	11	4						
479.16	34%	δ_{CCVN}	2	8	2	10	29%	δ_{CCNV}	4	9	11	3
	13%	δ_{CCNV}	4	9	11	4						
466.34	23%	ν_{CC}	2	8	0	0	20%	ν_{CC}	4	9	0	0
	7%	δ_{CCVN}	2	8	1	10	6%	δ_{CCC}	3	4	5	0
	6%	δ_{CC}	3	4	0	0	6%	$\delta_{C=CC}$	2	3	4	0
240.74	46%	δ_{CNHV}	8	10	12	5	11%	δ_{CCVN}	2	8	2	10
	9%	$\nu_{C\equiv N}$	8	10	0	0	6%	δ_{CCNV}	4	9	11	3
	6%	δ_{CNVN}	2	8	1	10						
233.63	25%	δ_{CCVN}	2	8	1	10	23%	δ_{CCVN}	2	8	2	10
	17%	δ_{CCNV}	4	9	11	4	8%	δ_{CCC}	3	4	9	0
	8%	δ_{CCC}	5	4	9	0	6%	$\delta_{C=CC}$	3	2	8	0
209.65	59%	δ_{CNHV}	8	10	12	5	12%	$\nu_{C\equiv N}$	8	10	0	0
	5%	δ_{CCVN}	2	8	2	10						
152.12	29%	δ_{CCVN}	2	8	1	10	22%	δ_{CCVN}	2	8	2	10
	12%	δ_{OCC}	1	2	8	0	11%	δ_{CCC}	3	2	8	0
	8%	δ_{CCC}	3	4	9	0	8%	$\delta_{C=CC}$	5	4	9	0
138.84	20%	δ_{CNHV}	8	10	12	5						
Modes hors plan												
864.15	26%	γ_{CCCH}	8	2	3	6	25%	γ_{HCCC}	6	3	4	9
	21%	$\gamma_{OC=CH}$	1	2	3	6	17%	γ_{CCCH}	5	4	3	6
852.60	42%	γ_{CCCH}	9	4	5	7	25%	γ_{CCCH}	3	4	5	7
	13%	γ_{COCH}	2	1	5	7						
638.39	14%	$\gamma_{COC=C}$	5	1	2	3	12%	$\gamma_{OC=CC}$	1	2	3	4
	7%	$\gamma_{COC=C}$	2	1	5	4	6%	$\gamma_{OC=CC}$	1	2	3	4
	6%	γ_{OCCH}	1	2	3	6						
628.76	9%	γ_{CCCH}	3	4	5	7	5%	γ_{CCCO}	3	4	5	1
	5%	γ_{CCCH}	5	4	3	6						
138.84	24%	γ_{CCCC}	8	2	3	4	12%	γ_{COCC}	5	1	2	8
	9%	$\gamma_{CC=CH}$	8	2	3	6	8%	$\gamma_{CC=CO}$	9	4	5	1
	8%	$\gamma_{C=CCC}$	2	3	4	9						

[a] Nous avons considéré seulement les contributions supérieures ou égales à 5% ; [b] Voir le schéma 3.1 pour la numérotation des atomes ; [c] ν : étirement, δ : modes de flexion dans le plan, γ : modes de flexion hors du plan.

Tableau 3.14 – Distribution de l'énergie potentielle des modes vibrationnels fondamentaux de 25CNFH$^+$.

Fréquence	PED	Mode	Atomes[1]				PED	Mode	Atomes[1]			
(cm^{-1})	(%)		h	k	l	m	(%)		h	k	l	m
Modes dans le plan												
3436.19	97%	ν_{NH}	10	12	0	0						
3150.29	50%	ν_{CH}	4	7	0	0	49%	ν_{CH}	3	6	0	0

(Suite)

Tableau 3.14 – *(Suite)*

Fréquence	PED	Mode	Atomes[1]				PED	Mode	Atomes[1]			
(cm^{-1})	(%)		h	k	l	m	(%)		h	k	l	m
3141.32	50%	ν_{CH}	3	6	0	0	49%	ν_{CH}	4	7	0	0
2306.09	84%	$\nu_{C\equiv N}$	9	11	0	0	15%	ν_{CC}	5	9	0	0
2228.75	83%	$\nu_{C\equiv N}$	8	10	0	0	14%	ν_{CC}	2	8	0	0
1582.07	40%	$\nu_{C=C}$	4	5	0	0	27%	$\nu_{C=C}$	2	3	0	0
	7%	ν_{CC}	5	9	0	0	7%	δ_{CCH}	3	4	7	0
	5%	δ_{CCH}	4	3	6	0						
1511.71	36%	$\nu_{C=C}$	2	3	0	0	19%	$\nu_{C=C}$	4	5	0	0
	15%	δ_{COC}	5	1	2	0	11%	ν_{CC}	5	9	0	0
	8%	ν_{CC}	2	8	0	0						
1347.73	19%	ν_{OC}	1	2	0	0	15	ν_{OC}	1	5	0	0
	13%	ν_{CC}	3	4	0	0	11%	δ_{CCH}	2	3	6	0
	8%	δ_{CCH}	5	4	7	0	6%	δ_{OCC}	1	2	8	0
1274.80	36%	ν_{OC}	1	2	0	0	20%	ν_{CC}	3	4	0	0
	16%	ν_{CC}	2	8	0	0	7%	ν_{OC}	1	5	0	0
	7%	δ_{CCH}	5	4	7	0						
1211.42	31%	ν_{OC}	1	2	0	0	22%	ν_{CC}	3	4	0	0
	11%	δ_{CCH}	2	3	6	0	8%	ν_{CC}	5	9	0	0
	8%	$\nu_{C=C}$	4	5	0	0	6%	ν_{CCH}	4	3	6	0
1158.70	28%	δ_{CCH}	3	4	7	0	21%	$\delta_{C=CH}$	5	4	7	0
	20%	δ_{CCH}	4	3	6	0	13%	$\delta_{C=CH}$	2	3	6	0
	6%	ν_{CC}	2	8	0	0	6%	ν_{CC}	5	9	0	0
998.31	14%	$\delta_{C=CH}$	5	4	7	0	13%	δ_{CCH}	3	4	7	0
	12%	δ_{CCH}	4	3	6	0	11%	δ_{CCH}	5	1	2	0
	10%	ν_{CC}	1	5	0	0	8%	ν_{CC}	3	4	0	0
971.02	26%	δ_{COC}	5	1	2	0	14%	δ_{CCH}	3	4	7	0
	13%	$\delta_{C=CC}$	4	3	6	0	13%	δ_{CCH}	5	4	7	0
	9%	ν_{CC}	3	4	0	0	9%	ν_{CC}	2	8	0	0
965.21	24%	δ_{CCH}	2	3	6	0	13%	δ_{OCC}	1	2	3	0
	13%	ν_{CC}	3	4	0	0	12%	δ_{OC}	1	5	0	0
	8%	ν_{CC}	5	9	0	0	7%	δ_{CCH}	4	3	6	0
920.24	33%	δ_{HCCH}	6	3	4	7	13%	δ_{CCCH}	5	4	3	6
	11%	δ_{CCCH}	8	2	3	6	10%	$\delta_{OC=CH}$	1	5	4	7
	8%	δ_{OCC}	9	5	4	7						
824.13	29%	δ_{CCCH}	9	5	4	7	16%	$\delta_{C=CCH}$	2	3	4	7
	12%	$\delta_{OC=CH}$	1	5	4	7						
777.31	19%	$\delta_{C=CCH}$	5	4	3	6	16%	$\delta_{OC=CH}$	1	2	3	6
	12%	$\delta_{OC=CH}$	1	5	4	7	6%	δ_{CCNV}	2	8	10	1
	5%	δ_{CCNV}	2	8	10	2						
635.90	34%	δ_{CCNV}	2	8	10	2	18%	δ_{OCC}	1	2	8	0
	13%	$\delta_{OC=C}$	1	2	3	0	7%	$\delta_{C=CC}$	4	5	9	0
	6%	ν_{CC}	2	8	0	0	5%	δ_{CNVH}	8	10	6	12
610.50	32%	δ_{CCNV}	2	8	10	2	21%	δ_{CNVH}	8	10	6	12
	8%	δ_{OCC}	1	2	8	0	6%	ν_{CC}	5	9	0	0
	6%	δ_{CCNV}	2	8	10	1	$\delta_{OC=C}$	1	2	3	0	
605.55	37%	δ_{CCNV}	5	9	11	3	27%	δ_{CCNV}	5	9	11	4
	6%	δ_{CCNV}	2	8	10	1						
587.09	76%	δ_{CNVH}	8	10	6	12	6%	ν_{OCC}	1	2	8	0
528.13	23%	δ_{CCNV}	2	8	10	2	19%	δ_{CCNV}	5	9	11	4
	15%	δ_{COC}	5	1	2	0	13%	$\delta_{C=CC}$	4	5	9	0
	11%	δ_{CCNV}	2	8	10	1	6%	ν_{CC}	5	9	0	0
511.40	64%	δ_{CCNV}	2	8	10	1	27%	δ_{CCNV}	2	8	10	2
495.92	30%	δ_{CCNV}	2	8	10	2	24%	δ_{CCNV}	2	8	10	1
	9%	δ_{CCNV}	5	9	11	4	8%	δ_{COC}	5	1	2	0
	8%	ν_{CC}	2	8	0	0	6%	ν_{CC}	5	9	0	0
440.99	55%	δ_{CCNV}	5	9	11	3	34%	δ_{CCNV}	5	9	11	4
248.17	34%	δ_{CCNV}	2	8	10	1	33%	δ_{CNVH}	8	10	5	12
	18%	δ_{CCNV}	2	8	10	2	7%	$\nu_{C\equiv N}$	8	10	0	0

(Suite)

Tableau 3.14 – *(Suite)*

Fréquence	PED	Mode	Atomes[1]				PED	Mode	Atomes[1]			
(cm^{-1})	(%)		h	k	l	m	(%)		h	k	l	m
231.72	35%	δ_{CCNV}	2	8	10	2	24%	δ_{OCC}	1	2	8	0
	19%	δ_{CCNV}	5	9	11	4	18%	$\delta_{C=CC}$	4	5	9	0
224.91	24%	δ_{CNVH}	8	10	5	12	19%	δ_{CCNV}	5	9	11	3
	14%	δ_{CCNV}	5	9	11	4	10%	$\delta_{CC=CC}$	4	3	2	8
	7%	$\delta_{CC=CC}$	3	4	5	9	6%	$\delta_{CC=CH}$	9	5	4	7
148.89	31%	$\delta_{C=CC}$	4	5	9	0	28%	δ_{CCNV}	2	8	10	2
	27%	δ_{OCC}	1	2	8	0	7%	δ_{CCNV}	5	9	11	4
132.74	27%	δ_{CCCC}	4	3	2	8	13%	δ_{CNVH}	8	10	5	12
	12%	$\delta_{CC=CC}$	3	4	5	9	12%	δ_{COCC}	5	1	2	9
	11%	$\delta_{CC=CH}$	8	2	3	6	7%	$\delta_{CC=CH}$	9	5	4	7
Modes hors plan												
920.24	7%	$\gamma_{C=COC}$	4	5	1	2						
824.13	13%	$\gamma_{C=COC}$	4	5	1	2						
777.31	20%	$\gamma_{C=COC}$	4	5	1	2						
605.55	5%	$\gamma_{C=COC}$	4	5	1	2						

[a] Nous avons considéré seulement les contributions supérieures ou égales à 5% ; [b] Voir le schéma 3.1 pour la numérotation des atomes ; [c] ν : étirement, δ : modes de flexion dans le plan, γ : modes de flexion hors du plan.

Tableau 3.15 – Distribution de l'énergie potentielle des modes vibrationnels fondamentaux de 34CNFH$^+$.

Fréquence	PED	Mode	Atomes[1]				PED	Mode	Atomes[1]			
(cm^{-1})	(%)		h	k	l	m	(%)		h	k	l	m
Modes dans le plan												
3458.46	96%	ν_{NH}	11	12	0	0						
3201.13	51%	ν_{CH}	2	6	0	0	48%	ν_{CH}	5	7	0	0
3196.63	51%	ν_{CH}	5	7	0	0	48%	ν_{CH}	2	6	0	0
2308.05	91%	$\nu_{C\equiv N}$	8	10	0	0	7%	ν_{CC}	3	8	0	0
2229.42	88%	$\nu_{C\equiv N}$	9	11	0	0	7%	ν_{CC}	4	9	0	0
1578.02	36%	$\nu_{C=C}$	4	5	0	0	16%	$\nu_{C=C}$	2	3	0	0
	9%	δ_{CCC}	4	3	8	0	6%	δ_{CCC}	3	4	5	0
	6%	δ_{CCC}	3	4	9	0						
1545.96	43%	$\nu_{C=C}$	2	3	0	0	14%	$\nu_{C=C}$	4	5	0	0
	8%	δ_{OCH}	1	2	6	0	5%	δ_{CCH}	3	2	6	0
1319.71	45%	ν_{CC}	3	4	0	0	8%	ν_{CC}	4	9	0	0
	7%	ν_{CC}	3	8	0	0	6%	$\nu_{C=C}$	4	5	0	0
	5%	$\delta_{C=CC}$	5	4	9	0						
1286.12	16%	δ_{OCH}	1	5	7	0	14%	ν_{CC}	1	2	0	0
	13%	δ_{OCH}	1	2	6	0	12%	ν_{CC}	3	4	0	0
	12%	ν_{OC}	1	5	0	0	9%	δ_{CCH}	4	5	7	0
1211.03	36%	ν_{OC}	1	5	0	0	33%	ν_{OC}	1	2	0	0
	8%	δ_{OCH}	1	5	7	0						
1186.73	20%	δ_{OCH}	1	2	6	0	19%	δ_{0CH}	1	5	7	0
	18%	$\delta_{C=CH}$	4	5	7	0	17%	$\delta_{C=CH}$	3	2	6	0
	9%	ν_{OC}	1	5	0	0	8%	ν_{OC}	1	2	0	0
1137.68	13%	ν_{CC}	3	8	0	0	12%	$\delta_{C=CC}$	2	3	8	0
	11%	$\delta_{C=CC}$	5	4	9	0	8%	ν_{CC}	4	9	0	0
	7%	$\delta_{CC=C}$	3	4	5	0	7%	$\delta_{OC=C}$	1	5	4	0
1082.57	30%	ν_{OC}	1	2	0	0	15%	ν_{OC}	1	5	0	0
	11%	δ_{OCH}	1	2	6	0	11%	δ_{OCH}	1	5	7	0
	8%	$\delta_{C=CC}$	2	3	8	0	6%	$\delta_{C=CH}$	4	5	7	0
866.70	28%	δ_{COC}	5	1	2	0	18%	ν_{CC}	3	4	0	0
	9%	ν_{CC}	3	8	0	0	8%	δ_{OCC}	1	2	3	0
	8%	$\nu_{OC=C}$	1	5	4	0	8%	$\delta_{C=CH}$	3	2	6	0
662.58	37%	δ_{CCNV}	4	9	11	3	27%	δ_{CCNV}	4	9	11	4

(Suite)

Tableau 3.15 – *(Suite)*

Fréquence	PED	Mode	Atomes[1]				PED	Mode	Atomes[1]			
(cm^{-1})	(%)		h	k	l	m	(%)		h	k	l	m
	15%	ν_{CC}	3	8	0	0	8%	ν_{CC}	4	9	0	0
	6%	δ_{CCC}	3	4	9	0						
641.12	17%	δ_{CCNV}	4	9	11	4	7%	δ_{CCNV}	4	9	11	3
627.96	58%	ν_{CC}	3	8	0	0	10%	δ_{CCC}	3	4	8	0
	9%	ν_{CC}	3	4	0	0						
592.27	44%	δ_{CCNV}	4	9	11	4	19%	δ_{CCNV}	4	9	11	3
	9%	δ_{CCVN}	3	8	2	10	9%	δ_{CCVN}	3	8	1	10
571.82	40%	δ_{CCNV}	4	9	11	4	27%	δ_{CCNV}	4	9	11	3
	23%	δ_{CNHV}	9	11	12	2						
557.79	56%	δ_{CNHV}	9	11	12	2	13%	δ_{CCNV}	4	9	11	3
	10%	δ_{CCNV}	3	8	2	10	8%	δ_{CNHV}	9	11	12	1
	8%	δ_{CCVN}	3	8	1	10						
523.38	36%	δ_{CCNV}	4	9	11	3	30%	δ_{CCNV}	4	9	11	4
	19%	ν_{CC}	3	8	0	0						
487.49	29%	$\delta_{C=CC}$	2	3	8	0	27%	ν_{CC}	4	9	0	0
	8%	$\delta_{C=CC}$	2	3	8	0	7%	$\delta_{C=CC}$	5	4	9	0
	6%	δ_{CCVN}	3	8	2	10	5%	$\delta_{CC=C}$	3	4	5	0
464.87	37%	δ_{CCVN}	3	8	1	10	36%	δ_{CCVN}	3	8	2	10
	18%	δ_{CCNV}	4	9	11	4						
291.36	55%	δ_{CNHV}	9	11	12	1	21%	δ_{CCNV}	4	9	11	4
	14%	δ_{CNHV}	9	11	12	2						
249.20	44%	δ_{CCNV}	4	9	11	3	37%	δ_{CCNV}	4	9	11	4
205.10	32%	δ_{CCVN}	3	8	1	10	19%	δ_{CNHV}	9	11	12	1
	9%	δ_{CCVN}	3	8	2	10						
173.34	38%	δ_{CCVN}	3	8	2	10	31%	δ_{CCVN}	3	8	1	10
	15%	δ_{CCNV}	4	9	11	4						
132.66	36%	δ_{CCNV}	4	9	11	3	21%	δ_{CCNV}	4	9	11	4
	14%	ν_{CC}	3	8	0	0	11%	ν_{CC}	4	9	0	0
Modes hors plan												
823.03	28%	$\gamma_{CC=CH}$	9	4	5	7	26%	$\gamma_{CC=CH}$	3	4	5	7
	20%	γ_{C0CH}	2	1	5	7						
798.05	26%	$\gamma_{CC=CH}$	8	3	2	6	25%	$\gamma_{CC=CH}$	4	3	2	6
	21%	γ_{COCH}	5	1	2	6						
641.12	18%	γ_{CCCC}	9	4	3	8	16%	$\gamma_{C=CCC}$	2	3	4	9
	13%	$\gamma_{CCC=C}$	8	3	4	5						
205.10	13%	$\gamma_{C=CCC}$	2	3	4	9	7%	$\gamma_{CCC=C}$	8	3	4	5
173.34	5%	γ_{CCCC}	9	4	3	8						

[a] Nous avons considéré seulement les contributions supérieures ou égales à 5% ; [b] Voir le schéma 3.1 pour la numérotation des atomes ; [c] ν : étirement, δ : modes de flexion dans le plan, γ : modes de flexion hors du plan.

En analysant les contenus de ces tableaux, on remarque que les modes caractérisant la protonation des dicyanofuranes ont une contribution d'énergie significative : 97% pour les modes d'étirement (ν_{NH}) apparaissant à une fréquence de $3434.99cm^{-1}$ pour 23CNFH$^+$, 97% pour 24CNFH$^+$ à une fréquence de $3439.97cm^{-1}$, 97% pour 25CNFH$^+$ à une fréquence de $3436.19cm^{-1}$ et 96% pour 34CNFH$^+$ à une fréquence de $3458.46cm^{-1}$ en mode plan. Concernant les modes de pliage , on observe une PED de 54% à une fréquence de $887.85cm^{-1}$ impliquant les atomes $H6-C4=C5-H7$ pour 23CNFH$^+$, pour 24CNFH$^+$, 26% pour une fréquence de $864.15cm^{-1}$ impliquant les atomes $C8-C2=C3-H6$, pour 25CNFH$^+$, 7% pour une fréquence de $920.24cm^{-1}$ impliquant les atomes C4=C5-O1-C2 et pour 34CNFH$^+$, 28% pour une fréquence de $823.03cm^{-1}$ C9-C4=C5-H7 en mode hors plan. De plus, ces 30 modes sont réparties dans les trois représentations de

symétrie du groupe Cs : $\gamma_{3N-6} = 28A + 4B - 2C$ pour 23CNFH$^+$, pour 24CNFH$^+$ Cs : $\gamma_{3N-6} = 28A + 5B - 3C$, pour 25CNFH$^+$ Cs : $\gamma_{3N-6} = 30A + 4B - 4C$ remarquons ici que tous ces quatres modes normaux de vibration hors plan ont des contribution à la PED des modes dans le plan et pour 34CNFH$^+$ Cs : $\gamma_{3N-6} = 20A + 13B - 3C$. Ces trois paramètres A, B et C désignent respectivement le mode dans le plan, le mode hors plan et le mode de vibration ayant les contributions (PED) dans le plan et hors plan).

3.4 Thermodynamique chimique

Dans cette section, nous présentons les différentes grandeurs thermodynamiques et leur évolution dans les conditions du MIS.

3.4.1 Variations des fonctions d'états

Les variations des trois fonctions d'états pr2sentées dans la section 2.2.3.3 se résument dans le tableau 3.16.

Tableau 3.16 – Variations de l'enthalpie, de l'entropie et de l'energie libre des réactions

Δ_rH	Δ_rS	Δ_rG	**Réaction**
-	+	-	Spontanée à toutes les températures
+	-	+	Non Spontanée à toutes les températures
+	+	+	Non spontanée à des températures plus basses
+	+	-	Spontanée à des températures plus élevées
-	-	-	Spontanée à des températures plus basses
-	-	+	Non spontanée à des températures plus élevées

Nous présentons les données thermodynamiques (cfr tableaux 3.20 et 3.21) basées sur les variations d'enthalpie, de l'énergie libre de Gibbs des réactions caractérisant des espèces protonées (23CNFH$^+$, 24CNFH$^+$, 25CNFH$^+$ et 34CNFH$^+$).

3.4.2 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]. Pour l'équation de protonation (3.1) d'une molécule A suivante :

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

l'affinité du proton (AP) de cette espèce chimique A est donnée par :

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

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), G3 et G4 et à différentes températures (298,15K, 150K, 10K et 5K) pour P = 1atm. Les résultats sont résumés dans le tableau 3.17.

Tableau 3.17 – Affinité du proton (AP) du furane obtenu à l'aide des méthodes G2MP2,G3,G3B3 et G4 aux différents sites de protonation et températures ($T = 298K$ et $T = 10K$)

	Sites de protonation					
Méthodes	298.15K			10K		
	O	$\alpha - position$	$\beta - position$	O	$\alpha - position$	$\beta - position$
G2MP2*	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
G3B3	698,18	814.26	770.50	693,50	808,87	765,41
G4		813.62			808,23	
NIST	[a]812					

Ce tableau montre les valeurs calculées de l'affinité du proton du furane sur les trois positions ou sites de protonation O, α et β.
Les symboles O, α, β représentent respectivement la position de l'oxygène (position 1), les positions 2 et 3 dans la molécule C_4H_40 comme indiqué sur la figure 3.1 et [a] représente la valeur expérimentale.

Les résultats présentés dans ce tableau montrent que 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 et $\delta = 1.62kJ/mol$ pour G4 à 298,15K pour une pression de 1atm et $\delta = 1,28kJ/mol$ pour G2(MP2) ; $\delta = 2,39kJ/mol$ pour G3 et $\delta = 3,77kJ/mol$ pour G4 à 10.0K pour la pression de 1atm, avec $\delta = AP_{calc} - AP_{exp}$; où $AP_{exp} = NIST$. En considérant la position α nous constatons que les valeurs du tableau 3.17 obtenues par G4 sont plus proches de la valeur du NIST pour le furane et que G2(MP2) surestime légèrement la valeur du NIST à 298.15 K, tandis que toutes ces méthodes la sous-estime à 10 K. 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 correspond au site qui a une grande probabilité d'être attaqué par le proton [Oka, 2011].
Les résultats trouvés montrent que la position α est le site le préférentiel pour la protonation du furane conformément à la littérature existante L'AP a été également calculée pour les dérivées nitriles 23CNF,24CNF, 25CNF et 34CNF à différentes températures (298,15K, 150K, 10K et 5K), pour la pression (P = 1atm). Ces résultats montrent que le site de protonation favorable est l'atome d'azote pour toutes ces molécules et pour toutes les températures considérées comme le montrent les tableaux 3.18 et 3.19.

Tableau 3.18 – Affinité du Proton (AP en kJ/mol) obtenu à l'aide des méthodes G2(MP2), G3B3 et G4 de 23CNF et 24CNF aux différents sites de protonation et températures ($T = 298\ K$, $T = 150\ K$, $T = 10\ K$ et $T = 5\ K$)

T = 298 K							T = 10 K					
	23CNF			24CNF			23CNF			24CNF		
Site	G2(MP2)	G3B3	G4	G2(MP2)	G3B3	G4	G2(MP2)	G3B3	G4	G2(MP2)	G3B3	G4
1	587.293	586.198		585.765	582.220		583.223	581.215		558.892	555.491	
2	683.068	677.471		670.931	665.955		678.156	672.543		640.849	636.087	
3	623.170	617.447		649.932	647.115		618.639	612.878		621.165	618.285	
4	658.835	657.554		622.876	619.046		654.256	652.957		594.830	591.272	
5	692.896	689.677		695.101	692.935		688.207	684.820		664.406	720.111	
7N	755.196	757.241		746.952	752.064		755.230	753.159		721.083	719.951	
9N	764.674	767.604	766.819	763.768	764.081	752.723	753.684	763.383	762.301	730.229	719.946	720.664
T = 150 K							T = 5 K					
	23CNF			24CNF			23CNF			24CNF		
Site	G2(MP2)	G3B3	G4	G2(MP2)	G3B3	G4	G2(MP2)	G3B3	G4	G2(MP2)	G3B3	G4
1	585.733	583.872		583.457	579.931		583.121	581.112		580.687	577.156	
2	680.632	675.021		668.523	635.287		678,060	672.440		665.858	660.907	
3	620.996	615.231		647.987	645.041		618.539	612.779		645.403	642.407	
4	656.758	655.482		620.610	616.835		654.154	652.854		618.048	614.335	
5	690.696	687.366		692.922	690.588		688.107	684.717		690.336	687.941	
7N	756.827	755.569		748.556	750.473		755.254	753.056		749.357	748.057	
9N	763.713	765.906	764.929	751.048	762.411	751.116	762.075	763.283	762.201	749.441	759.801	748.800

Ce tableau présente les valeurs des affinités des quatres dicyanofuranes étudiés. Les valeurs les plus élevées ont été trouvées sur les sites liés à l'un des atomes d'azote des deux groupes fonctionnels $-C \equiv N$. La méthode G4 est utilisée également pour vérifier cette remarque.

Tableau 3.19 – Affinité du Proton (AP en kJ/mol) obtenu à l'aide des méthodes G2(MP2), G3B3 et G4 de 25CNF et 34CNF aux différents sites de protonation et températures ($T = 298\ K$, $T = 150\ K$, $T = 10\ K$ et $T = 5\ K$)

T = 298 K							T = 10 K					
	25CNF			34CNF			25CNF			34CNF		
Site	G2(MP2)	G3B3	G4	G2(MP2)	G3B3	G4	G2(MP2)	G3B3	G4	G2(MP2)	G3B3	G4
1	593.778	589.299		581.178	580.036		588.845	584.342		576.166	573.068	
2	674.651	669.500		697.448	695.072		669.810	664.622		692.733	690.176	
3	651.347	649.152		625.426	620.351		646.944	644.621		620.752	615.753	
4	651.347	649.152		625.426	620.351		646.944	644.621		620.918	615.753	
5	674.648	669.500		697.454	695.067		669.802	664.622		692.738	690.168	
7N	756.630	754.209		770.553	770.410		751.838	750.124		765.612	766.130	
9N	756.632	758.633	755.432	770.553	770.424	769.718	751.841	753.159	751.830	765.609	766.142	765.149
T = 150 K							T = 5 K					
	25CNF			34CNF			25CNF			34CNF		
Site	G2(MP2)	G3B3	G4	G2(MP2)	G3B3	G4	G2(MP2)	G3B3	G4	G2(MP2)	G3B3	G4
1	591.441	586.959		578.881	575.770		588.739	584.239		576.066	572.968	
2	672.267	667.098		695.253	692.722		647.356	664.522		692.631	690.076	
3	649.404	647.144		623.168	618.098		646.839	644.518		620.650	592.812	
4	649.404	647.144		623.168	618.098		646.839	644.518		620.650	615.651	
5	672.262	667.098		695.256	692.715		669.697	664.522		692.636	690.068	
7N	754.542	752.555		768.345	768.662		751.733	750.021		765.509	766.030	
9N	754.545	755.960	753.883	768.345	768.673	767.780	751.738	753.056	751.728	765.509	766.042	765.047

.

Les résultats contenus dans les deux tableaux 3.18 et 3.19 montrent que les sites de protonation 7N et 9N sont préférentiels à la protonation. On peut remarquer que les affinités calculées sur les deux sites de proton ation liés à l'atome d'azote ont des valeurs qui sont très proches autrement dit les deux sites ont les mêmes probabilités d'être des sites de protonation.

Concernant la protonation des dicyanofuranes, les résultats trouvés nous montrent que la position la plus préférée est celle de l'atome d'azote du groupe ($-C \equiv N$) le plus éloigné de l'oxygène. On peut remarquer que les AP de ces composés furaniques peut être rangées dans l'ordre croissant : AP(1)< AP(3) < AP(1) < AP(3) < AP(4) < AP(2)< AP(5)< AP(7N)< AP(9N) suivant ces différents sites de protonation lorsqu'on considère 23CNF et 24CNF avec G2MP2 et G3B3. La méthode G4 aussi le confirme car les valeurs de l'affinité de ces deux molécules qu'elle nous donne sont supérieures à celles que nous avons sur le site 7N pour ces deux autres méthodes même si elle n'a pas été utilisée sur d'autres sites. Pour ces molécules considérées, la méthode G4 donne l'affinité supérieure à celle de G2MP2 mais inférieure à celle de G3B3. Pour 25CNF et 34CNF, remarquons que les deux sites contenant le groupe cyano sont symétriques l'un de l'autre par rapport à l'axe passant par le site O.

3.4.3 Evolution des fonctions d'état $\Delta_r H$, $\Delta_r G$ et $\Delta_r S$

Les tableaux 3.20 et 3.21 présentent les variations de l'enthalpie $\Delta_r H$, l'enthalpie libre de Gibbs $\Delta_r G$ et l'entropie $\Delta_r S$ des dix réactions chimiques considérées. Les calculs ont été faits à diférentes températures (298.15 K , 150 K, 10 K et 5 K) à la pression de $10^{-5} atm$. Ces calculs ont été effectués dans le but de vérifier si ces réactions chimiques considérées sont spontanées ou non dans les conditions de température et de pression du milieu interstellaire.

Tableau 3.20 – Evolution 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), G3 et G4 en phase gazeuse produisant de l'hydrogène, du cyanofurane et leurs formes protonées (T=298K et 10K pour $P = 10^{-5} atm$).

Equation de réaction	N^o	**T=298.15 K**			**T=10 K**			
		$\Delta_r H$	$\Delta_r G$	$\Delta_r S$	$\Delta_r H$	$\Delta_r G$	$\Delta_r S$	**Méthodes**
$C_4H_4O^+ + CN^- \rightarrow 2CNF + H$	(1)	- 532.03	- 517.07	- 0.05	- 532.98	- 533.44	- 0.045	G2(MP2)
		- 570.10	- 555.52	- 0.05	- 571.76	- 571.30	- 0.045	G3B3
		- 561.53	- 546.65	- 0.05	- 563.05	- 562.60	- 0.045	G4
$C_4H_4O^+ + CN^- \rightarrow 3CNF + H$	(2)	- 538.90	- 523.98	- 0.05	- 539.84	- 540.29	- 0.044	G2(MP2)
		- 576.49	- 561.95	- 0.05	- 578.16	- 577.71	- 0.045	G3B3
		- 568.65	- 553.88	- 0.05	- 570.21	- 569.76	- 0.045	G4
$C_4H_3OCN^+ + CN^- \rightarrow 23CNF + H$	(3)	- 583.56	- 567.76	- 0.05	- 584.91	- 584.43	- 0.048	G2(MP2)
		- 617.81	- 602.91	- 0.05	- 619.63	- 619.15	- 0.048	G3B3
		- 609.22	- 594.02	- 0.05	- 610.89	- 610.41	- 0.048	G4
$C_4H_3OCN^+ + CN^- \rightarrow 24CNF + H$	(4)	- 588.31	- 572.50	- 0.05	- 589.68	- 589.19	- 0.049	G2(MP2)
		- 621.84	- 606.93	- 0.05	- 623.70	- 623.20	- 0.049	G3B3
		- 613.26	- 598.06	- 0.05	- 614.98	- 614.49	- 0.049	G4
$C_4H_3OCN^+ + CN^- \rightarrow 25CNF + H$	(5)	- 594.07	- 502.01	- 0.31	- 581.50	- 581.01	- 0.048	G2(MP2)
		- 614.69	- 599.74	- 0.05	- 616.51	- 616.02	- 0.048	G3B3
		- 605.74	- 590.47	- 0.05	- 607.42	- 606.93	- 0.049	G4
$C_4H_3OCN^+ + CN^- \rightarrow 34CNF + H$	(6)	- 591.02	- 575.26	- 0.05	- 592.33	- 591.85	- 0.047	G2(MP2)
		- 624.12	- 609.13	- 0.05	- 625.93	- 625.44	- 0.048	G3B3
		- 619.99	- 604.77	- 0.05	- 621.60	- 621.12	- 0.048	G4
$23CNF + H_3 \rightarrow 23CNFH^+ + H_2$	(7)	- 347.00	- 341.27	- 0.02	- 347.14	- 345.24	- 0.190	G2(MP2)
		- 345.81	- 344.02	- 0.01	- 346.38	- 346.35	- 0.002	G3B3
		- 344.41	- 341.94	- 0.01	- 344.67	- 344.65	- 0.002	G4
$24CNF + H_3 \rightarrow 24CNFH^+ + H_2$	(8)	- 343.62	- 337.87	- 0.02	- 343.76	- 341.86	- 0.190	G2(MP2)
		- 342.29	- 340.59	- 0.01	- 342.90	- 342.87	- 0.002	G3B3
		- 341.02	- 338.61	- 0.01	- 341.32	- 341.30	- 0.002	G4
$25CNF + H_3 \rightarrow 25CNFH^+ + H_2$	(9)	- 357.85	- 282.75	- 0.25	- 336.03	- 334.85	- 0.190	G2(MP2)
		- 336.88	- 332.99	- 0.01	- 336.19	- 336.17	- 0.002	G3B3
		- 333.04	- 333.36	0.00	- 334.22	- 334.20	- 0.002	G4
$34CNF + H_3 \rightarrow 34CNFH^+ + H_2$	(10)	- 385.71	- 312.40	0.25	- 350.69	- 347.31	- 0.338	G2(MP2)
		- 348.60	- 346.85	- 0.01	- 349.07	- 349.04	- 0.002	G3B3
		- 347.35	- 344.87	- 0.01	- 347.57	- 347.55	- 0.002	G4

Tableau 3.21 – Evolution 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,G3 et G4 en phase gazeuse produisant de l'hydrogène, du cyanofurane et leurs formes protonées (T=150K et 5K pour $P = 10^{-5} atm$).

Equation de réaction	N^o	**T=150 K**			**T=5 K**			
		$\Delta_r H$	$\Delta_r G$	$\Delta_r S$	$\Delta_r H$	$\Delta_r G$	$\Delta_r S$	**Méthodes**
$C_4H_4O^+ + CN^- \rightarrow 2CNF + H$	(1)	- 566.33	- 557.82	- 0.06	- 533.42	- 533.24	- 0.036	G2(MP2)
		- 571.86	- 563.34	- 0.06	- 569.50	- 568.03	- 0.293	G3B3
		- 563.21	- 554.60	- 0.06	- 563.01	- 562.82	- 0.039	G4
$C_4H_4O^+ + CN^- \rightarrow 3CNF + H$	(2)	- 573.21	- 564.72	- 0.06	- 540.29	- 540.10	- 0.036	G2(MP2)
		- 578.28	- 569.77	- 0.06	- 575.28	- 575.08	- 0.039	G3B3
		- 570.37	- 561.79	- 0.06	- 570.17	- 569.97	- 0.039	G4
$C_4H_4O^+ + CN^- \rightarrow 3CNF + H$	(3)	- 617.87	- 608.92	- 0.06	- 584.88	- 584.67	- 0.040	G2(MP2)
		- 619.67	- 610.91	- 0.06	- 619.59	- 619.38	- 0.042	G3B3
		- 610.97	- 602.15	- 0.06	- 610.85	- 610.64	- 0.043	G4
$C_4H_3OCN^+ + CN^- \rightarrow 24CNF + H$	(4)	- 622.58	- 613.66	- 0.06	- 589.63	- 589.43	- 0.040	G2(MP2)
		- 623.69	- 614.94	- 0.06	- 623.66	- 623.44	- 0.043	G3B3
		- 615.01	- 606.19	- 0.06	- 614.94	- 614.72	- 0.044	G4
$C_4H_3OCN^+ + CN^- \rightarrow 25CNF + H$	(5)	- 614.43	- 605.48	- 0.06	- 581.47	- 581.26	- 0.042	G2(MP2)
		- 616.51	- 607.77	- 0.06	- 616.48	- 616.26	- 0.042	G3B3
		- 607.48	- 598.64	- 0.06	- 607.38	- 607.17	- 0.043	G4
$C_4H_3OCN^+ + CN^- \rightarrow 34CNF + H$	(6)	- 625.29	- 616.39	- 0.06	- 592.29	- 592.09	0.039	G2(MP2)
		- 625.98	- 617.23	- 0.06	- 625.89	- 625.69	- 0.041	G3B3
		- 621.66	- 612.88	- 0.06	- 621.56	- 621.35	- 0.042	G4
$23CNF + H_3 \rightarrow 23CNFH^+ + H_2$	(7)	- 351.00	- 317.53	- 0.22	- 346.98	- 346.33	- 0.128	G2(MP2)
		- 346.58	- 345.18	- 0.01	- 346.37	- 346.35	0.001	G3B3
		- 344.97	- 343.38	- 0.01	- 344.65	- 344.65	0.001	G4
$24CNF + H_3 \rightarrow 24CNFH^+ + H_2$	(8)	- 347.64	- 314.14	- 0.22	- 343.60	- 342.96	- 0.128	G2(MP2)
		- 343.08	- 341.70	- 0.01	- 342.89	- 342.89	0.001	G3B3
		- 341.62	- 340.02	- 0.01	- 341.30	- 341.31	0.001	G4
$25CNF + H_3 \rightarrow 25CNFH^+ + H_2$	(9)	- 371.58	- 307.18	- 0.43	- 363.36	- 362.18	- 0.235	G2(MP2)
		- 336.68	- 334.88	- 0.01	- 333.05	- 333.05	0.001	G3B3
		- 333.95	- 333.49	- 0.00	- 334.20	- 334.20	0.001	G4
$34CNF + H_3 \rightarrow 34CNFH^+ + H_2$	(10)	- 385.38	- 320.93	- 0.43	- 377.13	- 375.95	- 0.236	G2(MP2)
		- 349.30	- 334.88	- 0.01	- 351.29	- 351.29	- 0.002	G3B3
		- 347.87	- 346.29	- 0.01	- 347.55	- 347.55	0.001	G4

Nous remarquons que $\Delta_r H < 0$ et $\Delta_r G < 0$ pour les trois méthodes. Les réactions produisant les dérivés $23CNHF$, $24CNF$, $25CNF$ et $34CNF$ sont spontanées dans les conditions de température et de pression du MIS ainsi que la formation de leurs formes protonées respectives $23CNFH^+$, $24CNFH^+$, $25CNFH^+$ et $34CNFH^+$.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET RECOMMANDATIONS

Dans ce travail, nous avons utilisé le niveau théorique B3LYP/6-31G(d,p) pour optimiser les structures moléculaires des dicyanofuranes et de leurs formes protonées. Nous avons ensuite fourni et analysé les spectres rotationnels et vibrationnels des dicyanofuranes à T=10 K, température régnant dans les nuages froids du MIS. Ces spectres constituent un outil permettant aux astrophysiciens et astrochimistes d'identifier les espèces chimiques en les comparant aux spectres expérimentaux.

Nous avons aussi déterminé les propriétés thermodynamiques des dicyanofuranes et de leurs formes protonées en utilisant trois niveaux théoriques G2(MP2), G3 et G4, à différentes températures ($7\ K \leq T \leq 300\ K$). Ces propriétés ont permis de constater que le site de protonation le plus préférentiel de ces espèces est celui lié à l'atome d'azote de l'un des deux groupes fonctionnels -C≡N et que les réactions chimiques produisant ces espèces sont spontanées dans les conditions de température et de pression qui règnent dans le MIS. A partir de ces résultats, nous avons donc prédit l'existence des dicyanofuranes dans le MIS ainsi que de leur formes protonées.

Nous espérons que ces résultats serviront de guide pour les travaux de laboratoire ultérieurs et faciliteront les futures recherches empiriques dans le sondage de nouvelles espèces chimiques dans les MIS. Des études complémentaires devraient étre ménées sur d'autres composés chimiques non encore étudiés et trouvés dans les MIS afin d'enrichir la littérature en matière de données thermodynamiques et spectroscopiques nécessaires à la découverte de nouvelles espèces chimiques dans ces milieux.

Bibliographie

[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.

[Barone, 2021] Barone, e. a. (2021). Computational molecular spectroscopy. *Nat. Rev. Methods Primers*, 1:1–27.

[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, 1992] Becke, A. D. (1992). Density-functional thermochemistry. i. the effect of the exchange-only gradient correction. *J. Chem. Phys.*, 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.

[Biospin,] Biospin, B. *Tables des données spectroscopiques.* Ecole alsacienne. `http://webpeda.ac-montpellier.fr/wspc/ABCDORGA/Famille/Tp/TABLE%20IR.htm`, consulté le 12/02/2023.

[Bouaricha, 2020] Bouaricha, B. (2020). *Etude de la réaction de désamination par les méthodes de modélisation moléculaire.* Thèse de doctorat, Université de Guelma, Guelma.

[Boutin et Vuilleumier, 2011] Boutin, A. et Vuilleumier, R. (2011). De boltzmann aux expériences «in silico». *l'actualité chimique - juin-juillet-août 2011 - n° 353-354.*

[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.

[Cabezas *et al.*, 2020] Cabezas, C., Bermúdez, C., Endo, Y., Tercero, B. et Cernicharo, J. (2020). Rotational spectroscopy and astronomical search for glutaronitrile. *A& A*, 636:A33.

[Chapuis *et al.*, 2021] Chapuis, D., Aerts, V. et Bonneville, R. (2021). Chapitre 10 : Molécules dans l'univers. où ? quand ? comment ? pourquoi ? par Michel Guélin. *In Chimie, aéronautique et espace*, pages 183–213. EDP Sciences.

[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. Chem. Phys.*, 66(6):2306–2315.

[Crawford, 2007] Crawford, T Daniel et Schaefer III, H. F. (2007). Une introduction à la théorie des clusters couplés pour les chimistes computationnels. *Rev. Comput. Chem*, 14:33–136.

[Curtiss *et al.*, 1999] Curtiss, L. A., Redfern, P. C., Raghavachari, K., Rassolov, V. et Pople, J. A. (1999). Gaussian-3 theory using reduced Möller-Plesset order. *J. Chem. Phys.*, 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 5400-11000 cm^{-1} region. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 104(3):342–356.

[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, A. 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.*, 38:427–83.

[Etim et Arunan, 2015] Etim, E. E. et Arunan, E. (2015). Rotational spectroscopy and interstellar molecules. *Planex*, 5(2):16–21.

[Felidj, 2016] Felidj, N. (2016). Introduction à la spectroscopie raman et la diffusion exaltée de surface. (81):46–49.

[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 J, 2003] Hehre et J, W. (2003). *A guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations*, volume 2.

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

[Hollenstein *et al.*, 1994] Hollenstein, H., Marquardt, R. R., Quack, M. et Suhm, M. A. (1994). Dipole moment function and equilibrium structure of methane in an analytical, anharmonic nine-dimensional potential surface related to experimental rotation constants and transition moments by quantum monte carlo calculations. *J. Chem. Phys.*, 101(5).

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

[José Cernicharo et Waters, 2001] José Cernicharo, Ana M. Heras, A. T. J. R. F. H. M. G. et Waters, L. (2001). Infred space observatorys discovery of C_4H_2,C_6H_2 and benzene in crl 618. *ApJ*, 546(2):L123–L126.

[Kenouche, 2023] Kenouche, S. (2023). *Chapitre 4 Méthodes de calcul en chimie quantique.* Département des Sciences de la Matière - UMKB, Montpellier.

[Kosloff et Kosloff, 1983] Kosloff, D. et Kosloff, R. (1983). A fourier method solution for the time dependent Schrödinger equation as a tool in molecular dynamics. *J. Comput. Phys.*, 52(1):35–53.

[Kumar *et al.*, 2016] Kumar, A., Adhikary, A., Shamoun, L. et Sevilla, M. D. (2016). Do solvated electrons (e_{aq}^{--}) reduce dna bases ? a gaussian 4 and density functional theory-molecular dynamics study. *J. Phys. Chem. B*, 120(9):2115–2123.

[Larkin, 2017] Larkin, P. (2017). *Infrared and Raman spectroscopy : principles and spectral interpretation.* Academic Press, New York.

[Latelli et Saadi, 2003] Latelli, N. et Saadi, H. (2003). Etude théorique et expérimentale des propriétés structurales des moléculaires organiques biologiquement actives par spectroscopie FT-IR.

[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.

[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.

[Lias *et al.*, 1984] Lias, S. G., Liebman, J. F. et Levin, R. D. (1984). Evaluated gas phase basicities and proton affinities of molecules ; heats of formation of protonated molecules. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 13(3):695–808.

[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.* Academic Press, New York.

[Lovas *et al.*, 2007] Lovas, F. J., Remijan, A. J., Hollis, J. M., Stork, W. D., Jewell, P. R., Meier, D. *et al.* (2007). Detection of interstellar cyanoformaldehyde (cncho).

[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.*

[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.*, 476(4):5268–5273.

[Melli *et al.*, 2018] Melli, A., Melosso, M., Tasinato, N., Bosi, G., Spada, L., Bloino, J., Mendolicchio, M., Dore, L., Barone, V. et Puzzarini, C. (2018). Rotational and infrared spectroscopy of ethanimine : a route toward its astrophysical and planetary detection. *ApJ*, 855(2):123.

[Norman B. Colthup et Wiberley, 1990] Norman B. Colthup, L. H. D. et Wiberley, S. E. (1990). *Introduction to infrared and Raman spectroscopy.* Academic Press, New York.

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

[Parr, 1983] Parr, R. G. (1983). Théorie de la fonctionnelle de la densité. *Revue annuelle de chimie physique*, 34:1.

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

[Perrot, 2011] Perrot, O. (2011). Cours de machines frigorifiques. *Département de Génie Thermique et énergie, IUT de Saint-Omer Dunkerque.*

[Poater *et al.*, 2001] Poater, J., Duran, M. et Solà, M. (2001). Parametrization of the becke3-lyp hybrid functional for a series of small molecules using quantum molecular similarity techniques. *J. Comput. Chem.*, 22(14):1666–1678.

[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.

[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.

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

[Richard *et al.*, 2021] Richard, C., Jorgensen, J., Margulès, L., Motiyenko, R., Guillemin, J.-C. et Groner, P. (2021). Torsional-rotational spectrum of doubly deuterated dimethyl ether (CH_3OCHD_2)-first alma detection in the interstellar medium. *A& A*, 651:A120.

[Rivilla *et al.*, 2019] Rivilla, V., Martin-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., Jorgensen, 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.

[Shavitt, 1977] Shavitt, I. (1977). The method of configuration interaction. *Methods of electronic structure theory*, 14:189–275.

[Siebert et Hildebrandt, 2008] Siebert, F. 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 formation of 2-and 3-cyanofurans and their protonated

forms in interstellar medium conditions : quantum chemical evidence. *RSC Adv.*, 12(39): 25332–25341.

[Smith et Radom, 1995] Smith, B. J. et Radom, L. (1995). Calculation of proton affinities using the g2 (mp2, svp) procedure. *J. Phys. Chem.*, 99(17):6468–6471.

[Snow et McCall, 2006] Snow, T. P. et McCall, B. J. (2006). Diffuse atomic and molecular clouds. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 44(1):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 $PhH^+ - Ar_n$. *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. *J. Biosci. Med.*, pages 1–36.

[Tomberg, 2020] Tomberg, A. (2020). Gaussian 09w tutorial an introduction to computational chemistry using g09w and avogadro software. *J. Biosci. Med.*

[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.

[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 $D2H^+$ in the dense interstellar medium. *ApJ*, 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.

[Werner *et al.*, 2012] Werner, H.-J., Knowles, P. J., Knizia, G., Manby, F. R. et Schütz, M. (2012). Molpro : a general-purpose quantum chemistry program package. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, 2(2):242–253.

[Zhao et Truhlar, 2008] Zhao, Y. 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.

[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

Tableau A.3.1 – Correction empirique des longueurs de liaison (en Å) et des angles de liaison (en ^{o}) 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)	M062X 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]		

[Simbizi *et al.*, 2022]

Tableau A.3.2 – Correction empirique des longueurs de liaison (en Å) et des angles de liaison (en ^{o}) 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)	M062X 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]					

[Simbizi *et al.*, 2022]

Tableau A.3.3 – Correction empirique des longueurs de liaison (en Å) et des angles de liaison (en ^{o}) 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)	M062X 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]					

[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).

[Simbizi *et al.*, 2022]

Tableau A.3.4 – Diffénce 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, $\Delta = Calc - Exp$

[Simbizi *et al.*, 2022]

Tableau A.3.5 – 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 (en Å)				
	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	-0.0208	-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	-0.0169	-0.0049
	-0.002	0.0024	0.0170	0.0049
	+0.004	-0.0047	-0.0338	-0.0098
	-0.004	0.0048	0.0339	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	0.0051	-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 (en ^{o})				
O1-C2=C3	+0.2	0.0114	-0.00118	-0.0002
	-0.2	-0.0114	0.00118	0.0002
	+0.4	0.0230	-0.0235	-0.0004
	-0.4	-0.0228	0.0237	0.0004
	+0.6	0.0345	-0.0352	-0.0006
	-0.6	-0.0342	0.0355	0.0006

[Simbizi *et al.*, 2022]

Tableau A.3.6 – 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 (en 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

[Simbizi *et al.*, 2022]