



HAL
open science

Étude théorique et expérimentale de molécules d'intérêt astrochimique

Ayad Bellili

► **To cite this version:**

Ayad Bellili. Étude théorique et expérimentale de molécules d'intérêt astrochimique. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris-Est, 2016. Français. NNT : 2016PESC1087 . tel-01553317

HAL Id: tel-01553317

<https://theses.hal.science/tel-01553317>

Submitted on 3 Jul 2017

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

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

UNIVERSITÉ —
— PARIS-EST

Thèse présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Paris-Est

Spécialité : Chimie

par

BELLILI Ayad

Ecole Doctorale : SCIENCES, INGENIERIE ET ENVIRONNEMENT

*Étude théorique et expérimentale de molécules
d'intérêt astrochimique*

Thèse soutenue le 16/11/2016 devant le jury composé de:

Gilberte CHAMBAUD Professeur des Universités, Université Paris-Est Marne-La-Vallée
Abdou BOUCEKKINE Professeur des Universités, Université Rennes 1
Jean-Michel MESTDAGH Directeur de recherche CNRS
Martin SCHWELL Professeur des Universités, Université Paris-Est Créteil
Stephane CARNIATO Professeur des Universités, Université Pierre-et-Marie-Curie
Majdi HOCHLAF Professeur des Universités, Université Paris-Est Marne-La-Vallée

Présidente du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse

Remerciements

Lors de ces trois années passées au sein de l'équipe de Chimie Théorique, j'ai eu l'honneur et le plaisir de rencontrer de nombreuses personnes auxquelles je me suis attaché et auxquelles je tiens à rendre hommage.

Dans un premier temps, je remercie le professeur Majdi Hochlaf, d'avoir dirigé cette thèse et aussi pour son investissement intellectuel et temporel pendant ces trois années. Je remercie également Professeur Gilberte CHAMBAUD pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et pour son acceptation de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer mes remerciements aux membres du jury : pr. Abdou bouchekine, Dr Jean-Michel Mestdagh, pr. Martin Schwell et pr. Stephane carniato d'avoir accepté de juger mon travail.

Un grand merci à Roberto Linguerri pour ses conseils avisés, son soutien, et son aide qui m'ont été très utiles.

J'ai aussi beaucoup de reconnaissance et de sympathie envers mes amis, collègues doctorants et post-doctorants qui sont passés dans ce laboratoire : Rida Boulmene, Kevin Mathivon, Prakash Muthuramalingam, Pricillia kutudila, Berraud-pache romain, Massoud sharokhi, Dorra khiri.

Je remercie les Professeurs Cristina Puzzarini, Martin Schwell et Lionel Poisson de leur précieuse collaboration.

Mes remerciements vont aussi à ma mère, mon père, ma sœur et mon frère pour leurs encouragements et leurs soutiens

Enfin, je remercie l'ensemble du personnel de l'université pour leur disponibilité et leur gentillesse, notamment : Cecile Blanchmanche, Fatima Defreitas, Guillaume Sauvenay, Biatrice Frenois et Jean-michel Reom.

Un grand merci à tous ceux que je ne nomme pas, mais qui se reconnaîtront.

Table des matières

| | |
|-----------------------------|----|
| Remerciements | i |
| Table des matières | ii |
| Listes des figures | iv |
| Liste des tableaux | vi |
| Introduction générale | 1 |
| Références | 6 |

PARTIE A: Méthodologie

| | |
|--|----|
| Chapitre 1: Théorie..... | 9 |
| 1.1 Equation de Schrödinger | 9 |
| 1.2 Approximation de Born-Oppenheimer..... | 10 |
| 1.3 Approximation adiabatique | 12 |
| 1.4 Résolution de l'équation de Schrödinger électronique..... | 13 |
| 1.4.1 Méthode Hartree-Fock ou SCF (Self-Consistent-Field) | 13 |
| 1.4.2 Limites de la méthode HF et corrélation électronique | 17 |
| 1.4.3 Méthode de perturbation Møller-Plesset d'ordre 2 (MP2) | 19 |
| 1.4.4 La méthode des clusters couplés (en anglais Coupled Clusters)..... | 20 |
| 1.4.5 Méthode des clusters couplés explicitement corrélée (R)CCSD(T)-F12 | 23 |
| 1.4.6 Méthodes d'interaction de configuration (CI)..... | 24 |
| 1.4.7 Méthode Multi-Configuration Self-Consistent- Field (MCSCF)..... | 25 |
| 1.4.8 Méthode Multi-Reference Configuration Interaction (MRCI)..... | 27 |
| 1.5 Les bases d'orbitales atomiques | 27 |
| 1.5.1 Fonctions de bases atomiques | 27 |
| 1.5.2 Extrapolation à la limite des bases complètes | 29 |
| 1.6 Résolution de l'équation de Schrödinger nucléaire..... | 30 |
| 1.6.1 Hamiltonien de rotation-vibration | 32 |
| 1.6.2 La théorie de perturbation vibrationnelle d'ordre 2 (VPT2) | 35 |
| 1.6.2.1 Hamiltonien Vibrationnel..... | 35 |
| 1.6.2.2 Hamiltonien Rotationnel | 37 |
| 1.7 Programmes de calculs utilisés..... | 40 |

| | |
|---|---------|
| 1.7.1 Molpro | 40 |
| 1.7.2 Gaussian | 40 |
| 1.7.3 CFOUR | 41 |
| Conclusion..... | 41 |
| Références chapitre 1 | 42 |
| Chapitre 2: Partie expérimentale | 45 |
| 2.1 La ligne de lumière DESIRS | 45 |
| 2.2 Le spectromètre de coïncidence double imageur électrons/ions : DELICIOUS 3..... | 48 |
| 2.3 Introduction de l'échantillon dans le spectromètre DELECIOUS3 | 51 |
| 2.4 Spectromètre de masse à temps de vol (Time-of-flight, TOF) | 51 |
| 2.5 Principe de Franck-Condon..... | 52 |
| 2.6 Principe de la technique SPES | 54 |
| Références chapitre 2 | 56 |
| PARTIE B: Résultats | |
| Chapitre 3: Etude de l'acétyle cyanide neutre (AC) | 58 |
| 3.1 Travaux antérieurs..... | 58 |
| 3.2 Calculs des structures d'AC neutre et de ses tautomères | 60 |
| 3.3 Diagramme d'énergie potentielle d'AC | 68 |
| 3.4 Spectroscopie IR | 70 |
| Références chapitre 3 | 81 |
| Chapitre 4: Etude de l'ion d'acétyle cyanide (AC ⁺) | 84 |
| 4.1 Calculs des structures de l'ion AC ⁺ et de ses tautomères..... | 84 |
| 4.2 Spectroscopie IR | 90 |
| 4.3 Spectre SPES (Slow PhotoElectron Spectroscopy) d'AC | 94 |
| 4.4 Energie d'ionisation (EI)..... | 103 |
| 4.5 Réactivité..... | 106 |
| 4.5.1 Spectres de masse à temps de vol (Time of flight TOF)..... | 107 |
| 4.5.2 Spectres de photoionisation PEPICO | 108 |
| 4.5.3 Seuils de fragmentation d'AC ⁺ | 112 |
| Références chapitre 4 | 117 |
| Conclusion générale | 118 |

Liste des figures

Introduction générale

Figure 1 : Réactions attendues dans des conditions interstellaires.

Chapitre 1

Figure 1 : Schéma représentatif d'un déterminant en RHF et UHF.

Figure 2: La définition des Angles d'Euler (φ , θ , χ).

Chapitre 2

Figure 1 : représentation schématique de la ligne de lumière DESIRS.

Figure 2 : (à gauche) l'onduleur HU640 à polarisation variable avec ses trois jeux de bobines, (à droite) photo de l'onduleur.

Figure 3 : Station expérimentale monochomatisée. A gauche la chambre source et à droite la chambre d'ionisation.

Figure 4 : Schéma du spectromètre DELICIOUS 3. Le rouge correspond à la partie ion. Le bleu correspond à la partie électron. La chaîne d'acquisition des données est également représentée. La longueur totale du spectromètre mesurée entre les deux PSD est de 579 mm.

Figure 5 : Facteur Franck-Condon. Spectre électronique (encadré calculé à partir du recouvrement (surface grise) entre deux fonctions d'onde vibrationnelles qui appartiennent à deux états électroniques différents. (gauche) petite valeur $\Delta Q=10$ et (droite) grande valeur de $\Delta Q=0,36$.

Figure 6: La partie supérieure représente le spectre 2D. La partie inférieure représente le spectre SPES de 3-hydroxyisoquinoléine.

Chapitre 3

Figure 1 : Structures optimisées d'AC neutre et de ses tautomères. La numérotation des atomes utilisés dans les tableaux des paramètres géométriques est donnée aussi.

Figure 2 : Diagramme d'énergie potentielle d'AC. Les énergies en noir, rouge, vert, bleu et jaune sont celles calculées en (R)MP2/aug-cc-pVTZ (Opt), (R)CCSD (T)/aug-cc-pVTZ (SP), (R)CCSDT(T)/aug-cc-pVQZ (SP), (R)CCSDT (T)-F12/aug-cc-pVDZ (Opt), (R)CCSDT (T)-F12/aug-cc-pVTZ (SP) respectivement (Opt: optimisation, SP: un seul point).

Chapitre 4

Figure 1 : Structures optimisées d'AC⁺ et de ses tautomères. La numérotation des atomes utilisés dans les tableaux est donnée aussi.

Figure 2 : Diagramme d'énergie potentielle d'AC⁺. Les énergies en noir, rouge, vert, bleu et jaune sont celles calculées en (R)MP2/aug-cc-pVTZ (Opt), (R)CCSD (T)/aug-cc-pVTZ (SP), (R)CCSDT(T)/aug-cc-pVQZ (SP), (R)CCSDT (T)-F12/aug-cc-pVDZ (Opt), (R)CCSDT (T)-F12/aug-cc-pVTZ (SP) respectivement.

Figure 3 : Profil énergétique pour la décarbonolation du cation AC⁺ calculé au niveau (R)MP2/aug-cc-pVTZ (en noir). Nous donnons également les principaux paramètres géométriques de TS3⁺ et MIN3⁺ (distances en Å et angles en degrés). Les énergies en bleu sont celles calculées au niveau (R)CCSD(T)/aug-cc-pVDZ. Les énergies sont données par rapport à l'état fondamental AC (neutre).

Figure 4 : Spectres SPES d'AC⁺ en fonction de l'énergie des photons entre 11 et 13,05 eV.

Figure 5 : (Figure supérieure) spectre 2D d'AC⁺, énergies cinétiques photoélectrons en fonction de l'énergie des photons. (figure inférieure) spectre photoélectronique lente (SPES) (ligne rouge) déduite du spectre 2D.

Figure 6 : Spectre SPES, avec les lignes en peigne correspondant aux attributions indicatives.

Figure 7 : Courbes d'énergie potentielle de CH₃COCN (AC). Energie en fonction de la distance C₁-C₃.

Figure 8 : Courbes d'énergie potentielle de CH₃CNCO⁺, en fonction de la distance C₁-C₃

Figure 9 : Spectres PEPICO d'ion AC⁺ en fonction de l'énergie des photons entre 11 et 13,5 eV.

Figure 10 : Spectres de masse d'AC enregistrés à $h\nu = 11, 11,5, 12, 12,5$ et 13 eV.

Figure 11 : Spectres PEPICO en fonction de l'énergie du photon entre 11 et 13,5 eV des ions AC⁺, [AC-CO]⁺ et [AC-CN]⁺.

Figure 12 : Agrandissement du spectres PEPICO de ion [AC-CN]⁺ en fonction de l'énergie du photon entre 11 et 13,5 eV de ion [AC-CN]⁺.

Figure 13 : Agrandissement des spectres PEPICO en fonction de l'énergie du photon entre 11 et 13,5 eV de ion [AC-CO]⁺.

Figure 14 : Rapports de branchement de [AC]⁺, [AC-CN]⁺ et [AC-CO]⁺ en fonction de l'énergie.

Liste des tableaux

Chapitre 3

Tableau 1 : Energie électronique totale (E), paramètres des géométries d'équilibre (distances en Å; angles en degrés) et les constantes rotationnelles (en MHz) d'AC à l'équilibre obtenus par différentes approches.

Tableau 2 : Energie électronique totale (E), paramètres des géométries d'équilibre (distances en Å; angles en degrés) et les constantes rotationnelles (en MHz) d'AC-ol MIN1, d'AC-ol MIN2, TS1 et TS2 à l'équilibre obtenus par différentes approches.

Tableau 3 : Constantes rotationnelles et moments d'inertie d'équilibre d'AC et de ces isotopes.

Tableau 4 : Energie électronique totale (E), paramètres des géométries d'équilibre (distances en Å; angles en degrés) et les constantes rotationnelles (en MHz) d'AC à l'équilibre obtenus au niveau CCSD(T)/CBS+CV.

Tableau 5 : Energie électronique totale (E), paramètres des géométries d'équilibre (distances en Å; angles en degrés) et les constantes rotationnelles (en MHz) d'AC-ol MIN1 et d'AC-ol MIN2 à l'équilibre obtenus au niveau CCSD(T)/CBS+CV.

Tableau 6 : Fréquences harmoniques (ω en cm^{-1}) et intensités IR (I , en km/mol), ainsi que les fréquences fondamentales anharmoniques (ν en cm^{-1}) d'AC.

Tableau 7: Fréquences harmoniques (ω en cm^{-1}), intensités IR (I , en km/mol), ainsi que les fréquences fondamentales anharmoniques (ν en cm^{-1}) d'AC-ol MIN1 et d'AC-ol MIN2.

Tableau 8 : Constantes rotationnelles (MHz), quartiques (kHz) et sextiques (Hz) de distorsion-centrifuge ainsi que les composantes du moment dipolaire (en Debye) d'AC.

Tableau 9 : Constantes rotationnelles (MHz), quartiques (kHz) et sextiques (Hz), de distorsion centrifuge ainsi que les composantes du moment dipolaire (en Debye) d'AC-ol MIN1, d'AC-ol MIN2.

Chapitre 4

Tableau 1 : Energie électronique totale (E), paramètres des géométries d'équilibre (distances en Å; angles en degrés) et les constantes rotationnelles (en MHz) d'AC⁺ (²A'), à l'équilibre obtenus par différentes approches.

Tableau 2 : Energie électronique totale (E), paramètres des géométries d'équilibre (distances en Å; angles en degrés) et les constantes rotationnelles (en MHz) d'AC-ol⁺ MIN1 (²A''), d'AC-ol⁺ MIN2 (²A''), TS1⁺ et TS2⁺ à l'équilibre obtenus par différentes approches.

Tableau 3 : Fréquences harmoniques (ω en cm⁻¹) et anharmoniques (ν en cm⁻¹) et intensités IR (I en km/mol) d'AC⁺, d'AC-ol⁺ MIN1 et d'AC-ol⁺ MIN2.

Tableau 4 : Constantes rotationnelles (MHz), quartiques (kHz) et sextiques (Hz), de distorsion-centrifuge ainsi que les composantes du moment dipolaire (en Debye) d'AC⁺, d'AC-ol⁺ MIN1 et d'AC-ol⁺ MIN2.

Tableau 5 : Paramètres des géométries (distance en Å et angles en degré) d'AC neutre et son ion AC⁺ calculés au niveau CCSD(T)-F12/aug-cc-pVDZ.

Tableau 6 : Fréquence harmonique et anharmonique (cm⁻¹) d'AC⁺ calculées au niveau CCSD(T)-F12/ CC-PVDZ-F12.

Tableau 7 : Attribution des fréquences observées des bandes SPES.

Tableau 8 : Configurations électroniques de CH₃COCN⁺.

Tableau 9 : Configurations électroniques dominante de CH₃CNCO⁺.

Tableau 10: Energie d'ionisation adiabatique d'AC, temps de calcul et espace disque des différentes approches.

Tableau 11 : Energie d'ionisation adiabatique (en eV) d'AC-ol MIN1 et d'AC-ol MIN au niveau CCSD(T)-F12/AVDZ, CCSD(T)/VTZ et CCSD(T)/CBS+CV.

Tableau 12 : Voies de formation du CN et du cation H₃C-CO⁺. Les calculs sont effectués avec les méthodes (R)MP2/aug-cc-pVTZ (Opt), (R)CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (SP), (R)CCSD(T)/aug-cc-pVQZ (SP), (R)CCSD(T)-F12/aug-cc-pVDZ (Opt), (R)CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ (SP).

Tableau 13 : Voie de formation du CO et du cation H₃C-CN⁺.

Tableau 14 : Voies de formation de HCN et du cation H₂C-CO⁺.

Tableau 15 : Voies de fragmentation ayant des EA > 13,5 eV.

Introduction générale

Au cours de ces dernières années, les progrès dans le domaine de l'observation astrophysique ont permis la détection d'un grand nombre de molécules dans le milieu interstellaire (ISM) et dans les enveloppes circumstellaires. A ce jour, plus de 160 molécules ont été détectées et 1/3 d'entre elles contiennent plus de 6 atomes [1]. La plupart des identifications moléculaires ont été accomplies en enregistrant leur spectres et en les comparant aux observations dans les domaines micro-ondes, millimétriques ou submillimétriques.

Aujourd'hui, les télescopes comme l'Atacama Large Millimeter Array (ALMA) et l'observatoire stratosphérique pour l'astronomie infrarouge (SOFIA) sont opérationnels. Ils fournissent beaucoup de données à analyser et à interpréter. On peut s'attendre, dans un proche avenir, à la détection de molécules encore plus complexes grâce à ALMA et SOFIA.

Les molécules observées peuvent être utilisées comme indicateurs sensibles pour sonder les processus astrophysiques tels que l'accumulation de la matière dans les jeunes étoiles ou des jets de plasma. Les espèces chimiques complexes nous donnent un aperçu de la relation entre les nuages moléculaires et la formation des systèmes planétaires contenus dans ces nuages. L'utilité des molécules est liée :

- à leurs spectres qui sont très instructifs (leur spectroscopie).
- à la constitution de leur réseaux chimiques (leurs réactivités).

Ces deux domaines scientifiques sont intimement liés et la compréhension des phénomènes astrophysiques provient de leur interactions étroites et mutuelles.

La détection des espèces moléculaires dans l'espace par les télescopes micro-ondes (μW) et infrarouge (IR) aurait été impossible sans les études qui leur sont consacrées en laboratoire. Ces études traitent la spectroscopie rotationnelle et rovibrationnelle à haute résolution, aussi bien du point de vue théorique qu'expérimental. La production de ces données spectroscopiques de haute résolution dans le domaine spectral est indispensable pour une interprétation des observations astrophysiques. En règle générale, les données de laboratoire sont transférées à des bases de données afin de les rendre accessibles à la communauté scientifique on peut citer par exemple les bases de données dans les domaines suivantes: μW , IR et UV (SPATALOG, colone database for molecular spectroscopy...) [2-7].

Néanmoins, de nombreuses questions se posent quant à la formation de molécules organiques complexes et quant à leur évolution chimique. En effet des modèles chimiques sont développés afin de simuler et de comprendre leur chimie interstellaire en phase gazeuse et en phase condensée [8]. Dans le cadre de ces modèles, les abondances moléculaires sont calculées en fonction de leur taux de formation et de destruction par des réactions chimiques variées telle que la photodissociation. Les abondances sont calculées en fonction du temps et des conditions physiques. Par conséquent, elles peuvent être utilisées pour décrire l'état actuel d'un objet astrophysique, son histoire et son devenir. Avec l'arrivée des nouveaux télescopes mentionnés ci-dessus, la résolution spatiale des mesures à distance se raffine de mieux en mieux et conduit à l'amélioration des modèles astrochimiques. Il est à noter que ces modèles sont encore incomplets en raison des connaissances insuffisantes des processus physico-chimiques qui en découlent. En outre, la plupart des objets astrophysiques ne sont pas à l'équilibre thermodynamique et leur état physique peut changer en fonction du temps [9].

La fiabilité et l'utilité de ces modèles dépendent directement de la qualité des résultats des bases de données utilisées. Ces données comprennent par exemple, les coefficients des taux de réactions bimoléculaires et les propriétés photophysiques fondamentales qui doivent être déterminées en laboratoire. Ces dernières comprennent les sections efficaces de photoabsorption et de photoionisation (σ_{abs} et σ_{ion}) en fonction de la longueur d'onde. A partir de ces deux sections efficaces le rendement quantique d'ionisation (γ_{ion}) peut être déterminé.

En ce qui concerne l'évolution photochimique, les molécules ont besoin de rapports de branchement (BR_s) de photoréactions élémentaires. Les rapports de branchement (BRs) se situent entre 0 et 1 et permettent d'identifier l'importance relative des différentes voies de réaction photochimique. Les voies de réaction des molécules (grandes et moyennes > 5 atomes) jouent un rôle très important dans la chimie interstellaire.

Les photoréactions élémentaires forment généralement des fragments dans les états excités vibrationnels et/ou électroniques. Des atomes, des radicaux ou des ions peuvent être formés qui à leur tour contribuent à la chimie interstellaire. Il est donc très important de déterminer les voies de dissociation associées à la photoréaction en prenant en compte les différents isomères formés au cours de ces réactions.

Nous notons également que la plupart des molécules de taille moyenne détectées ou susceptibles d'être détectées dans le milieu interstellaire peuvent être considérées comme des molécules à caractère prébiotique. Ceci signifie que les voies chimiques connues à caractère biomoléculaire, comme des acides aminés ou des peptides simples existent dans le milieu interstellaire. Ils constituent une source potentielle de matière prébiotique pour les jeunes

planètes, via l'impact des petits corps comme les comètes ou les astéroïdes. Les acides aminés sont intéressants dans ce contexte, car ce sont des composants moléculaires très importants de la vie. Ils constituent les blocs de l'architecture moléculaire des protéines (enzymes) et ont joué certainement un rôle clé dans l'apparition de la vie. La formation de ces molécules dans le milieu interstellaire peut être considérée comme un scénario réaliste de l'existence de la vie [10]. Ceci est d'une importance capitale pour l'exobiologie et en particulier pour l'étude de la chimie prébiotique dans l'espace. Dans ce contexte, il est nécessaire de savoir si une molécule prébiotique soumise à un rayonnement UV ou VUV est stable ou pas. Il n'est possible de prévoir des sites astrophysiques de survie pour ce type de molécules seulement si les propriétés de base photophysiques de ces molécules quantitatives sont connues quantitativement.

La détermination des propriétés photophysiques fondamentales quantitatives dans le domaine UV et VUV de molécules interstellaires et prébiotiques (de taille > 5 atomes) est le but principal de ce travail. Contrairement aux molécules de petites taille telles que H_2 ou O_2 qui sont bien étudiées dans ce domaine spectral, la plupart des propriétés photophysiques de base sont complètement inconnues pour les molécules plus grandes.

Les molécules observées dans l'espace interstellaire (ISM) peuvent être utilisées comme des indicateurs sensibles pour explorer des processus astrophysiques comme l'augmentation de la matière dans de jeunes objets interstellaires. Les molécules détectées nous donnent un aperçu sur la relation entre les nuages moléculaires et les systèmes de formation planétaires incorporés dans ces nuages.

En 2008, l'aminonitrile (Ia, sur la figure 1) qui est un précurseur direct de la glycine [11], a été détecté pour la première fois dans l'ISM [12]. Cela a créé beaucoup d'enthousiasme parmi les astrochimistes et a motivé de nombreuses nouvelles recherches théoriques, expérimentales et astrophysiques afin de comprendre comment ce composé peut être formé dans des conditions interstellaires. La réaction de Strecker et ses voies associées (voir Figure 1) ont été proposées comme un scénario réaliste et solide pour la formation de ces composés dans l'ISM [13,14]. En particulier, la présence d'aminonitrile (Ia) (voir la figure 1) dans l'espace interstellaire suggère fortement que la réaction de Strecker [8] c'est-à-dire, la réaction entre un aldéhyde et HCN et NH_3 peut se réaliser dans l'ISM.

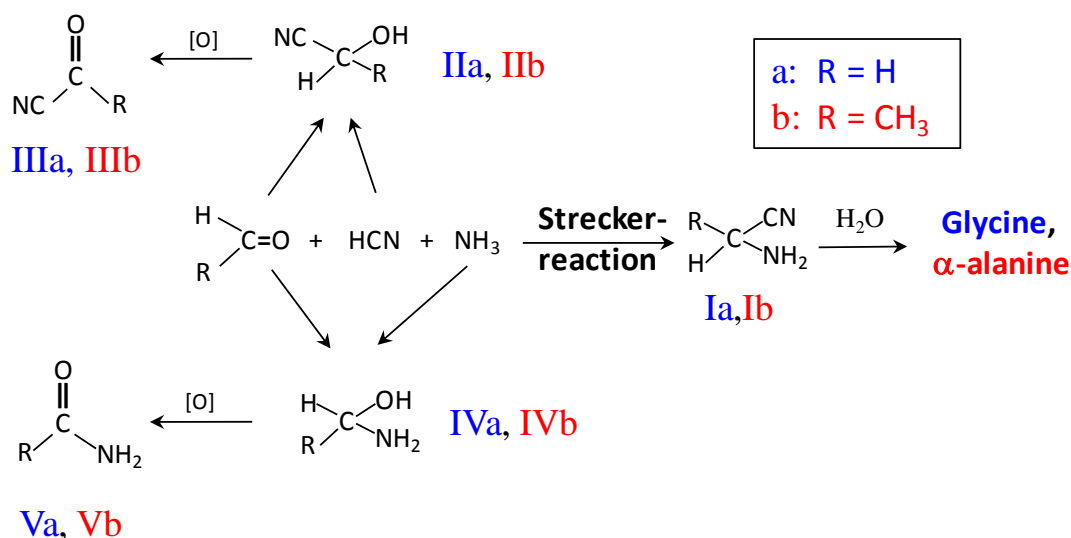


Figure 1 : Réactions attendues dans des conditions interstellaires.

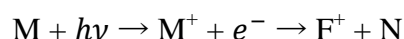
Les composés Ia, IIIa, Va et Vb ont été détectés [8]. On s'attend à la détection d'autres composés dans l'ISM.

En effet, la réaction de Streker et les chemins réactionnels qui lui sont liés, sont susceptibles d'être un scénario réaliste et solide pour la formation de composés comme H₂NCH₂CN et d'autres nitriles prébiotiques dans l'ISM [10]. Certains composés chimiques donnés dans le Figure 1 ont été déjà détectés dans l'ISM, comme le formamide (Va) [15], l'acétamide (Vb) [16], l'aminoacétonitrile (Ia) [12] et aussi le formyl cyanide (IIIa) [17].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la photoionisation, à la spectroscopie et à la photoionisation dissociative de l'acétyl cyanide (H₃CC(O)CN) en phase gazeuse (espèce (IIIb) avec R = CH₃ mentionnée dans la Figure (1) en utilisant le rayonnement synchrotron VUV et les méthodes ab-initio de la chimie quantique. A ce jour, l'acétyl cyanide n'est pas détecté dans l'ISM, mais on s'attend à ce qu'il existe dans ce milieu. Étant donné que les conditions réelles de l'ISM ne sont pas connues, les sous-produits de la réaction de Streker comme l'acétyl cyanide (VIIb) sont susceptibles d'y être présents.

L'étude expérimentale a été réalisée au synchrotron SOLEIL avec le spectromètre DELICIOUS III [18], où nous avons mesuré les spectres de photoionisation dissociative des composés: acétyl cyanide (AC) et l'aminoacétonitrile. Ce spectromètre permet d'enregistrer des spectres photoélectroniques (SPES) et des spectres de rendement d'ion de molécules refroidies en jet. Les électrons et les ions sont détectés en coïncidence. Dans le cadre de ce

travail, nous avons utilisé cet appareil pour la mesure des spectres de photionisation et photoélectrons des réactions d'ionisation dissociatives du type :



Au-delà de la mesure des paramètres photophysiques applicables aux modèles astrochimiques, ces spectres nous donnent un aperçu des états électroniques de l'ion parent et de leurs voies de relaxation.

Des calculs de chimie quantique ont été effectués afin d'analyser les spectres expérimentaux. Ceci constitue la grande partie de ce travail. Les espèces neutres et ioniques impliquées dans la photoionisation ont été identifiées en utilisant des méthodes post-Hartree-Fock telles que les méthodes clusters couplés explicitement corrélées CCSD(T)-F12. En ce qui concerne les réactions de photoionisation dissociative, les calculs des énergies de formation et enthalpies de photofragments et les états de transition ont été déterminés. Les différents isomères ont été aussi calculés pour permettre une identification de la structure chimique des fragments formés (paramètres géométriques, constantes rotationnelles, vibrationnelles).

Ce manuscrit de thèse s'articule de la manière suivante :

- Partie A :

Premier chapitre : les méthodes de calcul Hartree-Fock, MCSCF, MRCI et CCSD(T)-F12 utilisées dans cette étude y sont détaillées.

Deuxième chapitre : il est consacré à la description de la ligne DESIRS et du spectromètre DELICIOUS III utilisé au Synchrotron SOLEIL pour la mesure des spectres de photionisation et de photoionisation dissociative.

- Partie B :

Troisième chapitre présente les résultats obtenus sur l'acétyle cyanide (AC) neutre.

Quatrième chapitre traite l'ion d'acétyle cyanide AC⁺.

- La conclusion de cette thèse met l'accent sur les résultats des travaux fournis ainsi que sur leurs perspectives et leurs implications.

Références

- [1] E. Herbst and E. F. van Dishoeck, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 47, 427 (2009).
- [2] The Cologne Database for Molecular Spectroscopy (CDMS) <http://www.ph1.uni-koeln.de/vorhersagen/>.
- [3] The SPATALOG database: <http://www.splatalogue.net/>.
- [4] The JPL (Jet propulsion Laboratory) database : R.L. Pickett et al., *J. Quant. Spectrosc. & Rad. Transfer* 60, 883-890 (1998). The Lovas/NIST catalogue : F.J. Lovas et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data* 33(1), 177-355 (2004) A. <http://physics.nist.gov/restfreq>.
- [5] Data base on photoionization and photodissociation of astrophysically relevant molecules of the Leiden Observatory (administered by Ewine F. van Dishoeck <http://home.strw.leidenuniv.nl/~ewine/photo/>).
- [6] Photoionization and Photodissociation rates data base of the Southwest Research Institute (SWRI) <http://phidrates.space.swri.edu/>. The SwRI®, headquartered in San Antonio (USA), is a multidisciplinary, independent, nonprofit, applied engineering and physical sciences research and development organization with 11 technical divisions.
- [7] The MPI-Mainz-UV-VIS Spectral Atlas (www.atmosphere.mpg.de/spectral-atlas-mainz).
- [8] A. Strecker and A. Ueber, *Annu. Chem. Pharm.* 75, 27 (1850); (b) A. Strecker, *ibid.* 91, 349 (1854)] [V. Wakelam, H.M. Cuppen, E. Herbst: *Astrochemistry: Synthesis and Modeling*, chapter 4 in "Astrochemistry and Astrobiology", edited by I.W.M. Smith, C.S Cockell, S. Leach, Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [9] V. Wakelam, H.M. Cuppen, E. Herbst: *Astrochemistry: Synthesis and Modeling*, chapter 4 in "Astrochemistry and Astrobiology", edited by I.W.M. Smith, C.S Cockell, S. Leach, Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [10] Meierhenrich, U., *Amino acids and the Asymmetry of Life, Advances in Astrobiology and Biogeophysics*, Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [11] Koch, D.M., C. Toubin, G.H. Peslherbe, J.T. Hynes, A Theoretical Study of the Formation of the Aminoacetonitrile Precursor of Glycine on Icy Grain Mantles in the Interstellar Medium, *J. Phys. Chem. C* 112, 2972-2980 (2008).
- [12] Belloche, A., Menten, K.M., Comito, C., Müller, H.S.P., Schilke, P., Ott, J., Thorwirth, S., Hieret, C., Detection of aminoacetonitrile in Sgr B2(N), *Astron. Astrophys.* 482, 179–196 (2008).
- [13] Danger, G., Borget, F., Chomat, M., Duvernay, F., Theulé, P., Guillemin, J.-C., Le Sergeant d'Hendecourt, L., Chiavassa, T., Experimental investigation of aminoacetonitrile

formation through the Strecker synthesis in astrophysical-like conditions: reactivity of methanimine (CH_2NH), ammonia (NH_3), and hydrogen cyanide (HCN), *Astron. Astrophys* 535 (2011), A47, 1-9.

[14] Danger, G., Duvernay, F., Theulé, P., Borget, F., Chiavassa, T.: Hydroxyacetonitrile (HOCH_2CN), formation in astrophysical conditions. Competition with the aminomethanol, a glycine precursor, *Astrophys. J.*, 756 (2012), 11/1-11/9.

[15] C. Kahane, C. Ceccarelli, A. Faure, and E. Caux, *Astrophys. J.* 763, L38 (2013).

[16] J. M. Hollis, F. J. Lovas, A. J. Remijan, P. R. Jewell, V. V. Ilyushin, and I. Kleiner, *Astrophys. J.* 643, L25 (2006).

[17] R. J. Horwitz, J. S. Francisco, and J. A. Guest, *J. Phys. Chem. A* 101, 1231 (1997).

[18] DELICIOUS III : A multipurpose double imaging particle coincidence spectrometer for gas phase vacuum ultraviolet photodynamics studies G. A. Garcia,^a B. K. Cunha de Miranda, M. Tia, S. Daly, and L. Nahon. Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, St. Aubin BP 48, 91192 Gif sur Yvette, France (Received 19 April 2013; accepted 12 May 2013; published online 30 May 2013).

Partie A

Méthodologie

Chapitre 1 : Théorie

Dans ce chapitre, nous décrivons les méthodes théoriques utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Ces méthodes sont basées sur l'approximation de Born-Oppenheimer qui stipule une séparation entre les mouvements des électrons et ceux des noyaux. Ceci nous mène à deux équations aux valeurs propres : l'équation électronique et l'équation nucléaire. Dans ce travail, nous avons utilisé ces méthodes pour déterminer les propriétés physico-chimiques, les surfaces d'énergie potentielle ainsi que la spectroscopie des molécules CH_3COCN , AAN, 2-quinolinol et des ions et fragments.

1.1 Equation de Schrödinger :

Les systèmes étudiés dans cette thèse sont des molécules isolées d'intérêt astrophysique. Ces dernières sont constituées de n électrons et de N noyaux de masses respectives m_e et m_N . Ils sont définis par leur fonction d'onde Ψ qui décrit les états stationnaires du système. La fonction d'onde Ψ est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger [1] indépendante du temps :

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (1.1)$$

L'énergie totale E est calculée en appliquant l'hamiltonien moléculaire indépendant du temps sur la fonction d'onde orthogonale Ψ . L'hamiltonien \hat{H} s'écrit en fonction des opérateurs d'énergies cinétiques et potentielles des électrons et des noyaux de la façon suivante:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (1.2)$$

avec:

- \hat{T}_e est l'opérateur de l'énergie cinétique des électrons :

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad (1.3)$$

- \hat{T}_N est l'opérateur de l'énergie cinétique des noyaux :

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \frac{\nabla_k^2}{M_k} \quad (1.4)$$

- \hat{V}_{Ne} est l'opérateur de l'énergie potentielle d'attraction coulombienne entre les électrons et les noyaux :

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{d_{ik}} \quad (1.5)$$

- \hat{V}_{ee} est l'énergie de répulsion coulombienne entre les électrons:

$$\hat{V}_{ee} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.6)$$

- \hat{V}_{NN} représente l'énergie de répulsion coulombienne entre les noyaux :

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{k=1}^N \sum_{l>k}^N \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} \quad (1.7)$$

où les termes de l'hamiltonien sont en unités atomiques ($m_e=1, \hbar = 1, 4\pi\epsilon_0 = 1$). ∇^2 est l'opérateur Laplacien. m_e et M_k sont les masses de l'électron i et du noyau k respectivement. d_{ik} représente la distance entre l'électron i de coordonnée r_i et le noyau k de charge Z_k et de coordonnée R_k . r_{ij} représente la distance entre les électrons i et j . R_{kl} est la distance entre les noyaux k et l de charges respectives Z_k et Z_l .

La résolution analytique de l'équation (1.1) n'est possible que pour un système qui contient un seul électron. Les molécules étudiées dans ce travail contiennent plusieurs électrons. Ce qui nécessite de mettre en œuvre des procédures simplificatrices en faisant un certain nombre d'approximations dans le but de rendre la résolution analytique de cette équation possible.

1.2 Approximation de Born-Oppenheimer:

L'approximation de Born-Oppenheimer [2] est basée sur la séparation des mouvements des électrons et des noyaux car les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux en raison de la grande différence de masse entre eux (de l'ordre de $\frac{m_e}{m_N} = 1/1836$). Nous pouvons ainsi nous représenter une image telle que les électrons tournent autour des noyaux fixes. Cela nous amène à résoudre le problème des mouvements des électrons dans le champ des noyaux supposés fixes. Cette approximation permet de

simplifier l'équation de Schrödinger en découplant les mouvements des noyaux et ceux des électrons. Ici les mouvements électroniques et nucléaires seront étudiés séparément.

La fonction d'onde Ψ décrit le système et prend comme variables les positions des électrons \vec{r} et des noyaux \vec{R} . Elle peut être décomposée comme une combinaison linéaire de produits des fonctions d'ondes orthonormées électroniques et nucléaires:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{i=1}^N \Psi_{ei}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{Ni}(\vec{R}) \quad (1.8)$$

i étant l'indice de l'électron considéré.

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, l'hamiltonien \hat{H} sera décomposé en deux termes: un hamiltonien purement électronique \hat{H}_e et un hamiltonien nucléaire \hat{H}_N .

L'hamiltonien électronique s'écrit:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{Ne}(\vec{R}, \vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) \quad (1.9)$$

et l'équation de Schrödinger purement électronique devient alors :

$$\hat{H}_e \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.10)$$

Dans la fonction d'onde électronique $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$, les coordonnées nucléaires \vec{R} agissent comme des paramètres pour la fonction d'onde électronique.

L'équation de Schrödinger nucléaire s'écrit

$$\hat{H}_N \Psi_N(\vec{R}) = E_N(\vec{R}) \Psi_N(\vec{R}) \quad (1.11)$$

où $\Psi_N(\vec{R})$ est la fonction d'onde nucléaire qui ne dépend pas des coordonnées électroniques \vec{r} . \hat{H}_N est l'hamiltonien nucléaire qui s'écrit :

$$\hat{H}_N = \hat{T}_N(\vec{R}) + \hat{V}_{NN}(\vec{R}, \vec{r}) + E_e(\vec{R}) \quad (1.12)$$

L'énergie nucléaire E_N (l'équation (1.11)), correspond à l'énergie totale E_T dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer et représente l'énergie électronique et nucléaire d'un système donné. L'approximation de Born-Oppenheimer s'appliquant quand hamiltoniens

électroniques et nucléaires sont séparables. En d'autres termes, lorsque le mouvement nucléaire ne provoque pas un changement d'états électroniques.

1.3 Approximation adiabatique :

L'approximation adiabatique [3] consiste à négliger les interactions entre les différents états électroniques. En remplaçant l'expression (1.8) de la fonction d'onde Ψ dans l'équation (1.1), en utilisant l'orthogonalité des fonctions d'onde et en multipliant à gauche par $\langle \Psi_{ej} |$, on obtient un système d'équations couplées pour les fonctions d'onde:

$$-\frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \left\{ \nabla_k^2 \Psi_{Nj} + \sum_{i=1}^n \left(2 \langle \Psi_{ej} | \nabla_k | \Psi_{ei} \rangle (\nabla_k \Psi_{Ni}) \right) + \langle \Psi_{ej} | \nabla_k^2 | \Psi_{ei} \rangle \Psi_{Ni} \right\} + E_{ej} \Psi_{ej} = E_t \Psi_{Nj} \quad (1.13)$$

Nous avons un couplage par l'opérateur de l'énergie cinétique des noyaux de l'ordre 1 et 2 entre deux états électroniques différents. Les termes $\langle \Psi_{ej} | \nabla_k | \Psi_{ei} \rangle$ sont des éléments de matrice non-diagonaux. Négliger ces couplages constitue une approximation dite « approximation adiabatique ». L'équation précédente s'écrit alors :

$$-\frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \left[\langle \Psi_{ej} | \nabla_k^2 | \Psi_{ej} \rangle + \nabla_k^2 \right] \Psi_{Nj}(R) + E_{ej} \Psi_{Nj}(R) = E_t \Psi_{Nj}(R) \quad (1.14)$$

où le terme $\langle \Psi_{ej} | \nabla_k^2 | \Psi_{ej} \rangle$ représente la correction diagonale. Ce terme est négligé dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer à cause de sa faible valeur et de la faible variation de la fonction d'onde électronique Ψ_{ej} en fonction de R . Les deux termes négligés sont appelés « termes de couplage non-adiabatiques ». L'équation (1.14) devient :

$$[\nabla_N^2 + E_{ej}] \Psi_{Nj} = E_t \Psi_{Nj} \quad (1.15)$$

Cette équation décrit les états moléculaires avec une énergie électronique E_{ej} donnée, que l'on note en général V_j et que l'on appelle énergie potentielle.

$$[T_N + V_j(R)] \Psi_{Nj} = E_t \Psi_{Nj} \quad (1.16)$$

Dans le cadre des approximations de Born-Oppenheimer et adiabatique, l'étude de nos systèmes moléculaires se décompose en deux parties :

- La résolution de la partie électronique à noyaux supposés fixes, afin de déterminer l'énergie électronique pour chaque état et pour différentes configurations nucléaires. L'ensemble constitue la surface d'énergie potentielle (SEP).
- L'étude de la partie nucléaire est faite dans le but de caractériser les mouvements de vibration et de rotation pour les systèmes moléculaires liés.

1.4 Résolution de l'équation de Schrödinger électronique :

Au cours de ce travail nous avons utilisé différentes méthodes de calculs basées sur l'approximation de Born-Oppenheimer pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique pour chaque position de noyaux. Le problème électronique est un problème à N corps. En effet, il est impossible de traiter séparément les différents électrons à cause des termes $\frac{1}{r_{ij}}$. La résolution de l'équation (1.15) ne peut se faire que numériquement.

1.4.1 Méthode Hartree-Fock ou SCF (Self-Consistent-Field) :

La méthode Hartree-Fock (HF) (ou encore approximation du champ auto-cohérent (SCF)) [4,5] est une méthode variationnelle. Elle permet de déterminer les orbitales et les énergies associées d'un atome ou d'une molécule, en tenant compte de manière moyenne des interactions électrostatiques entre les électrons. Elle est le point de départ pour la plupart des calculs ab initio actuels [6,7].

L'approche Hartree-Fock se base sur l'approximation du modèle à électrons indépendants. On peut séparer les variables en supposant que chaque électron se meut dans le champ moyen des autres électrons. La fonction d'onde polyélectronique Ψ_e est décrite sous la forme d'un produit de toutes les fonctions mono-électroniques dites spin-orbitales ϕ_i . Les spin-orbitales ϕ_i s'écrivent sous la forme d'un produit d'une fonction d'espace φ_i relative à l'électron i et d'une fonction de spin σ_s .

$$\phi_i = \varphi_i \sigma_s \quad (1.17)$$

La fonction σ_s peut-être une fonction α ou β selon la nature du spin de l'électron ($-\frac{1}{2}$ ou $\frac{1}{2}$).

La fonction d'onde électronique associée s'écrit alors :

$$\Psi_e = \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \dots \dots \phi_n(n) \quad (1.18)$$

Le principe de Pauli [8] n'est pas respecté par la fonction d'onde Ψ_e (1.18) sous cette forme, car elle n'est pas antisymétrique vis-à-vis d'une permutation de 2 électrons. Afin de satisfaire le principe de Pauli, la fonction d'onde électronique d'ordre zéro pour un système à n électrons s'écrit comme un déterminant de Slater défini comme suit :

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \dots & \phi_n(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(n) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (1.20)$$

Ainsi l'échange de deux électrons correspondant à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes) a pour effet de changer le signe du déterminant d'une part et d'autre part, les spin-orbitales doivent être différentes les unes des autres pour avoir un déterminant non nul.

L'énergie Hartree-Fock (HF) électronique s'écrit sous la forme suivante :

$$E_e = \frac{\langle \Psi_e | H_e | \Psi_e \rangle}{\langle \Psi_e | \Psi_e \rangle} \quad (1.21)$$

L'opérateur H_e peut être écrit comme une somme d'opérateurs mono-électroniques et biélectroniques:

$$H_e = \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.22)$$

où h_i est l'opérateur mono-électronique qui fait appel au seul électron i . Il est défini comme suit :

$$h_i = \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{d_{ik}} \quad (1.23)$$

Le terme biélectronique $\frac{1}{r_{ij}}$ ne peut être résolu exactement, car il provoque le couplage de tous les mouvements des électrons. Ce terme constitue une difficulté. Toutes les méthodes de la chimie quantique diffèrent par leur façon de prendre en compte le terme biélectronique $\frac{1}{r_{ij}}$.

La méthode Hartree-Fock permet de résoudre le problème du terme biélectronique $\frac{1}{r_{ij}}$ en introduisant l'opérateur monoélectronique de Fock F_i . Elle consiste à écrire la contribution biélectronique comme une somme d'opérateurs monoélectroniques. Chacun des n opérateurs monoélectroniques représente l'influence moyenne du champ électrostatique des $n-1$ électrons.

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

$$F_i = h_i + \sum_j (J_j - K_j) \quad (1.24)$$

En explicitant l'équation (1.15), on peut exprimer l'énergie HF totale en fonction des intégrales mono et biélectroniques :

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n (J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (1.25)$$

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

$$J_{ij} = \langle \phi_i(i)\phi_j(j) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i(i)\phi_j(j) \rangle \quad (1.26)$$

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

$$K_{ij} = \langle \phi_i(i)\phi_j(j) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i(j)\phi_j(i) \rangle \quad (1.27)$$

- V_{NN} est l'énergie de répulsion coulombienne des noyaux. Elle est introduite comme paramètre.

Le signe (-) provient de l'antisymétrisation de la fonction d'onde Ψ_e par échange de deux électrons (pour satisfaire au principe d'exclusion de Pauli).

Sa minimisation avec la contrainte d'orthonormalisation de l'ensemble des spin-orbitales aux $\langle \phi_i / \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ conduit au système d'équations dit de Hartree-Fock

$$F_i |\phi_i \rangle = \varepsilon_i |\phi_i \rangle \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.28)$$

L'opérateur de Fock F_i , de même que l'opérateur de Coulomb J_{ij} et l'opérateur d'échange K_{ij} , n'agissent que sur une seule orbitale. On les qualifie d'opérateurs monoélectroniques. On constate ici que les opérateurs J et K s'expriment en fonction des solutions de l'équation (1.23). On se trouve donc en présence d'un ensemble de n équations monoélectroniques non linéaires qu'il faudrait résoudre par un processus itératif. A partir d'un jeu d'orbitales φ_i d'essai, on calcule l'opérateur de Fock pour en déduire ensuite un nouveau jeu de fonctions φ_i .

Cette procédure est nommée «Méthode du champ auto-cohérent» (SCF= Self Consistent Field), car les itérations sont poursuivies jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électron (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire. Une solution exacte des équations HF, avec l'obtention des orbitales atomiques, est possible pour les atomes comprenant un noyau et un électron. Des développements supplémentaires sont néanmoins nécessaires pour résoudre l'équation de Schrödinger pour des systèmes à plusieurs électrons. Ceci passe par la considération de l'approximation LCAO [9] (Linear Combination of Atomic Orbitals) qui consiste à développer les orbitales moléculaires φ_i sur une base constituée d'un jeu d'orbitales atomiques χ_u :

$$\varphi_i = \sum_{u=1}^m C_{iu} \chi_u \quad i = 1, \dots, n \quad (1.29)$$

avec m est le nombre de fonctions de base, C_{iu} désigne les coefficients des orbitales moléculaires supposés réels et développés sur les fonctions de base. χ_u constituent les fonctions de base utilisées dans nos calculs. Si cette base est complète, cela veut dire que les orbitales moléculaires φ_i sont «exactes».

Il existe deux types de méthodes HF (RHF et UHF) (Figure 1):

- **La méthode RHF** (en anglais Restricted Hartree-Fock method) traite les systèmes à couches fermées. Ces systèmes sont décrits avec des orbitales moléculaires doublements occupées et contiennent un nombre paire d'électrons qui sont appariés.

Les deux spin-orbitales correspondant aux électrons appariés ne diffèrent que par la fonction de spin :

$$\begin{aligned}\phi_j &= \varphi_i \alpha \\ \phi_i &= \varphi_i \beta\end{aligned}\tag{1.30}$$

- **La méthode UHF** (en anglais Unrestricted Hartree-Fock method) s'applique aux systèmes à couches ouvertes. Ces systèmes possèdent au moins un électron non-apparié. Les deux spin-orbitales décrivant ces systèmes ne dépendent pas les unes des autres. Chacune a son propre ensemble d'orbitales.

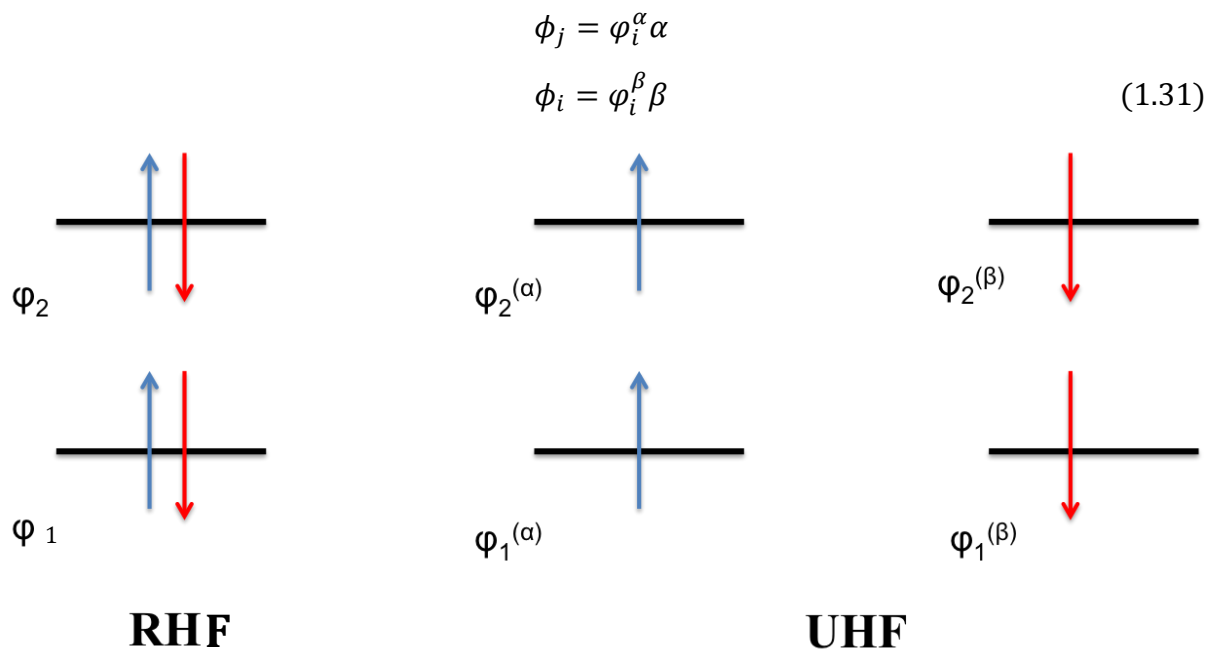


Figure 1 : Schéma représentatif d'un déterminant en RHF ou en UHF

1.4.2 Limites de la méthode HF et corrélation électronique :

La méthode Hartree-Fock peut décrire 99% de l'énergie totale exacte du système. Cependant, elle sous-estime l'énergie d'interaction entre les électrons puisqu'elle remplace l'interaction réelle inter-électronique par une interaction moyenne des électrons où le mouvement d'un électron particulier ne dépend pas explicitement de celui des autres. Le 1% de l'énergie totale restante correspond à l'énergie de corrélation électronique.

Certes, le modèle HF est très utile pour prédire certaines propriétés atomiques ou moléculaires, mais les méthodes post Hartree-Fock sont nécessaires pour retrouver l'énergie de corrélation. En effet un traitement plus poussé de la corrélation électronique peut se révéler nécessaire pour l'obtention de certaines propriétés physicochimiques des atomes et des molécules et de leur réactivités. La détermination recherche des fonctions d'onde est donc rendue plus compliquée.

La corrélation électronique comporte deux contributions :

- **La corrélation statique** : Elle correspond à la considération du critère multiconfigurationnel de la fonction d'onde pour obtenir une description qualitativement correcte de la structure électronique du système. Elle est importante par exemple lorsque la fonction d'onde du système contient au moins deux déterminants. Elle se présente ainsi lorsque les orbitales sont dégénérées. Cette forme de corrélation est récupérable à longue portée et elle se corrige facilement car les états quasi-dégénérés sont très peu nombreux. Ceci est possible dans le cas des états électroniques à couches ouvertes de bas spin ou lorsque plusieurs orbitales sont dégénérées.

- **La corrélation dynamique** : Il s'agit d'un terme qui tient compte de l'interaction instantané des électrons. La probabilité de trouver deux électrons au même endroit est déterminée par les déterminants.

Plusieurs méthodes ont été proposées afin de tenir compte de la corrélation électronique :

- Les méthodes de perturbation : Møller-Plesset d'ordre 2 (MP2)...
- Les méthodes variationnelles comme l'interaction de configuration (CI), la méthode du champ auto-cohérent multiconfigurationnelle (MCSCF), la méthode d'interaction de configuration multi référence (MRCI). Ces méthodes offrent l'avantage de pouvoir traiter les états excités.
- Les méthodes des clusters couplés (CC).
- Les méthodes des clusters couplés explicitement corrélées CCSD(T)-F12.

Toutes les méthodes appelées post Hartree-Fock sont basées sur une fonction d'onde HF de référence, c'est-à-dire un seul déterminant de Slater. Celui-ci constitue alors une fonction d'onde qualitative qui peut être améliorée par la suite.

1.4.3 Méthode de perturbation Møller-Plesset d'ordre 2 (MP2) :

La méthode de Møller-Plesset (MP) [10] est une méthode post Hartree-Fock. Elle prend en considération les effets de corrélation électronique au moyen de la théorie de la perturbation de Rayleigh-Schrödinger [11,12].

L'hamiltonien perturbatif H' représente la différence entre l'hamiltonien H_0 et l'hamiltonien électronique H_e . Il est donné par l'équation suivante:

$$H' = H_e - H_0 \quad (1.32)$$

La résolution de l'équation précédente nous donne l'énergie E_0 d'ordre 0 comme la somme des énergies des orbitales ε_i :

$$E_0 = \langle \phi_i | H' | \phi_i \rangle = \sum_i \varepsilon_i \quad (1.33)$$

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

$$E_1 = \langle \phi_i | H' | \phi_i \rangle = \sum_i \sum_{j>i} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.34)$$

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

$$E_0 + E_1 = E_{HF} \quad (1.35)$$

Pour avoir une correction supplémentaire par rapport à la méthode Hartree-Fock, des calculs au moins d'ordre 2 sont nécessaires. D'après le théorème de Brillouin, les seuls déterminants pouvant agir sur la fonction d'onde Hartree-Fock sont les di-excitations.

L'énergie d'ordre 2 sera calculée par :

$$E_2 = \sum_a^{virt} \sum_i^{occ} \sum_{b>a}^{virt} \sum_{j>i}^{occ} \frac{[\langle \phi_i | H' | \phi_{ab}^{ij} \rangle - \langle \phi_{ab}^{ij} | H' | \phi_i \rangle]^2}{E_0 - E_{ab}^{ij}} \quad (1.36)$$

où i et j sont les spin-orbitales occupées. a et b sont les spin-orbitales virtuelles : $virt$ et occ sont les orbitales virtuelles et occupées respectivement. Les éléments de matrice entre le déterminant Hartree-Fock et un déterminant doublement excité, sont des intégrales à deux électrons.

La différence d'énergie entre deux déterminants de Slater est la différence d'énergie des

orbitales. La formule explicite de l'énergie MP2 [13] s'écrit:

$$E_2 = \sum_a^{\text{virt}} \sum_i^{\text{occ}} \sum_{b>a}^{\text{virt}} \sum_{j>i}^{\text{occ}} \frac{[\langle \phi_i | H' | \phi_{ab}^{ij} \rangle - \langle \phi_{ab}^{ij} | H' | \phi_i \rangle]^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (1.37)$$

E_2 est l'énergie de corrélation d'ordre 2 et ε_i est l'énergie de l'orbitale i .

Donc, l'énergie totale sera la somme de l'énergie Hartree-Fock et de l'énergie E_2 représentée dans l'équation précédente:

$$E_{MP2} = E_{HF} + E_2 \quad (1.38)$$

La méthode de perturbation Møller-Plesset est complémentaire de la méthode Hartree-Fock. Elle donne des résultats rapprochés. Elle est peu coûteuse en temps de calcul. Elle ne se limite pas à l'ordre 2 car on peut faire des calculs d'ordre plus élevé (par exemple MP3, MP4...). Ces derniers sont rarement utilisés, car ce sont des méthodes trop coûteuses en temps de calcul pour une précision pas forcément très élevée.

1.4.4 La méthode des clusters couplés (en anglais Coupled Clusters) :

La méthode des clusters couplés est une méthode monoconfigurationnelle. Cette méthode permet de récupérer une grande partie de l'énergie de corrélation. La fonction d'onde électronique Ψ_{CC} Coupled Cluster (CC) peut être exprimée par la référence Φ_0 obtenue d'un calcul Hartree-Fock. Cette méthode a été proposée par Čížek [14,15]. La fonction d'onde est exprimée comme suit :

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Phi_0 \quad (1.39)$$

où T est l'opérateur cluster exprimé comme suit en fonction du nombre d'électrons du système n :

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_n \quad (1.40)$$

Les déterminants de Slater excités i fois sont produits par l'opérateur T_i en agissant sur la fonction de référence Hartree-Fock Φ_0 :

$$\hat{T}_1 \Phi_0 = \sum_i \sum_a t_i^a \Phi_i^a \quad (1.41)$$

$$\hat{T}_2 \Phi_0 = \sum_{i < j} \sum_{a < b} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (1.42)$$

\hat{T}_1 donne toutes les excitations simples et \hat{T}_2 les excitations doubles. t_i^a et t_{ij}^{ab} sont les coefficients des développements associés respectivement aux déterminants de Slater Φ_i^a et Φ_{ij}^{ab} . De la même manière, on peut construire des opérateurs pour des excitations triples, quadruples etc.

$e^{\hat{T}}$ peut s'écrire sous la formule suivante:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2} + \dots = \sum_k \frac{1}{k!} \hat{T}^k \quad (1.43)$$

L'équation de Schrödinger électronique devient :

$$\hat{H}_e e^{\hat{T}} \Phi_0 = E_{cc} e^{\hat{T}} \Phi_0 \quad (1.44)$$

L'expression de l'énergie est donnée alors par :

$$E_{cc} = \frac{\langle \Phi_0 | H_e e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle} = \frac{\langle \Phi_0 | H_e e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots) | \Phi_0 \rangle} \quad (1.45)$$

En développant $e^{\hat{T}}$ et en ne tenant compte que des opérateurs mono et biélectroniques de H_e , il reste les termes suivants :

$$\begin{aligned} E_{cc} &= \langle \Phi_0 | H_e \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) | \Phi_0 \rangle \\ &= E_0 + \sum_i \sum_a t_i^a \langle \Phi_0 | H_e | \Phi_i^a \rangle + \sum_{i < j} \sum_{a < b} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) \langle \Phi_0 | H_e | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \end{aligned} \quad (1.46)$$

Les termes $\langle \Phi_0 | H_e | \Phi_i^a \rangle$ sont nuls selon le théorème de Brillouin [16].

L'énergie E_{cc} s'obtient donc à l'aide des termes d'amplitude simple t_i^a et double t_{ij}^{ab} , ainsi que des intégrales biélectroniques. Ces amplitudes peuvent être déterminées en projetant l'équation de Schrödinger sur les fonctions d'ondes excitées simples et doubles.

Les équations clusters couplés sont résolues de manière itérative en utilisant $E_{cc} = E_0$ comme point de départ. On constate que la détermination exacte des amplitudes nécessite un développement infini de l'exponentielle e^T . Avec l'ensemble des opérateurs de clusters, on construit tous les déterminants excités possibles, ce qui rend la fonction d'onde résultante Φ_{cc} équivalente à une fonction qui serait obtenue par une interaction de configuration totale. Il faudrait pouvoir stocker les amplitudes qui sont beaucoup trop nombreuses pour pouvoir calculer ces fonctions d'onde à chaque itération. Au contraire, il est facile d'obtenir l'énergie électronique E_{cc} en incrémentant sa valeur à chaque itération.

Les limites de cette méthode sont rapidement atteintes quand la taille du système augmente. Pour y remédier, l'opérateur T est tronqué à un certain ordre. Ainsi, lorsque T est restreint ceci conduit à l'approximation CCS ; si $T=T_1 + T_2$, alors nous avons l'approximation CCSD, et ainsi de suite.

Les méthodes au-delà de CCSD sont trop coûteuses en temps de calcul, car il faut déterminer des termes d'excitation d'un ordre plus élevé afin de pouvoir résoudre les équations d'amplitude à l'ordre choisi. Il existe aussi une technique qui permet d'inclure la contribution T_3 grâce à la théorie des perturbations. L'inclusion des corrections de perturbation pour les triples permet de corriger en partie les résultats CCSD. L'une des méthodes les plus courantes est la méthode CCSD(T) [13] avec :

$$\Delta E_{triples} = \sum_{i<j<k;a<b<c} \frac{\langle (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3)\Phi_0 | \hat{H} | \phi_{ijk}^{abc} \rangle \langle (1 + \hat{T}_2)\Phi_0 | \hat{H} | \phi_{ijk}^{abc} \rangle}{(\varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k) - (\varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_c)} \quad (1.47)$$

avec $\varepsilon_i, \varepsilon_j \dots$ sont les énergies des orbitales de HF.

Les méthodes clusters couplés sont cohérentes en taille et donnent des résultats précis car elles prennent en compte une très grande part de la corrélation électronique. Cependant, ces méthodes reposent sur l'utilisation d'un seul déterminant comme fonction d'onde de référence (la fonction d'onde Hartree-Fock). Il faut donc que l'état électronique du système soit monoconfigurationnel afin que cette fonction d'onde le décrive correctement.

1.4.5 Méthode des clusters couplés explicitement corrélée (R)CCSD(T)–F12 :

La nécessité d'utiliser une base atomique de très grande taille constitue le problème majeur de toutes les méthodes de structure électronique. En fait, la fonction d'onde exacte est linéaire en r_{12} quand la distance entre deux électrons r_{12} tend vers zéro :

$$\Psi \simeq \left(1 + \frac{1}{2}r_{12}\right)\Psi(r_{12} = 0) + \dots \quad (1.48)$$

avec $\Psi(r_{12} = 0)$ est la valeur de la fonction d'onde à distance nulle.

La fonction d'onde exacte s'écrit sous forme de déterminants de Slater construits avec des orbitales développées sur des fonctions de base atomique dépendant de la distance électron-noyau. Alors pour faire tendre la dépendance linéaire en r_{12} vers zéro, on est amené à utiliser des fonctions de base très oscillantes. Pour éviter ce problème, on introduit explicitement la dépendance en r_{12} dans l'expression de la fonction d'onde. C'est le principe sur lequel sont basées les méthodes explicitement corrélées telles que «la méthode des Clusters Couplés explicitement corrélée» (CCSD-F12, CCSD(T)-F12) [17,18]. Dans la méthode CCSD-F12 explicitement corrélée, les doubles excitations dans les produits d'orbitales virtuelles T_2 définis dans l'équation (1.42) sont augmentées par des excitations doubles dans les fonctions explicitement corrélées.

L'opérateur des clusters s'écrit alors:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}'_2 \quad (1.49)$$

avec

$$\hat{T}'_2 = \sum_{\alpha} \sum_i \sum_{\beta > \alpha} \sum_{j > i} \chi_{\alpha\beta}^{ij} E_{\alpha i} E_{\beta j} \quad (1.50)$$

et

$$\chi_{\alpha\beta}^{ij} = t_{mn}^{ij} \xi_{\alpha\beta}^{mn} \quad (1.51)$$

$$\xi_{\alpha\beta}^{mn} = \langle \psi_m \psi_n | F_{12} Q_{12} | \psi_{\alpha} \psi_{\beta} \rangle \quad (1.52)$$

Q_{12} est l'opérateur de projection qui assure l'orthogonalité avec les fonctions d'onde Hartree-Fock. F_{12} ou $F(r_{12})$ correspond à la corrélation de courte distance donnée par :

$$F(r_{12}) = \sum_{i=1}^k c_i e^{-\alpha_i r_{12}^2} \quad (1.53)$$

Deux types d'énergie CCSD-F12 (F12a et F12b) [19,20] sont déterminés.

L'approximation de la méthode CCSD(T)-F12a est basée sur la contribution des termes explicitement corrélés aux équations CC pour les amplitudes simples et doubles.

En négligeant les contributions des termes explicitement corrélés et en calculant l'énergie de corrélation comme la somme de l'énergie CCSD(T) et de la correction MP2-F12 (c'est-à-dire la différence des énergies MP2-F12 pure et MP2) permet de simplifier le calcul.

En incluant la plus importante des contributions explicitement corrélées dans les résidus CCSD on obtient une meilleure approximation. En ajoutant ce terme résiduel, l'énergie de contribution est corrigée par une énergie additionnelle.

L'approximation incluant cette énergie de correction est nommée CCSD(T)-F12b. Cette contribution double à peu près l'effet du couplage des parties conventionnelles et explicites. Il n'est a priori pas évident que cela permette d'améliorer la précision, puisque de nombreux autres termes résiduels sont négligés, et l'énergie fonctionnelle résultante est une approximation par elle-même. Les triples excitations sont estimées par perturbation.

La méthode CCSD(T)-F12 est une méthode très performante en temps de calcul comme nous allons le montrer dans le chapitre 3. L'utilisation de CCSD(T)-F12 avec des petites bases, donne des résultats meilleurs, qu'avec l'utilisation de la méthode CCSD(T) avec la même base.

1.4.6 Méthodes d'interaction de configuration (CI) :

Grâce aux méthodes d'interactions de configuration, il est possible d'aller au-delà de l'approximation Hartree-Fock, et de récupérer une grande partie de l'énergie de corrélation. Ainsi, la fonction d'onde décrit les électrons aussi bien dans la configuration fondamentale que dans les configurations excitées. La méthode d'interaction de configuration repose sur ce principe. La fonction d'onde Hartree-Fock sert de point de départ pour la description de la nouvelle fonction d'onde que l'on peut écrire sous la forme :

$$\psi_{CI} = C_0 \Phi_{HF} + \sum_S C_S \Phi_S + \sum_D C_D \Phi_D + \sum_T C_T \Phi_T + \dots = \sum_i C_i \Phi_i \quad (1.54)$$

où C_0 est le coefficient du déterminant de Hartree-Fock, Φ_{HF} est le déterminant SCF de référence, Φ_S , Φ_D et Φ_T représentent les déterminants de Slater obtenus respectivement par excitation simple, double et triple à partir du déterminant Hartree-Fock. Les coefficients C_i sont déterminés par une méthode variationnelle où l'on minimise l'énergie du système moléculaire sous la contrainte de la normalisation de la fonction d'onde totale.

En introduisant les multiplicateurs de Lagrange, avec la condition de normalisation de la fonction Ψ_{CI} , l'énergie est minimisée en optimisant la fonction d'onde. Le système d'équations à résoudre s'écrit :

$$C_i \lambda + \sum_j a_j \langle \Phi_i | H_e | \Phi_j \rangle = 0 \quad (1.55)$$

où λ est un multiplicateur de Lagrange. Il s'agit donc de résoudre un système d'équations séculaires que nous pouvons exprimer sous la forme matricielle :

$$(H - \lambda I_d) c = 0 \quad (1.56)$$

Pour un spin donné et symétrie donnée, la diagonalisation de ce système matriciel donne des énergies propres dont la plus basse correspond à l'énergie de l'état le plus bas.

L'énergie exacte est obtenue en théorie avec une CI complète, c'est-à-dire en incluant tous les déterminants excités possibles et une base infinie. Ceci n'est évidemment pas réaliste en pratique une troncation est donc nécessaire. C'est pourquoi un certain nombre de méthodes approchées (MCSCF, MRCI...) ont été mises au point pour assurer une efficacité maximale.

1.4.7 Méthode Multi-Configuration Self-Consistent- Field (MCSCF)

La méthode Multi-Configurational Self-Consistent Field (MCSCF) [21] est une méthode d'interaction de configuration dans laquelle les coefficients de la combinaison linéaire des déterminants et les orbitales moléculaires sont optimisés variationnellement. Cette méthode autorise la relaxation des orbitales moléculaires. Ceci améliore la description obtenue par la méthode Hartree-Fock. Néanmoins, il faut choisir judicieusement les configurations à inclure, ce qui revient à définir un espace actif. L'espace actif regroupe généralement les orbitales moléculaires dans lesquelles des excitations électroniques peuvent avoir lieu. Cet ensemble inclut les orbitales occupées les plus hautes en énergie ainsi que les orbitales les plus basses inoccupées.

L'espace inactif est constitué d'une part, des orbitales du coeur (qui restent doublement occupées) et d'autre part, des orbitales virtuelles qui resteront vides. Ces orbitales sont « gelées » (elles ne seront pas incluses dans le processus d'optimisation) ou « fermées » (elles seront quand même optimisées).

La fonction d'onde se présente sous la forme :

$$\Psi_{MCSCF} = \sum_I C_I \psi_i \quad (1.57)$$

où C_I sont les coefficients correspondant aux vecteurs propres de la matrice avec $C_I = \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle$. Les configurations ψ_i sont elles aussi des combinaisons linéaires des déterminants de Slater construites à partir d'un ensemble d'orbitales moléculaires ϕ_k qui sont approchées par des combinaisons linéaires des fonctions de base :

$$\phi_k = \sum_J C_{kj} \chi_J \quad (1.58)$$

La méthode CASSCF permet de calculer plusieurs états électroniques de même symétrie ou de symétries différentes [7]. Pour cela, il faut minimiser l'énergie développée sur l'ensemble des états pondérés :

$$E = \sum_n W_n E_n = \sum_n W_n \sum_{IJ} C_I^n C_J^n \langle \psi_I | \hat{H} | \psi_J \rangle \quad (1.59)$$

où les W_n correspondent respectivement aux facteurs de pondération relatifs aux états n . E_n représentent l'énergie de l'état n .

L'application de cette méthode peut être assez coûteuse en ressources computationnelles si le nombre de déterminants est trop grand. Le choix des déterminants à prendre en compte est essentiel et repose sur une bonne connaissance de la structure électronique du système.

La méthode CASSCF permet une bonne description des liaisons chimiques, mais elle ne tient compte que d'environ 40% de l'énergie de corrélation électronique statique. Elle fournit néanmoins une forme correcte de la fonction d'onde et des orbitales moléculaires.

1.4.8 Méthode Multi-Reference Configuration Interaction (MRCI) :

Une fonction multiconfigurationnelle MCSCF (ou CASSCF) est utilisée comme fonction de référence. Dans cette méthode les énergies sont optimisées. Par contre, les orbitales ne le sont pas. La méthode MRCI [17] inclut 3 types d'orbitales dans son espace actif : les orbitales de cœur, de valence et les orbitales virtuelles. La fonction d'onde MRCI est développée sous la forme suivante :

$$\Psi_{MRCI} = \sum_I a_i \Psi_I + \sum_{Sa} a_a^S \Psi_a^S + \sum_{Dab} a_{ab}^D \Psi_{ab}^D + \dots \quad (1.60)$$

Ψ_I , Ψ_a^S , Ψ_{ab}^D représentent respectivement des configurations contenant 0, 1 et 2 orbitales externes occupées.

Les indices a et b correspondent aux orbitales non occupées de l'espace externe dans toutes les configurations de référence.

S et D désignent les excitations simples et doubles à partir des configurations de référence.

La réalisation d'une interaction complète dans les calculs de l'interaction de configuration est très difficile même en utilisant une base limitée. Cette difficulté provient du nombre très grand de configurations à générer ; ce qui induit un temps de calcul assez grand. Pour cela, un choix d'espace des configurations [22] doit être effectué afin de diminuer le nombre de configurations. Nous utilisons la méthode CASSCF (Complete Active Space Self-Consistent Field) [23]. Les orbitales moléculaires constituant l'espace actif proviennent généralement des combinaisons linéaires des orbitales atomiques de valence des atomes du système considéré. Cette méthode permet de représenter la fonction d'onde avec un nombre limité de configurations CSFs.

1.5 Les bases d'orbitales atomiques :

1.5.1 Fonctions de bases atomiques :

Une orbitale moléculaire est représentée par une combinaison linéaire des orbitales atomiques (OA). Le choix de la base des orbitales atomiques est très important pour le calcul électronique. Il existe deux types de fonctions exprimant les orbitales atomiques : les fonctions de base de Slater (STO) et les fonctions gaussiennes (GTO).

La fonction Slater est représentée par l'expression suivante :

$$\phi_{n,l,m,\zeta}(r, \theta, \varphi) = N Y_l^m(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (1.61)$$

avec $n-1$ et m sont associés aux nombres quantiques d'orbitales atomiques. N est le facteur de normalisation. Y est une harmonique sphérique. ζ est une constante liée à la charge effective du noyau.

Les fonctions de Slater ont un bon comportement à courte et longue distance. Mais elles posent de grandes difficultés dans le calcul des intégrales et sont très coûteuses en temps de calcul. Elles sont donc souvent utilisées pour les petits systèmes linéaires en se limitant aux domaines des distances internucléaires de courte portée.

La forme générale d'une GTO est

$$\phi_{n,l,m,\zeta}(r, \theta, \varphi) = N Y_l^m(\theta, \varphi) r^{2n-2-1} e^{-\zeta r^2} \quad (1.62)$$

Les fonctions gaussiennes sont les plus utilisées. Elles sont introduites pour accélérer les calculs. Le principal avantage des fonctions gaussiennes est que le produit de deux gaussiennes centrées sur deux atomes différents donne une gaussienne. Ceci facilite les opérations et réduit le temps de calcul. Mais les fonctions gaussiennes ne possèdent pas une bonne performance très proche du noyau (les dérivées sont nulles à $r = 0$) et à longue distance (le terme $e^{-\zeta r^2}$ fait décroître la gaussienne rapidement). Par conséquent, il faut utiliser plusieurs fonctions gaussiennes pour d'écrire une OA. Afin d'alléger les calculs dont les couts sont de plus en plus importants avec l'augmentation de la taille du système. On procède à des contractions. La contraction peut réduire le nombre de fonctions en regroupant certaines gaussiennes (dites fonctions primitives).

$$\phi_c = \sum_{a=1}^M C_a \phi_p \quad (1.63)$$

avec ϕ_c est la fonction contractée, ϕ_p est la fonction primitive, C_a sont les coefficients de contraction et M est le nombre de gaussiennes de cet ensemble.

La contraction est particulièrement utile pour l'orbitale décrivant les électrons du cœur car ils dépendent peu de l'environnement extérieur, de sorte qu'une seule contraction est suffisante pour les représenter.

D'un autre côté, le nombre de fonctions décrivant les orbitales de valence peut être supérieur au nombre des orbitales atomiques. Ainsi, chaque orbitale atomique peut être représentée par deux fonctions de base («valence double zêta») ou plus («valence triple zêta », ...).

Les bases polarisées (corrélation consistant polarized basis) sont largement utilisées. Elles étaient optimisées par Dunning et ses collaborateurs [24,25]. Ces bases sont désignées par cc-pVDZ (corrélant consistant polarized Valence Double Zéta), cc-pVTZ, etc. Elles comprennent successivement des couches de fonctions de polarisation de plus en plus grandes (d, f, g...) qui permettent la convergence de l'énergie des électrons dans la limite de la base complète. Elles sont très souples, ce qui permet de prendre en compte les déformations des orbitales atomiques de valence lors de la formation de la liaison chimique entre les noyaux. Ces bases peuvent être complétées par des fonctions diffuses pour décrire les interactions à longue portée. Il faut ensuite ajouter le préfixe aug- au nom de la base. Ceci est indispensable pour les atomes chargés ou radicalaires pour lesquels les électrons sont généralement localisés dans des orbitales diffuses. De telles espèces ont été considérées dans notre étude c'est pourquoi nous avons utilisés les bases aug-CC-pVXZ.

1.5.2 Extrapolation à la limite des bases complètes :

L'extrapolation à la limite des bases complètes CBS (en anglais Complete Basis Set extrapolation) est une technique de calcul empirique. En principe, elle représente le plus haut niveau de la théorie disponible pour une méthode de calcul donnée. Elle utilise un calcul ab-initio précis en combinant la corrélation des ensembles de base cohérente. Cette méthode est basée sur un minimum de trois calculs séparés avec des bases de plus en plus grandes telles que les bases de type cc-pVXZ ou aug-cc-pVXZ (X=D,T,Q, etc.). Cette technique permet de supprimer toute erreur due à l'approximation LCAO. La précision donnée par cette méthode est proche de la précision obtenue avec une base infinie.

Pour calculer des énergies à un bon niveau de la théorie on doit utiliser au moins trois ensembles de base (par exemple pVQZ, pV5Z et pV6Z). L'énergie ab-initio extrapolée est exprimée par la formule suivante [26]:

$$E_X = E_{CBS} + Ae^{-(X-1)} + B \times e^{-(X-1)^2} \quad (1.64)$$

où X= 4, 5, 6 correspond aux bases pVQZ, pV5Z et pV6Z respectivement. E_{CBS} , A et B sont des paramètres à déterminer par résolution du système d'équations.

En remplaçant X à chaque fois par l'une des valeurs données, on obtient un système de trois équations:

$$A = \frac{E_4 + E_5 - B \times (e^{-9} - e^{-16})}{e^{-3} - e^{-4}}$$

$$B = \frac{\frac{(e^{-9}-e^{-4}) \times (e^{-3}-e^{-4}) \times (e^{-9}-e^{-16})}{(e^{-2}-e^{-3})}}{E_4 + E_5 - \frac{E_3 - E_4}{e^{-2} - e^{-3}} \times (e^{-3} - e^{-4})}} \quad (1.65)$$

$$E_{CBS} = E_5 - A \times e^{-4} - B \times e^{-16}$$

1.6 Résolution de l'équation de Schrödinger nucléaire :

Dans la partie précédente, nous avons utilisé l'approximation de Born-Oppenheimer pour séparer l'hamiltonien en deux parties : l'hamiltonien électronique et l'hamiltonien nucléaire. De même, les mouvements de rotation et de vibration peuvent être séparés pour simplifier l'étude du comportement et la spectroscopie des molécules étudiées.

L'Hamiltonien H_N qui décrit le mouvement des noyaux, est la somme de l'opérateur énergie cinétique T_N , et de l'opérateur V associé à l'énergie potentielle :

$$H_N = T_N + V \quad (1.66)$$

L'énergie potentielle V dépend uniquement des distances inter-nucléaires, et présente un minimum correspondant à la configuration d'équilibre stable du système. Autour de la configuration d'équilibre, les noyaux peuvent effectuer de petites oscillations, auxquelles peuvent s'y ajouter des mouvements de translation et de rotation.

Dans le cas d'une molécule poly-atomique constituée de N atomes, on peut décrire une configuration instantanée quelconque de l'ensemble des noyaux par $3N$ coordonnées. Ces coordonnées sont :

- les trois coordonnées de translation du centre de gravité de la molécule,
- les trois coordonnées de rotation (2 si molécule linéaire).
- les $3N-6$ coordonnées de déformation (vibrations) ($3N-5$ si molécule linéaire).

L'étude du mouvement des noyaux est facilitée par l'utilisation d'un référentiel mobile (o, x, y, z) lié à la molécule. Ce référentiel est repéré, dans le référentiel (O, ξ, η, ζ) fixe dans l'espace, par les trois angles d'Euler.

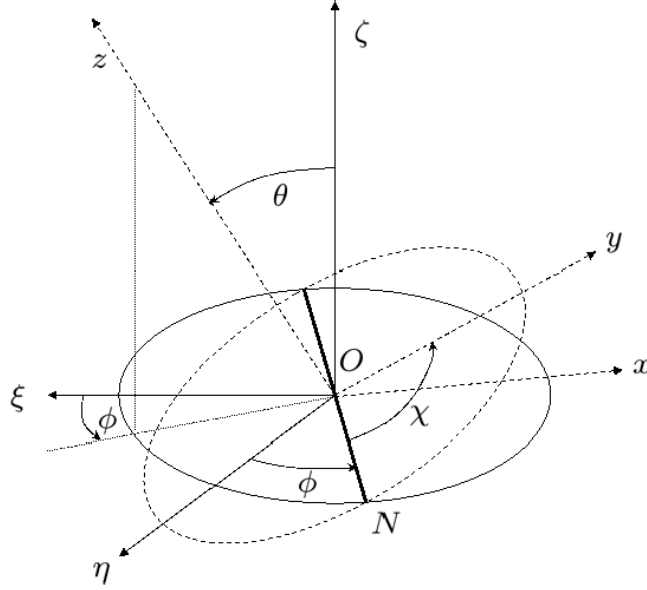


Figure 2: La définition des Angles d'Euler (ϕ , θ , χ).

Les conditions d'Eckart [27] sont données par :

$$\sum_{k=1}^N M_k \vec{r}_k = \vec{0} \quad (1.67)$$

$$\sum_{k=1}^N M_k \vec{r}_k^e \times \vec{r}_k = \vec{0} \quad (1.68)$$

où M_k est la masse du noyau k . r_k et r_k^e sont les vecteurs de position instantanée à l'équilibre du noyau k . La première condition d'Eckart fait coïncider l'origine O du repère mobile avec le centre de gravité de la molécule. Elle permet de séparer rigoureusement le mouvement de translation de la molécule du mouvement de vibration et de rotation des noyaux. Le potentiel V étant invariant par translation, l'hamiltonien H_N est égal à la somme de l'opérateur énergie cinétique du mouvement de vibration-rotation H^{VR} et de l'opérateur énergie potentielle V .

La deuxième condition d'Eckart, qui définit la configuration instantanée des noyaux par rapport à la configuration d'équilibre, n'assure pas une séparation rigoureuse entre le mouvement de vibration et le mouvement de rotation, mais le terme d'interaction devient faible. A l'ordre zéro, l'hamiltonien nucléaire est la somme d'un hamiltonien de vibration et d'un hamiltonien de rotation :

$$H_N^0 = H_{RV}^0 = H_{vib}^0 + H_{rot}^0 \quad (1.69)$$

avec

$$H_{vib}^0 = T_{vib} + V \quad (1.70)$$

1.6.1 Hamiltonien de rotation-vibration :

L'expression simplifiée de l'Hamiltonien de vibration-rotation de Darling et Denison [28, 29] d'une molécule non linéaire, peut s'écrire sous la forme :

$$H_{vr} = \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha, \beta=x,y,z} (J_\alpha - \pi_\alpha) \mu_{\alpha\beta} (J_\beta - \pi_\beta) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} P_k^2 + U + V \quad (1.71)$$

On définit chacun des termes de la façon suivante :

- $J_{\alpha=x,y,z}$ représente la projection du moment angulaire total de rotation J sur les axes moléculaires (x, y, z) .
- $\mu_{\alpha\beta}$ est l'inverse du tenseur des moments d'inertie $I_{\alpha\beta}$ développé en série par Taylor en coordonnées normales de vibration Q_k avec $(k=1, \dots, 3N-6)$ autour de la position d'équilibre de la molécule :

$$\mu_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta}^{eq} + \sum_{k=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial Q_k} \right)_{eq} Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,m=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2 \mu_{\alpha\beta}}{\partial Q_k \partial Q_m} \right)_{eq} Q_k \partial Q_m + \dots \quad (1.72)$$

- P_k désigne le moment conjugué associé à la coordonnée normale Q_k du mode de vibration k ($k=1, \dots, 3N-6$), tel que : $P_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k}$.
- $\pi_{\alpha=x,y,z}$ est la projection du moment vibrationnel (ou moment angulaire « interne ») sur l'axe mobile (x,y,z) exprimant le couplage vibrationnel.

$$\pi_\alpha = \sum_{kl} \zeta_{kl}^\alpha Q_k P_l$$

où ζ_{kl}^α désigne la constante de Coriolis [29]. Elle établit la correspondance entre les déplacements vibrationnels exprimés en fonction des coordonnées cartésiennes et des coordonnées normales Q_k dans le système d'axes d'inertie $(\alpha, \beta, \gamma = x, y, z)$. Les constantes de Coriolis sont exprimées avec les relations suivantes :

$$\zeta_{kl}^\alpha = -\zeta_{lk}^\alpha = e_{\alpha\beta\gamma} \sum_i l_{\beta i, k} l_{\gamma i, l} \quad (1.73)$$

Les coordonnées normales Q_k sont reliées aux coordonnées cartésiennes ($\alpha_i = x_i, y_i, z_i$) par l'expression suivante :

$$Q_k = \sum_{i,\alpha} l_{ik}^\alpha M_i^{1/2} \Delta\alpha_i \quad (1.74)$$

de telle sorte que $\Delta\alpha_i$ sont définis comme suit:

$$\Delta x_i = x_i - x_i^e$$

$$\Delta y_i = y_i - y_i^e$$

$$\Delta z_i = z_i - z_i^e$$

Les coefficients l_{ik}^α qui apparaissent dans les équations précédentes obéissent aux règles suivantes :

$$\sum_k l_{ik}^\alpha l_{i'k}^{\alpha'} = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{ii'}$$

$$\sum_{i,\alpha} l_{ik}^\alpha l_{i'k}^{\alpha'} = \delta_{kk'}$$

La matrice l détermine la forme des coordonnées normales de vibration et dépend de la masse atomique et les constantes harmoniques.

- $U = -\frac{\hbar^2}{8} \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha}$. Ce terme peut être considéré comme une addition de masse dépendant de l'énergie potentielle de la molécule, même si elle provient de son énergie cinétique.
- V représente la fonction potentielle développée suivant les coordonnées normales Q_k de vibration. Elle s'exprime sous la forme :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k Q_k + \frac{1}{6} \sum_{k,m,p=1}^{3N-6} K_{k,m,p} Q_k Q_m Q_p + \dots \quad (1.75)$$

avec λ_k et $K_{k,m,p}$ sont respectivement les constantes de force du potentiel harmonique et anharmonique.

En général, l'équation de Schrödinger correspondant à l'équation (1.69) ne peut être résolue analytiquement. Des méthodes approximatives ont été développées pour résoudre partiellement l'hamiltonien de vibration-rotation.

Dans l'approche perturbative, l'hamiltonien est développé en fonction des coordonnées normales, de leurs moments conjugués et des moments angulaires rotationnels. Dans une première approximation, les énergies et les fonctions d'onde de rotation-vibration sont obtenues comme valeurs propres et fonctions propres d'ordre zéro. Les termes d'ordres plus élevés sont traités comme de petites perturbations. Les corrections des énergies et les fonctions d'ondes sont ensuite obtenues en appliquant la théorie des perturbations.

L'hamiltonien de rotation-vibration s'écrit alors :

$$H_{vr} = H_{rv}^0 + H_1 + H_2 + \dots \quad (1.76)$$

dans lequel

$$\widehat{H}_{rv}^0 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}^2 \widehat{J}_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} (\widehat{P}_k^2 + \lambda_k Q_k^2) \quad (1.77)$$

Le premier terme est l'hamiltonien rotateur rigide (rotationnel), tandis que le second terme est l'hamiltonien oscillateur harmonique (vibrationnel).

L'hamiltonien d'ordre zéro \widehat{H}_{rv}^0 est néanmoins corrigé par les termes H_1 et H_2 Le premier terme correctif H_1 est exprimé sous forme [30]:

$$H_1 = \sum_k \sum_{\alpha\beta} B_k^{\alpha\beta} J_{\alpha} J_{\beta} q_k - 2 \sum_{k,l} \left(\frac{\omega_l}{\omega_k} \right)^{\frac{1}{2}} q_k p_l \sum_{\alpha} B_{\alpha} \zeta_{kl}^{\alpha} J_{\alpha} + \sum_{k \leq l \leq m} g_{klm} q_k q_l q_m \quad (1.78)$$

Ces termes correctifs sont respectivement la distorsion centrifuge, le couplage vibration-rotation (Coriolis au premier ordre) et les termes anharmoniques.

- $\omega_k = \frac{\lambda_k^{1/2}}{2\pi c}$ sont les fréquences harmoniques (en cm^{-1}).
- $q_k = \left(\frac{\lambda_k}{h^2} \right)^{1/4} Q_k$ sont les coordonnées normales (quantités adimensionnelles).
- $p_k = \frac{P_k}{(h^2 \lambda_k)^{1/4}}$ est le moment conjugué de q_k : $p_k = -i \frac{\partial}{\partial q_k}$.
- $B_{\alpha} = \frac{h}{8\pi^2 c I_{\alpha}}$ sont les constantes rotationnelles (en cm^{-1}).

$B_k^{\alpha\beta}$ sont les dérivées des moments d'inertie par rapport aux coordonnées normales définies dans [31, 32]: $B_k^{\alpha\beta} = B_k^{\beta\alpha} = \left(\frac{\hbar^2}{2hc}\right) \left(\frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial q_k}\right)_{eq}$.

- g_{klm} sont les constantes potentielles cubiques.

Le deuxième terme de correction H_2 est écrit en tant que [31]:

$$H_2 = \frac{3}{8} \sum_{k,l} q_k q_l \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \left(B_k^{\gamma\alpha} B_l^{\gamma\beta} + B_k^{\gamma\beta} B_l^{\gamma\alpha} \right) B_\gamma^{-1} J_\alpha J_\beta + \frac{1}{24} \sum_{k \leq l \leq m \leq n} h_{klmn} q_k q_l q_m q_n \quad (1.79)$$

- h_{klmn} sont les constantes potentielles quartiques.

1.6.2 Vibrational second-order perturbation theory (VPT2):

1.6.2.1 Hamiltonien Vibrationnel :

L'hamiltonien vibrationnel général s'écrit:

$$\hat{H}_{vib} = \hat{H}_{vib}^0 + V^{anh} \quad (1.80)$$

avec:

$$\hat{H}_{vib}^0 = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} (\hat{P}_k^2 + \lambda_k Q_k^2) \quad (1.81)$$

Dans le cas où toutes les valeurs propres λ_k sont différentes, l'hamiltonien est composé de $3N-6$ ou $3N-5$ oscillateurs harmoniques indépendants. L'équation d'onde est donnée par

$$\hat{H}_{vib}^0 |v_1, v_2, v_3, \dots, v_{3N-6}\rangle = E_{0v} |v_1, v_2, v_3, \dots, v_{3N-6}\rangle \quad (1.82)$$

Les valeurs propres sont les énergies de vibration d'ordre zéro (en cm^{-1}):

$$E_{vib}^0 = \sum_{i=1}^{3N-6} \omega_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \quad (1.83)$$

avec d_i est la dégénérescence du mode i et v_i sont les centres de la bande dans l'analyse du spectre.

Les fonctions spécifiques de l'oscillateur harmonique à une dimension sont de la forme [32]

$$\psi_n(Q_n) = N_n e^{-\frac{Q_n^2}{2}} H_n(Q_n) \quad (1.84)$$

- N_n est un facteur de normalisation

$$N_n = \left[\frac{1}{n! 2^n \sqrt{\pi}} \right]^{1/2} \quad (1.85)$$

H_n sont les polynômes d'Hermite de degré n [33]

$$H_n(Q_n) = (-1)^n e^{Q_n^2} \frac{d^n}{dQ_n^n} e^{-Q_n^2} \quad (1.86)$$

Les fonctions d'ondes associées à l'hamiltonien de vibration sont données par :

$$\psi_{vib} = \psi_{v1}(Q_1) \psi_{v2}(Q_2) \dots \psi_{v_{3N-6}}(Q_{3N-6}) \quad (1.87)$$

$$= e^{-\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3N-6} Q_j^2} \prod_{k=1}^{3N-6} N_{v_k} H_{v_k}(Q_{v_k}) \quad (1.88)$$

Dans le développement du potentiel, les termes cubiques, quartiques ... ont été négligés pour décrire l'hamiltonien \widehat{H}_{vib}^0 . Compte tenu de ces termes d'ordre supérieur, l'énergie de vibration n'est plus la somme des 3N-6 oscillateurs harmoniques indépendants. Les termes croisés entre les différents modes de vibration apparaissent et l'énergie des 3N-6 oscillateurs anharmoniques non-dégénérés peut s'écrire comme suit :

$$E_{vib} = \sum_{i=1}^{3N-6} \omega_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \sum_{i=1}^l \sum_{l=1}^{3N-6} x_{il} \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \left(v_l + \frac{d_l}{2} \right) + \dots \quad (1.89)$$

d_e sont les termes de la matrice d'anharmonicité.

1.6.2.2 Hamiltonien Rotationnel :

A partir de l'équation de hamiltonien nucléaire nous pouvons écrire l'hamiltonien de rotateur rigide comme suit :

$$\hat{H}_{rot}^0 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}^2 \hat{J}_{\alpha}^2 \quad (1.90)$$

$$= A_e \hat{J}_a^2 + B_e \hat{J}_b^2 + C_e \hat{J}_c^2 \quad (1.91)$$

avec :

$$A_e = \frac{1}{2I_{aa}^e}, B_e = \frac{1}{2I_{bb}^e}, \text{ et } C_e = \frac{1}{2I_{cc}^e} \quad (1.92)$$

Les axes principaux a, b, et c sont toujours définis de telle sorte que $A_e \geq B_e \geq C_e$ [34].

Notre objectif est de trouver les valeurs et les fonctions propres de l'hamiltonien de rotateur rigide. Autrement dit nous voulons résoudre :

$$\hat{H}_{rot}^0 |\psi_{rot}\rangle = E_{rot} |\psi_{rot}\rangle \quad (1.93)$$

Nous définissons les fonctions propres des opérateurs de moment angulaire dans l'espace de coordonnées comme suit :

$$\psi_{rot}(\theta, \varphi, \chi) = \langle \theta, \varphi, \chi | J, k, m \rangle \quad (1.94)$$

$$= \Theta_{Jkm}(\theta) \Phi_m(\varphi) \chi_k(\chi) \quad (1.95)$$

avec:

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad \text{et} \quad \chi_k(\chi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ik\chi}$$

Pour résoudre l'expression de $\Theta_{Jkm}(\theta)$, nous utilisons les polynômes de Legendre. Il est constaté que la forme explicite des fonctions d'onde est donnée par :

$$\psi_{rot}(\theta, \varphi, \chi) = N \left\{ \sum_{\sigma} (-1)^{\sigma} \frac{[\cos(\frac{\theta}{2})]^{2J+k-m-2\sigma} [-\sin(\frac{\theta}{2})]^{m-k+2\sigma}}{\sigma! (J-m-\sigma)! (m-k+\sigma)! (J+k-\sigma)!} \right\} e^{im\varphi} e^{ik\chi} \quad (1.96)$$

$$\text{avec : } N = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \sqrt{(J+m)! (J-m)! (J+k)! (J-k)! (2J+1)} \quad (1.97)$$

Ces fonctions d'onde sont souvent exprimées en utilisant les matrices de rotation $D_{mk}^{(J)}(\theta, \varphi, \chi)$ [35]:

$$\psi_{rot}(\theta, \varphi, \chi) = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} [D_{mk}^{(J)}(\theta, \varphi, \chi)]^* \quad (1.98)$$

où J est le nombre quantique associé au moment cinétique de l'opérateur de rotation. k désigne le nombre quantique associé à sa projection sur l'axe de symétrie moléculaire. m est sa projection sur l'axe Z. θ, φ, χ sont les trois angles d'Euler. La gamme de valeurs pour l'indice de sommation σ commence à partir de la plus grande entre 0 et (k-m) et se termine à la plus petite entre (J-m) et (J+k).

L'action des différents opérateurs sur ces fonctions, donne les résultats suivants :

$$J^2 |J, k, m\rangle = J(J+1)\hbar^2 |J, k, m\rangle \quad (1.99)$$

$$J_z |J, k, m\rangle = k\hbar |J, k, m\rangle \quad (1.100)$$

$$J_\zeta |J, k, m\rangle = m\hbar |J, k, m\rangle \quad (1.101)$$

$$J_+ |J, k, m\rangle = \hbar\sqrt{J(J+1) - k(k-1)} |J, k-1, m\rangle \quad (1.102)$$

$$J_- |J, k, m\rangle = \hbar\sqrt{J(J+1) - k(k+1)} |J, k+1, m\rangle \quad (1.103)$$

$$J_+^s |J, k, m\rangle = \hbar\sqrt{J(J+1) - m(m+1)} |J, k, m+1\rangle \quad (1.104)$$

$$J_-^s |J, k, m\rangle = \hbar\sqrt{J(J+1) - m(m-1)} |J, k, m-1\rangle \quad (1.105)$$

avec $J_+ = J_x + iJ_y, J_- = J_x - iJ_y, J_+^s = J_\xi + iJ_\eta$ et $J_-^s = J_\xi - iJ_\eta$.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la molécule de type «*toupie asymétrique*» caractérisée par $I_{aa}^e < I_{bb}^e < I_{cc}^e$.

Les niveaux d'énergie d'une toupie asymétrique ne sont pas dégénérés en $\pm k$ et doivent être obtenus par diagonalisation numérique de la matrice. Pour une toupie asymétrique, k n'est plus un bon nombre quantique. Ainsi, deux nombres quantiques k_a et k_c sont introduits. Ils correspondent aux projections du moment cinétique total J sur l'axe "a" dans la limite prolata et "c" dans la limite oblate. K_a est compris entre 0 et J, et K_c entre J et 0 et $K_a + K_c = J$ ou $J+1$. Les niveaux d'énergie sont ensuite identifiés de manière univoque par $J_{k_a k_c}$. Habituellement, ces niveaux d'énergie sont représentés graphiquement, comme les limites prolata et oblate, en fonction du paramètre d'asymétrie κ défini par:

$$\kappa = \frac{2B_e - A_e - C_e}{A_e - C_e} \quad (1.106)$$

La limite prolata correspond à $k = -1$, alors que la limite oblate à $k = 1$.

Watson et al ont montré [36] que l'hamiltonien rotationnel peut s'écrire sous la forme :

$$H_{rot} = \sum_{p+q+r \text{ pair}} h_{pqr} (J_x^p J_y^q J_z^r + J_z^r J_y^q J_x^p) \quad (1.107)$$

où les coefficients h sont des nombres réels. Ceux-ci sont les constantes de rotation pour $p + q + r = 2$ et la distorsion centrifuge pour $p + q + r \geq 2$.

Pour une toupie asymétrique, l'hamiltonien rotationnel s'écrit :

$$\begin{aligned} H_{rot} = & \sum_{\alpha} B_{\alpha} J_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha\beta} T_{\alpha\beta} J_{\alpha}^2 J_{\beta}^2 + \sum_{\alpha\alpha\alpha} \Phi_{\alpha\alpha\alpha} J_{\alpha}^6 + \sum_{\alpha\neq\beta} \Phi_{\alpha\alpha\beta} (J_{\alpha}^4 J_{\beta}^2 + J_{\beta}^2 J_{\alpha}^4) \\ & + \Phi_{xyz} (J_x^2 J_y^2 J_z^2 + J_z^2 J_y^2 J_x^2) \end{aligned} \quad (1.108)$$

où tous les coefficients sont réels, et $T_{\alpha\beta} = T_{\beta\alpha}$. Pour aider le calcul des éléments de matrice, cet hamiltonien peut être réécrit en termes de J^2 , J_z and J_{\pm} .

L'Hamiltonien d'une molécule toupie asymétrique d'ordre zéro s'écrit :

$$\hat{H}_{rot}^0 = a_x \hat{J}_x^2 + b_y \hat{J}_y^2 + c_z \hat{J}_z^2 \quad (1.109)$$

$$= \frac{1}{2} (a_x + b_y) (\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2) + c_z \hat{J}_z^2 + \frac{1}{2} (a_x - b_y) (\hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2) \quad (1.110)$$

$$= \frac{1}{2} (B_e + C_e) \hat{J}^2 + \left[A_e - \frac{1}{2} (B_e + C_e) \right] \hat{J}_z^2 + \frac{1}{4} (B_e - C_e) (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) \quad (1.111)$$

En utilisant le principe des transformations unitaires, Watson a pu réduire le nombre de paramètres utilisés, en laissant les vecteurs et les valeurs propres de l'hamiltonien inchangés. Il a défini deux réductions possibles pour les molécules notées "réduction toupie asymétrique (A)" et «réduction toupie asymétrique (S)», en fixant des conditions de certains paramètres.

Pour la réduction de type A, les éléments de matrices non nulles satisfont la règle $\Delta k = 0, \pm 2$. La forme de l'hamiltonien réduit est [36]:

$$\begin{aligned}
H_{rot}^{(A)} = & B_x^{(A)} J_x^2 + B_y^{(A)} J_y^2 + B_z^{(A)} J_z^2 - \Delta_J (J^2)^2 - \Delta_{JK} J^2 J_z^2 - \Delta_K J_z^4 b \\
& - \frac{1}{2} [\delta_J J^2 + \delta_K J_z^2, J_+^2 + J_-^2] + \Phi_J (J^2)^3 + \Phi_{JK} (J^2)^2 J_z^2 + \Phi_{KJ} J^2 J_z^4 + \Phi_K J_z^6 \\
& + \frac{1}{2} [\Phi_J (J^2)^2 + \Phi_{JK} J^2 J_z^2 + \Phi_{KJ} J_z^4, J_+^2 + J_-^2]
\end{aligned} \tag{1.112}$$

Les coefficients sextiques sont été désignés par Φ_J, \dots, Φ_K .

La réduction S est obtenue en supprimant tous les termes impliquant l'opérateur J_z dans les éléments non-diagonaux de la matrice de rotateur asymétrique dans la base du rotateur symétrique $|JKm\rangle$.

La forme de l'hamiltonien S se réduit [37] :

$$\begin{aligned}
H_{rot}^{(S)} = & B_x^{(S)} J_x^2 + B_y^{(S)} J_y^2 + B_z^{(S)} J_z^2 - D_J (J^2)^2 - D_{JK} J^2 J_z^2 - D_K J_z^4 + d_1 (J^2)^2 (J_+^2 + J_-^2) \\
& + d_2 (J_+^4 + J_-^4) + H_J (J^2)^3 + H_{JK} (J^2)^2 J_z^2 + H_{KJ} J^2 J_z^4 + H_K J_z^6 + h_1 (J^2)^2 (J_+^2 + J_-^2) \\
& + h_2 J^2 (J_+^4 + J_-^4) + h_3 (J_+^6 + J_-^6)
\end{aligned} \tag{1.113}$$

1.7 Programmes de calculs utilisés :

1.7.1 Molpro:

Molpro [38] est un programme de chimie quantique ab-initio utilisé pour l'étude de la structure électronique des molécules. Il nous permet de calculer les petites molécules grâce à la prise en compte du traitement de la corrélation électronique. Ceci nécessite l'utilisation de différentes méthodes de calculs quantiques telles que les méthodes multi références CI, Multiconfiguration SCF, Full CI. En plus de ces méthodes, le programme Molpro contient les méthodes de calculs clusters couplés (CCSD) et les méthodes explicitement corrélées (CCSD(T)-F12).

1.7.2 Gaussian :

GAUSSIAN [39] est un logiciel de chimie quantique créé à l'origine par John Pople en 1970 (Gaussian 70). Le nom provient de l'utilisation par Pople d'orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Ce logiciel a subi plusieurs mises à jour au cours de son utilisation. Gaussien 09 est le dernier de la série. Il offre des capacités pour la modélisation de la structure électronique.

Gaussian permet d'obtenir différentes propriétés physico-chimiques en utilisant différentes méthodes implémentées dans ce programme comme : Hartree-Fock, les méthodes post-Hartree-Fock (Møller-Plesset, Coupled-Clusters...), ou les fonctionnelles de la densité DFT. Ce programme est utilisé par un très grand nombre de chercheurs.

1.7.3 CFOUR :

CFOUR [40] (Coupled-Cluster techniques for Computational Chemistry) est un ensemble de programmes pour réaliser des calculs de chimie quantique de haut niveau sur des atomes et des molécules. Pratiquement ils sont tous basés sur des approches Møller-Plesset (MP) de la théorie des perturbations et l'approche des clusters couplés (CC). La plupart de ces méthodes ont des approches dérivées analytiques complémentaires dans ce logiciel.

Conclusion :

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté les différentes méthodes de calculs et les approximations théoriques sur lesquelles se basent ces méthodes. Elles sont implémentées dans les codes de calcul utilisés et cités dans ce chapitre : MOLPRO, GAUSSIAN et CFOUR. Ces méthodes ont été utilisées selon un choix bien déterminé. Pour définir ce choix, il faut prendre en considération la nature du système étudié (mono-configurationnel ou multi-configurationnel), du type de calcul (optimisation de la géométrie, fréquences...) et surtout du temps de calcul et de la capacité des machines de calcul.

Les optimisations des géométries ont été réalisées avec les méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock (en particulier la méthode MP2) et les méthodes CCSD(T), CCSD(T)-F12 et CCSD(T)/CBS+CV en utilisant une base suffisamment diffuse.

Les états excités des molécules ont été calculés avec les méthodes post-Hartree-Fock (CASSCF et MRCI) associées à des bases atomiques diffuses. Ces méthodes étant multi-configurationnelles, elles permettent d'optimiser les orbitales moléculaires (pour la méthode CASSCF) puis d'optimiser les énergies des différents états excités sélectionnés (pour la méthode MRCI). Les états excités sont donc définis par une combinaison de ces deux méthodes.

Références chapitre 1:

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* 79, 361 (1926).
- [2] M. Born et R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84, 489 (1927).
- [3] A. Messiah. *Mécanique Quantique*, volumes 1 & 2. Dunod, (1969).
- [4] D. R Hartree, *Camb. Phil. Soc.*, 24, 89. (1928).
- [5] V. A. Fock, *Z. Phys.*, 61, 126, (1930).
- [6] D. C. Young, *Computational Chemistry : A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. - John Wiley and Sons, 370 (2001).
- [7] F. Jensen, *Introduction to Computational chemistry*. - John Wiley and Sons, 429 (2007).
- [8] W. Pauli, *Rev. Mod. Phys.* 13, 203 (1951).
- [9] C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 23, 69, (1951).
- [10] C. Moller et M. S. Plesset, *Phys. Rev.* 46, 618 (1934).
- [11] J. W. S. Rayleigh, *Theory of Sound*, 2nd édition Vol. I, Macmillan, Londres (1894).
- [12] E. Schrödinger, *Annalen der Physik*, Vierte Folge, Band 80, 437 (1926).
- [13] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, England (1999).
- [14] J. Cizek, *J. Chem. Phys.*, 45, 4256 (1966).
- [15] J. Cizek, *Adv. Chem. Phys.*, 14, 35 (1969).
- [16] B. Levy et G. Berthier, *Int. J. Quant. Chem.* 2, 307 (1968).
- [17] P.J. KNOWLES and H.J. WERNER, *Chem. Phys. Lett.* **145**, 514 (1988).
- [18] Kinizia, G; Adler, T. B; Werner, H. J, *J. Chem. Phys.* 2009, 130, 054104.
- [19] T. B. Adler, G. Knizia et H.-J Werner, *J. Chem. Phys.* 127, 221106 (2007).
- [20] [K. A. Peterson, T. B. Adler et H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* 128, 084102 (2008).
- [21] P.J. KNOWLES and H.J. WERNER, *J. Chem. Phys.* **73**, 2342 (1980).
- [22] Knowles, P. J ; Werner, H. J, *J. Chem. Phys.* 1980, 89, 5803.
- [23] P.J. KNOWLES and H.J. WERNER, *Chem. Phys. Lett.* 115, 259 (1985).
- [24] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* 90, 1007 (1989).
- [25] D. E. Woon and T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* 98, 1358 (1993).
- [26] K. A. Peterson, D. E. Woon, Jr. T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 100, 7410 (1994).
- [27] C. Eckart, *Phys. Rev* 47, 552 (1935).
- [28] B. T. Darling, D. M. Dennison, *Phys. Rev.* 57, 128 (1940).
- [29] J. K. G. Watson, *Mol. Phys.* 15, 479 (1968).
- [30] M. R. Aliev, J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* 61, 29 (1976).
- [31] J. K. G. Watson, J. M. Durig, Ed. Elsevier Amsterdam (1977).

- [32] W. H. Shaffer, J. D. Louck, *J. Mol. Spectrosc.* 3, 123 (1959).
- [33] P. R. Bunker, P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, Second Edition, NRC Research Press, Ottawa, (1998).
- [34] G.W. King, R. M. Hainer, P. C. Cross, *J. Chem Phys.* 11, 27 (1943).
- [35] P. F. Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York (1995).
- [36] D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* 103, 4572 (1995).
- [37] J. K. G. Watson, *J. Chem Phys.* 48, 4517 (1968).
- [38] MOLPRO, version 2012.1, un ensemble de programmes ab initio, H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O'Neill, P. Palmieri, D. Peng, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, and M. Wang, voir <http://www.molpro.net>.
- [39] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [40] CFOUR, a quantum chemical program package written by J. F. Stanton, J. Gauss, M. E. Harding, P. G. Szalay with contributions from A. A. Auer, R. J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D. E. Bernholdt, Y. J. Bomble, L. Cheng, O. Christiansen, M. Heckert, O. Heun, C. Huber, T.-C. Jagau, D. Jonsson, J. Jusélius, K. Klein, W. J. Lauderdale, F. Lipparini, D. A. Matthews, T. Metzroth, L. A. Mück, D. P. O'Neill, D. R. Price, E. Prochnow, C. Puzzarini, K. Ruud, F. Schimann, W. Schwalbach, S. Stopkiewicz, A. Tajti, J. Vázquez, F. Wang, J. D. Watts

and the integral packages MOLECULE (J. Almlöf and P. R. Taylor), PROPS (P. R. Taylor), ABACUS (T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Jørgensen and J. Olsen), and ECP routines by A. V. Mitin and C. vanWüllen. For the current version, see <http://www.cfour.de>.

Chapitre 2: Partie expérimentale

Au cours de cette thèse nous avons procédé à une étude expérimentale qui consistait à mesurer les spectres de photoionisation de molécules prébiotiques en utilisant le spectromètre DELICIOUS3 disponible sur la ligne DESIRS du Synchrotron SOLEIL (St Aubin, France). Dans cette partie nous allons détailler le principe de l'expérience réalisée. Nous nous sommes intéressés à la photoionisation dissociative de la molécule d'intérêt astrophysique : la Pyruvonnitrile (CH_3COCN notée AC) et AAN.

Pour ces expériences trois éléments doivent être réunis : un composé en phase gazeuse, un rayonnement polarisé et un spectromètre d'électrons.

Les deux molécules étudiées étant liquides à la température ambiante, une mise en phase gazeuse est nécessaire, qui est faite par thermodésorption. Ces molécules mélangées à un gaz porteur (He, Ar ou N_2) forment un jet moléculaire, croisent le rayonnement synchrotron selon un angle droit dans la région d'interaction du spectromètre double imageur à coïncidence photoélectrons/photoions DELICIOUS 3 [1]. Le rayonnement synchrotron polarisé est généré par la ligne de lumière VUV à polarisation variable DESIRS [2].

Le traitement des résultats expérimentaux permet d'extraire les spectres de rendement d'ions sélectionnés en coïncidence avec les masses (PEPICO), photoélectrons de seuil (TPES) [3] et les photons électrons lents (SPES) [4].

2.1 La ligne de lumière DESIRS :

DESIRS (Dichroïsme et Spectroscopie par Interaction avec le Rayonnement Synchrotron Figure 1) est une ligne de lumière VUV à haute résolution et à polarisation variable pour la spectroscopie, le dichroïsme et la photodynamique VUV mettent en jeu des excitations des électrons de valence (phase gaz et condensée) entre 5 et 40 eV. Elle est composée de :

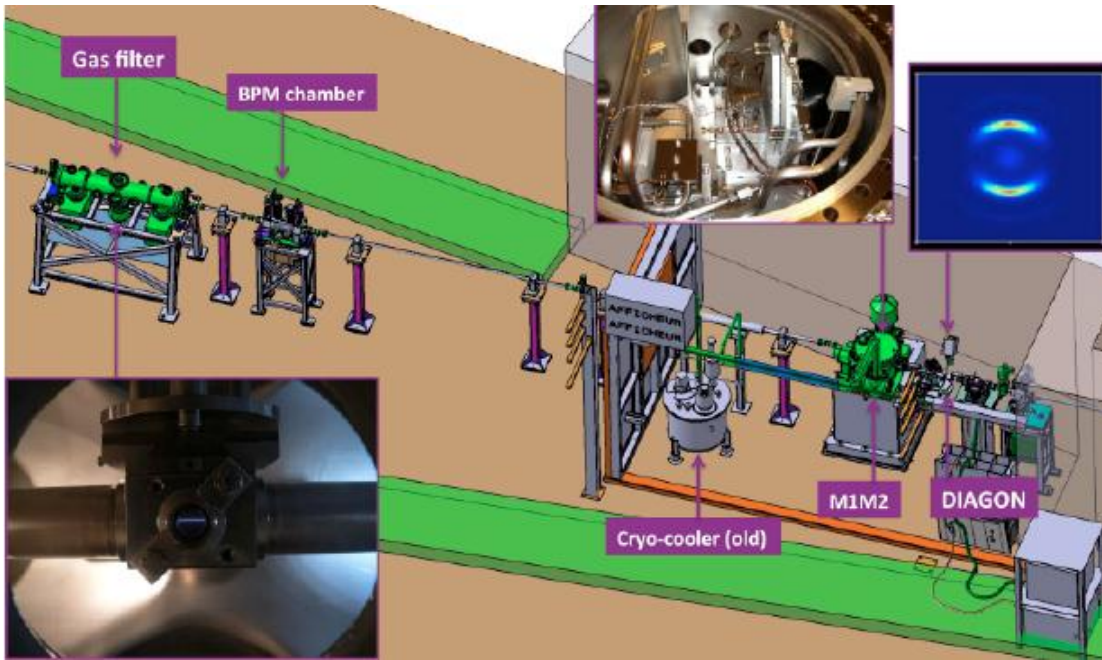


Figure 1 : représentation schématique de la ligne de lumière DESIRS [2]

- OPHELIE2 (HU640) est un onduleur électromagnétique sans aucun mouvement mécanique. C'est le premier élément de la ligne de lumière DESIRS rencontré par le rayonnement synchrotron. Il est composé de trois jeux de bobines comme l'illustre la Figure 2. Les bobines de couleur verte génèrent un champ magnétique horizontal B_x et les bobines de couleur rouge et bleue génèrent un champ magnétique vertical B_z . Ces deux champs sont générés avec un terme de déphasage longitudinal \varnothing compris entre -180° et 180° par rapport au champ magnétique horizontal. Il est possible de faire varier B_x , B_z et \varnothing en appliquant trois courants différents dans les bobines afin de produire un état de polarisation elliptique.

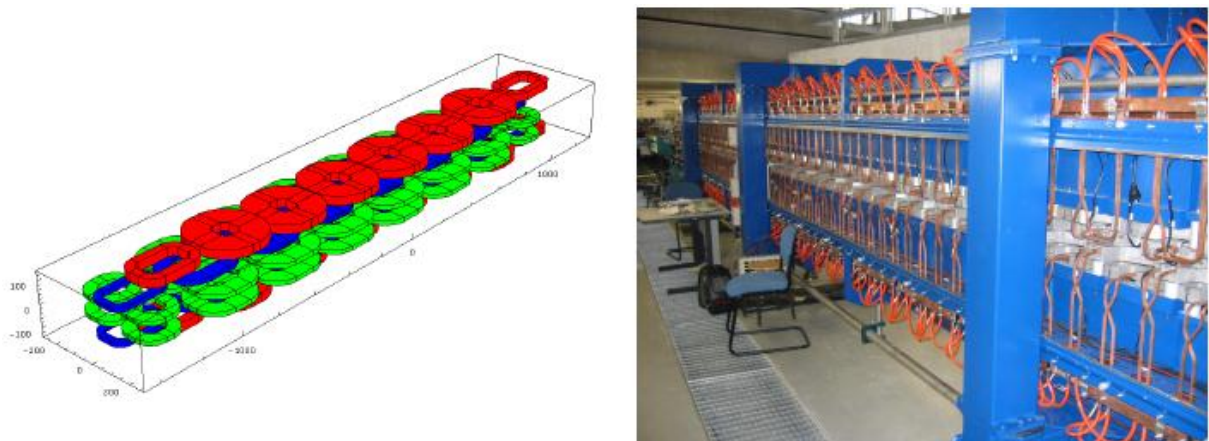


Figure 2 : (à gauche) l'onduleur HU640 à polarisation variable avec ses trois jeux de bobines.
(à droite) photo de l'onduleur [5].

- Un ensemble de miroirs accueille le rayonnement sortant de l'onduleur dans le but :
 - ✓ d'absorber la charge thermique (120w).
 - ✓ d'introduire la bonne focalisation ($\sim 0,3$ mm de diamètre) au niveau du filtre à gaz.
 - ✓ de ne pas transmettre les photons supérieurs à 60 eV.
- Après l'ensemble des miroirs, le rayonnement traverse le filtre à gaz où des pressions pouvant aller jusqu'à 0,5 mbar de gaz inerte (Ne, Ar, Kr ou Xe) sur une longueur d'absorption effective de 15 cm peuvent être injectées tout en gardant les conditions de vide dans les parties externes connectées à la ligne.
- Le design optique est centré autour d'un monochromateur à incidence normale de type "Eagle off-plane" de 6,65 m de longueur focale, éclairé par un système de pré-focalisation astigmatique, et équipé de deux réseaux sphériques, fabriqués par holographie, G1 (2400 traits/mm) et G2 (4300 traits/mm) couvrant respectivement les domaines 5-20 eV et 12-40 eV [6]. Pour nos mesures, nous avons utilisé le réseau de 200 traits/mm du monochromateur avec des fentes d'entrée/sortie de 100/100 μ . Le monochromateur fournit une résolution spectrale de 0,72 Å. Le rayonnement synchrotron blanc est dispersé par les réseaux via deux mouvements couplés de rotation et de translation afin de rester sur le cercle de Rowland. Avec les très hautes résolutions visées, ces deux mouvements couplés conduisent à des contraintes très sévères en termes de précision et de stabilité mécanique. Il est à noter qu'un soin particulier a été apporté concernant les points critiques susceptibles de limiter les résolutions spectrales ultimes telles que les vibrations statiques et dynamiques, via la conception du système de contrôle électronique des moteurs/codeurs, ainsi qu'à l'optimisation de la résolution mécanique de la "barre sinus" (environ 10 nm) qui entraîne la rotation des réseaux.
- Après le monochromateur, le rayonnement se dirige vers le spectromètre où des expériences spectroscopiques à haute résolution auront lieu.

2.2 Le spectromètre de coïncidence double imageur électrons/ions : DELICIOUS 3

DELICIOUS3 est une station expérimentale disponible sur la banche A de la ligne de lumière DESIRS. Elle est dédiée à l'étude de la photoionisation d'atomes en phase gazeuse, molécules, radicaux, agrégats et nanoparticules. Comme le montre la Figure 3, le spectromètre DELICIOUS3 contient 2 chambres à vide.

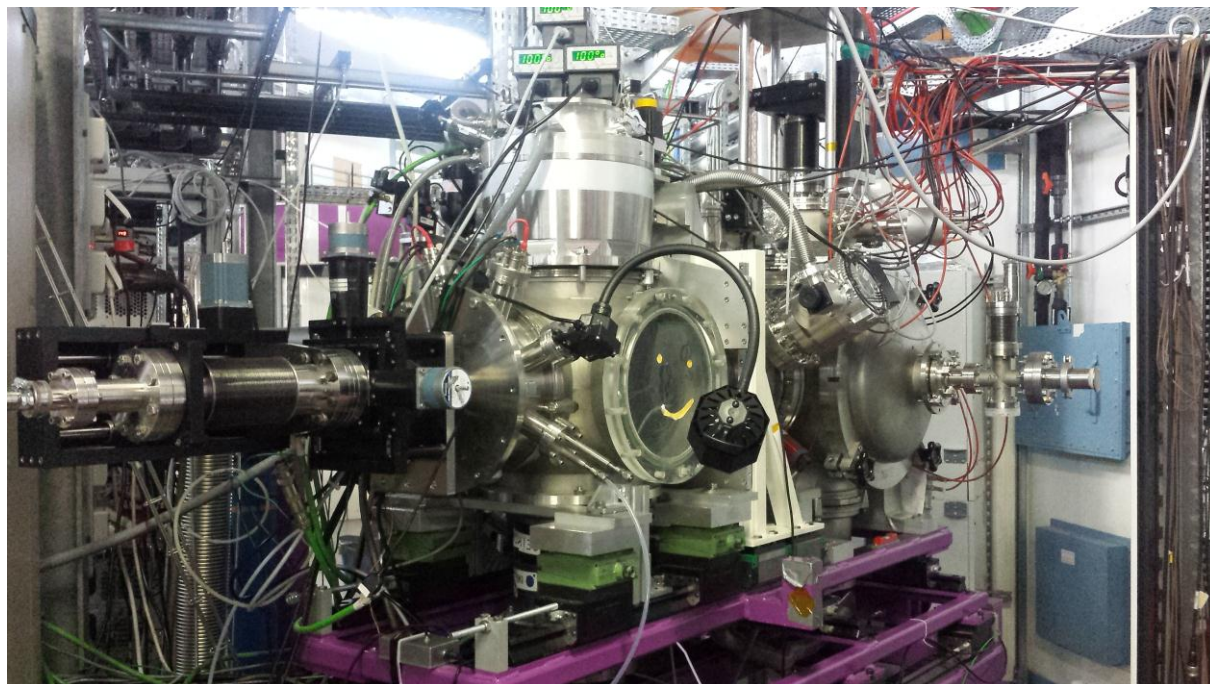


Figure 3 : Station expérimentale monochomatisée. A gauche la chambre source et à droite la chambre d'ionisation

Elles sont pompées en permanence et séparément. Par contre, elles sont reliées par un écorceur. La première chambre à gauche est la chambre d'expansion où l'échantillon est vaporisé puis refroidi par une expansion adiabatique. A droite, il y'a la chambre d'ionisation où se croisent le rayonnement synchrotron et le jet moléculaire (molécule à étudier). Les deux chambres peuvent être isolées par une vanne afin de permettre la mise à l'air de l'une d'entre elles de manière indépendante.

Le principe du spectromètre DELICIOUS3 consiste à projeter une sphère de particules chargées sur un détecteur sensible en position (PSD) 2D en utilisant des champs électroniques homogènes [7]. Le spectromètre a été basée sur la technique de Velocity Map Imaging (VMI) et des champs inhomogènes d'Eppink et Parker [8]. La technique VMI consiste à recueillir une image 2D, qui est la projection d'une distribution de vitesses 3D de particules chargées.

Nous pouvons appliquer cette technique aux ions et aux électrons. Dans le cas des électrons, on parle d'imagerie de photoélectrons (PE). Lors de l'ionisation, des électrons peuvent être produits avec la même énergie cinétique mais éjectés dans des directions différentes. Ceci suppose que l'énergie des électrons quittant la molécule ionisée est négligeable devant l'énergie acquise lors de l'extraction. Le temps d'arrivée est identique pour tous les électrons. Par conséquent, la position de l'impact sur le détecteur est une projection du vecteur vitesse sur le plan du détecteur. On ne mesure donc que deux composantes du vecteur vitesse (dans le plan du détecteur). On observe donc une position limite pour les photoélectrons, dont la trajectoire possède un vecteur vitesse de composante nulle dans la direction orthogonale du détecteur. Lors d'une émission d'énergie E_c , l'image observée est contenue dans un disque dont le rayon est relié à E_c des particules, qui suit la relation suivante :

$$r = \sqrt{\frac{E_c}{qV_r}} \quad (2.1)$$

avec :

r : le rayon du disque

E_c : l'énergie cinétique de la particule

q : la charge de la particule

V_r : la tension sur la galette

Dans le cas des ions, on parle d'imagerie de photoions (PI). La trajectoire dépend ici de l'énergie initiale. En effet, l'énergie initiale des ions dans le jet moléculaire, hors fragmentation, peut s'écrire : $E_c = \frac{1}{2} mv^2$. Cette énergie ne dépend que de la masse de la particule puisque la détente supersonique permet à toutes les particules de masses différentes d'avoir la même vitesse initiale. Cela nous amène à une limite de la méthode car plus la molécule est lourde plus elle sera difficile à dévier de son axe de déplacement. Elle ne touchera donc pas le détecteur et ne sera pas visible sur l'image si elle est d'une masse importante. Ainsi, au-delà d'une certaine masse, la particule ne sera plus observable.

Un effet de focalisation spécifique dû à une lentille électrostatique produite par des électrodes ouvertes est induit et se caractérise par le fait que la position d'impact d'une particule chargée sur le PSD dépend uniquement de la quantité du mouvement initial de particules et non pas de sa position initiale exacte [9]. Le principe de DELICIOUS3 est de coupler un VMI avec un

spectromètre à temps de vol de type Wiley-MacLaren (WM-TOF) pour opérer dans un mode de coïncidence électron/ions (iPEPICO) afin d'étudier non seulement la dynamique de photoionisation sur des espèces triées en masse [10] mais également la fragmentation des cations [11]. Ce spectromètre est capable d'opérer dans un mode continu (celui du rayonnement synchrotron en mode multi-paquets). Il peut détecter les électrons rapides et ceux du seuil en coïncidence avec les ions correspondants, pour étudier la dynamique de photoionisation VUV, de même que la spectroscopie et la fragmentation d'ions pour les molécules étudiées dans cette thèse.

La Figure 4 représente le double imageur i^2 PEPICO de DELICIOUS3 et ses caractéristiques.

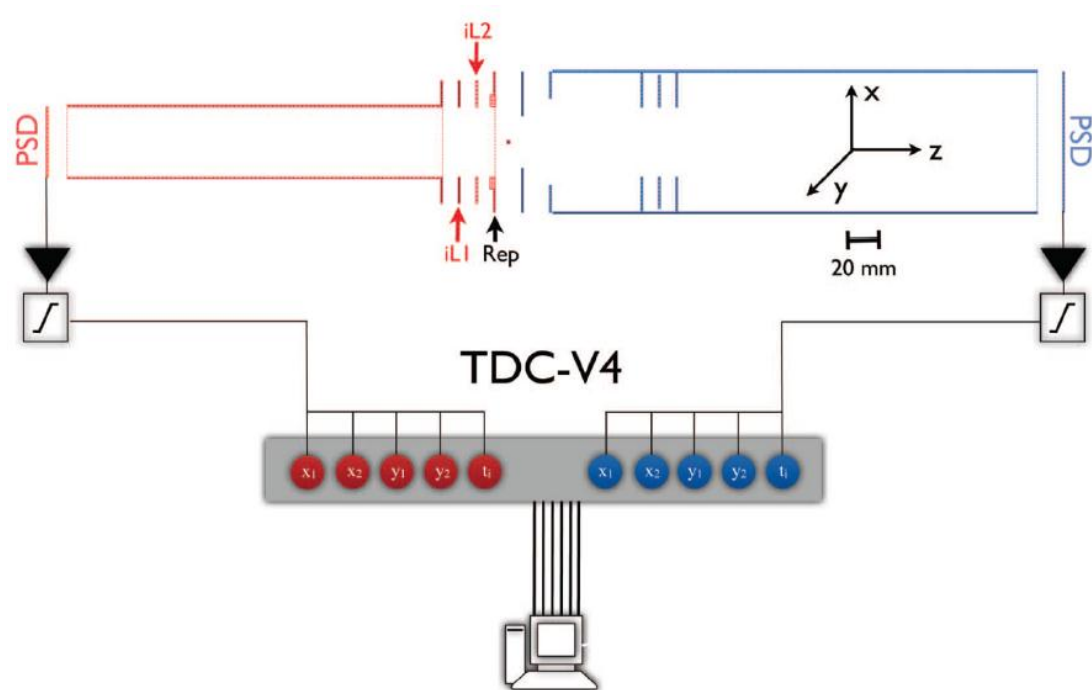


Figure 4 : Schéma du spectromètre DELICIOUS 3. Le rouge correspond à la partie ion. La partie en bleu correspond à la partie électron. La chaîne d'acquisition des données est également représentée. La longueur totale du spectromètre mesurée entre les deux PSD est de 579 mm. [1].

- Côté ions : on trouve un détecteur sensible en position (PSD-40 mm de diamètre) muni d'une anode à ligne à retard [12] localisée à l'extrémité du spectromètre WM-TOF et de ses deux régions d'accélération. Dans la seconde région d'accélération deux électrodes sans grilles ((iL1, iL2) similaires à ceux décrits dans d'autres imageurs [13] permettent une focalisation spatiale dans le plan du détecteur en plus de la focalisation temporelle propre au WM-TOF.

- Côté électrons : le diamètre du PSD est de 80 mm. Il est muni d'une anode à ligne à retard commercial Roentdeck DLD80. Le « drift tube » d'électrons contient une lentille divergente qui est insérée pour augmenter la taille des images de photoélectrons lents i.e discriminer plus efficacement les électrons rapides pour un champ d'extraction donné et conserver ainsi une bonne résolution côté électron en mode TPES tout en ayant des potentiels assez élevés pour une bonne résolution en masse côté ion.

2.3 Introduction de l'échantillon dans le spectromètre DELECIOUS3 :

La pyruvonnitrile (AC) sont des produits commercialisé par Sigma-Aldrich (d'une pureté de 90 %). Aucune purification supplémentaire n'est faite car la technique PEPICO mise en oeuvre permet de faire la spectroscopie sélective vu que les ions sont détectés par spectrométrie de masse.

L'échantillon est placé dans dans un bubbler à température ambiante. Ce bubbler est connecté directement à la chambre du rayon moléculaire reliée au spectromètre. Les pressions de vapeur d'AC et AAN sont suffisantes pour passer de l'état liquide à l'état gazeux. Nous avons utilisé Ar comme gaz vecteur pour transporter le composé pur vers la chambre d'ionisation.

2.4 Spectromètre de masse à temps de vol (Time-of-flight, TOF) :

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse physico-chimique permettant de détecter et d'identifier des molécules par la mesure de leur masse pour une charge donnée. Son principe réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Le principe de l'analyseur à temps de vol est simple: Dempster (1918) [14] est le premier à introduire l'usage de faisceau monoénergétique à appliquer une différence de potentiel (V_0) à la sortie d'une source d'ions. Cette tension confère une énergie cinétique au faisceau ionique ($\frac{1}{2} mv^2$) homogénéisée à la valeur zV_0 :

$$\frac{1}{2} mv^2 = zV_0 \quad (2.2)$$

Cette simple égalité contient le rapport m/z que l'on peut déduire directement de la vitesse v et du temps t (temps de vol) que met un ion à franchir une distance fixe d .

$$m/z = \frac{2V_0 t^2}{d} \quad (2.3)$$

Ainsi, après l'accélération due à V_0 , les ions se meuvent d'autant plus vite qu'ils sont plus légers. Les analyseurs à temps de vol mesurent le temps que mettent les ions à franchir une distance fixe. Les ions les plus lourds iront donc plus lentement que les ions plus légers et arriveront plus tard. Ceci permet, après calibration, de mesurer les masses d'ions. Le temps initial t_0 étant déterminé au moment de l'ionisation de la molécule. Le temps final correspond à l'arrivée sur le détecteur.

Théoriquement, l'analyse par temps de vol ne pose pas de limite à la masse d'ions. Par ailleurs, du fait qu'aucun balayage de la masse n'est effectué, elle présente l'intérêt de détecter tous les ions produits d'où une très grande sensibilité des expériences.

2.5 Principe de Franck-Condon :

Le principe Franck-Condon (FC) repose sur l'approximation Born-Oppenheimer: lors d'une transition électronique, seule la configuration des électrons change et celle des noyaux ne change pas. Ainsi et lors d'une transition électronique, la molécule se retrouve dans l'état électronique final avec la même géométrie qu'elle avait dans son état initial (avant la transition).

Il s'ensuit une dynamique nucléaire à l'état excité, sur une surface d'énergie potentielle différente, avant la désexcitation radiative. A l'aide de cette approximation, on obtient un ensemble de données importantes ce sont les facteurs de Franck-Condon (FFC) :

$$FFC = \left| \int dR \chi_{init}^*(R) \chi_{fin}(R) \right|^2 \quad (2.4)$$

Le FFC est le recouvrement entre les fonctions d'onde vibrationnelles $\chi(R)$ des deux états vibroniques impliqués dans la transition (Figure 5). Les fonctions d'onde vibrationnelles dépendent de la surface électronique sur laquelle elles évoluent. Connaître les fonctions d'onde vibrationnelles des deux états électroniques nous renseignent sur la nature de ces derniers. De plus, si les deux états sont liés, il est possible que leur géométrie d'équilibre ne soit pas la même, ce qui se traduit en une bande plus ou moins large dans le spectre.

Pour comparer l'intensité de transition de deux niveaux n'ayant pas les mêmes niveaux électroniques initial et final, on doit prendre en considération le moment de transition électronique (μ_e) en plus du FFC. Les conséquences de négliger le moment de transition électronique sont telles que les transitions vibrationnelles entre un même état initial et des états électroniques finaux différents auraient la même intensité. En considérant le moment de transition électronique, nous obtenons le bon comportement. Lorsque les spectres contiennent plusieurs systèmes de bandes, on doit prendre en considération le moment de transition électronique de chaque système de bande si on désire comparer leurs intensités relatives. Par contre, lorsqu'on a seulement deux états électroniques impliqués, le moment de transition électronique est le même pour chaque transition dans l'approximation FC.

L'information que l'on peut extraire d'un spectre électronique dont le système suit l'approximation FC se résume dans la Figure 5 où on voit un spectre qui présente un système de transitions vibroniques entre deux états électroniques. Chaque bande possède le même état vibronique (vibrationnel et électronique) initial, soit l'état fondamental du système.

La différence d'énergie entre chaque paire de bandes provient du fait que l'état vibronique final de chaque transition est différent (la partie vibrationnelle), il n'est pas à la même énergie dans chaque cas. Dans la situation d'un système idéalisé ayant une seule coordonnée vibrationnelle, les niveaux finaux sont voisins les uns des autres. Dans la Figure 5 (gauche), on voit que la bande la plus intense est la première du système. En combinant cette observation et les FFC, on déduit que la géométrie à l'équilibre de l'état initial et celle de l'état final sont très similaires vu que les fonctions d'onde vibrationnelles de basse énergie ont davantage d'amplitude autour d'une géométrie précise (minimum de la surface d'énergie potentielle, soit la géométrie d'équilibre de l'état électronique). Plus on monte en énergie, plus l'amplitude des fonctions s'éloigne de la géométrie d'équilibre. On sait que l'approximation FC relie le recouvrement des fonctions d'ondes vibrationnelles à l'intensité des bandes. La fonction d'onde vibrationnelle de l'état initial est la plus basse en énergie, alors son amplitude est concentrée à la géométrie d'équilibre de l'état électronique fondamental. Dans le spectre, la première bande est la plus intense. Ainsi, le recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles est le meilleur pour ces deux niveaux vibroniques. On sait que lors d'une transition électronique, les noyaux ne bougent presque pas selon le principe FC. Il en découle que la géométrie d'équilibre de l'état excité est similaire à celle de l'état fondamental. Par contre on voit dans la figure 5 (droite) que la troisième bande est la plus intense du spectre. Alors, selon le principe FC, le plus grand recouvrement (le plus grand FFC) est entre le

troisième état vibrationnel de l'état électronique excité et l'état initial de la transition. Etant donné que pour les états vibrationnels excités, l'amplitude de la fonction d'onde vibrationnelle est localisée loin de la géométrie d'équilibre de l'état électronique, alors la géométrie d'équilibre doit être différente entre les deux états électroniques impliqués dans la transition.

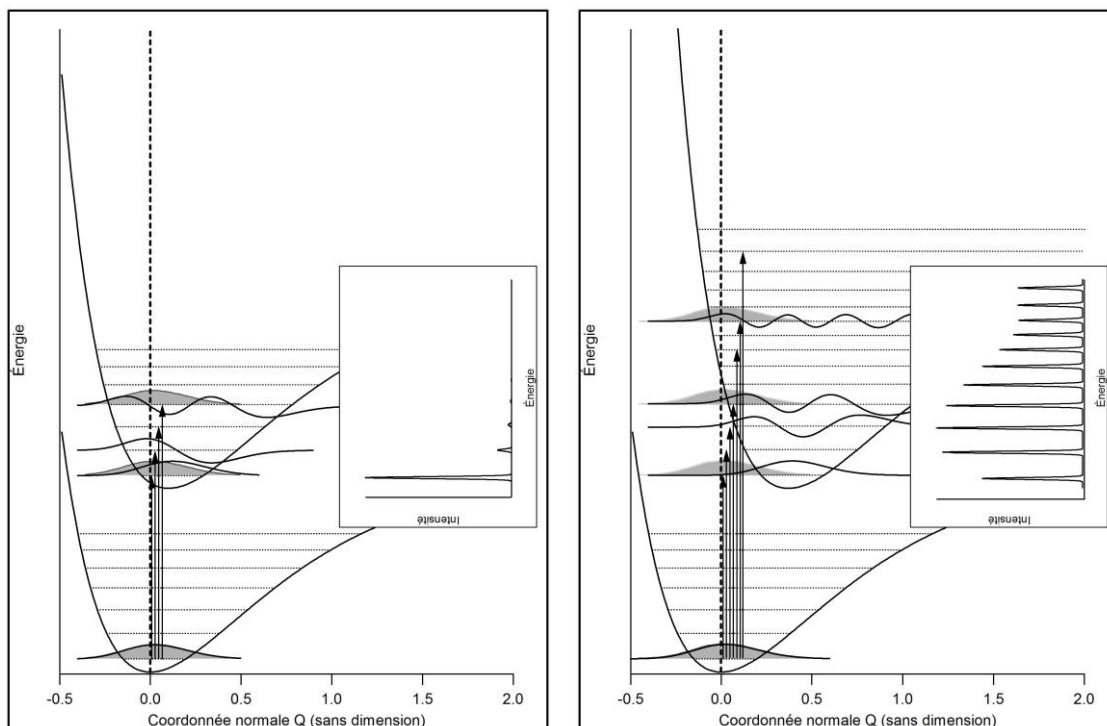


Figure 5 : Facteur Franck-Condon. Spectre électronique (encadré calculé à partir du recouvrement (surface grise) entre deux fonctions d'onde vibrationnelles qui appartiennent à deux états électroniques différents. (gauche) petit valeur $\Delta Q=10$ et (droite) grande valeur de $\Delta Q=0,36$. [15]

2.6 Principe de la technique SPES:

La technique SPES a été développée sur la ligne DESIRS à SOLEIL. Il s'agit d'une approche étendue de la technique de coïncidences TPES qui permet de mesurer la spectroscopie vibrationnelle et électronique d'un ion moléculaire. Cette technique est basée sur la collection des photo électrons de faible énergie cinétique. La technique SPES considère les électrons d'énergie $E_C < 100-550$ meV du spectre de photoélectrons de la molécule.

A chaque énergie de photons, les images VMI des photoélectron sélectionnés sont transformées pour récupérer la distribution radiale (énergie cinétique) originale. On peut alors tracer les spectres de photoélectrons en fonction de l'énergie de photons en 2D sous forme de matrice. Étant donné que pour la photoionisation directe, l'énergie du photoélectron augmente linéairement avec l'énergie des photons, les spectres 2D se composent d'un ensemble de traits

lumineux constants et parallèles les uns aux autres correspondant aux différents niveaux cationiques (cf. Figure 6). A noter que le vecteur de polarisation du rayonnement est perpendiculaire au détecteur VMI, de telle sorte qu'un paramètre d'anisotropie (β) égal à zéro peut être pris afin de traiter les images VMI.

La figure 6 représente le spectre 2D de la molécule 3-hydroxyisoquinoléine étudiée par Hochlaf et collaborateurs [16]. Ce spectre représente les énergies cinétiques des photoélectrons en fonction de l'énergie des photons. Après le traitement de décalage d'énergie [4] on peut tracer le spectre des photoélectrons lents (SPES).

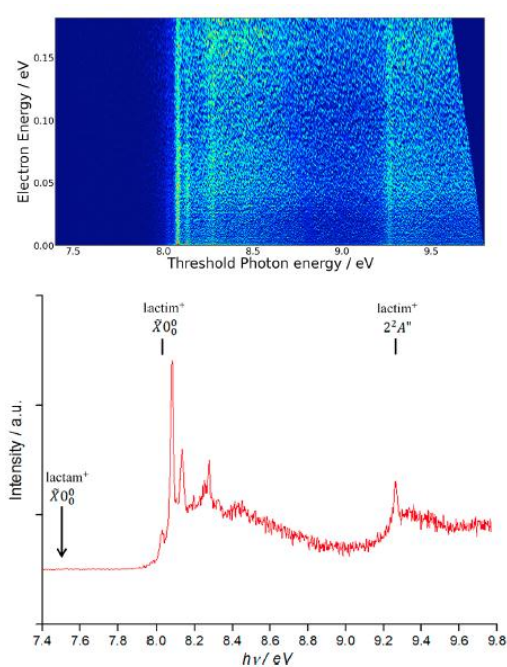


Figure 6 : La partie supérieure représente le spectre 2D. La partie inférieure représente le spectre SPES de la 3-hydroxyisoquinoléine. [16]

Références chapitre 2:

- [1] DELICIOUS III: A multipurpose double imaging particle coincidence spectrometer for gas phase vacuum ultraviolet photodynamics studies G. A. Garcia,a) B. K. Cunha de Miranda, M. Tia, S. Daly, and L. Nahon. Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, St. Aubin BP 48, 91192 Gif sur Yvette, France (Received 19 April 2013; accepted 12 May 2013; published online 30 May 2013).
- [2] <http://www.synchrotronsoleil.fr/portal/page/portal/Recherche/LignesLumiere/DESIRS>.
- [3] G. Garcia. H. Soldi-Lose and L. Nahon, RSL.80.023102 (2009).
- [4] J. C. Pouilly, J. P. Schermann, N. Nieuwjaer, F. Lecomte, G. Grégoire, C. Desfrancois, G. A. Garcia, L. Nahon, D. Nandi, L. Poisson, and M. Hochlaf, Phys. Chem. Chem. Phys. 12, 3566 (2010).
- [5] Laurent Nahon, Nelson de Oliveira, Gustavo A. Garcia, Jean-Francois Gil, Bertrand Pilette, Olivier Marcouillée, Bruno Lagarde and Francoois Polack. DESIRS: a state-of-the-art VUV beamline featuring high resolution and variable polarization for spectroscopy and dichroism at SOLEIL. J. Synchrotron Rad. (2012). 19, 508–520.
- [6] Nahon L. Lagarde B. Polack F. Alcaraz C. Dutuit O. Vervloet M. et Ito K, Nucl. Instrum.Meth.A 404 (1998) 418-429.
- [7] Bordas, C.; Paulig, F.; Helm, H.; Huestis,D. L.Review Of scientific instruments 1996,67,2257.
- [8] Eppink, A.T.J.B.; Parker, D. H. Review of Scientific Instruments 1997, 68, 3477.
- [9] Garcia, G. A.; Nahon, L.; Harding, C. J.; Mikajlo, E. A.; Powis, I. Review of Scientific.
- [10] Reid, K.L. Molecular Physics 2012, 110, 131.
- [11] Suits, A. G.; Continetti, R. E. Imaging in chemical dynamics; American Chemical Society: Washington D.C., 2000.
- [12] Ceolin, D.; Chaplier, G.; Lemonnier, M.; Garcia, G. A.; Miron, C.; Nahon, L. Simon, M.; Leclercq, N.; Morin, P. Review of Scientific Instruments 2005,76.
- [13] Lebeck, M.; Houver, J. C.; Doweck, D .Review of Scientific Instruments 2002, 73, 1866
- [14] A.J. Dempster, Phys.Rev,11,316 (1918).
- [15] Etienne Lanthier etudes spectroscopiques expérimentales et théoriques de complexes de métaux de transition.
- [16] Y. Pan, K. C. Lau, L. Poisson, G. A. Garcia, L. Nahon, and M. Hochlaf, J. Phys. Chem. A 117, 8095 (2013).

Partie B

Résultats

Chapitre 3 : Etude de l'acétylée cyanide neutre (AC)

L'acétylée cyanide (noté "AC" dans ce travail) a un nom commercial est la pyruvonnitrile. Il pourrait être formé par l'hydrolyse photochimique de cyanoacétylène ou via l'addition de HCN sur l'acétaldehyde suivie d'une oxydation. Cette réaction est inspirée de la réaction de Strecker. Notez que le radical acétyl a été déjà proposé dans la formation de plusieurs composés détectés dans l'ISM comme acétaldehyde, l'acétone, l'acide acétique, l'acétate de méthyle et le radical cyano dans la formation de cyanopolynes et d'autres nitriles. Son homologue [IIIa](#) (HCOCN) (Figure 1 de l'introduction) a été déjà observé dans l'ISM [\[1\]](#).

3.1 Travaux antérieurs:

La photophysique d'AC a été largement étudiée dans le domaine UV, en utilisant essentiellement des expériences basées sur des lasers. Par contre, les données photophysiques VUV au-delà de l'énergie d'ionisation d'AC sont rares. Horwitz a étudié la photofragmentation d'AC à une longueur d'onde $\lambda = 193$ nm en utilisant la spectroscopie de fluorescence induite [\[2\]](#). À cette longueur d'ondes d'excitation, l'état S_3 d'AC est peuplé et la molécule se photodissocie en $CH_3CO + CN$, avec le radical CN formé dans son état électronique $X^2 \Sigma^+$. Peu de temps après, la spectroscopie ultrarapide couplée à la spectrométrie de masse a été utilisée à la longueur d'onde d'excitation $\lambda = 193$ nm [\[3\]](#). Les produits sont explorés par ionisation. La durée de réaction de photodissociation principale ($AC + h\nu \rightarrow CH_3CO + CN$) est déterminée > 200 fs. La photodissociation à $\lambda = 193$ nm a été étudiée de nouveau par Lee et al [\[4\]](#).

En 2004, Aoyama et al ont utilisé l'excitation multiphotonique résonante (à $\lambda = 292$ nm).

Le fragment CN est formé dans des états excités $A^2 \pi_i$ et $B^2 \Sigma^+$ en absorbant des photons à 292 nm. La fluorescence dispersée de ces états a été mesurée. Le premier spectre d'absorption VUV d'AC a été mesuré par Aoyama et al [\[5\]](#) dans le domaine spectrale 110-230 nm. Dans ce spectre, les transitions peuplant les états de valence et de Rydberg convergent à la première énergie d'ionisation (à 11,21 eV) [\[6\]](#). Nous mentionnons également l'étude où AC [\[7\]](#) a été piégée dans une matrice d'argon et irradiée aux longueurs d'ondes $\lambda > 180$ et $\lambda > 230$ nm. Plusieurs produits sont identifiés dans la matrice par spectroscopie IR. On peut citer l'acétyl

isocyanide $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NC}$, les complexes kétène : HCN , les complexes ketene : HNC , le cyanure de méthyle (CH_3CN) et le méthyle isocyanide (CH_3NC).

La spectroscopie rotationnelle d'AC a été étudiée en laboratoire par Krisher et Wilson en 1959 afin de comprendre la rotation interne du groupe méthyle [8]. Cette étude a été menée par analyse des spectres rotationnels d'AC et de certains isotopes jusqu'à 40 GHz. Ces auteurs ont pu déterminer une structure moléculaire partielle, une barrière de rotation interne du groupe méthyle et le moment dipolaire d'AC. Par la suite, Dreizler et al [9-12] ont réexaminé le spectre rotationnel de cette molécule et de certains de ses isotopes. Ils ont aussi fortement amélioré la précision des paramètres spectroscopiques disponibles. Ils ont aussi attribué des transitions rotationnelles dans le mode pliage dans le plan du CCN (ν_{12}) et dans le mode de torsion du groupe méthyle (ν_{18}). En outre, ils ont trouvé la première structure de substitution complète r_s et la structure r_0 d'AC. Récemment, Kisiel et al [13] ont étendu leur mesures à la température ambiante jusqu'à 324 GHz et ils ont aussi enregistré le spectre d'AC dans un jet moléculaire (supersonique) dans la région spectrale 7-19 GHz. Plus de 1200 transitions de l'état vibrationnel fondamental et un nombre conséquent de transitions dans le premier état vibrationnel excité de ν_{12} et de ν_{18} ont été attribuées [13] au moyen d'un Hamiltonien-effectif qui inclut les effets de mouvements de torsion de méthyle sur le spectre rotationnel. Ces auteurs ont déterminé un grand ensemble de constantes spectroscopiques (constantes rotationnelles, constantes de torsion centrifuge quartiques et sextiques, constantes de couplage quadripôle nucléaires, ...) pour l'état fondamental et les deux états vibrationnels considérés. Par ailleurs, les spectres en jet supersonique ont permis une évaluation précise du moment dipolaire d'AC [13]. Néanmoins, l'étude de la spectroscopie rotationnelle pure faite par Kisiel et al [13] n'a pas permis la détermination précise de la fréquence fondamentale de ν_{18} et de ν_{12} .

Par ailleurs les fréquences des dix-huit modes de vibrations d'AC ont été obtenues avec une précision plus ou moins bonne à travers l'analyse des spectres infrarouges (IR; 90-3200 cm^{-1}) en phase gazeuse et Raman (100-500 cm^{-1}) en phase liquide [14]. Une valeur améliorée de ν_{18} (126,06 cm^{-1}) a été tirée par Bell et al [15] après analyse du spectre FIR (résolution de 0,1 cm^{-1}) d'AC dans la gamme d'énergie 50-360 cm^{-1} . En revanche, les informations spectroscopiques sur les isomères d'AC et leur espèces cationiques sont très rares.

3.2 Calculs des structures d'AC neutre et de ses tautomères :

L'étude menée par Katsumata et al [6] a montré que l'état électronique fondamental d'AC neutre est de spin singulet. La configuration électronique dominante d'AC calculée dans notre travail au niveau CASSCF/aug-cc-pVTZ est d'écrite comme suit :

$$\text{AC} (\tilde{X}^1A') : 0,91 \times \{ (11a')^2 (12a')^2 (13a')^2 (14a')^2 (15a')^2 (1a'')^2 (2a'')^2 (3a'')^2 \}$$

Le poids de cette configuration électronique est de 0,91. Ce qui confirme qu'il n'y a qu'une seule configuration dominante pour décrire l'état fondamental d'AC. Ceci valide donc l'utilisation des approches monoconfigurationnelles pour le traitement de cette espèce.

La détermination des structures a été effectuée avec les codes MOLPRO (version 2012) [16], Gaussian09 [17] et CFOUR [18]. Ces calculs consistent en des optimisations de géométrie des structures moléculaires d'AC et aussi les calculs des fréquences harmoniques pour déterminer la nature des points stationnaires trouvés (minimum ou état de transition) (cf. Figure 1). Ces calculs ont été faits dans le groupe ponctuel C_1 en utilisant les options par défaut mises en œuvre dans les programmes utilisés.

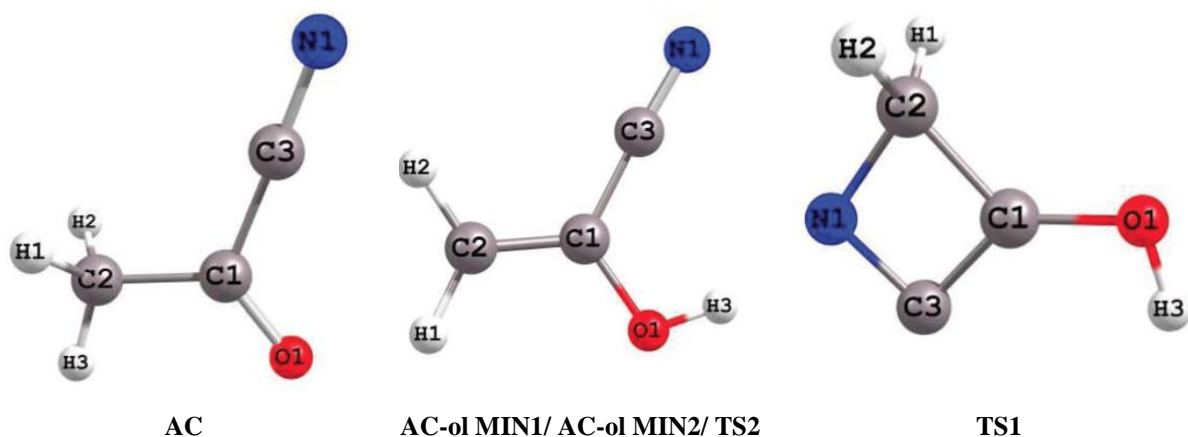


Figure 1 : Structures optimisées d'AC neutre et de ses tautomères. La numérotation des atomes utilisée dans les tableaux des paramètres géométriques est donnée aussi.

Les structures d'équilibres d'AC et de ses tautomères ont été caractérisées d'abord avec la méthode Møller-Plesset (R)MP2 [19] et une base atomique de qualité aug-cc-pVTZ. Pour améliorer les résultats nous avons fait appel aux méthodes cluster couplées explicitement corrélées (R)CCSD(T)-F12 [20-22]. Les géométries de départ des calculs (CC) sont celles optimisées au niveau MP2/aug-cc-pVTZ. Pour les calculs CC explicitement corrélés, les atomes C, H, N et O ont été décrits avec les ensembles de base aug-cc-pVDZ, en relation avec les ensembles de bases auxiliaires, qui ont été utilisés par défaut [23-26]. Les paramètres des géométries d'équilibre d'AC et de ses tautomères sont résumés dans le tableau 1 et 2.

Tableau 1 : Energie électronique totale (E), paramètres des géométries d'équilibre ^a (distances en Å; angles en degrés) et constantes rotationnelles (en MHz) d'AC à l'équilibre obtenus par différentes approches.

| | MP2/AVTZ | CCSD(T)/VTZ | CCSD(T)-F12/AVDZ |
|---|-------------|-------------|------------------|
| E | -245,636285 | -245,674030 | -245,744396 |
| C ₁ -O | 1,2142 | 1,2088 | 1,2060 |
| C ₁ -C ₃ | 1,4794 | 1,4896 | 1,4892 |
| C ₁ -C ₂ | 1,4955 | 1,5034 | 1,5009 |
| C ₃ -N | 1,1729 | 1,1640 | 1,1605 |
| C ₂ -H ₃ | 1,0856 | 1,0875 | 1,0884 |
| C ₂ -H ₁ = C ₂ -H ₂ | 1,0905 | 1,0923 | 1,0934 |
| C ₃ -C ₁ -O | 119,81 | 119,74 | 119,66 |
| C ₂ -C ₁ -O | 125,45 | 125,59 | 125,56 |
| C ₁ -C ₃ -N | 178,82 | 178,66 | 178,34 |
| C ₁ -C ₂ -H ₃ | 109,71 | 109,47 | 109,45 |
| C ₁ -C ₂ -H ₁ = C ₁ -C ₂ -H ₂ | 109,33 | 109,46 | 109,36 |
| O-C ₁ -C ₂ -H ₁ | 121,44 | 121,32 | 121,27 |
| O-C ₁ -C ₂ -H ₂ | -121,44 | -121,32 | -121,39 |
| C ₃ -C ₁ -C ₂ -H ₃ | 180,0 | 180,0 | 179,95 |
| O-C ₁ -C ₂ -H ₃ | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| A_e | 10162,23 | 10130,39 | 10169,13 |
| B_e | 41389,50 | 4129,42 | 4140,03 |
| C_e | 2995,24 | 2987,79 | 2996,81 |

^a Pour la numérotation des atomes voir la figure 1

Tableau 2 : Energie électronique totale (E), paramètres des géométries d'équilibre (distances en Å; angles en degrés) et les constantes rotationnelles (en MHz) d'AC-ol MIN1, d'AC-ol MIN2, TS1 et TS2 à l'équilibre obtenus par différentes approches.

| | AC-ol MIN1 | | AC-ol MIN2 | | TS1 | TS2 |
|--|----------------------|-------------|----------------------|-------------|----------------------|----------------------|
| | CCSD(T)- F12/AVDZ | CCSD(T)/VTZ | CCSD(T)- F12/AVDZ | CCSD(T)/VTZ | CCSD(T)- F12/AVDZ | CCSD(T)- F12/AVDZ |
| E | -245,730994 | -245,659698 | -245,730426 | -245,659427 | -245,581964 | -245,604749 |
| C ₁ -O | 1,3652 | 1,3676 | 1,3609 | 1,3629 | 1,2968 | 1,3123 |
| C ₁ -C ₃ | 1,4438 | 1,4449 | 1,4447 | 1,4458 | 1,4456 | 1,4784 |
| C ₁ -C ₂ | 1,3364 | 1,3390 | 1,3384 | 1,3408 | 1,4897 | 1,3761 |
| C ₃ -N | 1,1615 | 1,1648 | 1,1602 | 1,1635 | 1,3784 | 1,1754 |
| O-H ₃ | 0,9614 | 0,9618 | 0,9629 | 0,9636 | 0,9734 | 0,9739 |
| C ₂ -H ₁ | 1,0821 | 1,0807 | 1,0839 | 1,0827 | 1,0808 | 1,1010 |
| C ₂ -H ₂ | 1,0802 | 1,0788 | 1,0804 | 1,0789 | 1,0807 | 1,1010 |
| C ₃ -C ₁ -O | 116,21 | 116,32 | 111,86 | 112,00 | 133,34 | 112,43 |
| C ₂ -C ₁ -O | 121,91 | 122,01 | 126,88 | 126,83 | 130,24 | 121,64 |
| C ₁ -C ₃ -N | 177,07 | 177,27 | 179,01 | 179,02 | 86,36 | 170,20 |
| H ₃ -O ₂ -C ₁ | 109,88 | 109,10 | 108,67 | 107,89 | - | - |
| C ₁ -C ₂ -H ₁ | 120,15 | 120,20 | 121,10 | 121,08 | 116,90 | 106,40 |
| C ₁ -C ₂ -H ₂ | 119,74 | 119,81 | 119,79 | 119,91 | 116,90 | 106,40 |
| O-C ₁ -C ₂ -H ₁ | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | - | - |
| O-C ₁ -C ₂ -H ₂ | 180,0 | 180,0 | 180,0 | 180,0 | - | - |
| H ₃ -O-C ₁ -C ₂ | 180,0 | 180,0 | 0,0 | 0,0 | - | - |
| A_e | 10337,07 | 10404,96 | 10517,75 | 10496,03 | - | - |
| B_e | 4183,11 | 4254,15 | 4254,94 | 4240,55 | - | - |
| C_e | 2978,00 | 3019,58 | 3029,40 | 3020,30 | - | - |

Dans la partie qui suit nous utilisons des approches de chimie quantique les plus précises pour la caractérisation structurale, énergétique d'AC et de ses isomères. La haute précision utilisée dans cette étude, qui sera détaillée dans cette partie, tend à fournir des données utiles pour guider les futures études spectroscopiques expérimentales et les observations astrophysiques. En effet, la haute fiabilité des méthodes actuellement utilisées a été largement discutée dans des travaux précédents où les systèmes moléculaires de différentes tailles ont été étudiés.

Par exemple, Barone et al [27] ont étudié dans leurs travaux les structures d'équilibre et les spectres infrarouges des oxiranes chiraux prototypiques. Leurs résultats montrent qu'une précision de 0,001 Å pour les longueurs de liaison et de 0,1° pour les angles d'équilibre est attendue.

Pour déterminer des structures d'équilibre précises, un schéma composite est utilisé (équation 3.1). Il est basé sur l'approximation d'additivité appliquée au niveau du gradient d'énergie [28,29] comme implémentée dans le programme Cfour. Dans cette approche, la contribution considérée est Hartree-Fock (self-consistent Field HF-SCF) extrapolée à la limite de la base complète (CBS), l'énergie de corrélation de valence au niveau CCSD(T)/CBS ainsi que la correction de la corrélation core valence (CV).

Le gradient d'énergie utilisé dans l'optimisation de géométrie est donné par :

$$\frac{dE_{CBS+CV}}{dx} = \frac{dE^{CBS}(HF-SCF)}{dx} + \frac{d\Delta E^{CBS}(CCSD(T))}{dx} + \frac{dE\Delta(CV)}{dx} \quad (3.1)$$

où $dE^{CBS}(HF-SCF)/dx$ et $d\Delta E^{CBS}(CCSD(T))/dx$ sont les gradients obtenus en utilisant la formule d'extrapolation exponentielle pour l'énergie HF-SCF faite par Feller [30] et le schéma d'extrapolation en n^{-3} [31] pour la contribution de la corrélation CCSD(T).

Dans l'équation ci-dessus, $n = T, Q$ et 5 ont été choisis pour l'extrapolation HF-SCF, tandis que $n = T$ et Q ont été utilisés pour CCSD(T). Les effets de la corrélation CV sont inclus en ajoutant à la correction correspondante $d\Delta E(CV)/dx$ la correction d'énergie $\Delta E(CV)$. Les effets de la corrélation CV étant obtenus comme la différence d'énergie entre tous les électrons considérés et les électrons du cœur (gelés) au niveau CCSD(T) en utilisant la base CVTZ. La meilleure estimation de la géométrie est celle obtenue au niveau CCSD(T)/CBS+CV. Un schéma composite analogue à celui de l'équation (1) est utilisé pour évaluer les énergies électroniques totales par les calculs des structures d'équilibres calculées au niveau CCSD(T)/CBS+CV.

Les constantes rotationnelles de l'état fondamental d'AC ont été déterminées par Mader et al. Ils ont déduit la structure semi-expérimentale [32] en utilisant une méthode de substitution afin d'obtenir les constantes rotationnelles représentées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Constantes rotationnelles et moments d'inertie d'équilibre d'AC et de ces isotopes. [32]

| | A (MHz) | B (MHz) | C (MHz) | I_a (uma) | I_b (uma) | I_c (uma) | $I_a + I_b + I_c$ (uma) |
|-------------------------------------|----------|---------|---------|-------------|-------------|-------------|-------------------------|
| CH ₃ COCN | 10185,22 | 4157,36 | 3002,79 | 49,63378 | 121,5990 | 168,3538 | 2,87906 |
| CH ₃ CO ¹³ CN | 10184,58 | 4125,37 | 2986,21 | 49,63690 | 122,5420 | 169,2885 | 2,89038 |
| ¹³ CH ₃ COCN | 9906,07 | 4105,57 | 2951,68 | 51,03245 | 123,1330 | 171,2689 | 2,89650 |
| CH ₃ C ¹⁸ OCN | 9657,42 | 4085,73 | 2918,86 | 52,34638 | 123,73088 | 173,1947 | 2,88259 |
| CD ₃ COCNCH | 8728,40 | 3875,60 | 2772,32 | 57,95506 | 130,4394 | 182,3494 | 6,00791 |
| CD ₃ ¹³ COCN | 8722,81 | 3870,29 | 2769,23 | 57,95506 | 130,6184 | 182,5529 | 6,02052 |
| CH ₃ COC ¹⁵ N | 10183,66 | 4011,07 | 2925,28 | 49,64139 | 126,0339 | 172,8145 | 4,86079 |
| CH ₂ DCOCN | 9987,22 | 3982,71 | 2894,76 | 50,61781 | 126,9314 | 174,6364 | 2,91282 |
| CH ₂ DCOCN | 9448,54 | 4103,74 | 2931,69 | 53,50363 | 123,1878 | 172,4368 | 4,25464 |

Ceci exige un procédé d'ajustement (méthode des moindres carrés) des paramètres de structure sur les moments d'inertie d'équilibre I_e^i . Ces derniers sont obtenus directement à partir des constantes rotationnelles d'équilibre correspondant à B_e^i [33]. Les constantes B_e^i ont été obtenues à partir des constantes expérimentales B_0^i de l'état fondamental en les corrigeant par les effets vibrationnels.

$$B_e^i = B_0^i - B_{vib}^i \quad (3.2)$$

où les corrections vibrationnelles ΔB_{vib}^i sont évaluées comme expliquées dans la partie (3.4) de ce chapitre. Dans cette procédure, tous les moments d'inertie ont été également pondérés.

Dans notre étude les structures d'équilibre semi-expérimentales sont utilisées pour attester de la précision des géométries calculées au niveau CCSD(T)/CBS+CV

La géométrie d'équilibre et les énergies des trois isomères neutres (AC, AC-ol MIN1 et AC-ol MIN2) considérés dans notre étude sont calculées au niveau CCSD(T)/CBS+CV. Les résultats sont résumés dans le Tableau 4 et 5.

Tableau 4 : Energie électronique totale (E), paramètres des géométries d'équilibre ^a (distances en Å; angles en degrés) et constantes rotationnelles (en MHz) d'AC à l'équilibre obtenus au niveau CCSD(T)/CBS+CV.

| | CCSD(T)/CBS+CV | r_e^{SE} | r_g^b | r_s^c | r_0^e |
|--|----------------|------------------|-------------------------|------------|--------------------------|
| E | -246,044962 | – | – | – | – |
| C ₁ -O | 1,2033 | 1,2044(24) | 1,208(9) | 1,219(27) | 1,221(8) |
| C ₁ -C ₃ | 1,4828 | 1,4811(10) | 1,477(8) | 1,489(53) | 1,471(7) |
| C ₁ -C ₂ | 1,4956 | 1,4977(25) | 1,518(9) | 1,488(34) | 1,497(8) |
| C ₃ -N | 1,1569 | 1,1568(13) | 1,167(10) | 1,149(14) | 1,161(9) |
| C ₂ -H ₃ | 1,0849 | 1,0819(42) | 1,116(11) | 1,102(17) | 1,092 ^{fixed} |
| C ₂ -H ₁ =C ₂ -H ₂ | 1,0898 | 1,0902(20) | 1,116(11) | 1,067(2) | 1,086 ^{fixed} |
| C ₃ -C ₁ -O | 119,66 | 119,40(39) | – | – | – |
| C ₂ -C ₁ -O | 125,49 | 125,312(75) | 124,6(7) ^d | 125,4(4,9) | 124,48(60) |
| C ₁ -C ₃ -N | 178,31 | 177,37(76) | 179,2(2,2) ^d | 179,8(2,4) | 178,5 ^{fixed} |
| C ₁ -C ₂ -H ₃ | 109,48 | 109,653(75) | – | – | 109,57 ^{fixed} |
| C ₁ -C ₂ -H ₁ = C ₁ -C ₂ -H ₂ | 109,45 | 109,236(35) | – | 110,53 | 110,04 ^{fixed} |
| O-C ₁ -C ₂ -H ₁ | 121,32 | 121,340(36) | – | – | 120,70 ^{fixed} |
| O-C ₁ -C ₂ -H ₂ | -121,32 | - 121,340(36) | – | – | -120,70 ^{fixed} |
| C ₃ -C ₁ -C ₂ -H ₃ | 180,0 | 180,0 | 180,0 | 180,0 | 180,0 |
| O-C ₁ -C ₂ -H ₃ | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| A_e | 10235,51 | 10226,99 | | | |
| B_e | 4168,51 | 4168,56 | | | |
| C_e | 3017,09 | 3016,4 | | | |

^a Pour la numérotation des atomes voir la figure 1.

^b structures moyennes thermiques r_g [34]

^c Structure de Substitution r_s [11]. H₃-C₂-H₂ = H₃-C₂-H₁ = 109.5(1.5) deg., H₁-C₂-H₂ = 104.6(1.5) deg., C₃-C₁-C₂ = 114.3(1.9) deg.

^e Structures moyennes sur l'état fondamental vibrationnel r_0 [15]. C-C-C = 115.48(31) deg

Le Tableau 4 rassemble les géométries d'équilibre semi-expérimentales (r_e^{SE}), expérimentales de substitution (r_s), les structures moyennes sur l'état fondamental vibrationnel (r_0) et les structures moyennes thermiques r_g . Pour AC nous notons que les paramètres calculés au niveau CCSD(T)/CBS+CV (Eq (1)) et les paramètres d'équilibre semi-expérimentaux sont en accord. r_e^{SE} a été déterminé avec un RMS (racine carrée moyenne en termes de constante d'équilibre rotationnelle) d'environ 0,003 MHz. Ceci est un indicateur de la bonne qualité de la géométrie trouvée. Donc la fiabilité de la structure r_e^{SE} obtenue nous permet de confirmer la bonne prédiction de la structure calculée au niveau CCSD(T)/CBS + CV. Par conséquent, les incertitudes affectant les paramètres de la structure calculée au niveau CCSD(T)/CBS+CV sont de l'ordre de 0,001-0,002 Å pour les distances internucléaires et d'environ 0,05° à 0,1° pour les angles. Ce niveau de calcul peut être donc utilisé pour tester la qualité des résultats obtenus au niveau CCSD(T)/VTZ, CCSD(T)-F12/AVDZ et MP2/AVTZ représenté dans les Tableaux 1 et 2. Par comparaison, il apparaît que les distances calculées au niveau cluster couplés sont surestimées en moyenne de 0,005 Å et 0,004 Å pour CCSD(T)/VTZ et CCSD(T)-F12/AVDZ respectivement. Les calculs effectués au niveau CCSD(T)-F12/AVDZ sont particulièrement encourageants en raison de leur très faible coût computationnel.

Pour les autres structures stables d'AC, des conclusions similaires concernant la précision des calculs au niveau CCSD(T)/VTZ et CCSD(T)-F12/AVDZ par rapport à CCSD(T)/CBS+CV peuvent être données. Les résultats correspondants sont résumés dans le Tableau 5 pour les espèces AC-ol MIN1 et AC-ol MIN2.

Pour AC, on peut comparer la structure r_e^{SE} avec la géométrie expérimentale mentionnée ci-dessus. Les structures expérimentales obtenues sans expliciter les effets vibrationnels comme r_s , r_0 , r_g ..., présentent des limitations sévères dans la description de la géométrie d'équilibre. Dans le cas présent, les distances internucléaires sont en moyenne de l'ordre de ~0,015 à 0,016 Å de r_e^{SE} , avec un grand écart observé pour les longueurs de liaisons C-H. Nous notons finalement que toutes les structures expérimentales pures sont affectées par des incertitudes qui sont au moins d'un ordre de grandeur plus grand que celui de r_e^{SE} .

Nous pouvons discuter les réarrangements structuraux qui se produisent au cours de l'isomérisation. Les formes énol neutres montrent des distances C₁-C₂ compatibles avec une liaison double, menant ainsi à des longueurs de la liaison C₂-H plus courtes dans AC-ol MIN1 et AC-ol MIN2 que dans AC.

Tableau 5 : Energies électroniques totales (E), paramètres des géométries d'équilibre^a (distances en Å; angles en degrés) et constantes rotationnelles (en MHz) d'AC-ol MIN1 et d'AC-ol MIN2 à l'équilibre obtenus au niveau CCSD(T)/CBS+CV.

| | AC-ol MIN1 | AC-ol MIN2 |
|--|----------------|----------------|
| | CCSD(T)/CBS+CV | CCSD(T)/CBS+CV |
| E | -246,032633 | -246,032071 |
| C ₁ -O | 1,3617 | 1,3572 |
| C ₁ -C ₃ | 1,4387 | 1,4398 |
| C ₁ -C ₂ | 1,3320 | 1,3339 |
| C ₃ -N | 1,1579 | 1,1566 |
| O-H ₃ | 0,9587 | 0,9602 |
| C ₂ -H ₁ | 1,0786 | 1,0806 |
| C ₂ -H ₂ | 1,0767 | 1,0768 |
| C ₃ -C ₁ -O | 116,15 | 111,92 |
| C ₂ -C ₁ -O | 121,94 | 126,76 |
| C ₁ -C ₃ -N | 177,06 | 178,99 |
| H ₃ -O ₂ -C ₁ | 109,99 | 108,81 |
| C ₁ -C ₂ -H ₁ | 120,14 | 121,04 |
| C ₁ -C ₂ -H ₂ | 119,75 | 119,87 |
| O-C ₁ -C ₂ -H ₁ | 0,0 | 0,0 |
| O-C ₁ -C ₂ -H ₂ | 180,0 | 180,0 |
| H ₃ -O-C ₁ -C ₂ | 180,0 | 0,0 |
| A_e | 10506,39 | 10589,63 |
| B_e | 4293,49 | 4278,66 |
| C_e | 3047,93 | 3047,39 |

^a Pour la numérotation des atomes voir la figure 1

3.3 Diagramme d'énergie potentielle d'AC :

Le but principal des calculs effectués au cours de cette étude est de fournir une interprétation aux spectres expérimentaux mesurés présentés dans la partie qui suit (Chapitre 4). C'est pour cela que nous avons calculé les surfaces d'énergie potentielle (SEPs) d'AC. Ces surfaces couvrent les structures d'équilibre, les états de transition et les plus basses voies de fragmentation cationiques.

Afin de pouvoir tracer le diagramme d'énergie d'AC présenté dans la Figure 2 nous nous sommes basés sur les optimisations des géométries d'AC, leurs isomères et les états de transition calculés dans le chapitre 3.2.

Nous avons procédé aussi aux calculs des énergies des structures au niveau des clusters couplés avec le traitement perturbatif des excitations triples (R)CCSD(T) [34,35] avec les bases atomiques aug-cc-pVnZ (n= T et Q) et la méthode des clusters couplés explicitement corrélée (R)CCSD(T)-F12 avec la base atomique aug-cc-pVTZ. Ceci permet d'obtenir une énergie plus précise par rapport aux calculs effectués en MP2/AVTZ. On donne les énergies par rapport à l'énergie à l'équilibre de l'état fondamental d'AC neutre.

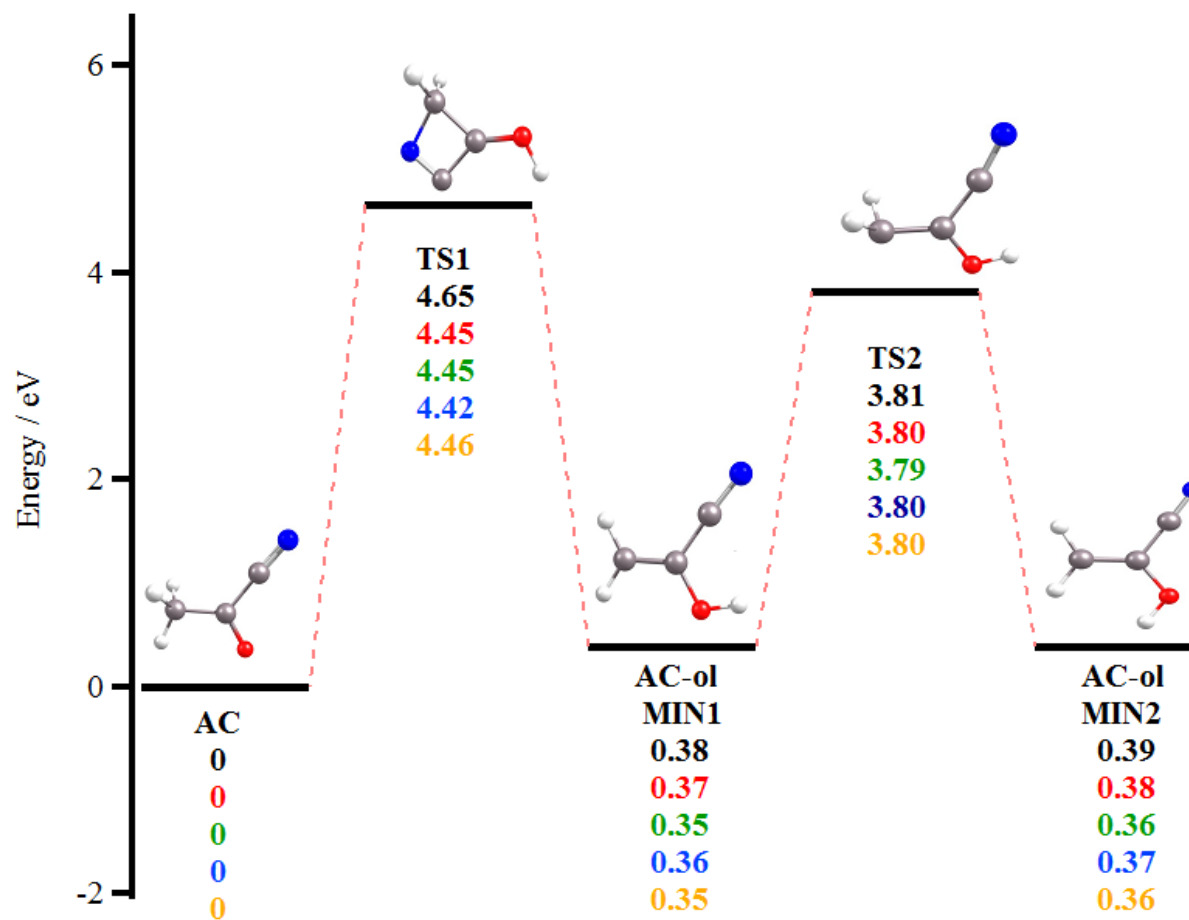


Figure 2 : Diagramme d'énergie potentielle d'AC. Les énergies en noir, rouge, vert, bleu et jaune sont celles calculées en (R)MP2/aug-cc-PVTZ (Opt), (R)CCSD (T)/aug-cc-pVTZ (SP), (R)CCSDT(T)/aug-cc-pVQZ (SP), (R)CCSDT (T)-F12/aug-cc-pVDZ (Opt), (R)CCSDT (T)-F12/aug-cc-pVTZ (SP) respectivement (Opt: optimisation, SP: un seul point).

Pour AC neutre, nous avons trouvé deux états de transition (TS1 et TS2) et deux structures d'équilibre correspondant aux formes énol (AC-ol MIN1 et AC-ol MIN2) en plus de la forme kéto déjà caractérisée par Katsumata et al [6]. TS1 connecte la forme kéto et l'isomère énol. Ce dernier est situé à une énergie $\sim 4,4$ eV calculée au niveau CCSD(T)-F12/aug-cc-pVDZ. AC-ol MIN1 et AC-ol MIN2 sont situés à $\sim 0,36$ eV par rapport à la forme kéto. Les deux espèces sont séparées par une barrière potentielle de $\sim 3,80$ eV où l'on trouve l'état de transition TS2. Il y'a sûrement un autre état de transition plus bas. Nous pouvons convertir AC-ol MIN1 en AC-ol MIN2 par la rotation de OH autour de la liaison CO. Une barrière d'énergie potentielle équivalente à $\sim 0,21$ eV est calculée entre les deux tautomères.

A l'équilibre, les différences d'énergie entre les deux formes énol sont de 0,35 eV et de 0,36 eV calculées au niveau CCSD(T)/CBS+CV et CCSD(T)-F12/AVTZ respectivement. La méthode CCSD(T)/VTZ fournit une différence d'énergie plus petite, soit 0,17 eV. L'inclusion de la correction ZPE, nous montre que la valeur CCSD(T)/VTZ de la différence d'énergie est plus grande d'environ 0,14 eV.

Nos calculs révèlent que la forme kéto et les formes énol d'AC sont séparées par des grandes barrières de potentiel. A la température ambiante, le jet moléculaire dans nos expériences est composé seulement de la forme kéto (AC).

3.4 Spectroscopie IR :

Afin de fournir des fréquences harmoniques précises, les champs de force harmoniques ont été évalués dans une représentation en coordonnées normales avec un schéma composite nommé "*best cheap*". Ce schéma a été récemment introduit pour obtenir des résultats précis pour les molécules de taille moyenne comme la glycine [36], la 2-thiouracil [37], et le dipeptide glycine [38] avec un coût computationnel modéré.

Cette approche est basée sur des corrections d'un niveau plus haut que celui du CCSD(T)/VTZ en incluant l'extrapolation des bases CBS ($\Delta\omega(\text{CBS})$), la correction core-valence ($\Delta\omega(\text{CV})$) et l'effet des fonctions diffuses dans la base atomique ($\Delta\omega(\text{aug})$)

$$\omega_{best} = \omega(\text{CCSD(T)}) + (\Delta\omega(\text{CBS})) + \Delta\omega(\text{CV}) + \Delta\omega(\text{aug}) \quad (3.3)$$

et en impliquant aussi l'évaluation des champs de force harmoniques au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ, MP2/cc-pVTZ, MP2/cc-pVQZ, MP2/cc-pVTZ (tous les électrons considérés et les

électrons du cœur étant gelés). Nous avons eu recours à la méthode MP2/aug-cc-pVTZ en utilisant les dérivées secondes analytiques [39]. Cette approche sera discutée plus tard dans ce chapitre. Nous l'avons considérée pour l'espèce neutre AC et pour ses tautomères, tandis que pour les espèces cationiques décrites dans le chapitre 4, nous avons essentiellement fait appel à la méthode CCSD(T)/cc-pVTZ pour les calculs harmoniques.

Les calculs de champs de force anharmoniques sont effectués au niveau MP2/cc-pVTZ et MP2/aug-cc-pVTZ, avec les champs de force cubiques et champs de force cubique semi-diagonaux obtenus par la différentiation numérique des constantes de force harmoniques analytiques [40,41] comme implémentés dans CFOUR. Pour les espèces cationiques, elles sont calculées au niveau CCSD/cc-pVDZ.

Sachant que les champs de force cubiques et semi-diagonaux quartiques sont disponibles nous avons dérivé les fréquences vibrationnelles au delà de l'approximation harmonique (ν). Nous avons également déduit les corrections vibrationnelles des constantes rotationnelles (ΔB_{vib}^i) et la correction du point zéro énergie vibrationnelle (ZPE) en utilisant la théorie des perturbations au second ordre (VPT2) [42].

Pour une meilleure prédiction des fréquences fondamentales, un modèle hybride a été utilisé. Cette approche suppose que les différences entre les fréquences vibrationnelles calculées avec deux calculs différents sont dues seulement à des termes harmoniques. Cette approche a été validée sur les systèmes glycine [36], trans-2,3-dideuterooxirane, methyloxirane, et trans-2,3-dimethyloxirane [27]. En effet, les fréquences harmoniques ω_{best} ont été corrigées par des contributions anharmoniques ($\Delta\nu = \nu - \omega$) dérivées d'un calcul VPT2 appliqué au champ de force cubique MP2/aug-cc-pVTZ.

$$\nu_{best} = \omega_{best} + \Delta\nu \text{ (MP2)} \quad (3.4)$$

AC possède 18 modes de vibrations dont 12 de symétrie a' et 6 de symétrie a'' . Les fréquences harmoniques et anharmoniques, ainsi que les intensités IR des espèces considérées sont rassemblées dans les Tableaux 6 et 7. Le Tableau 6 compare les fréquences harmoniques obtenues au niveau CCSD(T)-F12/aug-cc-pVDZ et CCSD(T)/cc-pVTZ avec les fréquences harmoniques ω_{best} calculées à partir de l'équation 3.3.

On a aussi considéré un schéma composite analogue à celui de l'équation (3.3) pour déterminer les meilleures évaluations des intensités IR ($I(\text{best})$)

Les fréquences harmoniques (ω) et anharmoniques (ν) sont calculées au niveau MP2/aug-cc-pVTZ ainsi que les contributions anharmoniques correspondantes ($\Delta\nu$) qui sont utilisées pour

estimer les fréquences harmoniques ω_{best} selon l'équation (3.4). Les résultats peuvent être directement comparés aux données expérimentales disponibles reportées dans le Tableau 6 [14,43]. A partir de cette comparaison nous notons qu'en moyenne, les écarts relatifs sont inférieurs à 1,5%.

Par contre, nos résultats montrent une différence assez grande pour ν_{16} . En fait, un écart d'environ 50 cm^{-1} est observé pour ce mode, soit $\sim 8,5\%$ par rapport aux valeurs expérimentales. Par conséquent, nous considérons que la fréquence expérimentale à 535 cm^{-1} attribuée au mode ν_{16} est erronée surtout qu'elle est de très faible intensité. Cette fréquence peut être due à une bande de combinaisons. Il est intéressant de noter que, dans les travaux de Heise et al [14] des transitions mesurées à 578 cm^{-1} et 581 cm^{-1} sont observées et non-attribuées pourraient donc bien correspondre à ν_{16} . Elles seraient en meilleur accord avec notre estimation pour ν_{16} de $584,5 \text{ cm}^{-1}$. Enfin, si nous ne considérons pas la fréquence ν_{16} , la différence moyenne observée-calculée diminue à moins de 1% en termes relatifs ($\sim 11 \text{ cm}^{-1}$ en absolu). Une précision similaire est prévue pour les deux autres espèces neutres. Nos valeurs estimées pour les fréquences fondamentales fournissent ainsi des prédictions précises qui peuvent soutenir les futures mesures expérimentales. Notons que la valeur ν_{18} d'AC-ol MIN1 doit être prise avec une certaine prudence, car une correction anharmonique positive a été trouvée, ce qui est probablement lié à l'insuffisance des approches perturbatives pour traiter de tels mouvements de large amplitude.

Tableau 6 : Fréquences harmoniques (ω en cm^{-1}) et intensités IR (I , en km/mol), ainsi que les fréquences fondamentales anharmoniques (ν en cm^{-1}) d'AC^a.

| | | CCSD(T)- F12/AVDZ | CCSD(T)/VTZ | | best ^b | | MP2/AVTZ | | | best ^c | Exp ^d | attribution ^d |
|------------|-----|----------------------|-------------|--------|-------------------|--------|----------|--------|-------------|-------------------|---------------------|--|
| | | ω | ω | I | ω | I | ω | ν | $\Delta\nu$ | ν | ν | |
| ν_1 | a' | 3169,0 | 3169,0 | 2,63 | 3188,7 | 2,29 | 3207,4 | 3064,8 | -142,6 | 3046,2 | 3027 | 100% CH ₃ élongation- asyme |
| ν_2 | | 3043,3 | 3047,4 | 0,19 | 3064,1 | 0,29 | 3075,4 | 2966,1 | -109,3 | 2954,8 | 2932,5 | 97% CH ₃ élongation-sym |
| ν_3 | | 2266,1 | 2256,0 | 37,13 | 2287,6 | 36,47 | 2155,9 | 2120,0 | -35,8 | 2251,7 | 2229 | 87% CN élongation |
| ν_4 | | 1779,4 | 1779,2 | 127,45 | 1806,1 | 123,10 | 1735,7 | 1704,4 | -31,2 | 1774,9 | 1740 | 75% CO élongation |
| ν_5 | | 1464,0 | 1468,9 | 15,86 | 1463,6 | 14,73 | 1477,6* | 1435,6 | -42,0 | 1421,5 | 1431,5 | 92% CH ₃ déf asym |
| ν_6 | | 1398,6 | 1398,4 | 29,65 | 1393,8 | 35,74 | 1404,1 | 1365,3 | -38,7 | 1355,1 | 1368 | 76% CH ₃ déf asym, 29% CC élongation |
| ν_7 | | 1206,6 | 1204,9 | 107,93 | 1210,4 | 110,62 | 1213,9* | 1181,0 | -32,8 | 1177,6 | 1178 | 44% déf, 24% CCO déf, 23% CH dandinement |
| ν_8 | | 989,1 | 989,4 | 18,21 | 989,2 | 16,50 | 995,9 | 977,9 | -18,0 | 971,2 | 975,5 | 67% CH ₃ dandinement dans le plan |
| ν_9 | | 720,0 | 718,6 | 24,87 | 723,4 | 24,74 | 729,1* | 720,3 | -8,7 | 714,6 | 712 | 65% CC élongation |
| ν_{10} | | 591,0 | 591,5 | 0,44 | 601,1 | 0,31 | 587,2* | 582,1 | -5,1 | 596,1 | 588,5 | 40% CCC déf, 26% CCO déf |
| ν_{11} | | 430,9 | 429,3 | 6,20 | 433,8 | 6,36 | 430,4 | 428,9 | -1,5 | 427,8 | 431 | 92% CCO déformation |
| ν_{12} | | 175,6 | 175,0 | 8,13 | 178,4 | 7,91 | 170,5 | 170,1 | -0,5 | 174,5 | 176 | 85% CCN déformation |
| ν_{13} | a'' | 3117,6 | 3119,6 | 1,64 | 3140,8 | 1,50 | 3157,4 | 3018,4 | -139,0 | 3001,8 | 2975,5 | 100% CH élongation asym |
| ν_{14} | | 1471,5 | 1477,0 | 9,64 | 1469,8 | 10,38 | 1487,9 | 1454,9 | -32,9 | 1436,9 | 1428 | 92% CH ₃ déf asym |
| ν_{15} | | 1043,0 | 1045,6 | 3,52 | 1043,7 | 4,22 | 1049,6 | 1024,0 | -25,6 | 1018,1 | 1026 | 81% CH ₃ dandinement |
| ν_{16} | | 580,5 | 583,8 | 0,95 | 590,0 | 0,79 | 586,9* | 581,4 | -5,6 | 584,5 | 535 | 77% CO balancement |
| ν_{17} | | 243,3 | 247,1 | 9,05 | 251,2 | 8,52 | 245,2 | 244,1 | -1,1 | 250,1 | 245 | 83% CCN déformation |
| ν_{18} | | 139,7 | 136,0 | 0,24 | 137,7 | 0,30 | 139,2 | 130,7 | -8,4 | 129,3 | 126,06 ^e | 97% CH ₃ torsion |

^a “*” désigne des modes perturbés par des résonances anharmoniques.

^b meilleure estimation des fréquences harmoniques en utilisant l'Eq. (3.3).

^c meilleure estimation des fréquences harmoniques corrigées par la correction anharmonique ($\Delta\nu$) calculée au niveau MP2/AVTZ.

^d Ref. [14]; ^e Ref. [15].

Tableau 7: Fréquences harmoniques (ω en cm^{-1}), intensités IR (I , en km/mol), ainsi que les fréquences fondamentales anharmoniques (ν en cm^{-1}) d'AC-ol MIN1 et d'AC-ol MIN2.^a

| | | CCSD(T)- F12/AVDZ | CCSD(T)/VTZ | | best ^b | | MP2/AVTZ | | | best ^c |
|-----------------------|-----|----------------------|-------------|--------|-------------------|--------|----------|--------|-------------|-------------------|
| AC-ol MIN1 | | ω | ω | I | ω | I | ω | ν | $\Delta\nu$ | ν |
| ν_1 | a' | 3843,2 | 3851,0 | 97,30 | 3837,6 | 102,82 | 3828,4 | 3644,7 | -183,7 | 3653,9 |
| ν_2 | | 3287,1 | 3288,8 | 0,04 | 3287,9 | 0,60 | 3321,6 | 3183,1 | -138,5 | 3149,4 |
| ν_3 | | 3178,6 | 3185,2 | 1,97 | 3181,0 | 2,95 | 3210,5 | 3093,0 | -117,5 | 3063,5 |
| ν_4 | | 2276,7 | 2267,7 | 4,16 | 2278,9 | 2,53 | 2170,2 | 2134,3 | -35,9 | 2243,0 |
| ν_5 | | 1708,1 | 1708,6 | 49,26 | 1704,6 | 57,97 | 1702,0* | 1652,0 | -50,0 | 1654,6 |
| ν_6 | | 1430,9 | 1439,0 | 6,34 | 1426,0 | 7,18 | 1433,9* | 1381,8 | -52,1 | 1373,9 |
| ν_7 | | 1346,5 | 1349,6 | 233,31 | 1337,3 | 229,63 | 1337,8 | 1295,9 | -41,9 | 1295,4 |
| ν_8 | | 1238,0 | 1246,1 | 11,99 | 1232,8 | 13,40 | 1236,4* | 1210,7 | -25,7 | 1207,1 |
| ν_9 | | 983,5 | 983,0 | 39,30 | 977,0 | 44,10 | 982,0 | 964,0 | -18,0 | 959,0 |
| ν_{10} | | 792,1 | 789,9 | 10,30 | 795,5 | 10,17 | 798,0* | 803,5 | 5,5 | 801,0 |
| ν_{11} | | 601,3 | 599,8 | 2,20 | 601,9 | 1,33 | 600,1* | 592,5 | -7,6 | 594,3 |
| ν_{12} | | 417,7 | 418,0 | 2,39 | 417,8 | 3,05 | 418,3* | 414,4 | -3,9 | 413,9 |
| ν_{13} | | 191,6 | 190,7 | 9,42 | 190,1 | 10,74 | 188,3 | 187,6 | -0,7 | 189,4 |
| ν_{14} | a'' | 872,8 | 871,0 | 54,35 | 874,0 | 43,10 | 868,1* | 849,2 | -18,9 | 855,1 |
| ν_{15} | | 730,9 | 732,5 | 2,50 | 724,9 | 3,71 | 736,4* | 732,7 | -3,7 | 721,2 |
| ν_{16} | | 614,7 | 623,3 | 5,97 | 617,5 | 9,41 | 629,6* | 623,4 | -6,2 | 611,3 |
| ν_{17} | | 284,9 | 285,9 | 5,18 | 280,6 | 7,09 | 280,4* | 279,7 | -0,7 | 279,9 |
| ν_{18} | | 226,4 | 201,8 | 101,81 | 242,6 | 97,66 | 235,7 | 247,4 | 11,7 | 254,3 |

| AC-ol MIN2 | | ω | ω | I | ω | I | ω | ν | $\Delta\nu$ | ν |
|------------|-----|----------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|-------------|--------|
| ν_1 | a' | 3821,2 | 3824,3 | 57,09 | 3819,2 | 68,04 | 3800,4 | 3622,2 | -178,2 | 3641,0 |
| ν_2 | | 3273,7 | 3272,4 | 0,74 | 3271,6 | 0,52 | 3306,0* | 3167,9 | -138,1 | 3133,5 |
| ν_3 | | 3164,3 | 3173,3 | 3,94 | 3169,8 | 5,01 | 3199,7 | 3080,1 | -119,6 | 3050,2 |
| ν_4 | | 2292,7 | 2284,2 | 3,29 | 2294,9 | 0,86 | 2183,1 | 2130,3 | -52,8 | 2242,1 |
| ν_5 | | 1686,3 | 1685,7 | 109,47 | 1682,7 | 109,64 | 1677,4* | 1614,2 | -63,1 | 1619,6 |
| ν_6 | | 1441,4 | 1449,0 | 7,89 | 1438,1 | 4,19 | 1445,2* | 1404,6 | -40,6 | 1397,5 |
| ν_7 | | 1397,4 | 1407,6 | 22,25 | 1383,5 | 32,31 | 1393,8* | 1361,9 | -31,9 | 1351,6 |
| ν_8 | | 1190,7 | 1194,4 | 183,89 | 1186,9 | 185,31 | 1184,0* | 1165,1 | -18,9 | 1168,0 |
| ν_9 | | 985,1 | 985,6 | 22,01 | 979,6 | 25,40 | 984,9 | 964,6 | -20,3 | 959,3 |
| ν_{10} | | 797,1 | 794,7 | 4,92 | 800,4 | 4,71 | 803,4* | 802,4 | -1,0 | 799,4 |
| ν_{11} | | 588,7 | 586,8 | 3,80 | 587,6 | 5,51 | 585,7* | 581,4 | -4,3 | 583,3 |
| ν_{12} | | 431,9 | 431,7 | 8,76 | 433,2 | 7,79 | 433,8* | 432,6 | -1,2 | 432,0 |
| ν_{13} | | 198,3 | 197,0 | 1,59 | 197,7 | 2,12 | 194,7* | 194,6 | -0,1 | 197,6 |
| ν_{14} | a'' | 847,8 | 847,0 | 53,61 | 854,1 | 41,55 | 847,1* | 826,1 | -21,0 | 833,1 |
| ν_{15} | | 714,4 | 716,1 | 3,47 | 710,7 | 0,66 | 719,2* | 714,7 | -4,5 | 706,2 |
| ν_{16} | | 621,9 | 631,9 | 1,30 | 623,6 | 3,78 | 637,6 | 630,9 | -6,7 | 616,9 |
| ν_{17} | | 366,8 | 367,5 | 101,97 | 359,1 | 97,53 | 383,8* | 380,1 | -3,7 | 355,4 |
| ν_{18} | | 281,7 | 280,4 | 2,51 | 276,5 | 1,97 | 278,2* | 276,6 | -1,6 | 274,9 |

^a "*" désigne des modes impliqués dans des résonances anharmoniques.

^b Meilleure estimation des fréquences harmoniques en utilisant l'éq. (3.3).

^c Meilleure estimation des fréquences harmoniques corrigées par la correction anharmonique ($\Delta\nu$) calculée au niveau MP2/AVTZ

A partir de la structure d'équilibre calculée, les constantes rotationnelles d'équilibre B_e peuvent être obtenues facilement [43]. Une estimation des constantes rotation-vibration pour l'état fondamental B_0 peut être obtenue ensuite. La dépendance des constantes rotationnelles due au $n^{\text{ième}}$ état vibrationnel peut être calculée en appliquant la théorie VPT2. Pour l'état fondamental, l'expression de la constante $B_{0,best}^i$ devient:

$$B_{0,best}^i = B_{e,best}^i + \Delta B_{vib}^i = B_{e,best}^i - \frac{1}{2} \sum_r \alpha_r^i \quad (3.5)$$

où i se réfère à l'axe d'inertie ($i = a, b, c$) et les α_r^i sont les constantes de couplage vibration-rotation. Leurs calculs nécessitent des champs de force cubiques (évalués au niveau VPT2). $B_{e,best}^i$ désigne la constante de rotation à l'équilibre par rapport à l'axe d'inertie i de la structure d'équilibre CCSD(T)/CBS+CV (Eq (3.1)).

En se servant des champs de force harmoniques évalués aux différents niveaux de calculs dans le cadre "best cheap", les meilleures évaluations pour les constantes de distorsion centrifuges quartiques D_{best} , sont obtenues en les corrigeant par un calcul CCSD(T)/cc-pVTZ comme suit :

$$D_{best} = D(CCSD(T)) + \Delta D(TZ \rightarrow QZ) + \Delta D(CV) + \Delta D(aug) \quad (3.6)$$

où D est la constante de distorsion centrifuge quartique.

La première correction correspond à l'effet d'agrandissement de base de triple-zéta à quadruple-zéta. La deuxième correction est tirée de la comparaison des constantes évaluées en MP2/cc-pVTZ en corrélant tous les électrons avec le cœur gelé. Le dernier terme est dû à la contribution et à l'inclusion des fonctions diffuses dans l'ensemble de base. Les constantes de distorsion centrifuges sextiques sont calculées en utilisant les champs de force cubiques MP2/VTZ et MP2/AVTZ comme implémenté dans CFOUR [44].

Les paramètres rotationnels calculés au cours de cette thèse sont rassemblés dans le Tableau 8 pour AC et dans le Tableau 9 pour les autres isomères considérés. Les Tableaux 8 et 9 présentent également les composantes du moment dipolaire corrigées des effets de la vibration qui permettent de prédire l'intensité des transitions rotationnelles [45]. Dans le Tableau 8, l'intégralité des paramètres spectroscopiques calculés à différents niveaux sont comparés aux valeurs expérimentales mesurées par *Krasnicki, et al* [13] qui sont aussi reportées dans le tableau 8. Puisque AC contient un groupe méthyle avec une faible barrière de torsion ($404,867 (90) \text{ cm}^{-1}$) [13], les niveau de vibration sont divisés en sous-niveaux de symétrie A et E.

Tableau 8 : Constantes rotationnelles (MHz), quartiques (kHz) et sextiques (Hz) de distorsion-centrifuge ainsi que les composantes du moment dipolaire (en Debye) d'AC.

| | MP2/AVTZ | CCSD(T)/VTZ | Best estimate ^a | Exp ^b |
|-----------|------------------------|-------------|----------------------------|----------------------------|
| A_0 | 10120,23 | 10088,46 | 10193,58 | 10185,37774(26) |
| B_0 | 4127,77 | 4118,24 | 4157,33 | 4157,48341(11) |
| C_0 | 2981,37 | 2973,93 | 3003,23 | 3002,76275(11) |
| D_J | 0,758 | 0,772 | 0,790 | 0,816733(84) |
| D_{JK} | 18,820 | 17,716 | 17,916 | 17,80532(26) |
| D_K | -8,211 | -6,937 | -7,029 | -6,6543(10) |
| d_J | 0,245 | 0,250 | 0,256 | 0,266340(26) |
| d_K | 10,788 | 10,249 | 10,382 | 10,42700(48) |
| H_J | $3,410 \times 10^{-4}$ | -- | -- | $4,51(21) \times 10^{-4}$ |
| H_{JK} | 0,202 | -- | -- | 0,17658(16) |
| H_{KJ} | -0,437 | -- | -- | -0,37141(51) |
| H_K | 0,285 | -- | -- | 0,2519(10) |
| h_J | $1,714 \times 10^{-4}$ | -- | -- | $2,183(54) \times 10^{-4}$ |
| h_{JK} | 0,104 | -- | -- | 0,09265(15) |
| h_K | 0,479 | -- | -- | 0,4374(10) |
| μ_a^c | -2,42 | -2,42 | -2,54 | $2,462(2)^d$ |
| μ_b^c | -2,46 | -2,32 | -2,54 | $2,442(2)^d$ |

^a Meilleure estimation des constantes rotationnelles d'équilibre à partir de l'équation (3.1) corrigée par des corrections vibrationnelles (Eq. (3.2)) au niveau MP2/aug-cc-pVTZ. La meilleure estimation des constantes de distorsion centrifuge quartique (Eq. (3.6)).

^b les moments dipolaires ont été déterminés par des mesures en jet moléculaire supersonique [13]

^c Moment dipolaire d'équilibre corrigé par les corrections vibrationnelles au niveau MP2/aug-cc-pVTZ ($\Delta\mu_a = -0.023$ D, $\Delta\mu_b = +0.015$ D). Meilleure estimation obtenue en utilisant le schéma composite de l'éq (3.6). A cause de la symétrie la composante μ_c est nulle.

^d Valeurs expérimentales absolues [13].

Tableau 9 : Constantes rotationnelles (MHz), quartiques (kHz) et sextiques (Hz) , de distorsion- centrifuge ainsi que les composantes du moment dipolaire (en Debye) d'AC-ol MIN1, d'AC-ol MIN2.

| | AC-ol MIN1 | AC-ol MIN2 |
|----------|--------------------------|--------------------------|
| | <i>Best</i> ^a | <i>Best</i> ^a |
| A_0 | 10453,53 | 10526,39 |
| B_0 | 4277,21 | 4267,60 |
| C_0 | 3032,16 | 3032,69 |
| | <i>Best</i> ^b | <i>Best</i> ^b |
| D_J | 0,690 | 0,642 |
| D_{JK} | 18,444 | 16,672 |
| D_K | -8,655 | -6,520 |
| d_J | 0,222 | 0,208 |
| d_K | 10,847 | 9,958 |
| | MP2/AVTZ | MP2/AVTZ |
| H_J | $3,465 \times 10^{-4}$ | $3,121 \times 10^{-4}$ |
| H_{JK} | 0,163 | 0,141 |
| H_{KJ} | -0,336 | -0,293 |
| H_K | 0,195 | 0,172 |
| h_J | $1,635 \times 10^{-4}$ | $1,540 \times 10^{-4}$ |
| h_{JK} | $0,825 \times 10^{-1}$ | $0,713 \times 10^{-1}$ |
| h_K | 0,429 | 0,378 |
| | <i>Best</i> ^c | <i>Best</i> ^c |
| μ_a | +2,24 | -4,61 |
| μ_b | +0,04 | +1,13 |

^a Meilleure estimation des constantes rotationnelles d'équilibre à partir de l'équation (3.1) corrigée par des corrections vibrationnelles (Eq. (3.2)) au niveau MP2/AVTZ. La meilleure estimation des constantes de distorsion centrifuge quartique (Eq. (3.6)).

^b les moments dipolaires ont été déterminés par des mesures en jet moléculaire supersonique [13]

^c Moment dipolaire d'équilibre corrigé par les corrections vibrationnelles au niveau MP2/AVTZ ($\Delta\mu_a = -0.023$ D, $\Delta\mu_b = +0.015$ D). Meilleure estimation obtenue en utilisant le schéma composite de l'éq (3.6). A cause de la symétrie la composante μ_c est nulle.

Nous notons que pour les constantes de rotation, l'accord est très bon, avec des écarts relatifs inférieurs à 0,1%. En effet, les différences absolues observées sont de l'ordre de ~ 8 MHz pour A, $\sim 0,15$ MHz pour B et 0,5 MHz pour C.

Le résultat actuel est une nouvelle confirmation de la précision obtenue avec l'approche adoptée dans ce travail. Concernant les constantes de distorsion centrifuge quartiques (équation (3.6)), les écarts par rapport à l'expérience sont en moyenne de 2,7%. Ceci peut être considéré comme un très bon résultat en raison de la présence de mouvements de grandes amplitudes et de la faible valeur de ces constantes. Les constantes de distorsion centrifuges sextiques sont extrêmement petites. Les plus grandes étant seulement de quelques dixièmes de Hz. Par conséquent, une différence moyenne de 16% par rapport à l'expérience peut être considérée comme un bon résultat. En effet, ce pourcentage correspond à des écarts de 0,03 à 0,06 Hz.

Dans le Tableau 8 les constantes de distorsion centrifuge quartiques calculées au niveau MP2/aug-cc-pVTZ et CCSD (T)/cc-pVTZ sont aussi rapportées. Les constantes centrifuges sont bien reproduites à ces niveaux de calculs. Les erreurs moyennes relatives sont 10 % et 3,6 % pour MP2 et CCSD(T) respectivement.

Nous recueillons dans le Tableau 9 nos meilleures estimations pour AC-ol MIN1 et AC-ol MIN2. Nous nous attendons à une précision similaire à celle obtenue pour AC. L'ensemble des paramètres peuvent servir à guider les recherches expérimentales. Nos résultats montrent que les constantes des deux espèces sont très semblables. Pour faire la distinction entre les spectres relatifs aux espèces moléculaires AC ol-MIN1 et AC ol-MIN2, il est nécessaire d'utiliser les intensités des bandes correspondantes qui sont assez différentes.

Selon les composantes du moment dipolaire (Tableau 9), le spectre de rotation pure d'AC-ol MIN1 devrait comprendre des transitions rotationnelles intenses du type *a*. AC-ol MIN2 doit présenter des transitions rotationnelles de type *a* encore plus intenses, ainsi que des transitions de type *b* intenses. Cependant, l'intensité réelle du spectre de rotation pure d'AC-ol MIN2 doit tenir compte de la différence d'énergie de ~ 171 cm⁻¹ (0,49 kcal / mol) de cette espèce par rapport à AC-ol MIN1. Ceci implique une population d'environ 30% à la température ambiante (298 K). Cela conduit à un type de spectre de rotation d'intensités similaires pour les deux conformations. Pour les molécules organiques, la présence de noyaux ayant des moments quadripolaires comme ¹⁴N, peut être décisif dans l'identification des conformères avec des distributions de masses similaires. Ceci signifie que les constantes de rotation sont similaires mais avec des interactions intramoléculaires différentes vu que les constantes de couplages nucléaires quadripolaires correspondantes (qui sont des paramètres pouvant être

déterminés par l'analyse spectrale) sont liées à l'environnement électronique. Malheureusement, dans le cas présent, les deux ensembles de paramètres sont très similaires, ce qui implique l'absence d'interactions intramoléculaires pertinentes dans les deux formes énoliques.

Grâce aux données expérimentales relatives aux fréquences de vibrations fondamentales et aux paramètres de rotation de la molécule AC, nous avons pu vérifier la précision obtenue avec notre approche de calcul pour la détermination des propriétés spectroscopiques. Nous sommes en mesure de fournir des prévisions quantitatives qui peuvent guider des observations astronomiques. En règle générale, les transitions vibrationnelles fondamentales sont prédites avec une erreur moyenne (MAE) d'environ 11 cm^{-1} (mieux que 1%) et les constantes de rotation avec des incertitudes comprises entre 0,1 et 10 MHz (mieux que 0,1%).

Références chapitre 3:

- [1] A. J. Remijan, J. M. Hollis, F. J. Lovas, W. D. Stork, P. R. Jewell, and S. D. Meier, *Astrophys. J.* 675, L85–L88 (2008).
- [2] R. J. Horwitz, J. S. Francisco, and J. A. Guest, *J. Phys. Chem. A* 101, 1231 (1997).
- [3] J. C. Owrutsky and A. P. Baronavski, *J. Chem. Phys.* 111, 7329 (1999).
- [4] I. R. Lee, W. K. Chen, Y. C. Chung, and P. Y. Cheng, *J. Phys. Chem. A* 104, 10595 (2000) [I. R. Lee, Y. C. Chung, W. K. Chen, X. P. Hong, and P. Y. Cheng, *J. Chem. Phys.* 115, 10656 (2001).
- [5] J. I. Aoyama, T. Sugihara, K. Tabayashi, and K. Saito, *J. Chem. Phys.* 118, 6348 (2003).
- [6] S. Katsumata, K. Tabayashi, T. Sugihara, and K. Kimura, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 113, 49 (2000).
- [7] Z. Guennoun, I. Couturier-Tamburelli, S. Combes, J. P. Aycard, and N. Piétri, *J. Phys. Chem. A* 109, 11733 (2005).
- [8] L.C. Krisher, E.B. Wilson Jr., *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 882–889; L.C. Krisher, *J. Chem. Phys.* 33 (1960) 304. Errata.
- [9] F. Scappini, H. Mäder, H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* 31a (1976) 1398–1407.
- [10] G.K. Pandey, H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* 32a (1977) 761–764.
- [11] G.K. Pandey, M. Andolfatto, H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* 32a (1977) 1301–1308.
- [12] G.K. Pandey, H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* 33a (1978) 204–213.
- [13] A. Krasnicki, L. Pszczółkowski, *Z. Kisiel.* 260 (2010) 57–65.
- [14] H. M. Heise, F. Scappini, H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* 31a (1976) 1408–1412.
- [15] S. Bell and G. A. Guirgis, J. Lin and J. R. Durig. *J. Mol. Spectrosc.* 238 (1990) 183-194.
- [16] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz et al., MOLPRO, version 2012.1, a package of ab initio programs, 2012, see <http://www.molpro.net>.
- [17] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski,

R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

[18] CFOUR, a quantum chemical program package written by J. F. Stanton, J. Gauss, M. E. Harding, P. G. Szalay with contributions from A. A. Auer, R. J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D. E. Bernholdt, Y. J. Bomble, L. Cheng, O. Christiansen, M. Heckert, O. Heun, C. Huber, T.-C. Jagau, D. Jonsson, J. Jusélius, K. Klein, W. J. Lauderdale, F. Lipparini, D. A. Matthews, T. Metzroth, L. A. Mück, D. P. O'Neill, D. R. Price, E. Prochnow, C. Puzzarini, K. Ruud, F. Schimann, W. Schwalbach, S. Stopkowitz, A. Tajti, J. Vázquez, F. Wang, J. D. Watts and the integral packages MOLECULE (J. Almlöf and P. R. Taylor), PROPS (P. R. Taylor), ABACUS (T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Jørgensen and J. Olsen), and ECP routines by A. V. Mitin and C. vanWüllen. For the current version, see <http://www.cfour.de>.

[19] C. Møller and M. S. Plesset, Phys. Rev. 46, 618 (1934).

[20] T. B. Adler, G. Knizia, and H. J. Werner, J. Chem. Phys. 127, 221106(2007).

[21] H. J. Werner, G. Knizia, and F. R. Manby, Mol. Phys. 109, 407(2011).

[22] G. Knizia, T. B. Adler, and H. J. Werner, J. Chem. Phys. 130, 054104 (2009).

[23] F. Weigend, Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 4285 (2002).

[24] C. Hättig, *ibid.* 7, 59 (2005).

[25] W. Klopper, Mol. Phys. 99, 481 (2001).

[26] K. E. Yousaf and K. A. Peterson, J. Chem. Phys. 129, 184108 (2008).

[27] V. Barone, M. Biczysko, J. Bloino, C. Puzzarini, J. Chem. Phys. 141, 034107 (2014).

[28] M. Heckert, M. Kállay and J. Gauss, Mol. Phys. 103, 2109 (2005).

[29] M. Heckert, M. Kállay, D.P. Tew, W. Klopper and J. Gauss, J. Chem. Phys. 125, 044108 (2006).

[30] D. Feller, J. Chem. Phys. 98, 7059 (1993).

[31] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, J. Noga, J. Chem. Phys. 106, 9639 (1997).

[32] H. Mäder, U. Andresen, and H. Dreizler, Z. Naturforsch. 28a, 1163 [1973].

[33] P. Pulay, W. Meyer, J. E. Boggs, J. Chem. Phys. 68, 5077 (1978).

[34] G. D. Purvis III and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 76, 1910 (1982).

[35] C. Hampel, K. A. Peterson, and H. J. Werner, Chem. Phys. Lett. 190, 1(1992).

[36] V. Barone, M. Biczysko, J. Bloino, C. Puzzarini, Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 10094 (2013).

[37] C. Puzzarini, M. Biczysko, V. Barone, I. Pena, C. Cabezas, J. L. Alonso, Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 16965 (2013).

- [38] C. Puzzarini, M. Biczysko, V. Barone, L. Largo, I. Pena, C. Cabezas, J. L. Alonso, J. Phys. Chem. Lett. 5, 534 (2014).
- [39] J. Gauss and J. F. Stanton, Chem. Phys. Lett. 276, 70 (1997).
- [40] W. Schneider and W. Thiel, Chem. Phys. Lett. 157, 367 (1989).
- [41] J. F. Stanton, C. L. Lopreore, and J. Gauss, J. Chem. Phys. 108, 7190 (1998).
- [42] I. M. Mills, in Molecular Spectroscopy: Modern Research, edited by K. N. Rao and C. W. Mathews (Academic Press, New York, 1972).
- [43] W. Gordy and R.L. Cook, Microwave Molecular Spectra, 3rd ed. (Wiley, New York, 1984).
- [44] C. Puzzarini, G. Cazzoli, J. C. López, J. L. Alonso, A. Baldacci, A. Baldan, S. Stopkowicz, L. Cheng, J. Gauss, J. Chem. Phys. 137, 024310 (2012).
- [45] W. Gordy and R.L. Cook, Microwave Molecular Spectra, 3rd ed. (Wiley, New York, 1984).

Chapitre 4 : Etude de l'ion d'acétyle cyanide (AC⁺)

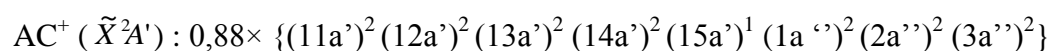
En 2000, Katsumata et al [1] ont déterminé la structure de cation AC et de ses états électroniques de valence après analyse de son spectre photoélectronique (PE) combinée à des études théoriques. Ce spectre (PE) s'étend jusqu'à 19 eV et contient de grandes bandes. Ces dernières ont été attribuées avec les méthodes MP2/6-31G (d) et des calculs G3. En gros, huit états électroniques du cation ont été attribués. A notre connaissance, il n'y a aucune autre étude dans la littérature traitant de la réactivité d'AC dans le domaine spectral au-delà de l'énergie d'ionisation d'AC. Par conséquent, il n'y a aucune information à propos du processus de photofragmentation de l'ion AC⁺ formé après la photoionisation d'AC neutre.

Dans notre travail, nous avons calculé les surfaces d'énergie potentielle (SEPs) du cation AC⁺ en utilisant les méthodes ab-initio. Nous avons caractérisé les formes stables du cation, les états de transition connectant ces structures minimales et les voies de fragmentation correspondantes.

Nous avons aussi enregistré les spectres de Photoion/Photoélectron en coïncidence (PEPICO) des monomères et les réactions vers les voies de fragmentation les plus basses, correspondant à la perte de CN et de CO. Le but principal de ce travail est de donner un aperçu général sur la stabilité et la réactivité d'AC dans des conditions interstellaires. L'interprétation des spectres expérimentaux a été faite à l'aide de calculs de chimie quantique comme ceux présentés dans le chapitre précédent pour la molécule neutre AC.

4.1 Calcul des structures de l'ion AC⁺ et de ses tautomères :

L'état électronique fondamental de cation AC⁺ est un doublet et les fonctions d'onde électroniques peuvent être décrites par un seul déterminant. La configuration électronique est calculée au niveau CASSCF/aug-cc-pVTZ :



Dans ce travail, une caractérisation structurale, énergétique et spectroscopique précise a été menée sur tous les points stationnaires de la surface d'énergie potentielle la plus basse d'AC⁺ représentée dans la Figure 1.

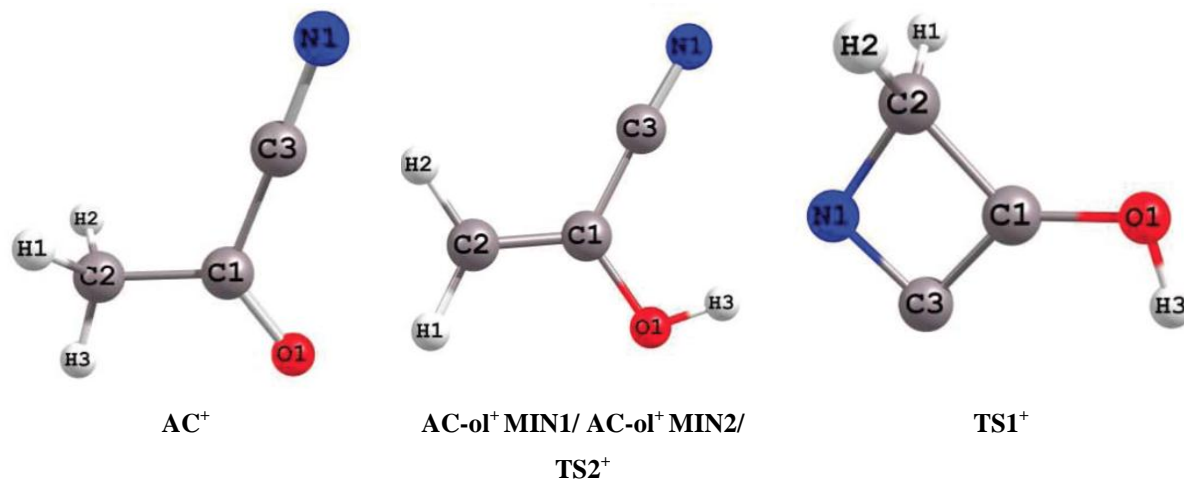


Figure 1 : Structures optimisées d'AC⁺ et de ses tautomères. La numérotation des atomes utilisée dans les tableaux est donnée aussi.

Les espèces ioniques et les points stationnaires (états de transition) de la surface d'énergie potentielle (SEP) ont été caractérisés. Des calculs ab-initio ont été effectués principalement au niveau cluster couplés simple et double excitations avec le traitement perturbatif des triples excitation (CCSD(T)) d'une part [2] et d'autre part, avec la méthode RMP2 avec un ensemble de base (aug)-cc-p(C)VnZ (n = T-Q) [3]. Des calculs supplémentaires ont été aussi effectués avec la méthode RCCSD(T)-F12. Cette dernière a été menée en utilisant le programme MOLPRO, avec des ensembles de bases de qualité double et triple zéta respectivement. Les calculs CCSD(T)/CBS+CV ont été faits avec le programme CFOUR [4]. Pour ce niveau de calcul (CCSD(T)/CBS+CV) nous avons utilisé la même méthodologie validée sur l'espèce neutre AC décrite dans le chapitre 3 afin d'obtenir des résultats précis.

Les paramètres géométriques des points stationnaires de la surface d'énergie potentielle d'AC⁺ représentés dans la Figure 1 sont résumés dans le Tableau 1. Lors de l'ionisation, AC subit des modifications structurales réduites, avec un changement limité à un raccourcissement de la liaison C₁-C₃ d'environ 0,05 Å. Tous les paramètres d'AC⁺ sont proches de ceux d'AC à part la liaison C₁-C₃ qui change de 1,48 Å à 1,43 Å après ionisation, l'angle C₂-C₁-O qui change aussi de 125,49° à 118,81° et l'angle C₁-C₂-H qui diminue de 109,45° à 105,54°, donc selon le principe de Franck-Condon on s'attend à un spectre d'ionisation simple qui ne contient pas beaucoup de pics de vibrations.

Tableau 1 : Energies électroniques totales (E), paramètres des géométries d'équilibre ^a (distances en Å; angles en degrés) et constantes rotationnelles (en MHz) d'AC⁺ (²A'), à l'équilibre obtenus par différentes approches

| | AC ⁺ | | |
|--|----------------------|--------------|--------------------|
| | CCSD(T)-F12/ AVDZ | CCSD(T)/ VTZ | CCSD(T)/ CBS+CV |
| E | -245,330395 | -245,265947 | -245,628610 |
| C ₁ -O | 1,2254 | 1,2277 | 1,2198 |
| C ₁ -C ₃ | 1,4371 | 1,4396 | 1,4336 |
| C ₁ -C ₂ | 1,5107 | 1,5128 | 1,5061 |
| C ₃ -N | 1,1643 | 1,1622 | 1,1552 |
| C ₂ -H ₁ | 1,0967 | 1,0957 | 1,0936 |
| C ₂ -H ₂ | 1,0967 | 1,0957 | 1,0936 |
| C ₂ -H ₃ | 1,0884 | 1,0873 | 1,0851 |
| C ₃ -C ₁ -O | 118,73 | 118,73 | 118,95 |
| C ₂ -C ₁ -O | 118,88 | 119,13 | 118,81 |
| C ₁ -C ₃ -N | 176,88 | 177,29 | 177,09 |
| C ₁ -C ₂ -H ₁ | 105,58 | 105,55 | 105,54 |
| C ₁ -C ₂ -H ₂ | 105,58 | 105,55 | 105,54 |
| C ₁ -C ₂ -H ₃ | 110,90 | 110,91 | 110,98 |
| O-C ₁ -C ₂ -H ₁ | 121,91 | 121,93 | 121,94 |
| O-C ₁ -C ₂ -H ₂ | -121,91 | -121,93 | -121,94 |
| A_e | 10773,74 | 10720,01 | 10856,27 |
| B_e | 4062,59 | 4063,22 | 4096,26 |
| C_e | 3007,04 | 3003,08 | 3031,57 |

^a Pour la numérotation des atomes voir la figure 1.

Pour les formes énols, nous notons que l'ionisation affaiblit la liaison C₁-C₂ avec son allongement conséquent d'environ 0,08 Å.

Les calculs ont été effectués au niveau (R)MP2/aug-cc-pVTZ (Opt), (R)CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (SP), (R) CCSDT(T)/aug-cc-pVQZ (SP), (R) CCSDT (T)-F12/aug-cc-pVDZ (Opt), (R) CCSDT (T)-F12/aug-cc-pVTZ (SP) Opt signifient que des optimisations de géométrie complètes sont exécutées et SP signifie que des calculs en un seul point sont effectués, en utilisant les résultats nous avons pu tracer les diagrammes d'énergie d'AC⁺ représentés dans la Figure 2. On donne les énergies par rapport à l'énergie à l'équilibre de l'état fondamental d'AC neutre.

Tableau 2 : Energies électroniques totales (E), paramètres des géométries d'équilibre ^a (distances en Å; angles en degrés) et constantes rotationnelles (en MHz) d'AC-ol⁺ MIN1 (²A''), d'AC-ol⁺ MIN2 (²A''), TS1⁺ et TS2⁺ à l'équilibre obtenus par différentes approches .

| | AC-ol ⁺ MIN1 | | | AC-ol ⁺ MIN2 | | | TS1 ⁺ | TS2 ⁺ |
|--|-------------------------|-----------------|--------------------|-------------------------|-----------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|
| | CCSD(T)- F12/ AVDZ | CCSD(T)/ VTZ | CCSD(T)/ CBS+CV | CCSD(T)- F12/ AVDZ | CCSD(T)/ VTZ | CCSD(T)/ CBS+CV | CCSD(T)- F12/ AVDZ | CCSD(T)- F12/ AVDZ |
| E | -245,366380 | -245,300229 | -245,665513 | -245,362262 | -245,296130 | -245,661339 | -245,295483 | -245,337010 |
| C ₁ -O | 1,2896 | 1,2925 | 1,2860 | 1,2866 | 1,2895 | 1,2830 | 1,2467 | 1,2786 |
| C ₁ -C ₃ | 1,4319 | 1,4335 | 1,4278 | 1,4299 | 1,4319 | 1,4263 | 1,4892 | 1,4345 |
| C ₁ -C ₂ | 1,4122 | 1,4142 | 1,4072 | 1,4170 | 1,4189 | 1,4118 | 1,4928 | 1,4435 |
| C ₃ -N | 1,1642 | 1,1636 | 1,1567 | 1,1641 | 1,1633 | 1,1565 | 1,2154 | 1,1776 |
| O-H ₃ | 0,9767 | 0,9775 | 0,9741 | 0,9759 | 0,9767 | 0,9733 | 0,9856 | 0,9864 |
| C ₂ -H ₁ | 1,0837 | 1,0825 | 1,0804 | 1,0862 | 1,0851 | 1,0829 | 1,0856 | 1,0808 |
| C ₂ -H ₂ | 1,0853 | 1,0841 | 1,0819 | 1,0842 | 1,0829 | 1,0807 | 1,0856 | 1,0808 |
| C ₃ -C ₁ -O | 120,70 | 120,65 | 120,54 | 115,42 | 115,45 | 115,45 | 139,34 | 118,90 |
| C ₂ -C ₁ -O | 117,75 | 117,84 | 117,88 | 124,45 | 124,30 | 124,30 | 133,76 | 118,71 |
| C ₁ -C ₃ -N | 179,85 | 179,70 | 179,57 | 176,19 | 176,78 | 176,48 | 95,90 | 179,02 |
| H ₃ -O ₂ -C ₁ | 114,12 | 113,62 | 114,27 | 114,07 | 113,47 | 114,26 | --- | --- |
| C ₁ -C ₂ -H ₁ | 119,63 | 119,65 | 119,61 | 120,52 | 120,52 | 120,49 | 116,10 | 118,94 |
| C ₁ -C ₂ -H ₂ | 118,85 | 118,94 | 118,90 | 119,17 | 119,25 | 119,22 | 116,10 | 118,94 |
| O-C ₁ -C ₂ -H ₁ | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | --- | --- |
| O-C ₁ -C ₂ -H ₂ | 180,0 | 180,0 | 180,0 | 180,0 | 180,0 | 180,0 | --- | --- |
| H ₃ .O-C ₁ -C ₂ | 180,0 | 180,0 | 180,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | --- | --- |
| A_e | 10830,88 | 10789,65 | 10887,40 | 10710,46 | 10698,40 | 10797,01 | --- | --- |
| B_e | 4174,69 | 4170,87 | 4211,18 | 4216,68 | 4205,42 | 4245,12 | --- | --- |
| C_e | 3013,25 | 3008,07 | 3036,63 | 3025,53 | 3018,78 | 3047,08 | --- | --- |

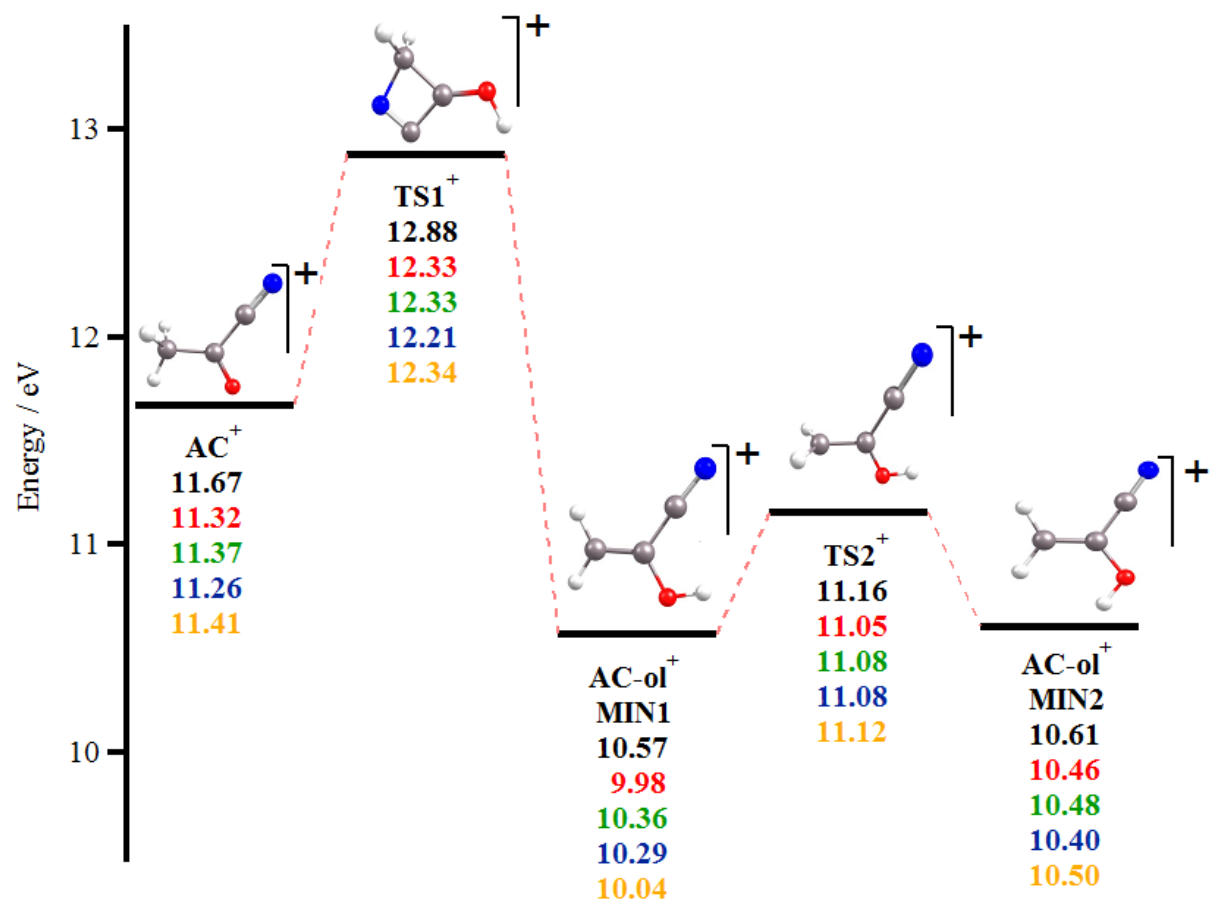


Figure 2 : Diagramme d'énergie potentielle d'AC⁺. Les énergies en noir, rouge, vert, bleu et jaune sont celles calculées au niveau (R)MP2/aug-cc-PVTZ (Opt), (R)CCSD (T)/aug-cc-pVTZ (SP), (R)CCSDT(T)/aug-cc-pVQZ (SP), (R)CCSDT (T)-F12/aug-cc-pVDZ (Opt), (R)CCSDT (T)-F12/aug-cc-pVTZ (SP) respectivement.

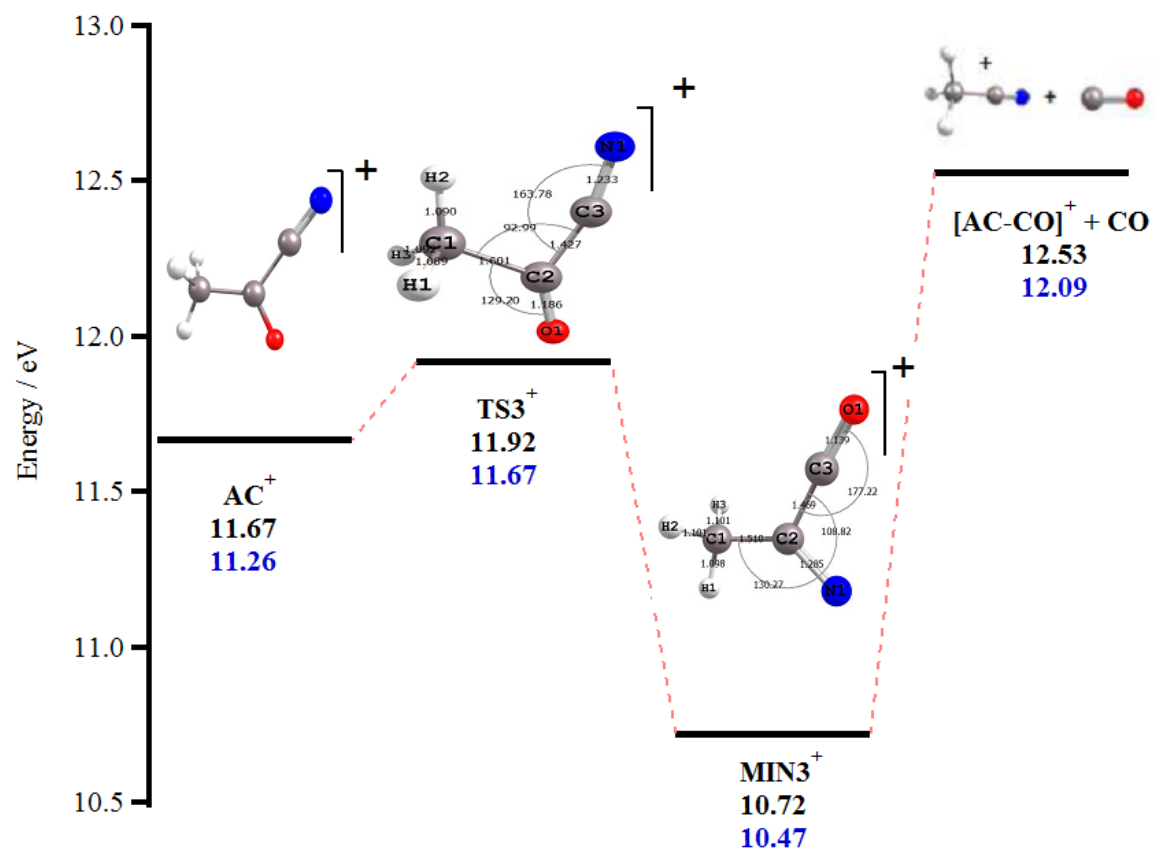


Figure 3 : Profil énergétique pour la décarbonation du cation AC^+ calculé au niveau (R)MP2/aug-cc-pVTZ (en noir). Nous donnons également les principaux paramètres géométriques de $TS3^+$ et $MIN3^+$ (distances en Å et angles en degrés). Les énergies en bleu sont celles calculées au niveau (R)CCSD(T)/aug-cc-pVDZ. Les énergies sont données par rapport à l'état fondamental AC (neutre).

Le cation possède une forme kéto (AC^+) et deux structures minimales de forme énoles ($AC-ol^+$ MIN1 et $AC-ol^+$ MIN2) et deux états de transition ($TS1^+$ et $TS2^+$). Pour le cation, les formes énoles sont plus stables que la forme kéto (de ~ 1 eV). AC^+ se transforme à la forme énoles par transfert intramoléculaire d'un proton H en passant par un état de transition $TS1^+$ de C_1 vers O_1 (voir la Figure 1). La barrière d'énergie potentielle pour cette conversion est calculée ~ 1 eV. $AC-ol^+$ MIN1 et $AC-ol^+$ MIN2 sont séparés par une barrière d'énergie potentielle $\sim 0,7$ eV où nous avons localisé $TS2^+$.

Nous avons aussi examiné la réaction de décarbonilation d' AC^+ où un état de transition supplémentaire et une 3^{ème} structure minimale ont été trouvés (dénommés $MIN3^+$ et $TS3^+$ dans la Figure 3). Ces derniers ont été calculés au niveau MP2/aug-cc-pVTZ et (R)CCSD(T)/aug-cc-pVDZ.

4.2 Spectroscopie IR :

Au cours de ce travail nous avons calculé des fréquences harmoniques très précises pour l'espèce AC^+ et de ses tautomères. Ces calculs ont été faits en appliquant la théorie décrite dans le chapitre 3 (page 70) pour AC neutre. Les fréquences calculées sont résumées dans le Tableau 3.

Pour les composés ioniques la méthode MP2 fournit des résultats peu fiables. Dans certains cas les différences par rapport aux valeurs CCSD(T) atteignent $800-1000\text{ cm}^{-1}$. L'échec de MP2 dans les cas d'espèces à couches ouvertes (open-shell) est bien connu et principalement lié au problème de contamination du spin [5]. Pour cette raison, dans le Tableau 7, seules les fréquences harmoniques calculées au niveau CCSD(T)-F12/aug-cc-pVDZ et les intensités harmoniques calculées en CCSD(T)/cc-pVTZ sont reportées. Pour prédire les fréquences anharmoniques, nous avons utilisé les corrections anharmoniques calculées avec l'approche CCSD/cc-pVDZ. Les prédictions résultantes devraient donc être moins précises que celles données pour les espèces neutres. Sur la base des différences observées entre CCSD(T) et les fréquences harmoniques ω_{best} observées pour AC, $AC-ol$ MIN1, et $AC-ol$ MIN2 (en moyenne: 1,1%), une précision moyenne de 2% est attendue.

Tableau 3 : Fréquences harmoniques (ω en cm^{-1}) et anharmoniques (ν en cm^{-1}) et intensités IR (I en km/mol) d'AC⁺, d'AC-ol⁺ MIN1 et d'AC-ol⁺ MIN2.^a

| | | AC ⁺ | | | | AC-ol ⁺ MIN1 | | | | AC-ol ⁺ MIN2 | | | |
|-----------------|-----|------------------|----------|-------------|--------|-------------------------|----------|-------------|--------|-------------------------|----------|-------------|--------|
| | | CCSD(T)-F12/AVDZ | | CCSD(T)/VTZ | | CCSD(T)-F12/AVDZ | | CCSD(T)/VTZ | | CCSD(T)-F12/AVDZ | | CCSD(T)/VTZ | |
| | | ω | ω | I | ν | ω | ω | I | ν | ω | ω | I | ν |
| v ₁ | a' | 3181,3 | 3184,7 | 48,63 | 3036,1 | 3648,01 | 3653,2 | 353,55 | 3464,3 | 3658,22 | 3662,8 | 318,15 | 3473,8 |
| v ₂ | | 3015,4 | 3019,2 | 86,12 | 2891,8 | 3284,58 | 3285,7 | 76,20 | 3139,1 | 3272,34 | 3273,5 | 64,02 | 3127,7 |
| v ₃ | | 2251,2 | 2334,4 | 142,10 | 2246,3 | 3151,16 | 3156,4 | 93,67 | 2955,0 | 3142,62 | 3148,0 | 84,37 | 3030,1 |
| v ₄ | | 1570,3 | 1570,7 | 28,50 | 1534,6 | 2255,92 | 2329,3 | 185,85 | 2178,5 | 2258,91 | 2330,9 | 247,31 | 2275,1 |
| v ₅ | | 1420,7 | 1422,6 | 29,68 | 1369,3 | 1569,22 | 1566,7 | 172,30 | 1526,0 | 1544,13 | 1540,7 | 231,63 | 1498,5 |
| v ₆ | | 1322,6 | 1321,3 | 39,46 | 1284,0 | 1490,44 | 1493,3 | 122,54 | 1455,1 | 1513,58 | 1517,9 | 132,57 | 1473,0 |
| v ₇ | | 1074,4 | 1072,4 | 32,24 | 1047,7 | 1428,61 | 1433,3 | 124,78 | 1369,0 | 1444,92 | 1451,0 | 25,61 | 1397,5 |
| v ₈ | | 984,0 | 982,4 | 36,24 | 966,8 | 1193,62 | 1195,3 | 138,96 | 1154,4 | 1169,71 | 1172,5 | 166,11 | 1130,1 |
| v ₉ | | 715,9 | 712,2 | 17,39 | 697,4 | 1027,35 | 1028,4 | 0,47 | 989,2 | 1017,10 | 1018,2 | 2,84 | 954,8 |
| v ₁₀ | | 489,3 | 499,1 | 2,72 | 498,5 | 798,53 | 799,0 | 0,77 | 792,9 | 804,62 | 804,7 | 16,98 | 798,7 |
| v ₁₁ | | 338,6 | 337,8 | 12,05 | 335,3 | 581,59 | 586,9 | 3,77 | 581,3 | 579,31 | 585,4 | 9,59 | 579,5 |
| v ₁₂ | | 159,5 | 164,0 | 10,72 | 163,5 | 422,29 | 421,8 | 0,39 | 418,2 | 427,75 | 428,0 | 18,24 | 421,9 |
| v ₁₃ | a'' | 3103,4 | 3105,9 | 71,36 | 3104,3 | 167,69 | 173,7 | 17,49 | 173,0 | 174,57 | 179,0 | 6,58 | 178,7 |
| v ₁₄ | | 1439,1 | 1443,4 | 32,65 | 1407,9 | 955,77 | 952,5 | 94,87 | 928,3 | 926,37 | 924,6 | 128,77 | 904,7 |
| v ₁₅ | | 988,8 | 990,3 | 58,16 | 984,0 | 711,23 | 716,7 | 103,26 | 698,2 | 696,35 | 701,7 | 98,57 | 677,8 |
| v ₁₆ | | 552,7 | 561,1 | 0,74 | 555,1 | 610,63 | 616,8 | 29,24 | 604,8 | 621,90 | 630,7 | 14,16 | 619,2 |
| v ₁₇ | | 210,3 | 222,5 | 8,94 | 220,2 | 428,04 | 429,9 | 0,53 | 409,8 | 384,80 | 389,5 | 0,20 | 371,2 |
| v ₁₈ | | 157,2 | 143,6 | 3,80 | 142,8 | 222,41 | 233,1 | 14,47 | 231,1 | 218,84 | 227,7 | 1,05 | 225,4 |

Les résultats rapportés et discutés ci-dessus fournissent une information utile à l'identification de ces ions dans l'ISM et dans les atmosphères planétaires. Ceci permet la compréhension de l'origine des molécules organiques complexes existant dans l'espace interstellaire. Dans ce contexte, l'atmosphère de Titan, la plus grande lune de saturne, est considérée comme un modèle de la terre primitive [6]. Elle a été entièrement caractérisée par l'enregistrement de son spectre IR ; d'abord avec le spectromètre infrarouge à bord de Voyager 1, puis par l'observatoire spatial infrarouge (ISO) et plus récemment avec les instruments à bord du vaisseau spatial Cassini.

Cependant l'observation spatiale des espèces en phase gazeuse est habituellement effectuée en utilisant la spectroscopie rotationnelle. De nos jours, les paramètres de rotation peuvent être prédits avec une précision telle qu'ils peuvent être utilisés non seulement pour guider les mesures en laboratoire, mais aussi pour appuyer des observations astronomiques. Ceci est d'un grand intérêt dans le cas d'espèces instables de courte durée de vie, dont la production en laboratoire pourrait être particulièrement difficile, mais qui peuvent exister dans l'ISM ou dans les atmosphères planétaires. A titre d'exemple, l'atmosphère de Titan est caractérisée par une chimie organique riche et complexe [7]. Les mesures récentes de sa composition par le spectromètre de masse Ion Neutre (INMS) et le Spectromètre Plasma Cassini (CAPS) ont révélé l'abondance d'espèces cationiques et anioniques organiques [7]. D'où l'importance de la caractérisation précise des paramètres spectroscopiques d' AC^+ en utilisant la théorie validée pour AC neutre dans le chapitre 3. Les constantes rotationnelles d' AC^+ , $AC-ol^+$ MIN1 et $AC-ol^+$ MIN2 sont reportées dans le tableau 4.

Tableau 4 : Constantes rotationnelles (MHz), quartiques (kHz) et sextiques (Hz) , de distorsion- centrifuge ainsi que les composantes du moment dipolaire (en Debye) d'AC⁺, d'AC-ol⁺ MIN1 et d'AC-ol⁺ MIN2.

| | AC ⁺ | AC-ol ⁺ MIN1 | AC-ol ⁺ MIN2 |
|----------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | <i>Best</i> ^a | <i>Best</i> ^a | <i>Best</i> ^a |
| A_0 | 10832,09 | 10816,53 | 10729,67 |
| B_0 | 4088,21 | 4208,27 | 4241,88 |
| C_0 | 3020,62 | 3025,59 | 3036,27 |
| | CCSD(T)/VTZ | CCSD(T)/VTZ | CCSD(T)/VTZ |
| D_J | 0,919 | 0,603 | 0,607 |
| D_{JK} | 17,422 | 20,246 | 18,712 |
| D_K | 5,727 | -8,817 | -7,272 |
| d_J | 0,322 | 0,194 | 0,198 |
| d_K | 11,535 | 11,795 | 11,038 |
| | CCSD/VDZ | CCSD/VDZ | CCSD/VDZ |
| H_J | $0,814 \times 10^{-3}$ | $2,451 \times 10^{-4}$ | $2,545 \times 10^{-4}$ |
| H_{JK} | 0,163 | 0,190 | 0,166 |
| H_{KJ} | -0,289 | -0,439 | -0,380 |
| H_K | 0,234 | 0,283 | 0,248 |
| h_J | $4,126 \times 10^{-4}$ | $1,217 \times 10^{-4}$ | $1,266 \times 10^{-4}$ |
| h_{JK} | $0,857 \times 10^{-1}$ | $0,956 \times 10^{-1}$ | $0,837 \times 10^{-1}$ |
| h_K | 0,585 | 0,525 | 0,443 |
| | CCSD(T)/VTZ | CCSD(T)/VTZ | CCSD(T)/VTZ |
| μ_a | +4,433 | -3,980 | -6,608 |
| μ_b | +1,628 | +0,304 | 1,855 |

^a Meilleure estimation des constantes rotationnelles d'équilibre à partir de l'équation (3.1) corrigée par des corrections vibrationnelles (Eq. (3.2)) au niveau MP2/AVTZ. La meilleure estimation des constantes de distorsion centrifuge quartique (Eq. (3.6)).

La situation est légèrement différente pour les espèces ioniques AC^+ , $AC\text{-ol}^+$ MIN1 et $AC\text{-ol}^+$ MIN2 par rapport aux espèces neutres, pour lesquelles les meilleures estimations des constantes rotationnelles à l'équilibre (best-estimated) dérivées de l'équation (3.1) sont encore disponibles, mais elles sont complétées par des corrections dues aux vibrations au niveau CCSD/cc-pVDZ. Étant donné que ces corrections sont inférieures à 1% des valeurs d'équilibre correspondantes, la précision globale de nos meilleures estimations pour les constantes de rotation de l'état fondamental de vibration peut être considérée comme non affectée. Les constantes centrifuges de distorsion quartiques sont celles calculées au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ, pour lesquelles il est prévu une erreur relative moyenne de $\sim 4\%$. Les constantes de distorsion centrifuge sextiques sont calculées au niveau CCSD/cc-pVDZ et devraient fournir de bonnes estimations qualitatives.

4.3 Spectre SPES (Slow PhotoElectron Spectroscopy) d'AC:

Nos travaux théoriques et expérimentaux se sont concentrés sur la spectroscopie de la forme cationique d'AC. Les ions sont produits à partir de la photoionisation de la molécule neutre. Les spectres de photoélectrons lents (SPES) présentent des structures correspondant à la population des niveaux vibrationnels d' AC^+ . L'interprétation et l'attribution du spectre expérimental sont basées sur les calculs théoriques des structures, fréquences harmoniques, anharmoniques et le calcul des états excités d' AC^+ . Le spectre SPES d'AC est présenté dans la Figure 4.

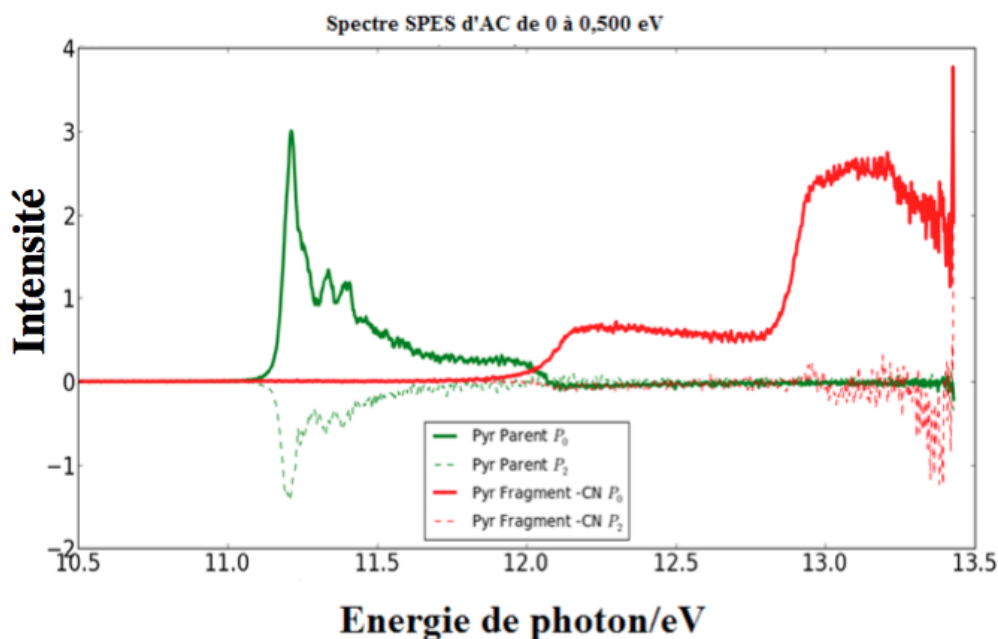


Figure 4 : Spectre SPES d' AC^+ en fonction de l'énergie des photons entre 11 et 13,5 eV.

Les optimisations des structures moléculaires, ainsi que les calculs des fréquences harmoniques et anharmoniques, étaient réalisés en employant les calculs au niveau CCSD(T)-F12/AVDZ. Tous ces calculs ont été effectués dans le groupe ponctuel C_s pour AC et son cation (AC^+).

Dans cette expérience, nous avons utilisé pour les photons une résolution modérée résultant en donnant une largeur de bande typique d'environ 2,5 meV et une précision en énergie absolue de ± 3 meV. Le flux de photons a été contrôlé et normalisé en utilisant une photodiode VUV (IRD AXUV100). Pour la collecte des signaux en coïncidence, les électrons et les ions sont extraits dans des directions opposées vers un détecteur puis vers un spectromètre de masse à temps de vol (TOF).

La Figure 5 représente le spectre 2D complet d'AC dans la gamme de photons d'énergie de 11 à 13,30 eV. L'énergie d'ionisation est supérieure à 11,15 eV. La première transition intense à $h\nu = 11,20$ eV est attribuée à la transition photoionisation d'AC (\tilde{X}^1A') + $h\nu \rightarrow AC^+ + (\tilde{X}^2A') + e^-$. Cette transition définit l'énergie d'ionisation (IE) d'AC. Pour des énergies supérieures, plusieurs lignes lumineuses sont observées. Elles correspondent à des états vibrationnels cationiques et électroniques qui sont principalement peuplés par un processus de photoionisation directe.

Le spectre SPES d'AC dans la gamme d'énergie de photons 11-13 eV est représenté dans la partie inférieure de la figure 5. Il est déduit de notre spectre 2D en sommant seulement les photoélectrons possédant des énergies cinétiques entre 0 et 100 meV. Dans le spectre SPES, le signal d'apparition est d'environ 11,20 eV et présente plusieurs pics distincts à 11,23, 11,25, 11,27, 11,29, 11,37 et 11,40 eV. Le pic de l'intensité la plus forte est à 11,20 eV tandis que les pics à 11,23, 11,25, 11,27, 11,29, 11,37 et 11,40 eV sont relativement faibles par rapport à celui de 11,20 eV.

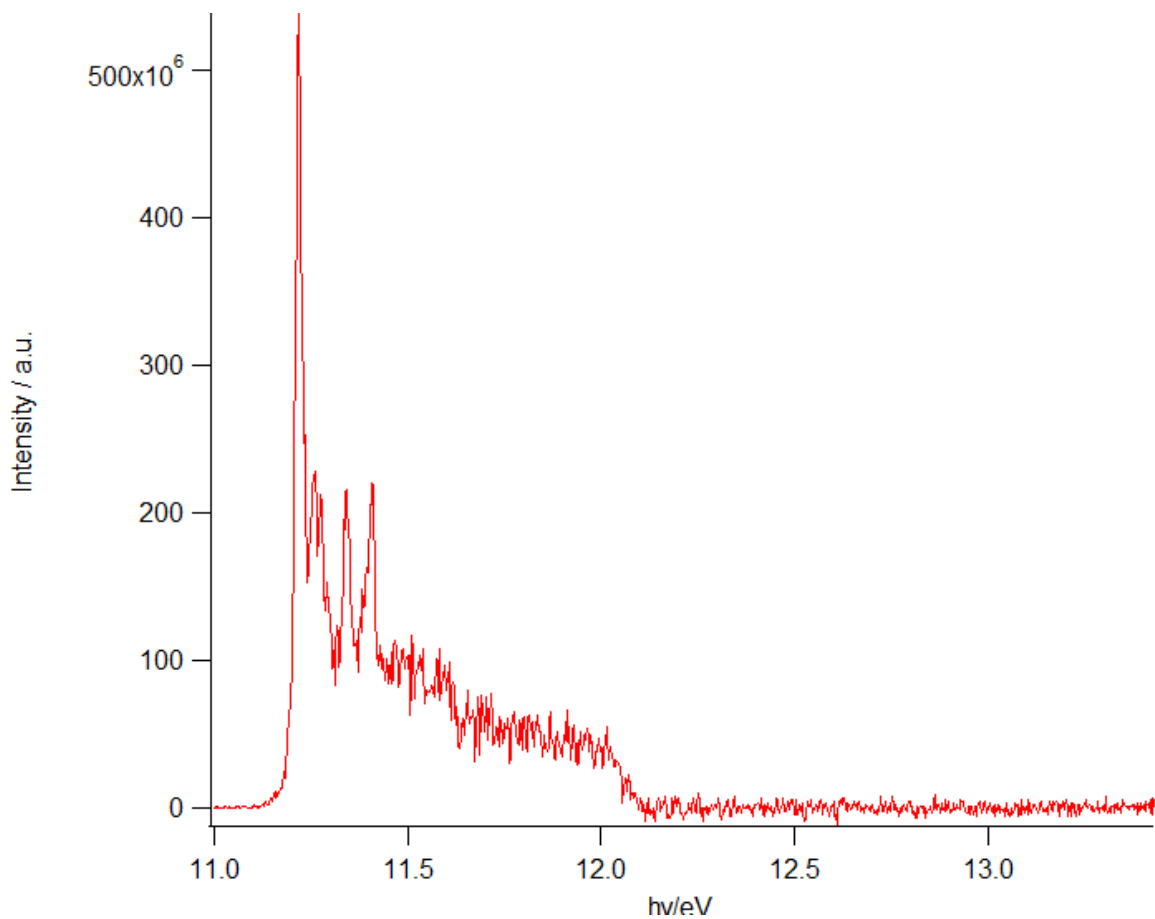
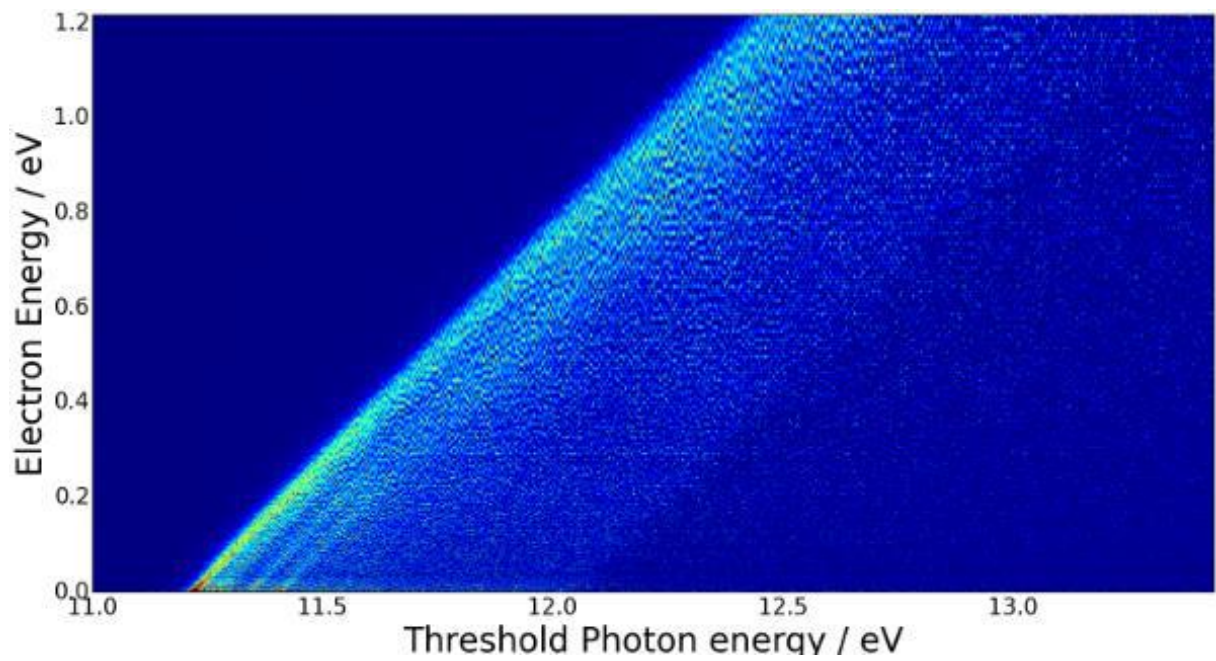


Figure 5 : Figure supérieure : spectre 2D d'AC qui donnent les énergies cinétiques photoélectrons en fonction de l'énergie des photons. Figure inférieure : spectre photoélectronique lent (SPES) (ligne rouge) déduit du spectre 2D.

Les paramètres géométriques d'équilibre d'AC et de son cation au niveau CCSD(T)-F12/aug-cc-VDZ sont donnés dans le Tableau 5. L'inspection des paramètres géométriques révèlent que peu de paramètres changent entre l'espèce neutre (AC) et l'espèce ionique (AC⁺). Ce qui induit un spectre SPES très simple et qui contient peu de structures. Les principaux changements entre l'AC neutre et son cation (AC⁺) sont les longueurs de liaison de C₁-O₃ (~0,04 Å) et C₁-C₂ (~0,01 Å) et les angles de liaison de C₂-C₁-O (~ 6,6 °) et C₁- C₃-N (~ 1,2 °), C₁- C₂-H₃ (1,5°), C₁- C₂-H₁ (4°).

Tableau 5 : Paramètres géométrique (distance en Å et angles en degré) d'AC neutre et son ion AC⁺ calculés au niveau CCSD(T)-F12/aug-cc-pVDZ.

| | AC | AC ⁺ |
|--|-------|-----------------|
| C₁-C₂ | 1,49 | 1,46 |
| C₁-C₃ | 1,47 | 1,44 |
| C₃-N | 1,17 | 1,12 |
| C₁-O | 1,21 | 1,23 |
| C₂-H₁ | 1,09 | 1,09 |
| C₂-H₂ | 1,09 | 1,09 |
| C₂-H₃ | 1,08 | 1,08 |
| N-C₃-C₁ | 178,8 | 177,8 |
| C₃-C₁-O | 119,8 | 113,0 |
| O-C₁-C₂ | 125,4 | 121,9 |
| C₁-C₂-H₃ | 109,7 | 112,3 |
| C₁-C₂-H₁ | 109,3 | 106,1 |
| C₁-C₂-H₂ | 109,3 | 106,1 |

Les fréquences harmoniques et anharmoniques des 18 modes de vibrations de l'état fondamental (\tilde{X}^2A') d'AC⁺ sont données dans le tableau 6. Ces fréquences sont présentées dans un ordre décroissant sous une symétrie a' (vibrations dans le plan). De même pour celles de symétrie a'' (vibrations hors plan). Ces calculs ont été menés au niveau CCSD(T)-F12/aug-cc-pVDZ dans le groupe ponctuel C_s.

Tableau 6 : Fréquences harmoniques et anharmoniques (cm^{-1}) d' AC^+ calculées au niveau CCSD(T)-F12/ cc-PVDZ-F12.

| CCSD(T)-F12/cc-PVDZ-F12 | | | | | | | | | |
|-------------------------|-----|------|------|--|-----|-----|------|------|--|
| no. | sym | har | anh | | no. | sym | har | anh | |
| 1 | a' | 3185 | 2993 | | 10 | a' | 714 | 671 | |
| 2 | a' | 3107 | 2920 | | 11 | a' | 487 | 457 | |
| 3 | a' | 3021 | 2839 | | 12 | a' | 340 | 319 | |
| 4 | a' | 2248 | 2113 | | 13 | a' | 155 | 145 | |
| 5 | a' | 1568 | 1473 | | 14 | a'' | 1424 | 1338 | |
| 6 | a' | 1446 | 1359 | | 15 | a'' | 993 | 933 | |
| 7 | a' | 1325 | 1245 | | 16 | a'' | 551 | 517 | |
| 8 | a' | 1074 | 1009 | | 17 | a'' | 212 | 199 | |
| 9 | a' | 985 | 925 | | 18 | a'' | 170 | 159 | |

Attribution du spectre SPES d' AC^+ :

D'après les règles de sélection pour la photoionisation directe, seuls les modes de symétries a' et les quanta paires de symétrie a'' sont permis, par contre les quantas impairs de vibrations de symétrie a'' ne le sont pas. Etant donné que les structures moléculaires d' AC neutre et son cation sont peu différentes (cf. Tableau 5) et en se basant sur le principe de Franck-Condon, la bande d'origine pour la transition d'ionisation d' AC devrait être intense. En se basant sur les résultats des calculs, le pic à $h\nu = 11,20$ eV est donc affecté à la bande d'origine pour la transition d'ionisation d' AC . L'énergie d'ionisation calculée au niveau

CCSD(T)-F12/aug-cc-VDZ (11,26 eV) est très proche de la valeur expérimentale IE (AC) = 11,21 eV déterminée du spectre SPES.

Les pics de photoélectrons dans la gamme d'énergie 11 à 11,5 eV et leurs attributions sont présentés dans le Tableau 7 et la Figure 6. Notons que l'attribution correspond au maximum des bandes. Nous sommes tout à fait confiants dans les attributions des bandes isolées, par contre les attributions des bandes combinées (par exemple le pic à 11,273 eV) ont été déduites.

Tableau 7 : Attribution des fréquences observées des bandes SPES

| Attribution des pics | Energies observées (eV) | Fréquences observées (cm ⁻¹) | Fréquences anharmonique CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12 |
|--|-------------------------|--|---|
| $\tilde{X} 0_0^0$ | 11,216 | 0 | |
| $\tilde{X} 12_0^1$ | 11,256 | 322 | 319 |
| $\tilde{X} 11_0^1$ or $\tilde{X} 12_0^1 13_0^1$ | 11,273 | 459 | 457, 464 |
| $\tilde{X} 12_0^2$ | 11,296 | 645 | 638 |
| $\tilde{X} 10_0^1 13_0^1$ | 11,316 | 806 | 816 |
| $\tilde{X} 12_0^3$ | 11,336 | 967 | 957 |
| $\tilde{X} 8_0^1$ | 11,341 | 1008 | 1009 |
| $\tilde{X} 12_0^4$ | 11,376 | 1290 | 1276 |
| $\tilde{X} 12_0^4 13_0^1$ | 11,393 | 1427 | 1421 |
| $\tilde{X} 5_0^1$ | 11,401 | 1492 | 1473 |
| $\tilde{X} 12_0^1 7_0^1$ | 11,408 | 1551 | 1564 |

Les affectations de certains modes de vibrations sont guidées par les fréquences anharmoniques et la décomposition des modes normaux sur les coordonnées internes correspondantes. Nous avons attribué entièrement ces bandes vibrationnelles à la population vibrations pures ou aux modes de combinaison cationiques (AC⁺) 5, 7, 8, 10, 11, 12 et 13 de symétrie a'. On déduit v_{12}^+ (322 cm⁻¹), $2v_{12}^+$ (645 cm⁻¹), $3v_{12}^+$ (967 cm⁻¹), $4v_{12}^+$ (1290 cm⁻¹), v_{11}^+ (459 cm⁻¹), v_{8}^+ (1008 cm⁻¹), v_{5}^+ (1492 cm⁻¹). D'autres pics peuvent être attribués en tant que bandes de combinaison, par exemple, les pics à 806 et 1434 cm⁻¹ sont affectés à $v_{10}^+ + v_{13}^+$ et $4v_{12}^+ + v_{13}^+$ respectivement.

Les transitions à $h\nu = 11,341$ eV, $h\nu = 11,273$ eV, $h\nu = 11,256$ eV et $h\nu = 11,401$ eV dans le spectre SPES sont parmi les transitions les plus intenses.

Elles sont affectées à $\nu_8^+ = 1008 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{11}^+ = 469 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{12}^+ = 645 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_5^+ = 1492 \text{ cm}^{-1}$ respectivement. Ces 4 transitions représentent les principales différences géométriques entre AC et son cation AC^+ .

Les modes ν_8^+ , ν_{11}^+ , ν_{12}^+ et ν_5^+ correspondent respectivement à la déformation angulaire (dans le plan) impliquant l'angle $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-H}_1$ (différence $\sim 4^\circ$ entre AC et AC^+), $\text{C}_2\text{-C}_1\text{-O}$ (différence $\sim 6,68^\circ$ entre AC et AC^+), $\text{C}_1\text{-C}_3\text{-N}$ (différence $\sim 1,22^\circ$ entre AC et AC^+) et $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-H}_3$ (différence $\sim 1,53^\circ$ entre AC et AC^+).

Le spectre SPES devient plus complexe dans la région 11,5 à 13,5 eV. Il contient plusieurs pics non résolus découlant de groupes de vibration ayant des fréquences similaires et plus probablement de leur progressions.

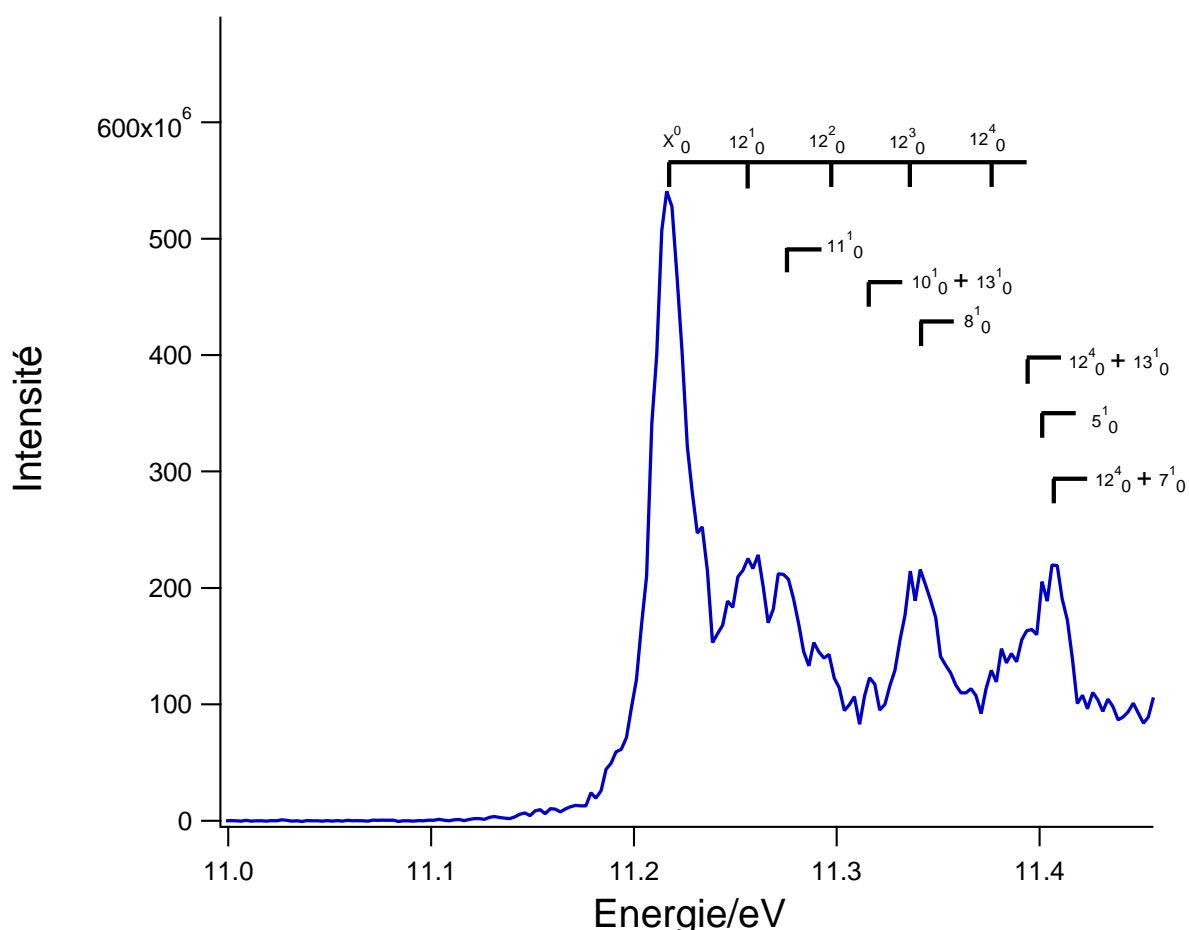


Figure 6 : Spectre SPES, où les lignes en peigne correspondent aux attributions indicatives.

Dans la partie qui suit nous avons essayé de comprendre et d'interpréter le spectre en rouge de la Figure 4. On remarque une augmentation du signal d'une énergie $E \sim 13$ eV. Pour cela nous avons procédé aux calculs des états excités de CH_3COCN^+ et de CH_3CNCO^+ , nous avons calibré nos calculs par rapport au premier pic du spectre SPES correspondant à l'énergie d'ionisation d'AC d'AC. Les calculs des états excités au niveau MRCI/AVTZ sont représentés par des courbes d'énergie potentielle dans les Figures 7 et 8.

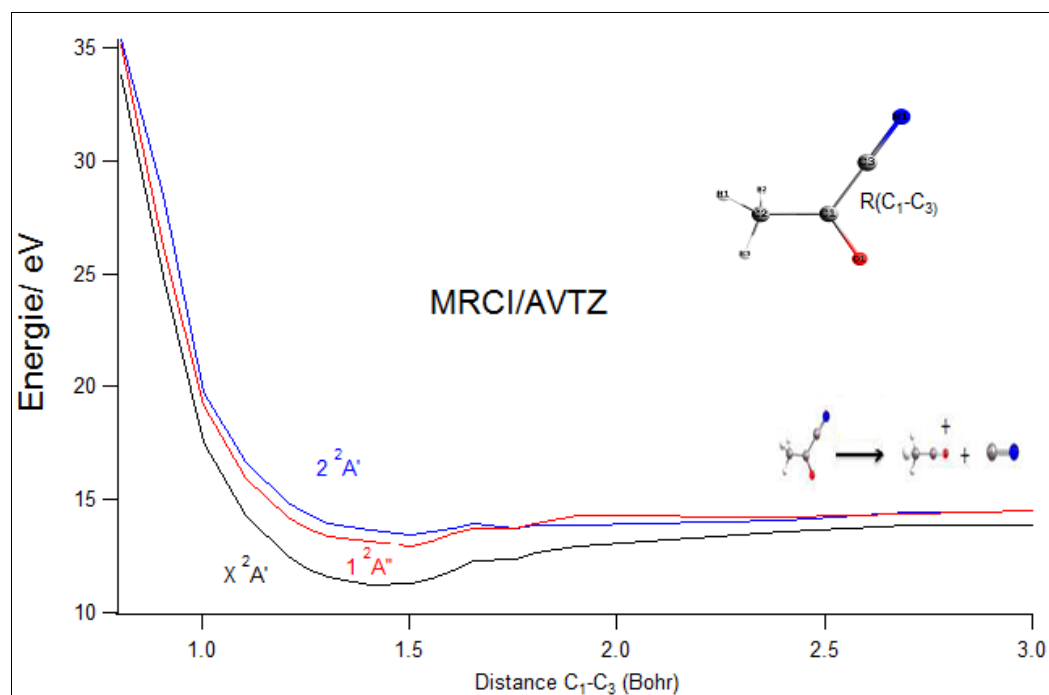


Figure 7 : Courbes d'énergie potentielle de CH_3COCN (AC). Energie en fonction de la distance $\text{C}_1\text{-C}_3$ (Å°)

En plus de l'état fondamental d'AC⁺ (\tilde{X}^2A'') nous avons aussi calculé le 1^{er} état excité $1^2A''$. Il possède un minimum à 13 eV. Ce dernier correspond au premier pic du spectre SPES représenté en rouge dans la figure 4. Nous avons aussi calculé le deuxième état excité $2^2A''$ qui est de l'ordre de 14 eV. Ce dernier nous ne pouvons pas l'attribuer dans nos spectres car nos mesures s'arrêtent à 13,5 eV. Nous avons constaté aussi que les états excités de spin quartet sont trop hauts en énergie. C'est pour cela que nous ne les avons pas présentés dans les Figures 7 et 8.

D'après les courbes d'énergie potentielle nous constatons que l'asymptote correspondante à la perte de CN est localisée à 12,20 eV. Cette valeur sera discutée en détail dans la partie réactivité. Les configurations électroniques des états excités sont données dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Configurations électroniques de CH_3COCN^+

| Etats | Configurations |
|-----------------|--|
| \tilde{X}^2A' | $0,88 \times \{(13a')^2(11a')^2(12a')^2(1a'')^2(2a'')^2(15a')^1(14a')^2(3a'')^2\}$ |
| $1^2A'$ | $0,88 \times \{(13a')^2(11a')^2(12a')^2(1a'')^2(2a'')^2(15a')^2(14a')^1(3a'')^2\}$ |
| $1^2A''$ | $0,91 \times \{(13a')^2(11a')^2(12a')^2(1a'')^2(2a'')^2(15a')^2(14a')^2(3a'')^1\}$ |

L' AC^+ est décrit par la configuration électronique dominante $\{(13a')^2(11a')^2(12a')^2(1a'')^2(2a'')^2(15a')^1(14a')^2(3a'')^2\}$. Le 1^{er} état excité $1^2A'$ est obtenu après l'éjection d'un électron de l'orbitale moléculaire $14a'$. L'obtention du 2^{ème} état excité $1^2A''$ a lieu après l'éjection d'un électron de l'orbitale moléculaire $3a''$.

Nous avons aussi calculé les courbes d'énergie potentielle de CH_3CNCO^+ qui sont représentées dans la Figure 8.

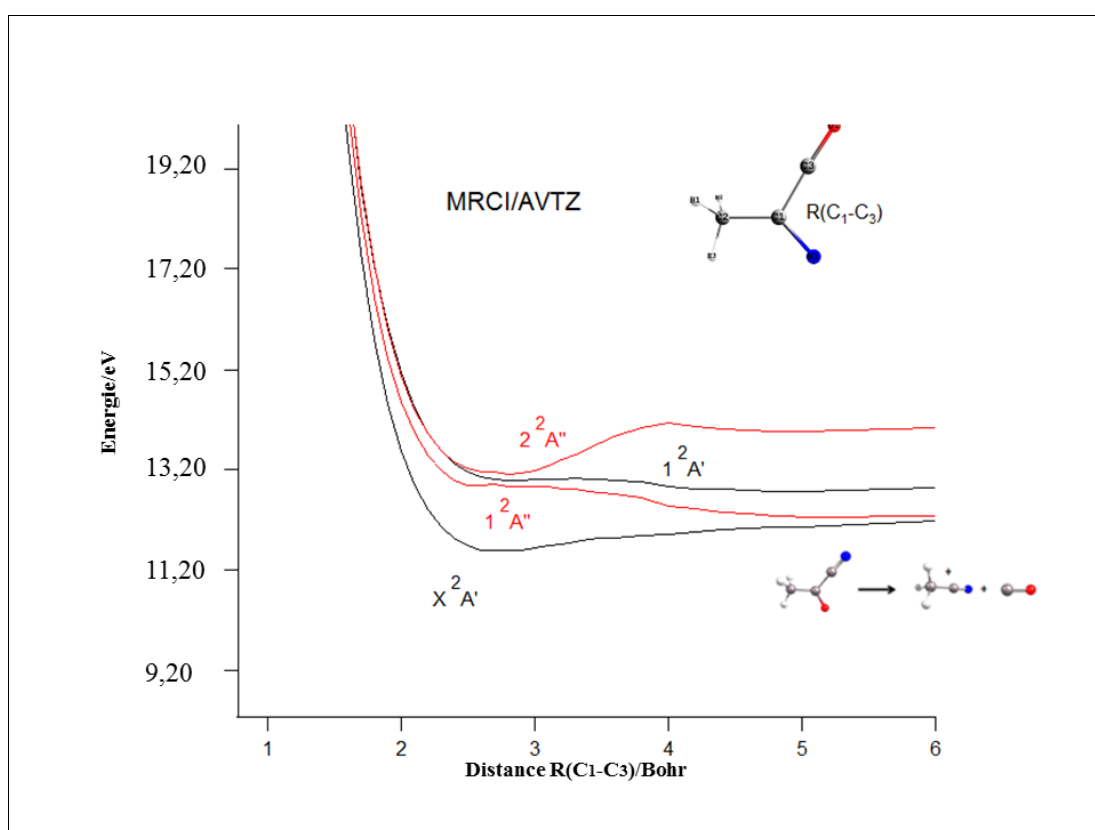


Figure 8 : Courbes d'énergie potentielle de CH_3CNCO^+ , en fonction de la distance $\text{C}_1\text{-C}_3$

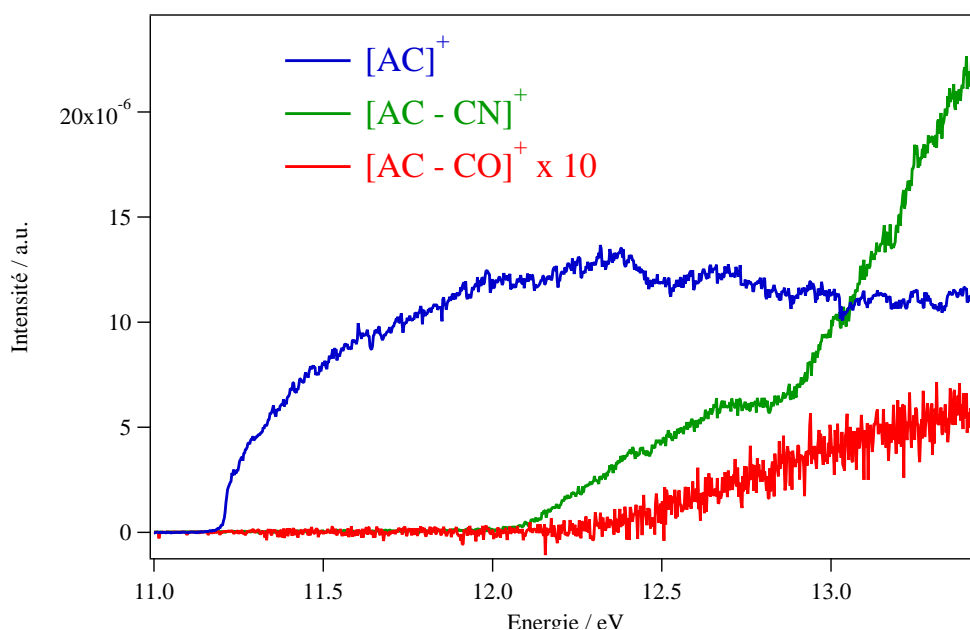
D'après les calculs des surfaces d'énergie potentielle, nous avons constaté que l'état fondamental d' CH_3CNCO^+ est un \tilde{X}^2A' . Nous avons calculé d'une part, le 1^{er} état excité $1^2A''$ et d'autre part, le deuxième état excité $1^2A'$. Nous avons remarqué aussi que les états excités de spin quartet sont trop hauts en énergie. C'est pour cela que nous ne les avons pas présentés. Les configurations électroniques des états excités sont données dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Configurations électroniques dominante de CH_3CNCO^+

| Etats | Configurations |
|-----------------|---|
| \tilde{X}^2A' | $0.98 \times \{(11a'')^2(2a'')^2(12a'')^2(13a'')^2(1a'')^2(3a'')^2(16a'')^2(15a'')^1\}$ |
| $1^2A'$ | $0.97 \times \{(11a'')^2(2a'')^2(12a'')^2(13a'')^2(1a'')^2(3a'')^2(16a'')^2(14a'')^1\}$ |
| $1^2A''$ | $0.71 \times \{(11a'')^2(2a'')^2(12a'')^2(13a'')^2(1a'')^2(3a'')^2(16a'')^2(4a'')^1\} + 0.67 \times \{(11a'')^2(2a'')^2(12a'')^2(13a'')^2(1a'')^2(3a'')^2(16a'')^2(5a'')^1\}$ |
| $2^2A''$ | $0.71 \times \{(11a'')^2(2a'')^2(12a'')^2(13a'')^2(1a'')^2(3a'')^2(16a'')^2(5a'')^1\} + 0.67 \times \{(11a'')^2(2a'')^2(12a'')^2(13a'')^2(1a'')^2(3a'')^2(16a'')^2(4a'')^1\}$ |

4.4 Energie d'ionisation (EI) :

Dans notre travail, les spectres de Photoion/Photoélectron en coïncidence (PEPICO) des monomères et les réactions vers les voies de fragmentation les plus basses sont enregistrées et seront discutées dans la partie réactivité de ce manuscrit. Le but principal de ce travail est de donner un aperçu général sur la stabilité et la réactivité d'AC dans des conditions interstellaires. Pour cela nous avons mesuré le spectre d'ionisation représenté dans la figure 9.



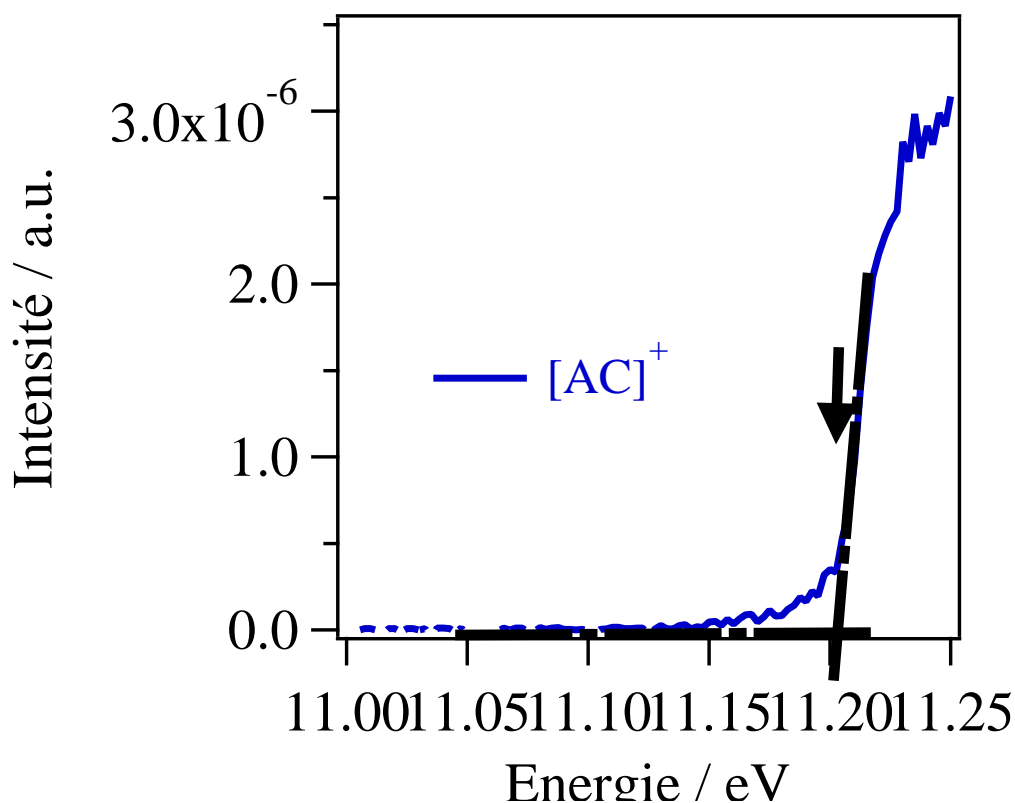


Figure 9 : Spectres PEPICO d'ion AC^+ en fonction de l'énergie des photons entre 11 et 13,5 eV.

La Figure 9 représente le spectre PEPICO d'AC. Au-dessous de 11 eV, aucun signal n'est enregistré. Nous remarquons une petite augmentation du signal à $h\nu \sim 11,2$ eV suivie par une augmentation brute à $h\nu > 12$ eV. Le début d'augmentation du signal noté par une flèche, correspond à l'énergie d'ionisation d'AC. En utilisant la méthode d'extrapolation linéaire nous déduisons l'énergie d'ionisation adiabatique $IE(AC) = 11,20 \pm 0,01$ eV. Cette valeur est très proche de la valeur unique disponible dans la littérature 11,21 eV mesurée par Katsumata et al [1] en utilisant la spectroscopie photoélectronique. La valeur de 11,21 eV correspond à l'intensité maximale de la transition 0_0^0 de la progression vibronique de la première bande du spectre photoélectronique. Nous considérons donc que la valeur trouvée par Katsumata et al [1] correspond à l'énergie d'ionisation verticale (VIE) d'AC plutôt qu'à l'énergie adiabatique (AIE) d'AC. Les deux valeurs sont proches en énergie. La différence entre AIE et VIE est seulement de l'ordre de 0,01 eV. Ces valeurs sont proches de notre valeur expérimentale. Ce qui valide les petits changements géométriques de la molécule ionisée par rapport à la molécule neutre constatée dans la partie 4.1.

L'énergie d'ionisation de la molécule AC peut être déduite par la soustraction des énergies d'AC et d'AC⁺ calculée dans le chapitre 3 pour le neutre et dans le chapitre 4 pour l'ion. Les énergies sont calculées avec les approches (R)MP2/aug-cc-PVTZ (Opt), (R)CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (SP), (R)CCSD(T)/aug-cc-pVQZ (SP), (R)CCSD(T)-F12/aug-cc-pVDZ (Opt), (R)CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ (SP) CCSD(T)-F12/AVTZ, CCSD(T)/CBS+CV et CCSD(T)/VTZ. Les énergies d'ionisation calculées avec les différentes méthodes citées précédemment sont résumées dans le Tableau 10.

Le Tableau 10 met en évidence les différents calculs fournissent des résultats très similaires qui sont en bon accord avec l'expérience. Particulièrement les deux méthodes CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ et CCSD(T)/CBS+CV. Ces dernières nous fournissant des résultats précis de l'ordre de 0,1 eV par rapport à l'expérience. On prend comme exemple l'énergie calculée au niveau (R)MP2/aug-cc-PVTZ (Opt)= 11,67 eV qui est proche de l'énergie calculée au niveau (R)CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ (SP)= 11,41 eV. Les énergies calculées sont proches de la valeur mesurée dans ce travail qui est EI= 11,20 ± 0,01 eV. Particulièrement les deux méthodes (R)CCSD(T)/aug-cc-pVQZ (en verte) et (R)CCSD(T)-F12/aug-cc-pVDZ (en bleu) donnent des résultats assez proches de l'expérience.

Tableau 10: Energie d'ionisation adiabatique d'AC, temps de calcul et espace disque des différentes approches.

| Méthode/base | Energie adiabatique | EI(exp) | Espace disk (GB) | Temps de calcul (seconde) |
|--|---------------------|---------|------------------|---------------------------|
| (R)MP2/aug-cc-PVTZ (Opt) | 11,67 | 11,20 | - | - |
| (R)CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (SP) | 11,32 | | 30,96 | 16156,79 |
| (R)CCSD(T)/aug-cc-pVQZ (SP) | 11,37 | | 286,85 | 78132,65 |
| (R)CCSD(T)-F12/aug-cc-pVDZ (Opt) | 11,26 | | 2,86 | 1368,31 |
| (R)CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ (SP) | 11,41 | | 17,23 | 10048,15 |
| CCSD(T)-F12/AVDZ Correction ^a ZPE | 11,21 | | - | - |
| CCSD(T)/VTZ Correction ^a ZPE | 11,06 | | - | - |
| CCSD(T)/CBS+CV Correction ^a ZPE | 11,28 | | - | - |

Le coût de calcul CPU et l'espace disque des méthodes explicitement corrélées (R)CCSD(T)-F12 sont néanmoins réduits par deux ordres de grandeur par rapport aux méthodes clusters couplées standard. Ce qui nous conduit à recommander l'utilisation des méthodes CCSD(T)-F12 pour le calcul des propriétés physico-chimiques des molécules prébiotiques de taille moyenne.

Par conséquent, on s'attend à une précision semblable pour les valeurs d'énergie d'ionisation adiabatique d'AC-ol MIN1 et AC-ol MIN2 représentées dans le Tableau 11. Il est à noter que les énergies d'ionisation des formes énol sont plus petites (par rapport à AC d'environ 1 eV (~ 23 kcal / mol) et diffèrent l'une de l'autre de seulement de 0,1 eV (~2 kcal/mol).

Tableau 11 : Energie d'ionisation adiabatique (en eV) d'AC-ol MIN1 et d'AC-ol MIN au niveau CCSD(T)-F12/aug-cc-pVDZ , CCSD(T)/cc-pVTZ et CCSD(T)/CBS+CV.

| | CCSD(T)-F12/AVDZ | | CCSD(T)/VTZ | | CCSD(T)/CBS+CV | |
|------------|------------------|--------------------------------|-------------|--------------------------------|----------------|--------------------------------|
| | Equilibre | Correction ^a ZPE | Equilibre | Correction ^a ZPE | Equilibre | Correction ^a ZPE |
| AC-ol MIN1 | 10,29 | 10,29 | 9,78 | 9,78 | 9,99 | 9,99 |
| AC-ol MIN2 | 10,40 | 10,39 | 9,89 | 9,88 | 10,09 | 10,08 |

4.5 Réactivité:

Dans notre travail, les spectres de Photoion/Photoélectron en coïncidence (PEPICO) des monomères et les réactions vers les voies de fragmentation les plus basses, correspondant à la perte de CN et CO sont enregistrées. Le but principal de ce travail est de donner un aperçu général sur la stabilité et la réactivité d'AC dans des conditions interstellaires. Par conséquent nous avons limité nos spectres à une énergie $h\nu=13,6$ eV. Ce domaine d'énergie de photons correspond aux régions interstellaires où l'hydrogène atomique n'est pas ionisé. Les photons avec des énergies plus élevées sont efficacement absorbés par l'hydrogène atomique dans ces régions. L'interprétation des spectres expérimentaux a été faite à l'aide de calculs de chimie quantique. Nous avons déduit les énergies d'apparition des fragments ioniques associés à la perte de CN, CO et HCN de l'acétyl cyanide.

4.5.1 Spectres de masse à temps de vol (Time of flight TOF)

Les ions issus de la photoionisation et de la photoionisation dissociative sont détectés avec la technique de spectrométrie de masse à temps de vol décrite dans le chapitre 2 de cette thèse.

La Figure 10 présente les spectres de masse (TOF) d'acétyl cyanide à des énergies de photons fixes entre 11 et 13 eV avec un pas de 0,5 eV. Pour chaque énergie de photon on mesure le spectre de masse afin de détecter les nouveaux ions (masse) formés par la dissociation de l'ion AC^+ en augmentant l'énergie du photon.

En dessous de 11 eV, les spectres de masse ont un signal nul puisque les énergies de photons sont en dessous de l'énergie d'ionisation adiabatique (AIE) d'AC trouvée à 11,21 eV par Katsumata et al [1] et de la valeur calculée dans ce travail qui est déduite du spectre SPES d'AC (cf. Figure 6).

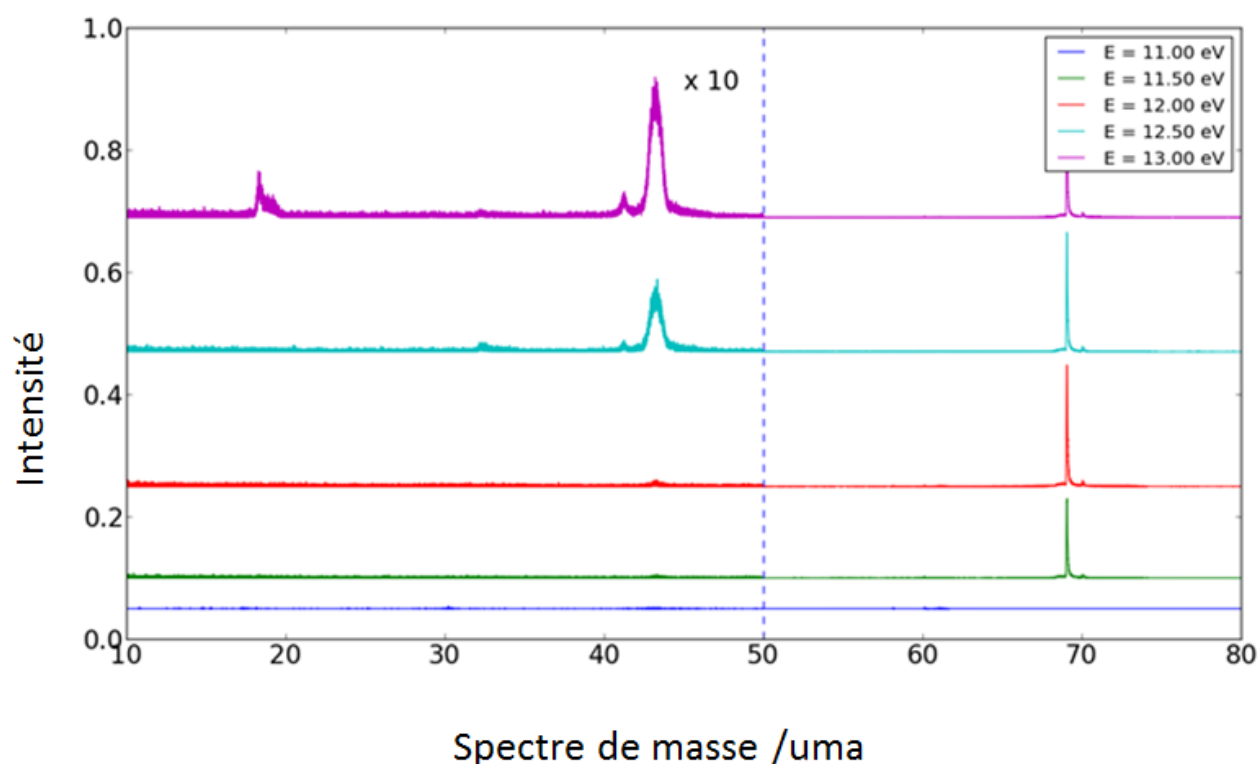


Figure 10 : Spectres de masse d'AC enregistrés à $h\nu = 11, 11,5, 12, 12,5$ et 13 eV.

Les spectres de masse à 11,5 eV (vert) et 12 eV (rouge) sont dominés par un pic à $m/z = 69$ u qui est susceptible d'être celui de l'ion AC^+ (parent). Ceci confirme que l'énergie d'ionisation d'AC est comprise entre $11 \text{ eV} < E_i < 13 \text{ eV}$.

En augmentant l'énergie de photon à $h\nu = 12,5 \text{ eV}$, deux masses différentes d'intensité plus petite que celles d' AC^+ sont observées à $m/z = 41$ et à $m/z = 43$ amu. A priori, le premier pic correspond à un ion formé par la perte de CO et le deuxième à un ion formé par la perte de CN du cation AC^+ . Pour $m/z < 50$ amu, le signal est amplifié par un facteur 10 car l'intensité des pics des fragments $m/z = 41$ et à $m/z = 43$, est très faible par rapport au pic de l'ion AC^+ . Le pic à $m/z = 18$ amu correspond à l'eau résiduelle. Les deux fragments issus du parent d' AC^+ ont été identifiés par notre analyse selon leurs énergies cinétiques, qui sont au-dessus des énergies thermiques attendues. En effet, la largeur des pics associée aux fragments est significativement plus grande que celle du parent. Les ions fragments formés par la photoionisation dissociative sont dénotés $[AC-CO]^+$ et $[AC-CN]^+$. Nous notons que l'ion parent d'acide acétique (à $m/z = 60$ amu) pourrait être une impureté potentielle dans l'échantillon commercial formé par l'hydrolyse d'AC. Donc, nous n'attendons aucune contribution du signal à $m/z = 43$ amu due à l'ionisation dissociative d'acide acétique qui a été étudiée par Leach et al [8].

4.5.2 Spectres de photoionisation PEPICO:

En se basant sur les spectres de masses nous avons pu mesurer les spectres PEPICO des ions correspondant aux pics m/z observés. La Figure 11 représente les spectres PEPICO d' AC^+ à ($m/z = 69$ amu) et des deux fragments ioniques $[AC-CO]^+$ (à $m/z = 41$ amu) et $[AC-CN]^+$ (à $m/z = 43$) dans la gamme d'énergie entre 11 et 13,5 eV.

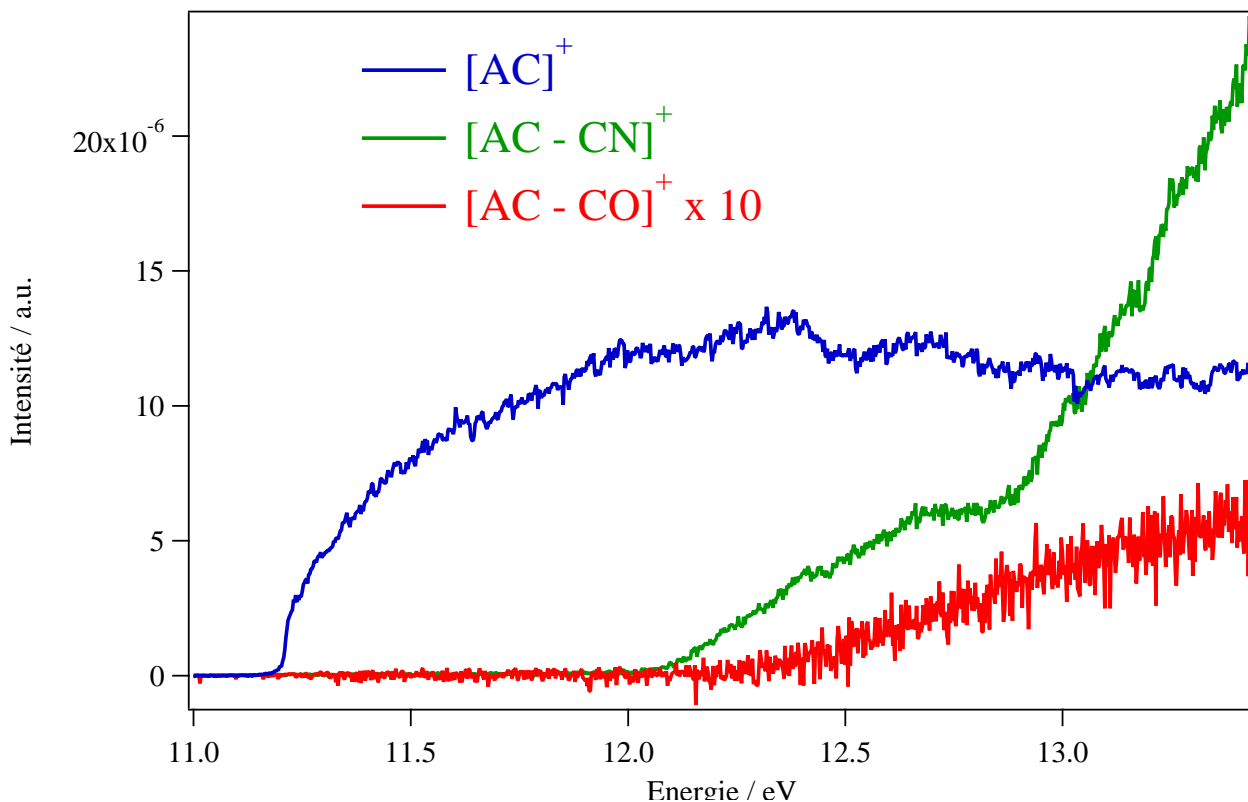


Figure 11 : Spectres PEPICO en fonction de l'énergie des photons entre 11 et 13,5 eV des ions AC^+ , $[AC-CO]^+$ et $[AC-CN]^+$.

Les Figures 12 et 13 sont des agrandissements de la Figure 11 que nous allons discuter une à une.

La Figure 12 représente le spectre PEPICO du fragment $[AC-CN]^+$ en sélectionnant la masse ($m/z = 43$ amu). Le spectre 12 montre une augmentation brute du signal à $h\nu \sim 12,07 \pm 0,01$ eV. Nous mesurons ainsi le seuil d'apparition du fragment $[AC-CN]^+$ AE ($[AC-CN]^+$) = $12,07 \pm 0,01$ eV par extrapolation linéaire du signal.

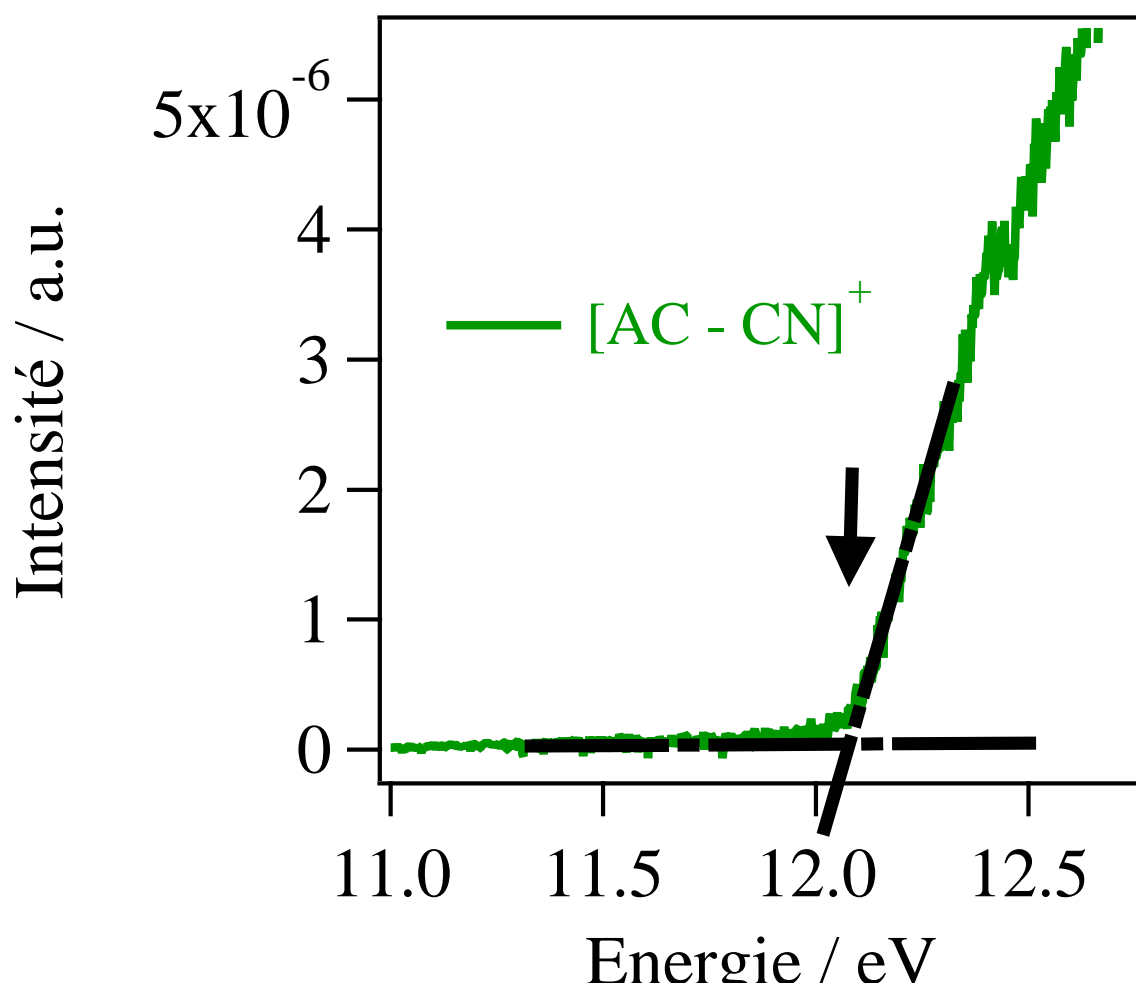


Figure 12 : Agrandissement du spectres PEPICO de ion $[\text{AC-CN}]^+$ en fonction de l'énergie des photons entre 11 et 13,5 eV de ion $[\text{AC-CN}]^+$.

La Figure 13 représente le spectre PEPICO du fragment $[\text{AC-CO}]^+$ ($m/z = 41$ amu). Le signal associé à $[\text{AC-CO}]^+$ est relativement faible (comme dans les spectres de masses). Il est donc amplifié par un facteur 10 dans la Figure 11.

Le spectre de la Figure 13 montre une augmentation brute du signal de $h\nu > 12,29 \pm 0,01$ eV. Nous mesurons le seuil d'apparition du fragment $[\text{AC-CO}]^+$ AE ($[\text{AC-CO}]^+$) = $12,29 \pm 0,01$ eV par l'extrapolation linéaire du signal (cf. la flèche dans la Figure 13).

Aucune donnée n'est disponible dans la littérature relative à ces deux seuils de fragmentation ($[\text{AC-CN}]^+$ et ($[\text{AC-CO}]^+$)).

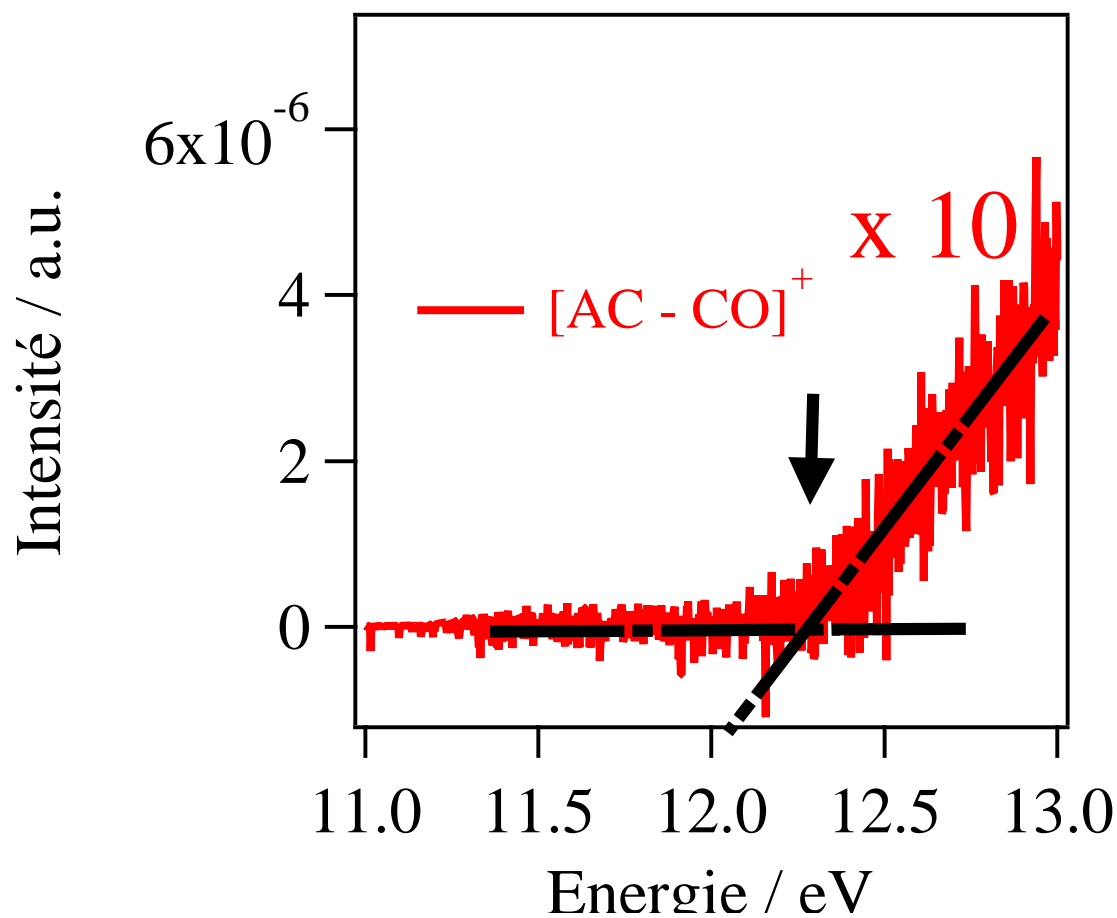


Figure 13 : Agrandissement des spectres PEPICO en fonction de l'énergie du photon entre 11 et 13,5 eV de ion $[AC-CO]^+$.

Nous présentons dans la Figure 14 les rapports de branchement entre le parent AC^+ et ces deux fragments respectifs $[AC-CN]^+$ et $[AC-CO]^+$ dans la gamme d'énergie 11-13,5 eV.

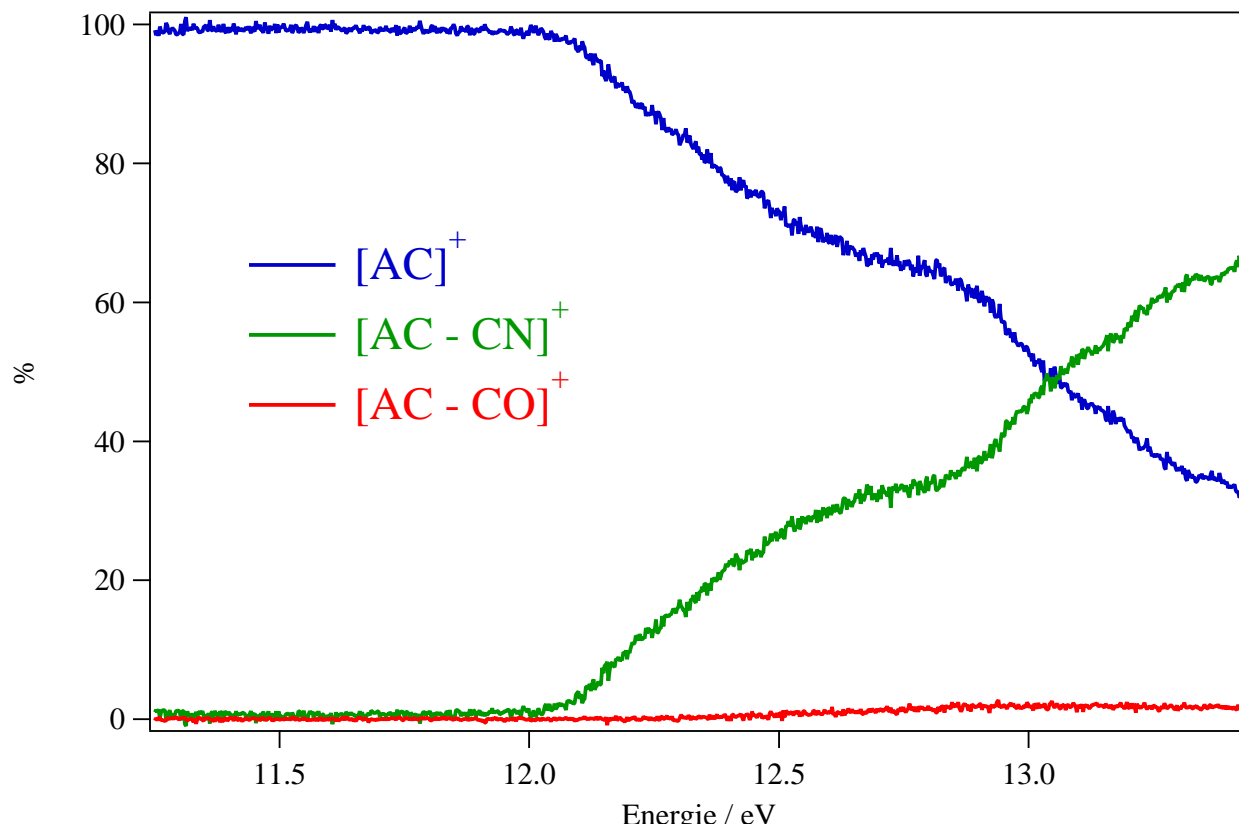


Figure 14 : Rapports de branchement de $[AC]^+$, $[AC-CN]^+$ et $[AC-CO]^+$ en fonction de l'énergie.

La Figure 14 montre la diminution du signal de l'ion AC^+ en même temps que l'augmentation des deux signaux des fragments $[AC-CN]^+$ et $[AC-CO]^+$. Ceci est dû à la formation de ces deux ions à partir de l'ion $[AC]^+$. La voie de fragmentation $[AC-CO]^+$ est une voie mineure par rapport à la voie $[AC-CN]^+$.

4.5.3 Seuils de fragmentation d' AC^+ :

Pour bien interpréter les spectres de seuil de fragmentation (voir les Figures 12 et 13) mesurés auparavant, nous avons cherché les fragments neutres ou chargés positivement dans leurs multiplicités les plus basses (doublet ou quartet et singulier ou triplet).

Après la formation d' AC^+ ce dernier subit deux voies de fragmentation :

- **La première réaction** de fragmentation est évidente et mène à la formation du radical CN et du cation H_3C-CO^+ (cf. Tableau 12). L'énergie expérimentale est mesurée AE ($[AC-CN]^+$) = $12,07 \pm 0,01$ eV (voir la Figure 12). Cette réaction de fragmentation se produit probablement après la rupture de la liaison CC entre le groupement CH_3CO et le groupement (cyano) CN d' AC^+ .

Tableau 12 : Voies de formation du radical CN et du cation H₃C-CO⁺. Les calculs sont effectués avec les méthodes (R)MP2/aug-cc-PVTZ (Opt), (R)CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (SP), (R)CCSD(T)/aug-cc-pVQZ (SP), (R)CCSD(T)-F12/aug-cc-pVDZ (Opt), (R)CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ (SP).

| Masse (uma) m/z | AE _{exp} | Voies calculées |
|-----------------|-------------------|-----------------|
| 43 | 12,07 ± 0,01 | |

Nous avons pris en considération dans nos calculs les différents isomères (isomère1 (H₃CCO) et isomère2 (CH₂COH) qui peuvent être produits au cours de la fragmentation. Les énergies d'apparition et de dissociation de l'isomère 2 sont comprises entre $14,26 \text{ eV} < AE(\text{isomère}1) < 15,00 \text{ eV}$ qui ne sont pas en bon accord avec l'énergie mesurée de 12,07 eV. Par contre celles associées à l'isomère 1 sont en bon accord. Cela nous mène à déduire que l'isomère formé est bien l'isomère1 H₃CCO (voir le Tableau 12).

En comparant les énergies calculées avec les différentes méthodes, nous pouvons conclure que la meilleure méthode adaptée à ce genre de calculs est la méthode (R)CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ qui donne AE= 12,24 eV. En effet, la valeur issue de cette méthode est en accord avec la valeur mesurée AE=12,07 eV. De plus son coût de calcul et son espace disque sont réduits par deux ordres de grandeur par rapport à la méthode cluster couplée classique comme montré dans le tableau 10.

- **La deuxième réaction** de fragmentation observée est associée à la production de CO et de l'ion CH₃CN⁺. La Figure 13 montre les résultats obtenus pour la réaction AC⁺ → [AC-CO]⁺ + CO. Cette réaction se produit via le passage par un état de transition (TS3⁺) pour obtenir l'ion MIN3⁺ puis former les produits correspondants. Un tel mécanisme a été observé déjà pour d'autres molécules prébiotiques ionisées (par exemple, 2-pyridone⁺/2-hydroxypyridine⁺ [9] δ-valerolactam⁺) [10] et les bases ADN (comme la thymine⁺ et la cytosine⁺) [11]. TS3⁺ est placé légèrement plus haut que l'énergie d'AC⁺ de ~0,25 eV. Ce dernier est localisé à ~11,67 eV avec l'approche RCCSD(T)/aug-cc-pVDZ, qui est

distinctement plus basse que la valeur mesurée de l'énergie d'apparition d' $[\text{AC-CO}]^+$ de $12,29 \pm 0,01$ eV. Ceci suggère que la formation de $\text{CO} + \text{CH}_3\text{CN}^+$ après l'absorption d'un photon VUV par AC ait lieu via un mécanisme complexe : la perte de CO est très probablement associée à des réarrangements avant l'ionisation de la molécule AC menant à la formation de liaison CC entre le CH_3 et les fragments CN comme montré dans la Figure 3 via les états excités dissociatifs d' AC^+ nous conduit à la formation des produits correspondants.

Tableau 13 : Voie de formation du CO et du cation $\text{H}_3\text{C-CN}^+$.

| Masse (uma) m/z | AE_{exp} | Voie calculée |
|-----------------|--------------------------|---------------|
| 41 | $12,29 \pm 0,01$ | |

Nous mesurons l'énergie de perte de CO à $\text{AE} [\text{AC-CO}]^+ = 12,29 \pm 0,01$ eV qui est proche des énergies calculées avec les différentes méthodes, plus précisément celle calculée avec la méthode (R)CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ. Cette comparaison nous mène à déduire une fois de plus que les méthodes des clusters couplées explicitement corrélées sont les mieux adaptées pour ce type de calculs.

Nos calculs montrent que la voie de dissociation la plus basse en énergie d' AC^+ est la perte de HCN, $\text{AC}^+ \rightarrow \text{HCN} + \text{O=C-CH}_2$ et son énergie de seuil est $\sim 10,7$ eV (à $m/z = 42$). On s'attend aussi à la formation des états excités de CH_2CO^+ (b), pour cela nous avons aussi calculé les états électroniques excités de O=C-CH_2^+ associés à la voie de fragmentation $\text{HCN} + \text{O=C-CH}_2^+$. Ils sont situés à $\sim 11,4$ eV et à $\sim 13,0$ eV, où l'ion O=C-CH_2^+ est dans son état excité. L'énergie d'excitation verticale correspondante aux états excités a été calculée en utilisant la méthode CASSCF avec la base aug-cc-pVTZ. Les énergies des états excités sont représentées en petits (a) dans le Tableau 14. Malgré que cette voie de fragmentation est la voie la plus favorable thermodynamiquement, elle n'est pas observée expérimentalement. C'est probablement à cause de la prédominance des deux autres voies de fragmentation comme on peut le voir dans la Figure 11.

Tableau 14 : Voies de formation de HCN et du cation H₂C-CO⁺.

| Masse (uma) m/z | | a) | a) |
|--------------------|--|----|----|
| 42 | | | |

Notez que la photodissociation VUV en-dessous de EI d'AC (neutre) produit les fragments CH₃ + COCN (voie de fragmentation mineure) et produit aussi les fragments CN + CH₃CO (voie de fragmentation principale). Ces deux voies de fragmentation conduisent à la rupture de la liaison C₁-C₂ menant à la perte de CH₃ et la liaison C₁-C₃ pour la perte de CN comme démontré dans les études faites par Aoyama et al [12-14].

En-dessous d'EI, il n'y a aucune donnée dans la littérature pour la formation de fragments CO comme le montre l'étude d'AC⁺. Ceci nous mène à déduire que la chimie des espèces neutres est différente de la chimie des espèces ioniques correspondantes.

Les voies de fragmentation ayant des EA > 13,5 eV ne sont pas détectées car nous avons limité la mesure des spectres à 13,5 eV comme nous l'avons mentionné dans le début de ce chapitre. Ces voies de fragmentation ont été néanmoins calculées. Elles sont résumées dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Voies de fragmentation ayant des EA > 13,5 eV.

| Masse (uma) m/z | 26 | 27 | 28 |
|--------------------|----|----|----|
| | | | |

Nous avons présenté dans cette partie le traitement théorique et expérimental combiné de la photoionisation et la photoionisation dissociative d'AC en phase gazeuse. Des données thermochimiques précises ont été déduites. De plus, nous avons montré que l'ordre d'énergie des tautomères organiques est renversé après ionisation. De plus, la chimie après ionisation est différente de celle de la molécule neutre correspondante. En effet, nous avons constaté que les voies de fragmentation ioniques unimoléculaires peuvent dépendre de la structure

moléculaire via la participation de plusieurs formes d'isomères de l'espèce intermédiaire. Nos résultats devraient être incorporés dans les modèles astrophysiques consacrés à la caractérisation de l'ISM, à sa composition physicochimique et à son évolution.

L'interprétation des données expérimentales exige des calculs ab-initio pour bien comprendre les phénomènes mis en jeux. Dans ce contexte, les méthodes explicitement corrélées ont été utilisées au cours de ce travail pour fournir des données précises et de qualité avec un coût computationnel assez réduit.

Références chapitre 4:

- [1] S. Katsumata, K. Tabayashi, T. Sugihara, and K. Kimura, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 113, 49 (2000).
- [2] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, 157, 479 (1989).
- [3] T.H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* 90, 1007 (1989) [R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., and R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* 96, 6796 (1992)] [D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* 103, 4572 (1995)] [K.A. Peterson and T.H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.*, 117, 10548 (2002).
- [4] CFOUR, a quantum chemical program package written by J.F. Stanton, J. Gauss, M.E. Harding, P.G. Szalay with contributions from A.A. Auer, R.J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D.E. Bernholdt, Y.J. Bomble, L. Cheng, O. Christiansen, M. Heckert, O. Heun, C. Huber, T.-C. Jagau, D. Jonsson, J. Jusélius, K. Klein, W. J. Lauderdale, F. Lipparini, D.A. Matthews, T. Metzroth, L.A. Mück, D.P. O'Neill, D.R. Price, E. Prochnow, C. Puzzarini, K. Ruud, F. Schiffmann, W. Schwalbach, S. Stopkowitz, A. Tajti, J. Vázquez, F. Wang, J.D. Watts and the integral packages MOLECULE (J. Almlöf and P.R. Taylor), PROPS (P.R. Taylor), ABACUS (T. Helgaker, H.J.Aa. Jensen, P. Jørgensen and J. Olsen), and ECP routines by A.V. Mitin and C. vanWüllen. For the current version, see <http://www.cfour.de>.
- [5] Y. He and D. Cremer, *Theor. Chim. Acta* 105, 132 (2000).
- [6] F. Raulin, C. McKay, J. Lunine, T. Owen, Titan's astrobiology, in: R. H. Brown, et al, (Eds.), *Titan from Cassini-Huygens*, Springer, pp,215–233 (2009).
- [7] A. Ali, E. C. Sittler, Jr., D. Chornay, B. R. Rowe, C. Puzzarini, *Planet, Space Sci*, 87, 96 (2013).
- [8] S. Leach, M. Schwell, H. W. Jochims, and H. Baumgärtel, *Chem. Phys.* 321, 171 (2006).
- [9] M. A. Trikoupi, P. Gerbaux, D. J. Lavorato, R. Flammang, and J. K. Terlouw, *Int. J. Mass Spectrom.* 217, 1 (2002); J. C. Choe, *Bull. Korean Chem. Soc.* 35, 3021 (2014).
- [10] A. Mahjoub, M. Hochlaf, G. A. Garcia, L. Nahon, and L. Poisson, *J. Phys. Chem. A* 116, 8706 (2012).
- [11] H. W. Jochims, M. Schwell, H. Baumgärtel, and S. Leach, *Chem. Phys.* 314, 263 (2005).
- [12] J. I. Aoyama, T. Sugihara, K. Tabayashi, and K. Saito, *J. Chem. Phys.* 118, 6348 (2003).
- [13] R. J. Horwitz, J. S. Francisco, and J. A. Guest, *J. Phys. Chem. A* 101, 1231 (1997).
- [14] J. C. Owrutsky and A. P. Baronavski, *J. Chem. Phys.* 111, 7329 (1999).

Conclusion générale

Au cours de cette thèse nous avons pu déterminer les propriétés physico-chimiques de molécules prébiotiques très intéressantes pour l'astrophysique afin qu'elle les intègre dans ses modèles et aussi pour qu'elle puisse disposer d'informations jouant un rôle très important pour la détection des molécules dans ISM et de comprendre leur réactivité. Ces propriétés correspondant aux énergies d'ionisation et aux seuils de fragmentation prennent en considération les différents isomères formés au cours de la réaction. Une bonne partie de cette thèse consiste en l'étude de la spectroscopie rovibrationnelle de ces molécules dont nous avons pu déterminer les fréquences de vibration harmonique et anharmonique, les constantes de rotation et de distorsion centrifuge avec des précisions jamais atteintes à ce jour.

Au cours de cette thèse nous avons mesuré les spectres de photoionisation dissociative dans le domaine VUV de molécules d'intérêt astrophysique en utilisant le rayonnement synchrotron sur la ligne DESIRS à SOLEIL. Ces spectres ont été interprétés grâce aux méthodes ab-initio très performantes.

Les calculs effectués dans cette thèse consistent aussi à valider l'utilisation des méthodes explicitement corrélées nouvellement implémentées pour le traitement des molécules d'intérêt astrophysique. La validation consiste à une comparaison directe entre les valeurs expérimentales des énergies d'ionisation et des seuils de fragmentation avec les énergies calculées au niveau clusters couplés explicitement corrélés CCSD(T)-F12/aug-cc-pVnZ et celles générées par un calcul cluster couplé standard CCSD(T) en utilisant différentes bases atomiques diffuses.

Ainsi notre travail montre la très bonne performance de la méthode CCSD(T)-F12/aug-cc-pVDZ associée à un coût de calcul assez faible. Cette approche a aussi montré de bonnes performances pour les caractérisations spectroscopiques, même si les études systématiques sont encore en cours dans notre étude. Nous sommes convaincus de sa capacité à fournir des prévisions quantitatives dans le cas de grandes molécules organiques complexes pour lesquelles les schémas composites à base de la méthode CCSD(T) deviennent computationnellement trop coûteux.

Résumé

Dans cette thèse nous avons étudié l'Acétyl cyanide (H_3CCOCN noté AC), une molécule d'intérêt astrochimique. Nous avons présenté les résultats des mesures effectuées au synchrotron SOLEIL où nous avons mesuré les spectres des photoélectrons, des photoions en coïncidence (PEPICO). Afin d'interpréter ces spectres, ces mesures ont été suivies par des calculs ab-initio très sophistiqués.

De plus, nous avons exploré les surfaces d'énergie potentielle (SEPs) de l'acétyl cyanide et de son cation en utilisant les méthodes standard CCSD(T) et celles explicitement corrélées CCSD(T)-F12 et des méthodes plus précises comme la méthode CCSD(T)/CBS+CV. Un ensemble de paramètres spectroscopiques précis (de vibrations et de rotations) est calculé. Les calculs effectués incluaient les tautomères énoliques qui pouvaient être formés à des énergies d'excitation couvertes étudiées dans cette thèse. Nous avons déduit les rapports de branchement des trois ions qui pouvaient être formés (H_3CCOCN^+ , H_3CCO^+ et H_2CCO^+) en fonction de l'énergie d'excitation du photon.

Cette étude nous a permis de déduire des données spectroscopiques précises qui sont indispensables pour une interprétation des observations astrophysiques. Nos calculs ont montré que la décomposition unimoléculaire de H_3CCOCN^+ est très complexe.

Abstract

In this thesis we studied the acetyl cyanide molecule (H_3CCOCN denoted AC) given its astrochemistry interest. We present the results of measurements performed in the synchrotron SOLEIL where we measured the photoelectron photoion coincidence (PEPICO) spectra and the SPES spectra. We also performed very sophisticated ab-initio calculations in order to assign these spectra.

In addition, we explored the potential energy surface (PES) of acetyl cyanide and its cation using standard (CCSD(T)) and explicitly correlated (CCSD(T)-F12) methods and more precise methods as CCSD(T)/CBS+CV. A set of specific spectroscopic parameters (vibration and rotation) was also calculated. The performed calculations included enolic tautomers which can be formed within the covered excitation energies used studied in this thesis. We deduced the branching ratios for the ions which can be formed (H_3CCOCN^+ , H_3CCO^+ and H_2CCO^+) as a function of the photon excitation energy.

This study allowed us to provide high resolution spectroscopic data which are essential for the interpretation of astrophysical observations. Our calculations reveal that unimolecular decomposition H_3CCOCN^+ is very complex.

VUV photoionization and dissociative photoionization of the prebiotic molecule acetyl cyanide: Theory and experiment

A. Bellili, M. Schwell, Y. Bénilan, N. Fray, M.-C. Gazeau, M. Mogren Al-Mogren, J.-C. Guillemin, L. Poisson, and M. Hochlaf

Citation: *The Journal of Chemical Physics* **141**, 134311 (2014); doi: 10.1063/1.4896987

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4896987>

View Table of Contents: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/141/13?ver=pdfcov>

Published by the [AIP Publishing](#)

Articles you may be interested in

[Dissociation of internal energy-selected methyl bromide ion revealed from threshold photoelectron-photoion coincidence velocity imaging](#)

J. Chem. Phys. **140**, 044312 (2014); 10.1063/1.4862686

[Communication: A vibrational study of propargyl cation using the vacuum ultraviolet laser velocity-map imaging photoelectron method](#)

J. Chem. Phys. **137**, 161101 (2012); 10.1063/1.4764306

[Zero kinetic energy photoelectron spectroscopy of tryptamine and the dissociation pathway of the singly hydrated cation cluster](#)

J. Chem. Phys. **137**, 104312 (2012); 10.1063/1.4752080

[Photoelectron spectroscopic study of the Ee Jahn–Teller effect in the presence of a tunable spin–orbit interaction. I. Photoionization dynamics of methyl iodide and rotational fine structure of CH₃I⁺ and CD₃I⁺](#)

J. Chem. Phys. **134**, 054308 (2011); 10.1063/1.3547548

[Photoionization-induced dynamics of ammonia: Ab initio potential energy surfaces and time-dependent wave packet calculations for the ammonia cation](#)

J. Chem. Phys. **124**, 214306 (2006); 10.1063/1.2202316



AIP | Chaos

CALL FOR APPLICANTS

Seeking new Editor-in-Chief

VUV photoionization and dissociative photoionization of the prebiotic molecule acetyl cyanide: Theory and experiment

A. Bellili,¹ M. Schwell,^{2,a)} Y. Bénilan,² N. Fray,² M.-C. Gazeau,² M. Mogren Al-Mogren,³ J.-C. Guillemin,⁴ L. Poisson,⁵ and M. Hochlaf^{1,a)}

¹Laboratoire Modélisation et Simulation Multi Echelle, MSME UMR 8208 CNRS, Université Paris-Est, 5 bd Descartes, 77454 Marne-la-Vallée, France

²Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), UMR 7583 CNRS, Institut Pierre et Simon Laplace, Universités Paris-Est Créteil et Paris Diderot, 61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil, France

³Chemistry Department, Faculty of Science, King Saud University, P.O. Box 2455, Riyadh 11451, Kingdom of Saudi Arabia

⁴Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, CNRS, UMR 6226, Allée de Beaulieu, CS 50837, 35708 Rennes Cedex 7, France

⁵Laboratoire Francis Perrin, CNRS URA 2453, CEA, IRAMIS, Laboratoire Interactions Dynamique et Lasers, Bât 522, F-91191 Gif/Yvette, France

(Received 7 August 2014; accepted 22 September 2014; published online 7 October 2014)

The present combined theoretical and experimental investigation concerns the single photoionization of gas-phase acetyl cyanide and the fragmentation pathways of the resulting cation. Acetyl cyanide (AC) is inspired from both the chemistry of cyanoacetylene and the Strecker reaction which are thought to be at the origin of medium sized prebiotic molecules in the interstellar medium. AC can be formed by reaction from cyanoacetylene and water but also from acetaldehyde and HCN or the corresponding radicals. In view of the interpretation of vacuum ultraviolet (VUV) experimental data obtained using synchrotron radiation, we explored the ground potential energy surface (PES) of acetyl cyanide and of its cation using standard and recently implemented explicitly correlated methodologies. Our PES covers the regions of tautomerism (between keto and enol forms) and of the lowest fragmentation channels. This allowed us to deduce accurate thermochemical data for this astrobiologically relevant molecule. Unimolecular decomposition of the AC cation turns out to be very complex. The implications for the evolution of prebiotic molecules under VUV irradiation are discussed. © 2014 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4896987>]

I. INTRODUCTION

Recent substantial progress in astrophysical observation has permitted the detection of many, and more and more complex molecules in the interstellar medium (ISM) and in circumstellar envelopes. Observed molecules can be used as sensitive indicators to probe astrophysical processes such as accretion of matter in young stellar objects or plasma jets, for example. Complex chemical species give us insight, for instance, into the relationship between molecular clouds and planetary formation systems embedded in these clouds. The utility of molecules comes from both their spectra, which are highly instructive, and the chemical network they constitute. To date, more than 160 different molecules have been detected and 1/3 of them contain more than 6 atoms.¹ Most of these molecular identifications were accomplished after comparison of laboratory spectra to observations of interstellar surveys.

Of particular interest for astrobiology and the study of prebiotic chemistry in space are the recent detections of acetamide ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$, see Ref. 2), the biggest molecule having a peptide-like bond, and aminoacetonitrile ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CN}$, see Ref. 3) which is a direct precursor of glycine. The amino acid glycine can be formed from $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CN}$ by simple hydrolysis. Especially, the presence of aminoacetonitrile in interstellar space strongly suggests that the Strecker reaction (cf. SCHEME 1), i.e., the reaction between an aldehyde, HCN, and NH_3 (see Refs. 4(a),(b) and Scheme 1) actually occurs in the ISM. Indeed, this reaction and related pathways are thought to be a realistic and solid scenario for the formation of compounds like $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CN}$ and other prebiotic nitriles in the ISM.^{5,6} Some of the chemical compounds given in scheme 1 were already detected in the ISM, such as formamide (species Va, see, for example, Ref. 7 for the detection), acetamide (Vb, Ref. 2), aminoacetonitrile (Ia, Ref. 3), and also formyl cyanide which is species IIIa in scheme 1.⁸ Others are expected to exist under interstellar conditions. Nevertheless, several molecular compounds involved in scheme 1 are still not well characterized in laboratory for their definitive identification in interstellar media. Furthermore, in order to model correctly the survival and evolution of such molecules in astrophysical objects, one needs reliable UV and vacuum ultraviolet (VUV) photophysical data and product branching ratios of photoreaction pathways.

At present, we studied the single-photon photoionization and dissociative photoionization spectroscopy of gas-phase acetyl cyanide ($\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{CN}$), species IIIb ($\text{R} = \text{CH}_3$) in

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed. Electronic addresses: hochlaf@univ-mlv.fr, Tel.: +33160957319, Fax: +33160957320 and martin.schwell@lisa.u-pec.fr, Tel.: 0145171521.

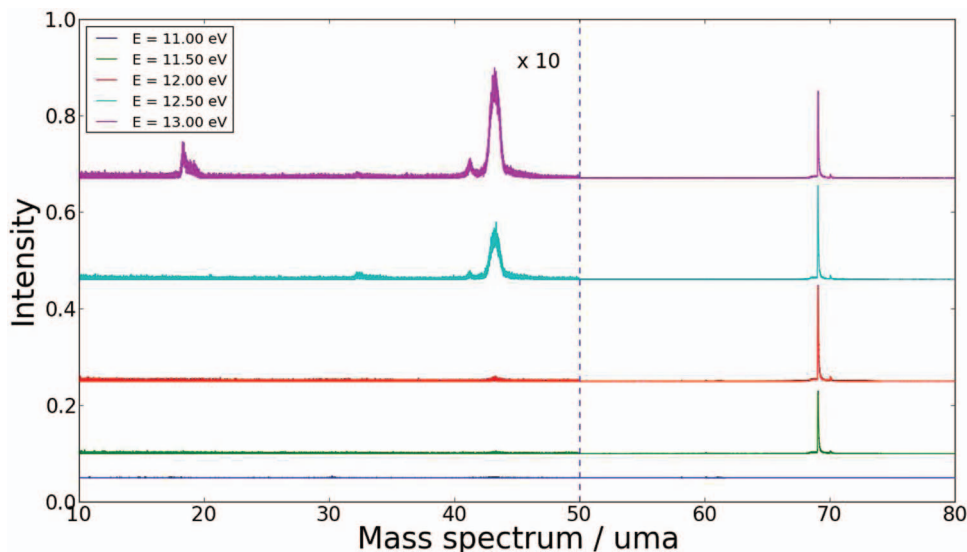


FIG. 1. TOF spectra recorded at 11, 11.5, 12, 12.5, and 13 eV photon energies (from bottom to top). The range of the Y axis is the same for all spectra. For amu <50, the signal is amplified by a factor of 10. The peak at 18 amu is due to residual water.

corresponding fragmentation pathways. We deduced hence the IEs of acetyl cyanide and the appearance energies (AEs) of the ionic fragments associated with CN, CO, and HCN loss channels.

II. METHODOLOGIES

A. Experimental

Our experiments were carried out at the DESIRS beamline of the French synchrotron facility SOLEIL¹⁵ in con-

nection with its 6.65 m normal incidence monochromator and the photoion photoelectron coincidence spectrometer DELICIOUS III.¹⁶ Briefly, this spectrometer allows for velocity map imaging of ions and electrons at the same time. The direction of ion/electron collection is perpendicular with respect to the molecular beam inlet and the VUV light propagation direction (all 90° setup). More details on the experimental setup can be found in Ref. 16. For our measurements, we used the 200 gr/mm grating of the monochromator with entrance/exit slit widths of typically 100/100 μm yielding a

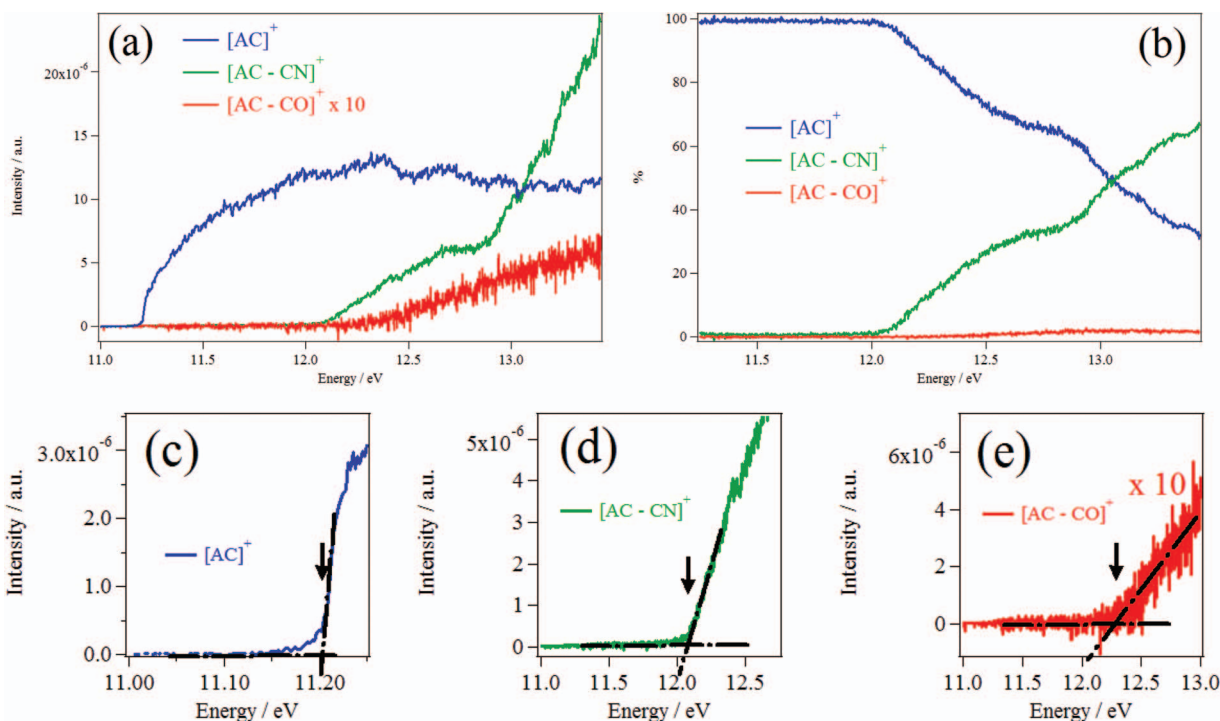


FIG. 2. In (a) PEPICO spectra as a function of the photon energy in the 11–13.5 eV range for AC^+ , $[\text{AC}-\text{CO}]^+$ and $[\text{AC}-\text{CN}]^+$. The $[\text{AC}-\text{CO}]^+$ signal is very low and it was amplified by a factor of 10. In (b), breakdown diagram in the 11–13.5 eV energy range. At each energy, the sum of three contributions is 100%. Traces (c), (d), and (e) are enlargements in the regions of the IE and AEs. The measured values are noted by vertical arrows. The energies are given with respect to neutral AC ground state.

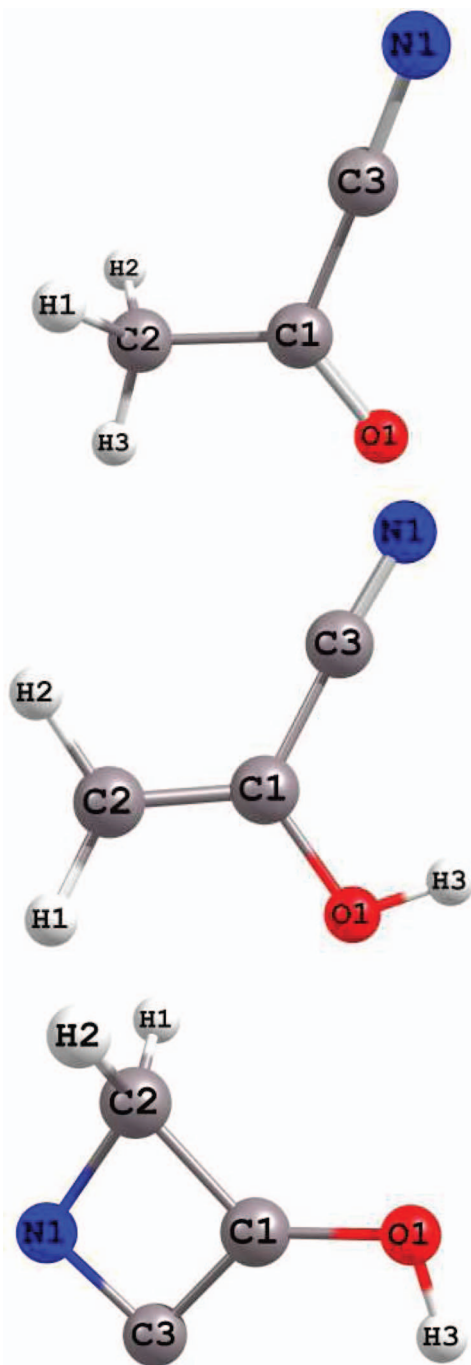


FIG. 3. Optimized structures of neutral and cationic acetyl cyanide and of their tautomers. The numbering of the atoms used in Table I is also given. The upper trace is for AC keto structures, middle trace is for enol forms and lower trace for TS1 and TS1⁺. See Figure 4 for the denomination of the molecular species under consideration.

spectral resolution (photons) of 0.72 Å. We collected all photoelectrons having kinetic energies less than 3.5 eV in coincidence with the corresponding photoions.

The PEPICO spectra are further normalized by the photon flux measured by a photodiode (AXUV, IRD) which is placed after the photoionization region. For better spectral purity, we use the gas filter of the beamline which is filled with 0.25 mbar of Ar. This allows for effective suppression of

higher energy stray light of the electron storage ring, as well as higher order radiation of the undulator.¹⁷

AC is purchased from Sigma-Aldrich (stated purity $\geq 90\%$). No further purification is done since the PEPICO technique implemented in DELICIOUS III allows for species selective spectroscopy. The sample is placed in a bubbler flask at room temperature. This flask is connected directly to the molecular beam chamber which is attached to the DELICIOUS III spectrometer. The vapor pressure of AC is such that no carrier gas is needed to drain the pure compound through the 50 μm nozzle expansion and skimmer towards the ionization region.

B. Computational

All computations were performed with MOLPRO (version 2012) package.¹⁸ They consist of geometry optimizations of the molecular structures (both neutral and ionic), as well as the harmonic frequencies calculations to attest on the nature of the stationary points found (either a minimum or a transition state). These calculations were done in the C₁ point group using the default options as implemented in MOLPRO. Here, the C, H, N, and O atoms were described using the aug-cc-pVXZ (X = D,T,Q) basis sets.¹⁹

Katsumata *et al.*¹³ showed that the ground state of neutral AC is of singlet spin multiplicity and that the cation is of doublet ground state. Both of them are described by a dominant electron configuration, validating hence the use of mono configurational approaches for the treatment of these species. Hence, the stationary points on the ground potential energy surface of AC and of AC⁺ were characterized first at the Møller Plesset (R)MP2/aug-cc-pVTZ level of theory.²⁰

For better accuracy, explicitly correlated computations (cf. Refs. 21(a)–(c)) at the (R)CCSD(T)-F12/aug-cc-pVDZ (approximation b) level were done, where we followed the methodology described in Ref. 22. Briefly, the C, H, N, and O atoms were described using the aug-cc-pVTZ basis sets, in connection with the corresponding auxiliary basis sets and density fitting functions, where the default CABS(OptRI) basis sets were used.^{23(a),23(b),23(c),23(d)}

We performed also single point computations on the optimized structures using the standard coupled cluster approach with perturbative treatment of triple excitations^{24(a),24(b)} in connection with the aug-cc-pVQZ basis set (i.e., (R)CCSD(T)/aug-cc-pVQZ level) and the explicitly correlated coupled cluster (approximation b) where the atoms were described by the aug-cc-pVTZ basis set (i.e., (R)CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ level). This allows for getting more accurate energetics.

III. PEPICO SPECTRA

A. Time of flight (TOF) spectra

Figure 1 presents TOF mass spectra (TOF MS) of AC at fixed photon energies from 11 to 13 eV by steps of 0.5 eV. Below 11 eV, the TOF MS shows close to zero signal since these photon energies are below the adiabatic ionization energy (AIE) of AC (found at 11.21 eV by Katsumata *et al.*¹³).

TABLE I. Main geometrical parameters (Å and degrees) of neutral and cationic acetyl cyanide and of its tautomer obtained at (R)CCSD(T)-F12/aug-cc-pVDZ level of theory. See Figure 3 for the definition of the structures and the numbering of the atoms. All species belong to C_s point group.

| | AC (\bar{X}^1A') | TS1 (\bar{X}^1A') | AC-ol MIN1 (\bar{X}^1A') | TS2 (\bar{X}^1A') | AC-ol MIN2 (\bar{X}^1A') | AC ⁺ (\bar{X}^2A') | TS1 ⁺ (\bar{X}^2A') | AC-ol ⁺ MIN1 (\bar{X}^2A'') ^a | TS2 ⁺ (\bar{X}^2A') | AC-ol ⁺ MIN2 (\bar{X}^2A'') ^a |
|--|-------------------------|--------------------------|---------------------------------|--------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--|---------------------------------------|--|
| C ₁ -C ₂ | 1.49 | 1.48 | 1.33 | 1.37 | 1.33 | 1.46 | 1.49 | 1.41 | 1.44 | 1.42 |
| C ₁ -C ₃ | 1.47 | 1.44 | 1.43 | 1.47 | 1.43 | 1.44 | 1.48 | 1.44 | 1.43 | 1.44 |
| C ₃ -N | 1.17 | 1.37 | 1.17 | 1.17 | 1.17 | 1.12 | 1.21 | 1.13 | 1.17 | 1.12 |
| C ₁ -O | 1.21 | 1.29 | 1.36 | 1.31 | 1.36 | 1.23 | 1.24 | 1.27 | 1.27 | 1.27 |
| C ₂ -H ₁ | 1.09 | 1.08 | 1.07 | 1.10 | 1.08 | 1.09 | 1.08 | 1.08 | 1.08 | 1.08 |
| C ₂ -H ₂ | 1.09 | 1.08 | 1.07 | 1.10 | 1.07 | 1.09 | 1.08 | 1.08 | 1.08 | 1.08 |
| C ₂ -H ₃ | 1.08 | ... | ... | ... | ... | 1.08 | ... | ... | ... | ... |
| O-H ₃ | ... | 0.97 | 0.96 | 0.97 | 0.96 | ... | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 |
| N-C ₃ -C ₁ | 178.8 | 86.36 | 176.9 | 170.2 | 179.0 | 177.8 | 95.9 | 177.9 | 179.0 | 177.6 |
| C ₃ -C ₁ -O | 119.8 | 133.34 | 116.3 | 112.43 | 111.8 | 113.0 | 139.3 | 118.3 | 118.9 | 113.7 |
| O-C ₁ -C ₂ | 125.4 | 130.24 | 121.8 | 121.6 | 126.9 | 121.9 | 133.7 | 117.4 | 118.7 | 123.6 |
| C ₁ -C ₂ -H ₃ | 109.7 | ... | ... | ... | ... | 112.3 | ... | ... | ... | ... |
| C ₁ -C ₂ -H ₁ | 109.3 | 116.9 | 120.1 | 106.4 | 121.1 | 106.1 | 116.1 | 119.6 | 118.9 | 120.1 |
| C ₁ -C ₂ -H ₂ | 109.3 | 116.9 | 119.4 | 106.4 | 119.5 | 106.1 | 116.1 | 118.5 | 118.9 | 119.2 |

^aRMP2/aug-cc-pVTZ level.

The TOF mass spectra at 11.5 and 12 eV are dominated by a peak at m/z 69 corresponding to the AC⁺ parent ion. For $h\nu \geq 12.5$ eV, two different masses lighter than AC⁺ are observed (at m/z 41 and 43). *A priori*, the first one corresponds to an ion formed by CO loss and the second to an ion formed by CN loss from the AC⁺ cation. Both fragments originate from AC⁺ parent as checked by our analysis of their kinetic energy releases, which are above the expected thermal energies. Indeed, the width of the fragments peaks is significantly larger than the parent one.

The fragment ions formed by dissociative photoionization are denoted hereafter as [AC-CO]⁺ and [AC-CN]⁺. We note that the parent ion of acetic acid, which could be a potential impurity in the commercial sample formed by hydrolysis, at m/z 60 is not observed. Therefore, we expect no contribution to the m/z 43 signal from dissociative ionization of acetic acid. The latter has been observed by Leach *et al.*²⁵

B. PEPICO photoionization efficiency (PIE) spectra

Figure 2 displays the PEPICO PIE spectra of AC⁺ (m/z 69) and of the two ionic fragments [AC-CO]⁺ (m/z 41) and [AC-CN]⁺ (m/z 43) in the 11-13.5 eV photon energy range. The signal associated to [AC-CO]⁺ is relatively weak (as can already be noticed in the mass spectra). It is therefore magnified by a factor of 10 in Figure 2. In addition, Figure 2(b) shows branching ratios of formation of each of the 3 ions as a function of energy.

Below 11 eV, no signal is recorded (cf. TOF MS in Figure 1). The spectrum of AC⁺ consists on a sharp onset at $h\nu \sim 11.2$ eV followed by a plateau for $h\nu > 12$ eV. The sharp onset corresponds to the AIE of AC. Using linear extrapolation close to IE (Figure 2(c)), we deduce AIE(AC) = 11.20 ± 0.01 eV. This AIE agrees quite well with the unique available IE from the literature found at IE = 11.21 eV by Katsumata *et al.*¹³ using HeI photoelectron spectroscopy. The value of 11.21 eV from Ref. 13 corresponds to the maximum of the intense 0_0^0 transition of the vibronic progression

of the first photoelectron spectrum band observed there. The 11.21 eV band is the most intense band of this progression and we therefore consider that the value of Katsumata *et al.*¹³ corresponds to the vertical IE (VIE) of AC rather than AIE of AC. Both values are close in energy since the difference between the AIE and VIE is only of the order of 0.01 eV, which is close to our experimental accuracy. Therefore, one can expect only small geometry changes of the molecule upon ionization. These findings are supported by the calculations presented below.

The PEPICO PIE spectra of [AC-CO]⁺ and [AC-CN]⁺ fragment ions both show a smooth increase of the signal at their respective AE thresholds. We measure AE([AC-CO]⁺) = 12.29 ± 0.01 eV and AE([AC-CN]⁺) = 12.07 ± 0.01 eV by linear extrapolation of the onset signal to zero (Figures 2(d) and 2(e)). In the literature, there are no available data on these quantities to compare with. We also present in Figure 2 the breakdown diagram of AC in the 11–13.5 eV energy range.

IV. GROUND STATE POTENTIAL OF ACETYL CYANIDE AND OF ITS CATION

The main aim of the present computations is to provide interpretation of the experimental spectra. For that purpose, we mapped the PESs of AC and of its cation. These PESs cover the equilibrium structures, the transition states, and the lowest cationic fragmentation channel regions. In the following, we will discuss the (R)CCSD(T)-F12/aug-cc-pVDZ values.

Figure 3 shows the optimized structures of AC and AC⁺. The corresponding geometrical parameters are listed in Table I. Figure 4 displays the ground state PESs of AC and of AC⁺. For neutral AC, we found two transition states (TS1 and TS2) and two equilibrium structures corresponding to the enol forms (AC-ol MIN1 and AC-ol MIN2) in addition to the keto form already characterized by Katsumata *et al.*¹³ TS1 connects the keto and the enol isomers. At the CCSD(T)-F12/aug-cc-pVDZ level, TS1 is located at ~ 4.4 eV with

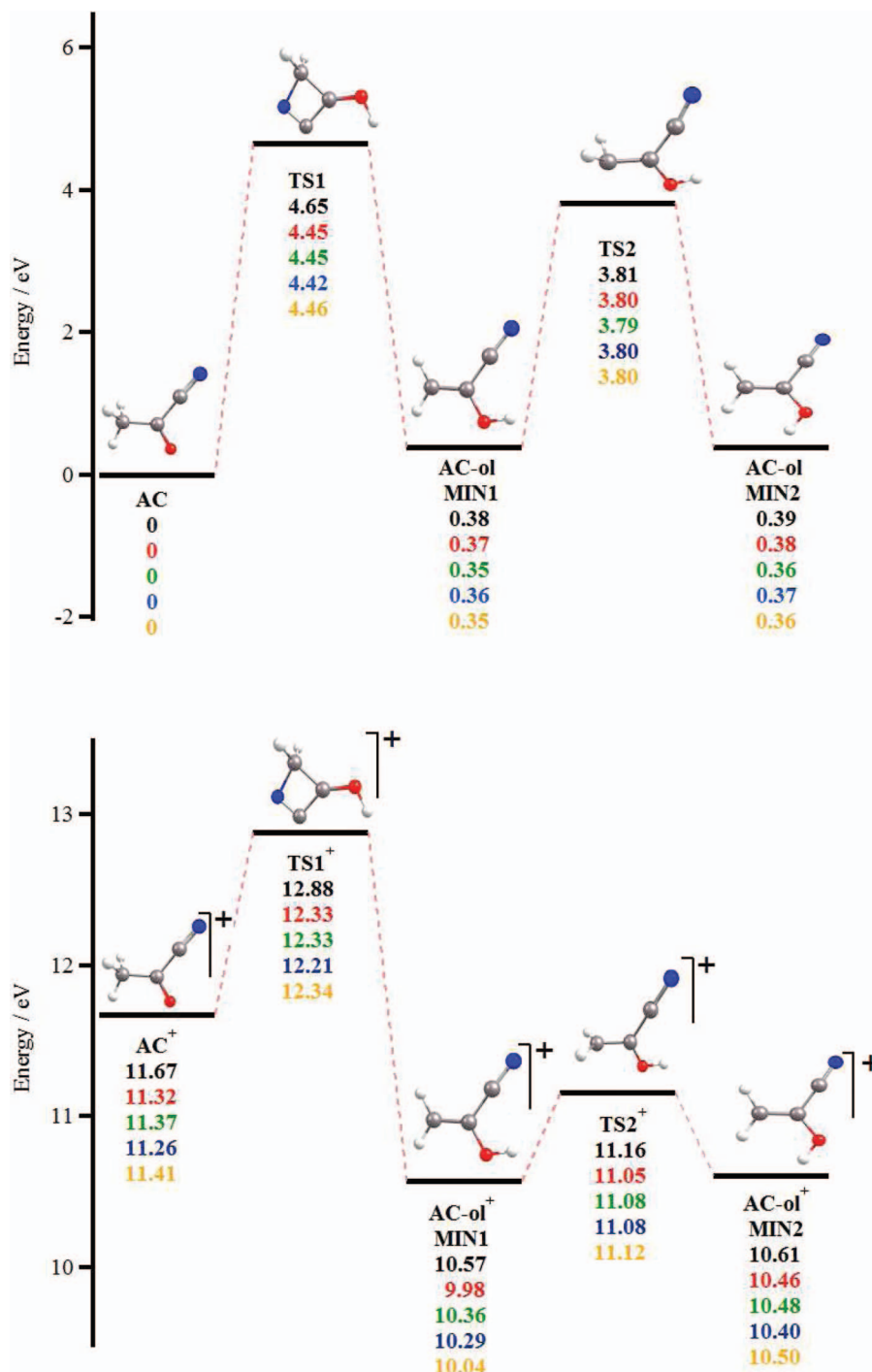


FIG. 4. Potential energy surfaces (PESs) of neutral (upper trace) and ionic (lower trace) AC. The energies in black, red, green, blue, and yellow are those computed at (R)MP2/aug-cc-pVTZ (Opt), (R)CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (SP), (R)CCSDT(T)/aug-cc-pVQZ (SP), (R)CCSDT(T)-F12/aug-cc-pVDZ (Opt), (R)CCSDT(T)-F12/aug-cc-pVTZ (SP) levels, respectively. Opt is when full geometry optimizations are performed and SP is for single point computations (see text). The energies are given with respect to neutral AC ground state minimum energy.

respect to the keto form. AC-ol MIN1 and AC-ol MIN2 are located at ~ 0.36 eV. Both species are separated by a potential barrier of ~ 3.80 eV where one can find TS2. We may convert AC-ol MIN1 into AC-ol MIN2 after rotation of the OH distance along the CO bond. A potential barrier of ~ 0.21 eV is computed between both conformers.

Similar to the neutral species, the cation possesses a keto form (AC⁺), two minimal structures for the enol forms (AC-ol⁺ MIN1 and AC-ol⁺ MIN2) and two transition states (TS1⁺

and TS2⁺). For the cation, enol isomers are more stable than the keto form (by ~ 1 eV). AC⁺ converts by intramolecular proton transfer into the enol forms via TS1⁺ by proton transfer from N₁ to O₁ (Figure 3). The potential barrier for this conversion is computed ~ 1 eV with respect to AC⁺. AC-ol⁺ MIN1 and AC-ol⁺ MIN2 are separated by a potential barrier of ~ 0.7 eV where we located TS2⁺. Both conformers convert after rotating the OH around the CO bond (potential barrier of ~ 0.8 eV). We also investigated the AC⁺ decarbonylation

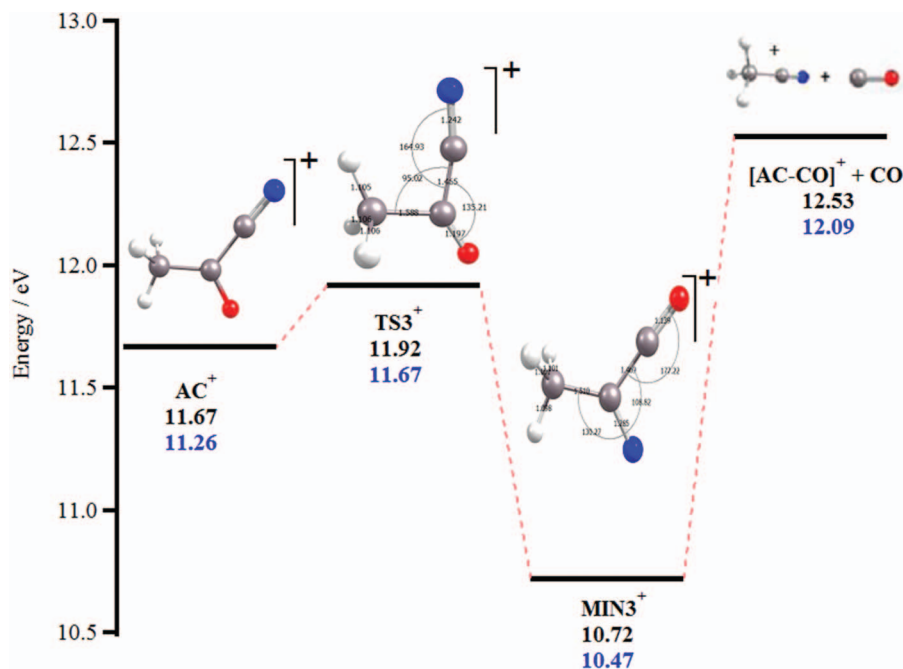


FIG. 5. The energy profile for the decarbonylation from the AC^+ cation computed at the RMP2/aug-cc-pVTZ (in black) level of theory. We also give the main geometrical parameter of $TS3^+$ and of $MIN3^+$ (distances in Å and angles in degrees). The energies in blue are those computed at the (R)CCSD(T)/aug-cc-pVDZ level. The energies are given with respect to neutral AC ground state minimum energy.

reaction pathway where an additional transition state and a minimal structure are found (denoted as $MIN3^+$ and $TS3^+$, Figure 5).

The geometries of the stationary points on PESs of AC and AC^+ are listed in Table I. Upon ionization, there are no strong changes in the equilibrium geometries. For neutral AC, our computed geometry is close to the one calculated earlier by Katsumata *et al.*¹³ Table II lists the lowest dissociation limits of AC^+ . We give also the theoretically computed AEs, which are given relative to the AC ground state. We were looking for fragments either neutral or positively charged in their lowest spin multiplicities (doublet or quartet and singlet or triplet). Our computations show that the lowest dissociation limit of AC^+ corresponds to the dissociative ionization reaction $AC^+ \rightarrow HCN + O = C-CH_2^+$ appearing at ~ 10.7 eV (mass peak m/z 42). It is followed by the $AC^+ \rightarrow CO + CH_3-CN^+$ (mass peak at m/z 41) channel at 12.09 eV. The energy of the $AC^+ \rightarrow CN + CH_3-CO^+$ (mass peak at m/z 43) is computed ~ 12.25 eV.

For the $HCN + O = C-CH_2^+$ fragmentation channel, we also computed the dissociation limits associated with electronically excited $O = C-CH_2^+$. They are located at ~ 11.4 eV and at ~ 13.0 eV, where the ion is either in its electronic ground or excited state. The corresponding vertical excitation energy was calculated using the state-averaged complete active space self-consistent field (CASSCF)²⁶ method and the aug-cc-pVTZ basis set. The upper dissociation limits are located above 13.5 eV (see Table II for more details).

V. DISCUSSION

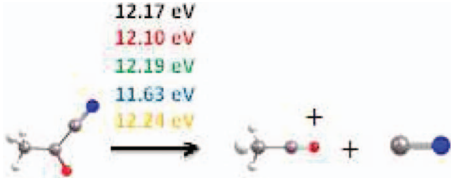
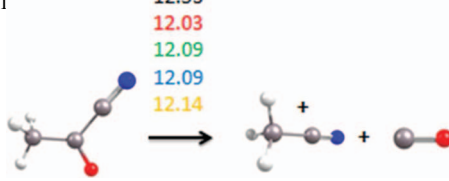
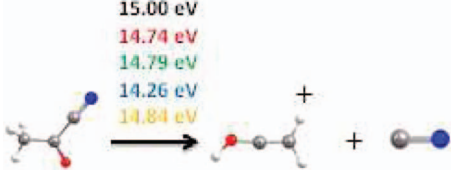
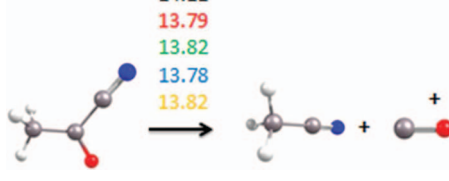
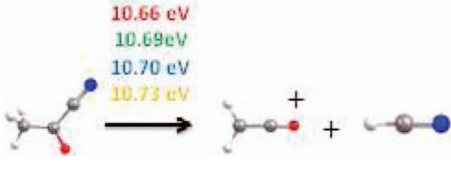

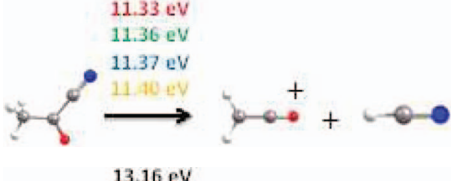

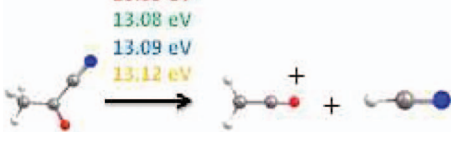
Our computations reveal that the keto and enol forms of neutral AC are separated by large potential barriers. So at room temperature, the molecular beam is composed solely

by the keto form. Moreover, Table I shows that AC and AC^+ have close equilibrium geometries. Accordingly, we populate preferentially the AC^+ isomer upon single photoionization. We give in Figure 4 the adiabatic ionization energies of AC and of the enol forms of AC with respect to the AC ground state. Note that all levels of theory lead to sensitively similar results. Especially, (R)CCSD(T)/aug-cc-pVQZ (green) and (R)CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ (yellow) give similar results whereas the computational cost of the explicitly correlated method (both CPU and disk space) is reduced by up to two orders of magnitude. Therefore, (R)CCSD(T)-F12/aug-cc-pVDZ (blue) is recommended for the computations of properties of medium sized prebiotic molecules. At this level of theory, we compute $IE(AC) = 11.26$ eV. The theoretical $IE(AC)$ agrees well with the present and previous experimental IEs. This attests on the high accuracy of the present theoretical determinations.

Upon formation, AC^+ undergoes two fragmentation pathways. The first one is obvious and leads to the formation to the CN and H_3C-CO^+ cation. The experimental AE of H_3C-CO^+ is measured AE ($[AC-CN]^+$) = 12.07 ± 0.01 eV which is in close agreement with the computed value of ~ 12.25 eV. This fragmentation most likely occurs via CC bond breaking between the CH_3CO and the cyano group of AC^+ .

The second observed fragmentation is associated with the production of CO and the CH_3CN^+ ion. We measure $AE([AC-CO]^+) = 12.29 \pm 0.01$ eV which is close to the calculated AE at ~ 12.09 eV. Figure 5 shows that the $AC^+ \rightarrow [AC-CO]^+ + CO$ reaction occurs through $TS3^+$, where $MIN3^+$ ions are formed intermediately. Then $MIN3^+$ ions dissociate to form the corresponding products. Such mechanism was observed already for other ionized prebiotic molecules (e.g., 2-pyridone⁺/2-hydroxypyridine⁺,²⁷

TABLE II. Experimental linear extrapolated appearance energies (AE_{exp}) of the masses observed in the dissociative photoionization of AC, along with their calculated fragmentation pathways. The energies in black, red, green, blue, and yellow are those computed at (R)MP2/aug-cc-pVTZ (Opt), (R)CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (SP), (R)CCSDT(T)/aug-cc-pVQZ (SP), (R)CCSDT(T)-F12/aug-cc-pVDZ (Opt), (R)CCSDT(T)-F12/aug-cc-pVTZ (SP) levels, respectively. Opt is when full geometry optimizations are performed and SP is for single point computations (see text).

| Mass (amu) | AE_{exp} (eV) | Calculated channel | Mass (amu) | AE_{exp} (eV) | Calculated channel |
|------------|------------------------|---|------------|------------------------|--|
| 43 | 12.07 ± 0.01 |  | 41 | 12.29 ± 0.01 |  |
| | |  | 28 | ... |  |
| 42 | ... |  | 27 | ... |  |
| | |  | 26 | ... |  |
| | |  | | | |

^aNot measured in the present work.

^bWe added the electronic excitation energies of $O = C-CH_2^+$ to the computed energies for the ground state.

δ -valerolactam⁺²⁸) and DNA bases (such as thymine⁺ and cytosine⁺ radical cations²⁹).

TS3⁺ is located slightly higher in energy than AC⁺ (by ~ 0.25 eV). At the RCCSD(T)/aug-cc-pVDZ, TS3⁺ is located at ~ 11.67 eV which is distinctly lower than that the computed and measured $AE([AC-CO]^+)$. This suggests that the formation of $CO + CH_3CN^+$ after AC VUV photon absorption takes place via a complex mechanism: The ejection of CO is most likely associated with rearrangements before ionization leading to the formation of CC bond between the CH_3 and the CN moieties. Alternatively, we populate the dissociative excited states of AC⁺ that lead to the corresponding products.

Theoretically, the lowest dissociation limit corresponds to the formation of $HCN (+CH_2CO^+)$ at 10.7 eV. Electronically excited CH_2CO^+ ions are also expected to be formed. Despite that these channels are the most thermodynamically favorable channels, they are not observed experimentally.

This is probably because of the predominance of the two other channels as can be seen in the breakdown diagram of Figure 2(b).

Note that the mid-UV and VUV photodissociation below the IE of AC produces $CH_3 + COCN$ (this is a minor channel however) and $CN + CH_3CO$ fragments (main channel). These two fragmentation channels result from two different C–C bond cleavages (see, for example, Refs. 9, 10, and 12). Below the IE, there is no evidence from the literature for the formation of CO as evidenced here for AC⁺. This is a signature of new and different chemistry occurring upon ionization.

VI. GENERAL COMMENTS AND ASTROPHYSICAL IMPLICATIONS

We presented a combined theoretical and experimental work dealing with the photoionization and dissociative photoionization of AC in gas phase. Accurate thermochemical

data were deduced. Moreover, we show that the energy ordering of the organic tautomers is reversed upon ionization. In addition, new and complicated chemistry under ionizing conditions is viewed to be in action. Indeed, we found that the unimolecular ionic fragmentation pathways may depend on the skeletal molecular structure via the involvement of several isomeric forms of the intermediate species. The present findings should be incorporated into the astrophysical models dedicated to the characterization of the ISM and of its physico-chemical composition and evolution.

The interpretation and assignment of the experimental findings requires state-to-the-art theoretical methodologies. In this context, the newly implemented explicitly correlated methods are viewed to provide accurate data with reduced computational cost.^{30(a),30(b)} From a perspective point of view, our work shows that photoelectron spectra of organic medium sized molecules may have different contributions associated with different photoionization and dissociative ionization processes, which are worth to investigate by means of the emerging photoelectron spectroscopies such as slow photoelectron spectroscopy.^{31(a),31(b),31(c)}

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank Gustavo Garcia, Laurent Nahon, and Jean-François Gil for excellent support and working conditions at the DESIRS beamline at Soleil. We are also indebted to the general technical staff of Synchrotron Soleil for the running the facility. M.H., M.S., and J.-C.G. acknowledge the French National Program *Physique et Chimie du Milieu Interstellaire*, PCMI (INSU, CNRS) for financial support. M.H. and M.M.A. would like to extend their sincere appreciation to the Deanship of Scientific Research at King Saud University for its funding the research through the Research Group Project No. RGP-VPP-333.

¹E. Herbst and E. F. van Dishoeck, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **47**, 427 (2009).

²J. M. Hollis, F. J. Lovas, A. J. Remijan, P. R. Jewell, V. V. Iyushin, and I. Kleiner, *Astrophys. J.* **643**, L25 (2006).

³A. Belloche, K. M. Menten, C. Comito, H. S. P. Müller, P. Schilke, J. Ott, S. Thorwirth, and C. Hieret, *Astron. Astrophys.* **482**, 179 (2008).

⁴(a) A. Strecker and A. Ueber, *Annu. Chem. Pharm.* **75**, 27 (1850); (b) A. Strecker, *ibid.* **91**, 349 (1854).

⁵U. Meierhenrich, "Amino acids and the asymmetry of life," *Advances in Astrobiology and Biogeophysics* (Springer, Berlin, 2008).

⁶G. Danger, F. Borget, M. Chomat, F. Duvernay, P. Theulé, J. C. Guillemin, L. Le Sergeant d'Hendecourt, and T. Chiavassa, *Astron. Astrophys.* **535**, A47 (2011).

⁷C. Kahane, C. Ceccarelli, A. Faure, and E. Caux, *Astrophys. J.* **763**, L38 (2013).

⁸A. J. Remijan, J. M. Hollis, F. J. Lovas, W. D. Stork, P. R. Jewell, and S. D. Meier, *Astrophys. J.* **675**, L85–L88 (2008).

⁹R. J. Horwitz, J. S. Francisco, and J. A. Guest, *J. Phys. Chem. A* **101**, 1231 (1997).

¹⁰J. C. Owrutsky and A. P. Baronavski, *J. Chem. Phys.* **111**, 7329 (1999).

¹¹(a) I. R. Lee, W. K. Chen, Y. C. Chung, and P. Y. Cheng, *J. Phys. Chem. A* **104**, 10595 (2000); (b) I. R. Lee, Y. C. Chung, W. K. Chen, X. P. Hong, and P. Y. Cheng, *J. Chem. Phys.* **115**, 10656 (2001).

¹²J. I. Aoyama, T. Sugihara, K. Tabayashi, and K. Saito, *J. Chem. Phys.* **118**, 6348 (2003).

¹³S. Katsumata, K. Tabayashi, T. Sugihara, and K. Kimura, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **113**, 49 (2000).

¹⁴Z. Guennoun, I. Couturier-Tamburelli, S. Combes, J. P. Aycard, and N. Piétri, *J. Phys. Chem. A* **109**, 11733 (2005).

¹⁵L. Nahon, N. de Oliveira, G. A. Garcia, J. F. Gil, B. Pilette, O. Marcouillé, B. Lagarde, and F. Polack, *J. Synchrotron Radiat.* **19**, 508 (2012).

¹⁶G. A. Garcia, B. K. Cunha de Miranda, M. Tia, S. Daly, and L. Nahon, *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 053112 (2013).

¹⁷B. Mercier, M. Compin, C. Prevost, G. Bellec, R. Thissen, O. Dutuit, and L. Nahon, *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**, 2533 (2000).

¹⁸H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz *et al.*, MOLPRO, version 2012.1, a package of *ab initio* programs, 2012, see <http://www.molpro.net>.

¹⁹T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989); R. A. Kendall, T. H. Dunning, and R. J. Harrison, *ibid.* **96**, 6796 (1992).

²⁰C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).

²¹(a) T. B. Adler, G. Knizia, and H. J. Werner, *J. Chem. Phys.* **127**, 221106 (2007); (b) H. J. Werner, G. Knizia, and F. R. Manby, *Mol. Phys.* **109**, 407 (2011); (c) G. Knizia, T. B. Adler, and H. J. Werner, *J. Chem. Phys.* **130**, 054104 (2009).

²²Y. Pan, K. C. Lau, M. M. Al-Mogren, A. Mahjoub, and M. Hochlaf, *Chem. Phys. Lett.* **613**, 29–33 (2014).

²³(a) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 4285 (2002); (b) C. Hättig, *ibid.* **7**, 59 (2005); (c) W. Klopper, *Mol. Phys.* **99**, 481 (2001); (d) K. E. Yousaf and K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **129**, 184108 (2008).

²⁴(a) G. D. Purvis III and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **76**, 1910 (1982); (b) C. Hampel, K. A. Peterson, and H. J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 1 (1992).

²⁵S. Leach, M. Schwell, H. W. Jochims, and H. Baumgärtel, *Chem. Phys.* **321**, 171 (2006).

²⁶P. J. Knowles and H. J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **115**, 259 (1985); H. J. Werner and P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **82**, 5053 (1985).

²⁷M. A. Trikoupi, P. Gerbaux, D. J. Lavorato, R. Flammang, and J. K. Terlouw, *Int. J. Mass Spectrom.* **217**, 1 (2002); J. C. Choe, *Bull. Korean Chem. Soc.* **35**, 3021 (2014).

²⁸A. Mahjoub, M. Hochlaf, G. A. Garcia, L. Nahon, and L. Poisson, *J. Phys. Chem. A* **116**, 8706 (2012).

²⁹H. W. Jochims, M. Schwell, H. Baumgärtel, and S. Leach, *Chem. Phys.* **314**, 263 (2005).

³⁰(a) V. Brites and M. Hochlaf, *J. Phys. Chem. A* **113**, 11107 (2009); (b) H. J. Werner, G. Knizia, T. B. Adler, and O. Marchetti, *Z. Phys. Chem.* **224**, 493 (2010).

³¹(a) J. C. Pouilly, J. P. Schermann, N. Nieuwjaer, F. Lecomte, G. Grégoire, C. Desfrancois, G. A. Garcia, L. Nahon, D. Nandi, L. Poisson, and M. Hochlaf, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 3566 (2010); (b) M. Briant, L. Poisson, M. Hochlaf, P. de Pujo, M. A. Gaveau, and B. Soep, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 193401 (2012); (c) Y. Pan, K. C. Lau, L. Poisson, G. A. Garcia, L. Nahon, and M. Hochlaf, *J. Phys. Chem. A* **117**, 8095 (2013).

Accurate structural and spectroscopic characterization of prebiotic molecules: The neutral and cationic acetyl cyanide and their related species

A. Bellili, R. Linguerri, M. Hochlaf, and C. Puzzarini

Citation: *The Journal of Chemical Physics* **143**, 184314 (2015); doi: 10.1063/1.4935493

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4935493>

View Table of Contents: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/143/18?ver=pdfcov>

Published by the [AIP Publishing](#)

Articles you may be interested in

[The electronic structure of vanadium monochloride cation \(VCl⁺\): Tackling the complexities of transition metal species](#)

J. Chem. Phys. **141**, 204302 (2014); 10.1063/1.4901239

[Relative energies, structures, vibrational frequencies, and electronic spectra of pyrylium cation, an oxygen-containing carbocyclic ring isoelectronic with benzene, and its isomers](#)

J. Chem. Phys. **139**, 174302 (2013); 10.1063/1.4826138

[Coupled-cluster calculations of C₂H₂Si and CNHSi structural isomers](#)

J. Chem. Phys. **130**, 214303 (2009); 10.1063/1.3142702

[Protonated carbonyl sulfide: Prospects for the spectroscopic observation of the elusive H₂CSO⁺ isomer](#)

J. Chem. Phys. **124**, 044322 (2006); 10.1063/1.2150819

[The energetics and structural properties of diazomethyl \(HCNN\) and cyanomethyl \(HNCN\) radicals and their related cations and anions from ab initio calculations](#)

J. Chem. Phys. **122**, 064316 (2005); 10.1063/1.1844314



AIP | APL Photonics

APL Photonics is pleased to announce
Benjamin Eggleton as its Editor-in-Chief



Accurate structural and spectroscopic characterization of prebiotic molecules: The neutral and cationic acetyl cyanide and their related species

A. Bellili,¹ R. Linguerrì,¹ M. Hochlaf,¹ and C. Puzzarini^{2,a)}

¹Laboratoire de Modélisation et Simulation Multi Echelle, Université Paris-Est, MSME UMR 8208 CNRS, 5 boulevard Descartes, 77454 Marne-la-Vallée, France

²Dipartimento di Chimica “Giacomo Ciamician,” Università di Bologna, Via F. Selmi 2, I-40126 Bologna, Italy

(Received 31 August 2015; accepted 29 October 2015; published online 13 November 2015)

In an effort to provide an accurate structural and spectroscopic characterization of acetyl cyanide, its two enolic isomers and the corresponding cationic species, state-of-the-art computational methods, and approaches have been employed. The coupled-cluster theory including single and double excitations together with a perturbative treatment of triples has been used as starting point in composite schemes accounting for extrapolation to the complete basis-set limit as well as core-valence correlation effects to determine highly accurate molecular structures, fundamental vibrational frequencies, and rotational parameters. The available experimental data for acetyl cyanide allowed us to assess the reliability of our computations: structural, energetic, and spectroscopic properties have been obtained with an overall accuracy of about, or better than, 0.001 Å, 2 kcal/mol, 1-10 MHz, and 11 cm⁻¹ for bond distances, adiabatic ionization potentials, rotational constants, and fundamental vibrational frequencies, respectively. We are therefore confident that the highly accurate spectroscopic data provided herein can be useful for guiding future experimental investigations and/or astronomical observations. © 2015 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4935493>]

I. INTRODUCTION

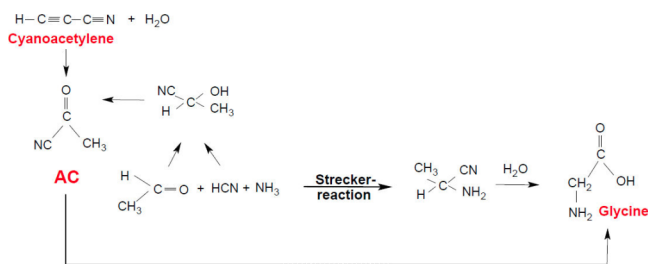
In the last decade, substantial progresses in astronomical observations have permitted the detection of many, more and more complex molecules in the interstellar medium (ISM) and in circumstellar envelopes. At present, about 180 molecules have been detected and one third of them contain more than 6 atoms.¹⁻³ Gas-phase species have been mostly discovered via their rotational signatures, with the corresponding frequencies going from the millimeter-wave region up to the far-infrared (FIR), even though spectroscopies in the visible and infrared domains have also led to the detection of molecules. In particular, infrared spectroscopy is suitable for retrieving the chemical composition of planetary atmospheres. In the last decade, telescopes and space missions have provided large amounts of data on already detected and, more interestingly, on still “unknown” molecular species. For instance, numerous features recorded with high signal/noise ratio by spectrometers on board the HERSCHEL satellite or by Atacama Large Millimeter/submillimeter Array of telescopes (ALMA) are still unassigned. Full assignment of the recorded features needs either laboratory-measured high-resolution spectra (see, for example, Refs. 4-8) or sets of accurate spectroscopic parameters from state-of-the-art quantum-chemical methodologies (see, for example, Refs. 9-13).

Many of the medium-sized molecules (6-10 atoms) detected or expected to exist in the ISM are potentially prebiotic, because chemical routes to simple biomolecules, like amino acids or simple peptides, involving these species are

already known. Therefore, a lot of efforts have been taken to identify these compounds, their precursors, or their fragments. Among them, we can mention acetyl cyanide (H₃CCOCN, also denoted pyruvonnitrile, AC), which is precursor of glycine. Although acetyl cyanide is highly expected to exist in space, it has not been detected yet. However, the related compound aminoacetonitrile (H₂NCH₂CN, AAN), a direct precursor of glycine as well, was identified in Sgr B2(N) in 2008.¹⁴ It is worth noting that both AC and AAN can be formed by Strecker-type reactions (i.e., reactions between an aldehyde, HCN, and NH₃ to form amino acids¹⁵) or through the hydrolysis of cyanoacetylene (see Scheme 1). These pathways are thought to be a solid scenario for the formation of amino acids in space. These assumptions are furthermore supported by the detection in the ISM of several chemical compounds involved in the Strecker reaction in addition to AC and AAN (e.g., formamide¹⁶ and formyl cyanide¹⁷).

In laboratory, AC was first studied by means of rotational spectroscopy by Krisher and Wilson in 1959 in order to understand the internal methyl rotation.¹⁸ From the analysis of the rotational spectra of AC and some isotopologues up to 40 GHz, these authors determined a partial molecular structure, the barrier to internal rotation of the methyl group, and the molecular dipole moment. Subsequently, Dreizler and co-workers¹⁹⁻²² reinvestigated the rotational spectrum of this molecule and some isotopic species, and strongly improved the available spectroscopic parameters. Interestingly, they also assigned rotational transitions in the $\nu_{12} = 1$ (in-plane CCN bending mode) and $\nu_{18} = 1$ (methyl torsional mode) vibrational states. Furthermore, they reported the first complete substitution r_s and vibrationally averaged r_0 structure of AC. More recently, Kisiel and co-workers²³ extended these measurements, at room temperature, up to

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: cristina.puzzarini@unibo.it.



SCHEME 1. Schematic representation of the Strecker reaction as a plausible scenario for reactions and related pathways to be expected to take place under interstellar conditions: The scheme shows how glycine is formed starting from acetyl cyanide (AC). In turn, AC can be formed from the reaction between cyanoacetylene with water.

324 GHz and they also recorded the jet-cooled spectrum of AC in the 7–19 GHz region. More than 1200 transitions, for the ground vibrational state, and a relevant number of transitions for the first vibrational excited states of ν_{18} , and ν_{12} , were assigned.²³ By means of an effective-Hamiltonian including the effects of methyl torsional motion on the rotational spectrum, these authors determined a large set of spectroscopic constants (rotational constants, quartic and sextic centrifugal distortion constants, and nuclear quadrupole coupling constants) for the ground state and the two vibrational states considered; Stark effect measurements in supersonic expansion also permitted an accurate evaluation of the molecular dipole moment.²³ Nevertheless, the pure rotational spectroscopy investigation of Ref. 23 did not permit the precise determination of the transition frequency for the ν_{18} , and ν_{12} fundamentals, information which is actually hardly derivable from microwave spectroscopy. For all eighteen modes of AC, the fundamental frequencies were obtained, with limited accuracy, from the analysis of the gas-phase infrared (IR; 90–3200 cm^{-1} domain) and liquid Raman (100–500 cm^{-1}) spectra carried out by Heise *et al.*²⁴ An improved value of ν_{18}

(126.06 cm^{-1}) was derived by Bell *et al.*²⁵ from the analysis of the FIR spectrum (0.1 cm^{-1} resolution) of AC in the 50–360 cm^{-1} energy range.

In contrast, the spectroscopic information on the AC isomers and for all cationic species is scarce. Very recently, some of us carried out the investigation of the VUV photoionization and dissociative photoionization of AC.²⁶ Reference 26 also reports the first study of the ground electronic state potential energy surface of AC and AC^+ using several post-Hartree-Fock methods (including perturbative and both standard and explicitly correlated coupled-cluster techniques). In addition to the main fragmentation pathways undertaken by AC^+ , that work allowed the identification of two enolic forms for both the neutral (denoted as AC-ol MIN1 and AC-ol MIN2) and the cationic (denoted as AC-ol⁺ MIN1 and AC-ol⁺ MIN2) species. The corresponding molecular structures are depicted in Figure 1. It is worthwhile mentioning that prior to the work of Ref. 26, Katsumata *et al.*²⁷ evaluated the structure of the electronic ground state of AC and of the lowest electronic excited states of AC^+ at the MP2/6-31G(d) level. These data were then used by the authors to propose an assignment for the He I photoelectron AC spectrum.

In the present contribution, we use high-level state-of-the-art quantum-chemical approaches for the accurate structural, energetic, and spectroscopic characterization of AC, its isomers, and cations. Thanks to the demonstrated high accuracy (see, for example, Refs. 11–13, 28, and 29), the present investigation is expected to provide useful data for guiding future experimental spectroscopic studies and astrophysical observations. Indeed, the high accuracy and the reliability of the presently used methodologies were widely benchmarked in previous works where molecular systems of different size and kind were investigated. The corresponding literature will be cited in Secs. II–IV whenever appropriate.

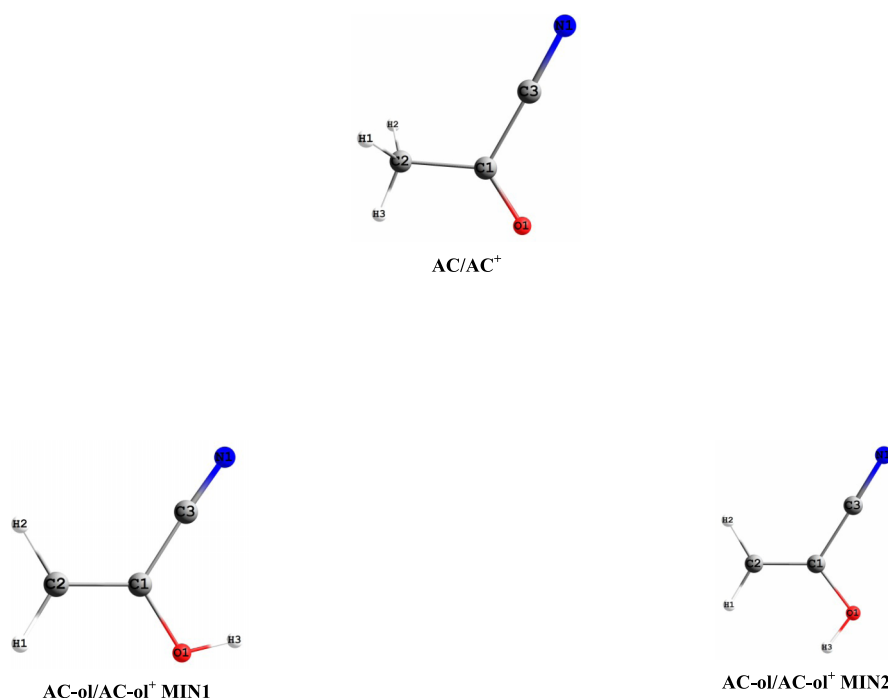


FIG. 1. Molecular structures and atom labeling of AC/AC⁺, AC-ol MIN1/AC-ol⁺ MIN1, and AC-ol MIN2/AC-ol⁺ MIN2.

II. METHODOLOGY AND COMPUTATIONAL DETAILS

As well established in Ref. 26, the electronic wavefunctions of the AC isomers and cations are dominated by a single determinant. Therefore, single-reference methods, like perturbative and coupled-cluster (CC) approaches, are suitable for describing the electronic structure of these species. In Ref. 26, for both neutral and cationic species, the stationary points on the potential energy surface (PES) were characterized using the second-order Møller-Plesset perturbation theory (MP2)³⁰ and the explicitly correlated CC singles, doubles, and perturbative triples approach ((R)CCSD(T)-F12³¹⁻³⁴), in conjunction with triple- and double-zeta quality basis sets, respectively (see Figure 4 of Ref. 26 and details therein). In the present work, for all minima located on the PESs, an accurate structural, energetic, and spectroscopic characterization has been performed.

Quantum-chemical calculations were mainly carried out at the CC singles and doubles (CCSD) augmented by a perturbative treatment of triple excitations (CCSD(T))³⁵ and MP2 levels of theory together with the use of correlation-consistent (aug)-cc-p(C)VnZ ($n = T-5$) basis sets³⁶⁻³⁹ (in the following shortly denoted as (A)(C)VnZ). The CCSD(T) and MP2 computations were performed with the CFOUR program package.⁴⁰ Additional calculations were also carried out at the (R)CCSD(T)-F12 level in order to further test its effectiveness in the evaluation of equilibrium structures, energetics, and spectroscopic properties. These computations were performed using the MOLPRO suite of programs.⁴¹

A. Molecular structure and energetics

To determine accurate equilibrium structures, a composite scheme based on the additivity approximation applied at the energy-gradient level,^{42,43} as implemented in the CFOUR package, has been used. Within this approach, the contributions considered are the Hartree-Fock self-consistent-field (HF-SCF) energy extrapolated to the complete basis set (CBS) limit, the valence correlation energy at the CCSD(T) level, extrapolated to the CBS limit as well, and the core-valence (CV) correlation correction. The energy gradient used in the geometry optimization is therefore given by

$$\frac{dE_{CBS+CV}}{dx} = \frac{dE^{CBS}(HF-SCF)}{dx} + \frac{d\Delta E^{CBS}(CCSD(T))}{dx} + \frac{d\Delta E(CV)}{dx}, \quad (1)$$

where $dE^{CBS}(HF-SCF)/dx$ and $d\Delta E^{CBS}(CCSD(T))/dx$ are the energy gradients obtained using for the HF-SCF energy the exponential extrapolation formula by Feller⁴⁴ and the n^{-3} extrapolation scheme⁴⁵ for the CCSD(T) correlation contribution, respectively. In the equation above, $n = T, Q,$ and 5 were chosen for the HF-SCF extrapolation, whereas $n = T$ and Q were used for CCSD(T). CV correlation effects are included by adding the corresponding correction $d\Delta E(CV)/dx$, with the energy correction, $\Delta E(CV)$, being obtained as the difference between all-electron and frozen-core CCSD(T) energies using the core-valence CVTZ basis set. The overall best-estimated equilibrium geometries are denoted as

CCSD(T)/CBS+CV. A composite scheme analogous to that of Eq. (1) was employed to evaluate best estimates of the total electronic energies, with the calculations being performed at the corresponding CCSD(T)/CBS+CV equilibrium structures.

Thanks to the availability of the ground-state rotational constants for several substituted isotopologues of AC,^{19-21,23} the so-called semi-experimental structure was determined.⁴⁶ This required to carry out a least-squares fit of the structural parameters to the equilibrium moments of inertia, I_e^i , with the latter straightforwardly obtained from the corresponding equilibrium rotational constants, B_e^i . These B_e^i constants were derived from the experimental ground-state constants, B_0^i , by correcting them for computed vibrational effects:⁴⁶

$$B_e^i = B_0^i - \Delta B_{\text{vib}}^i, \quad (2)$$

where the vibrational corrections ΔB_{vib}^i were calculated as explained in Section II B. In the fitting procedure, all moments of inertia were equally weighted. The accuracy of the semi-experimental equilibrium structures is well-documented (see, for instance, Refs. 11 and 47–51), and therefore can be used to further confirm that of the CCSD(T)/CBS+CV geometries.

B. Spectroscopy

To provide accurate harmonic frequencies, best-estimated harmonic force fields were evaluated in a normal-coordinate representation by means of the so-called “best cheap” composite scheme, recently introduced to obtain accurate results for medium-sized molecules^{28,52,53} and denoted as “cheap”²⁹ to stress the reduced computational cost. This approach is based on corrections on top of the CCSD(T)/VTZ level to include the extrapolation to the CBS limit ($\Delta\omega(\text{CBS})$), the CV correction ($\Delta\omega(\text{CV})$), and the effect of diffuse functions in the basis set ($\Delta\omega(\text{aug})$):

$$\omega_{\text{best}} = \omega(\text{CCSD}(T)) + \Delta\omega(\text{CBS}) + \Delta\omega(\text{CV}) + \Delta\omega(\text{aug}), \quad (3)$$

and implied the evaluation of harmonic force fields at the CCSD(T)/VTZ, MP2/VTZ, MP2/VQZ, MP2/CVTZ (all electrons and frozen-core), and MP2/AVTZ levels using analytic second derivatives.⁵⁴ For an exhaustive account on this approach, the reader is referred, for example, to Refs. 28 and 29. As discussed later in the text, this approach was considered only for neutrals, while for the cationic species we essentially resorted to CCSD(T)/VTZ harmonic calculations.

Anharmonic force-field computations were carried out at the MP2/VTZ and MP2/AVTZ level, with the cubic and semi-diagonal quartic force fields being obtained by numerical differentiation of the analytic harmonic force constants,^{55,56} as implemented in CFOUR. For the cationic species, the CCSD/VDZ level of theory was also considered. The availability of cubic and semi-diagonal quartic force fields then allowed the derivation of vibrational frequencies beyond the harmonic approximation (denoted as v), the vibrational corrections to rotational constants (ΔB_{vib}^i), and the zero-point vibrational (ZPV) contributions to electronic energy within second-order vibrational perturbation theory (VPT2).⁵⁷

To further improve the prediction of fundamental frequencies, a hybrid model was considered. This approach, which assumes that the differences between vibrational

frequencies computed at two different levels of theory are only due to the harmonic terms, is well-tested (see, for instance, Refs. 28, 29, and 58). In more detail, the best-estimated harmonic frequencies ω_{best} were *a posteriori* corrected by anharmonic contributions ($\Delta v = v - \omega$) derived from VPT2 applied to the MP2/AVTZ cubic force field,

$$v_{best} = \omega_{best} + \Delta v(\text{MP2}). \quad (4)$$

From the knowledge of the equilibrium structure, the equilibrium rotational constants B_e can be straightforwardly derived.⁵⁹ By correcting them for vibrational effects, the estimates of the vibrational ground-state rotational constants B_0 are obtained.^{11,50,60} By applying perturbation theory to the molecular vibration-rotation Hamiltonian expressed in normal coordinates, to second order (VPT2), the vibrational dependency of the rotational constant of the v -th vibrational state is expressed as a function of $3N - 6$ ($v_r + 1/2$) terms, with v the vibrational quantum number and r running over the $3N - 6$ normal modes.⁵⁷ For the vibrational ground state, the expression simplifies to

$$B_{0,best}^i = B_{e,best}^i + \Delta B_{vib}^i = B_{e,best}^i - \frac{1}{2} \sum_r \alpha_r^i, \quad (5)$$

where i refers to the inertial axis ($i = a, b, c$) and the α_r^i 's are the vibration-rotation interaction constants, and require cubic force fields to be evaluated within VPT2. $B_{e,best}^i$ denotes the equilibrium rotational constant (for the i th inertial axis) corresponding to the CCSD(T)/CBS+CV equilibrium structure (Eq. (1)).

By making use of the harmonic force fields evaluated at different levels of theory in the frame of the so-called

“best cheap” scheme, best estimates for quartic centrifugal-distortion constants, D_{best} , were derived by correcting those at the CCSD(T)/VTZ level as follows:

$$D_{best} = D(\text{CCSD(T)}) + \Delta D(\text{TZ} \rightarrow \text{QZ}) + \Delta D(\text{CV}) + \Delta D(\text{aug}), \quad (6)$$

where D denotes a generic quartic centrifugal-distortion constant. The first correction corresponds to the effect of enlarging the basis set from triple- to quadruple-zeta. The second correction is derived from the comparison of the constants evaluated at the MP2/AVTZ correlating all electrons and within the frozen-core approximation. The last term is the contribution due to the inclusion of diffuse functions in the basis set. Watson's A -reduced Hamiltonian in the I' representation has been employed.⁶¹ Within such a reduction, sextic centrifugal-distortion constants were also computed using the MP2/VTZ and MP2/AVTZ (CCSD/VDZ for cations) cubic force fields, as recently implemented in CFOUR.⁶²

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Molecular structure and energetics

The equilibrium geometries and energies of the three neutral (AC, AC-ol MIN1, and AC-ol MIN2) and three cationic (AC⁺, AC-ol⁺ MIN1, and AC-ol⁺ MIN2) isomers considered in the present study as obtained at the CCSD(T)-F12/AVDZ, CCSD(T)/VTZ, and CCSD(T)/CBS+CV levels are summarized in Tables I–III. For comparison purposes, Table I (AC) also collects the results at the MP2/AVTZ level, which was employed in the evaluation of the anharmonic force

TABLE I. Total electronic energies (E , E_h), equilibrium geometrical parameters^a (distances in Å; angles in degrees), and equilibrium rotational constants (MHz) of AC as obtained at different levels of theory.

| | MP2/AVTZ | CCSD(T)-F12/AVDZ | CCSD(T)/VTZ | CCSD(T)/CBS+CV | r_e^{SE} | r_g^b | r_s^c | r_0^d |
|---|--------------|------------------|--------------|----------------|--------------|-------------------------|------------|--------------------------|
| E | -245.636 285 | -245.744 396 | -245.674 030 | -246.044 962 | ... | ... | ... | ... |
| C ₁ -O | 1.214 2 | 1.206 0 | 1.208 8 | 1.203 3 | 1.2044(24) | 1.208(9) | 1.219(27) | 1.221(8) |
| C ₁ -C ₃ | 1.479 4 | 1.489 2 | 1.489 6 | 1.482 8 | 1.4811(10) | 1.477(8) | 1.489(53) | 1.471(7) |
| C ₁ -C ₂ | 1.495 5 | 1.500 9 | 1.503 4 | 1.495 6 | 1.4977(25) | 1.518(9) | 1.488(34) | 1.497(8) |
| C ₃ -N | 1.172 9 | 1.160 5 | 1.164 0 | 1.156 9 | 1.1568(13) | 1.167(10) | 1.149(14) | 1.161(9) |
| C ₂ -H ₃ | 1.085 6 | 1.088 4 | 1.087 5 | 1.084 9 | 1.0819(42) | 1.116(11) | 1.102(17) | 1.092 ^{fixed} |
| C ₂ -H ₁ = C ₂ -H ₂ | 1.090 5 | 1.093 4 | 1.092 3 | 1.089 8 | 1.0902(20) | 1.116(11) | 1.067(2) | 1.086 ^{fixed} |
| C ₃ -C ₁ -O | 119.81 | 119.66 | 119.74 | 119.66 | 119.40(39) | ... | ... | ... |
| C ₂ -C ₁ -O | 125.45 | 125.56 | 125.59 | 125.49 | 125.312(75) | 124.6(7) ^e | 125.4(4.9) | 124.48(60) |
| C ₁ -C ₃ -N | 178.82 | 178.34 | 178.66 | 178.31 | 177.37(76) | 179.2(2.2) ^e | 179.8(2.4) | 178.5 ^{fixed} |
| C ₁ -C ₂ -H ₃ | 109.71 | 109.45 | 109.47 | 109.48 | 109.653(75) | ... | ... | 109.57 ^{fixed} |
| C ₁ -C ₂ -H ₁ = C ₁ -C ₂ -H ₂ | 109.33 | 109.36 | 109.46 | 109.45 | 109.236(35) | ... | 110.53 | 110.04 ^{fixed} |
| O-C ₁ -C ₂ -H ₁ | 121.44 | 121.27 | 121.32 | 121.32 | 121.340(36) | ... | ... | 120.70 ^{fixed} |
| O-C ₁ -C ₂ -H ₂ | -121.44 | -121.39 | -121.32 | -121.32 | -121.340(36) | ... | ... | -120.70 ^{fixed} |
| C ₃ -C ₁ -C ₂ -H ₃ | 180.0 | 179.95 | 180.0 | 180.0 | 180.0 | 180.0 | 180.0 | 180.0 |
| O-C ₁ -C ₂ -H ₃ | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| A_e | 10 162.23 | 10 169.13 | 10 130.39 | 10 235.51 | 10 226.99 | | | |
| B_e | 41 389.50 | 41 400.03 | 41 299.42 | 41 688.51 | 41 688.56 | | | |
| C_e | 2995.24 | 2996.81 | 2987.79 | 3017.09 | 3016.54 | | | |

^aFor atom numbering, see Figure 1.

^bThermally averaged r_g structure from electron diffraction and rotational spectroscopy data: Ref. 70.

^cSubstitution structure r_s : Ref. 21. H₃-C₂-H₂ = H₃-C₂-H₁ = 109.5(1.5) deg, H₁-C₂-H₂ = 104.6(1.5) deg, C₃-C₁-C₂ = 114.3(1.9) deg.

^dVibrationally averaged structure r_0 : Ref. 25. C-C-C = 115.48(31) deg. Fixed values were evaluated at the HF-SCF/DZ level.

^eZero-point averaged values (r_{av}): Ref. 70. H-C-H = 109.2(7) deg, C-C-C = 114.2(9) deg.

TABLE II. Total electronic energies (E , E_h), equilibrium geometrical parameters^a (distances in Å; angles in degrees), and equilibrium rotational constants (MHz) of AC-ol MIN1 and AC-ol MIN2 as obtained at the different levels of theory.

| | AC-ol MIN1 | | | AC-ol MIN2 | | |
|--|------------------|-------------|----------------|------------------|-------------|----------------|
| | CCSD(T)-F12/AVDZ | CCSD(T)/VTZ | CCSD(T)/CBS+CV | CCSD(T)-F12/AVDZ | CCSD(T)/VTZ | CCSD(T)/CBS+CV |
| E | -245.730994 | -245.659698 | -246.032633 | -245.730426 | -245.659427 | -246.032071 |
| C ₁ -O | 1.3652 | 1.3676 | 1.3617 | 1.3609 | 1.3629 | 1.3572 |
| C ₁ -C ₃ | 1.4438 | 1.4449 | 1.4387 | 1.4447 | 1.4458 | 1.4398 |
| C ₁ -C ₂ | 1.3364 | 1.3390 | 1.3320 | 1.3384 | 1.3408 | 1.3339 |
| C ₃ -N | 1.1615 | 1.1648 | 1.1579 | 1.1602 | 1.1635 | 1.1566 |
| O-H ₃ | 0.9614 | 0.9618 | 0.9587 | 0.9629 | 0.9636 | 0.9602 |
| C ₂ -H ₁ | 1.0821 | 1.0807 | 1.0786 | 1.0839 | 1.0827 | 1.0806 |
| C ₂ -H ₂ | 1.0802 | 1.0788 | 1.0767 | 1.0804 | 1.0789 | 1.0768 |
| C ₃ -C ₁ -O | 116.21 | 116.32 | 116.15 | 111.86 | 112.00 | 111.92 |
| C ₂ -C ₁ -O | 121.91 | 122.01 | 121.94 | 126.88 | 126.83 | 126.76 |
| C ₁ -C ₃ -N | 177.07 | 177.27 | 177.06 | 179.01 | 179.02 | 178.99 |
| H ₃ -O ₂ -C ₁ | 109.88 | 109.10 | 109.99 | 108.67 | 107.89 | 108.81 |
| C ₁ -C ₂ -H ₁ | 120.15 | 120.20 | 120.14 | 121.10 | 121.08 | 121.04 |
| C ₁ -C ₂ -H ₂ | 119.74 | 119.81 | 119.75 | 119.79 | 119.91 | 119.87 |
| O-C ₁ -C ₂ -H ₁ | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| O-C ₁ -C ₂ -H ₂ | 180.0 | 180.0 | 180.0 | 180.0 | 180.0 | 180.0 |
| H ₃ -O-C ₁ -C ₂ | 180.0 | 180.0 | 180.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| A_e | 10337.07 | 10404.96 | 10506.39 | 10517.75 | 10496.03 | 10589.63 |
| B_e | 4183.11 | 4254.15 | 4293.49 | 4254.94 | 4240.55 | 4278.66 |
| C_e | 2978.00 | 3019.58 | 3047.93 | 3029.40 | 3020.30 | 3047.39 |

^aFor atom numbering, see Figure 1.

field. For AC (Table I), the semi-experimental equilibrium structure r_e^{SE} , the experimental substitution structure r_s , the vibrationally averaged r_0 structure, and the thermally averaged r_g structure are also reported.

Focusing on AC, first we note that the CCSD(T)/CBS+CV (Eq. (1)) and semi-experimental equilibrium parameters agree well within the statistical uncertainties affecting the latter. The r_e^{SE} was determined with a root-mean-square (RMS) of the residuals (in terms of equilibrium rotational constants) of about 0.003 MHz, which is an indicator of the good quality of the fitted geometry. Therefore, the reliability of the derived r_e^{SE} structure allows us to confirm the typical accuracy of the CCSD(T)/CBS+CV structure that can be inferred from the literature on this topic (see, for example, Refs. 11, 28, 29, 43, 60, and 63). Accordingly, the uncertainties affecting the CCSD(T)/CBS+CV structural parameters are predicted to be of the order of 0.001–0.002 Å for bond distances and about 0.05°–0.1° for angles. Thanks to its accuracy, this level of theory can be used to check the CCSD(T)/VTZ, CCSD(T)-F12/AVDZ, and MP2/AVTZ structures. From the comparison, it is evident that in the case of coupled-cluster calculations the distances are overestimated on average by 0.005 Å and 0.004 Å for CCSD(T)/VTZ and CCSD(T)-F12/AVDZ, respectively. For the latter level of theory, this result is particularly encouraging due to its low computational cost. Similar conclusions on the accuracy of the CCSD(T)/VTZ and CCSD(T)-F12/AVDZ levels in comparison with CCSD(T)/CBS+CV are also drawn from the results summarized in Table II for AC-ol MIN1 and AC-ol MIN2 and in Table III for AC⁺, AC-ol⁺ MIN1, and AC-ol⁺ MIN2.

The last comment on AC concerns the comparison of the r_e^{SE} structure with the pure experimental geometries

mentioned above. As it is well known (see, for instance, Refs. 11, 48, and 51), the experimental structures derived without the explicit account of vibrational effects, as r_s, r_0, r_g, \dots , present severe limitations in properly describing the equilibrium geometry. In the present case, the bond distances deviate on average ~ 0.015 – 0.016 Å from r_e^{SE} , with the largest discrepancies observed for the C–H bond lengths. We finally note that all pure experimental structures are affected by uncertainties that are at least one order of magnitude larger than those of r_e^{SE} .

From the geometrical parameters collected in Tables I–III, we can derive the structural rearrangements that occur upon either isomerization or ionization. As expected, the neutral enolic forms show C₁–C₂ distances consistent with a double bond, thus leading to C₂–H bond lengths shorter in AC-ol MIN1 and AC-ol MIN2 than in AC. Upon ionization, AC experiences limited structural modifications, with a shortening of the C₁–C₃ bond by about 0.05 Å being the most relevant change. For enols, we note that the ionization weakens the C₁–C₂ bond with its consequent lengthening by about 0.08 Å.

From the energy values reported in Tables I–III, we can derive the energy differences between the various isomers as well as the adiabatic ionization energies (AIEs). Concerning the former, we note that all levels of theory predict the AC-ol MIN1 only slightly more stable than AC-ol MIN2, with AC-ol MIN1 being about 8–9 kcal/mol (0.35–0.39 eV) above AC (8.41 kcal/mol, 8.99 kcal/mol, and 7.74 kcal/mol at the CCSD(T)-F12/AVTZ, CCSD(T)/CBS+CV, and CCSD(T)/VTZ levels, respectively). At equilibrium, the energy difference between the two enol forms is 0.35 kcal/mol and 0.36 kcal/mol at the CCSD(T)/CBS+CV and CCSD(T)-F12/AVTZ levels,

TABLE III. Total electronic energies (E , E_h), equilibrium geometrical parameters^a (distances in Å; angles in degrees), and equilibrium rotational constants (MHz) of AC⁺ (²A'), AC-ol⁺ MIN1 (²A''), AC-ol⁺ MIN2 (²A'').

| | AC ⁺ | | | AC-ol ⁺ MIN1 | | | AC-ol ⁺ MIN2 | | |
|--|------------------|--------------|----------------|-------------------------|--------------|----------------|-------------------------|--------------|----------------|
| | CCSD(T)-F12/AVDZ | CCSD(T)/VTZ | CCSD(T)/CBS+CV | CCSD(T)-F12/AVDZ | CCSD(T)/VTZ | CCSD(T)/CBS+CV | CCSD(T)-F12/AVDZ | CCSD(T)/VTZ | CCSD(T)/CBS+CV |
| E | -245.330 395 | -245.265 947 | -245.628 610 | -245.366 380 | -245.300 229 | -245.665 513 | -245.362 262 | -245.296 130 | -245.661 339 |
| C ₁ -O | 1.225 4 | 1.227 7 | 1.219 8 | 1.289 6 | 1.292 5 | 1.286 0 | 1.286 6 | 1.289 5 | 1.283 0 |
| C ₁ -C ₃ | 1.437 1 | 1.439 6 | 1.433 6 | 1.431 9 | 1.433 5 | 1.427 8 | 1.429 9 | 1.431 9 | 1.426 3 |
| C ₁ -C ₂ | 1.510 7 | 1.512 8 | 1.506 1 | 1.412 2 | 1.414 2 | 1.407 2 | 1.417 0 | 1.418 9 | 1.411 8 |
| C ₃ -N | 1.164 3 | 1.162 2 | 1.155 2 | 1.164 2 | 1.163 6 | 1.156 7 | 1.164 1 | 1.163 3 | 1.156 5 |
| O-H ₃ | ... | ... | ... | 0.976 7 | 0.977 5 | 0.974 1 | 0.975 9 | 0.976 7 | 0.973 3 |
| C ₂ -H ₁ | 1.096 7 | 1.095 7 | 1.093 6 | 1.083 7 | 1.082 5 | 1.080 4 | 1.086 2 | 1.085 1 | 1.082 9 |
| C ₂ -H ₂ | 1.096 7 | 1.095 7 | 1.093 6 | 1.085 3 | 1.084 1 | 1.081 9 | 1.084 2 | 1.082 9 | 1.080 7 |
| C ₂ -H ₃ | 1.088 4 | 1.087 3 | 1.085 1 | ... | ... | ... | ... | ... | ... |
| C ₃ -C ₁ -O | 118.73 | 118.73 | 118.95 | 120.70 | 120.65 | 120.54 | 115.42 | 115.45 | 115.45 |
| C ₂ -C ₁ -O | 118.88 | 119.13 | 118.81 | 117.75 | 117.84 | 117.88 | 124.45 | 124.30 | 124.30 |
| C ₁ -C ₃ -N | 176.88 | 177.29 | 177.09 | 179.85 | 179.70 | 179.57 | 176.19 | 176.78 | 176.48 |
| H ₃ -O ₂ -C ₁ | ... | ... | ... | 114.12 | 113.62 | 114.27 | 114.07 | 113.47 | 114.26 |
| C ₁ -C ₂ -H ₁ | 105.58 | 105.55 | 105.54 | 119.63 | 119.65 | 119.61 | 120.52 | 120.52 | 120.49 |
| C ₁ -C ₂ -H ₂ | 105.58 | 105.55 | 105.54 | 118.85 | 118.94 | 118.90 | 119.17 | 119.25 | 119.22 |
| C ₁ -C ₂ -H ₃ | 110.90 | 110.91 | 110.98 | ... | ... | ... | ... | ... | ... |
| O-C ₁ -C ₂ -H ₁ | 121.91 | 121.93 | 121.94 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| O-C ₁ -C ₂ -H ₂ | -121.91 | -121.93 | -121.94 | 180.0 | 180.0 | 180.0 | 180.0 | 180.0 | 180.0 |
| H ₃ -O-C ₁ -C ₂ | ... | ... | ... | 180.0 | 180.0 | 180.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| A_e | 10 773.74 | 10 720.01 | 10 856.27 | 10 830.88 | 10 789.65 | 10 887.40 | 10 710.46 | 10 698.40 | 10 797.01 |
| B_e | 4062.59 | 4063.22 | 4096.26 | 4174.69 | 4170.87 | 4211.18 | 4216.68 | 4205.42 | 4245.12 |
| C_e | 3007.04 | 3003.08 | 3031.57 | 3013.25 | 3008.07 | 3036.63 | 3025.53 | 3018.78 | 3047.08 |

^aFor atom numbering, see Figure 1.

TABLE IV. Adiabatic ionization energies (AIE, in eV) of AC, AC-ol MIN1, and AC-ol MIN2.

| | CCSD(T)-F12/AVDZ | | CCSD(T)/VTZ | | CCSD(T)/CBS+CV | | Expt. |
|------------|------------------|----------------------------|-------------|----------------------------|----------------|----------------------------|--|
| | Equilibrium | ZPV corrected ^a | Equilibrium | ZPV corrected ^a | Equilibrium | ZPV corrected ^a | |
| AC | 11.26 | 11.21 | 11.10 | 11.06 | 11.33 | 11.28 | 11.20(1) ^b 11.21(5) ^c |
| AC-ol MIN1 | 10.29 | 10.29 | 9.78 | 9.78 | 9.99 | 9.99 | ... |
| AC-ol MIN2 | 10.40 | 10.39 | 9.89 | 9.88 | 10.09 | 10.08 | ... |

^aHarmonic zero-point vibrational corrections derived from the harmonic frequencies at the CCSD(T)/VTZ level.^bReference 26.^cReference 27.

respectively, while CCSD(T)/VTZ provides an even smaller difference, i.e., 0.17 kcal/mol. Inclusion of the ZPV energy, evaluated the CCSD(T)/VTZ level, enlarges the energy difference by about 0.14 kcal/mol. Moving to AIE, the equilibrium and ZPV-corrected values computed at the CCSD(T)-F12/AVTZ, CCSD(T)/CBS+CV, and CCSD(T)/VTZ levels of theory are collected in Table IV. For AC, the available experimental values are also reported. From Table IV, it is evident that all considered levels provide very similar results that are in good agreement with experiment. In particular, based on such a good agreement, the CCSD(T)-F12/AVTZ and CCSD(T)/CBS+CV levels of theory seem to be able to provide results accurate within 0.1 eV, and a similar accuracy is therefore expected for the AIE values of AC-ol MIN1 and AC-ol MIN2. It is noted that the ionization energies of the enol forms are smaller (with respect to AC) by about 1 eV (~23 kcal/mol) and differ one from the other by only 0.1 eV (~2 kcal/mol).

B. Spectroscopy and astrophysical implications

The harmonic and anharmonic frequencies, together with the harmonic intensities, for the species considered are collected in Tables V–VII. In detail, Table V compares the harmonic frequencies of AC obtained at the CCSD(T)-F12/AVDZ and CCSD(T)/VTZ levels with the best-estimated ones (Eq. (3)). A composite scheme analogous to that of Eq. (3) was also considered to determine the best estimates for IR intensities, I (best), within the harmonic approximation. Even if extrapolation schemes have not been formulated yet for such a property, on an empirical basis, the approach employed has proved to provide reliable and accurate results (see, for example, Ref. 28). The harmonic (ω) and anharmonic (ν) frequencies at the MP2/AVTZ level are also reported together with the corresponding anharmonic contributions ($\Delta\nu$) that have been used to derive the best-estimated fundamentals, according to Eq. (4). The latter can be directly compared to

TABLE V. Harmonic frequencies (ω , in cm^{-1}) and intensities (I , in km/mol), as well as anharmonic fundamental frequencies (ν , in cm^{-1}) of AC.^a

| | CCSD(T)-F12/AVDZ | CCSD(T)/VTZ | | Best ^b | | MP2/AVTZ | | | Best ^c | Expt. ^d | Assignment ^d |
|------------|------------------|-------------|--------|-------------------|--------|----------|--------|-------------|-------------------|---------------------|---|
| | ω | ω | I | ω | I | ω | ν | $\Delta\nu$ | ν | ν | |
| ν_1 | 3169.0 | 3169.0 | 2.63 | 3188.7 | 2.29 | 3207.4 | 3064.8 | -142.6 | 3046.2 | 3027 | 100% CH ₃ antisymmetric stretch |
| ν_2 | 3043.3 | 3047.4 | 0.19 | 3064.1 | 0.29 | 3075.4 | 2966.1 | -109.3 | 2954.8 | 2932.5 | 97% CH ₃ symmetric stretch |
| ν_3 | 2266.1 | 2256.0 | 37.13 | 2287.6 | 36.47 | 2155.9 | 2120.0 | -35.8 | 2251.7 | 2229 | 87% CN stretch |
| ν_4 | 1779.4 | 1779.2 | 127.45 | 1806.1 | 123.10 | 1735.7 | 1704.4 | -31.2 | 1774.9 | 1740 | 75% CO stretch |
| ν_5 | 1464.0 | 1468.9 | 15.86 | 1463.6 | 14.73 | 1477.6* | 1435.6 | -42.0 | 1421.5 | 1431.5 | 92% CH ₃ antisymmetric bend |
| ν_6 | 1398.6 | 1398.4 | 29.65 | 1393.8 | 35.74 | 1404.1 | 1365.3 | -38.7 | 1355.1 | 1368 | 76% CH ₃ symmetric bend, 29% CC stretch |
| ν_7 | 1206.6 | 1204.9 | 107.93 | 1210.4 | 110.62 | 1213.9* | 1181.0 | -32.8 | 1177.6 | 1178 | 44% stretch, 24% CCO bend, 23% CH ₃ rock |
| ν_8 | 989.1 | 989.4 | 18.21 | 989.2 | 16.50 | 995.9 | 977.9 | -18.0 | 971.2 | 975.5 | 67% CH ₃ in plane rock |
| ν_9 | 720.0 | 718.6 | 24.87 | 723.4 | 24.74 | 729.1* | 720.3 | -8.7 | 714.6 | 712 | 65% CC stretch |
| ν_{10} | 591.0 | 591.5 | 0.44 | 601.1 | 0.31 | 587.2* | 582.1 | -5.1 | 596.1 | 588.5 | 40% CCC bend, 26% CCO bend |
| ν_{11} | 430.9 | 429.3 | 6.20 | 433.8 | 6.36 | 430.4 | 428.9 | -1.5 | 427.8 | 431 | 92% CCO bend |
| ν_{12} | 175.6 | 175.0 | 8.13 | 178.4 | 7.91 | 170.5 | 170.1 | -0.5 | 174.5 | 176 | 85% CCN bend |
| ν_{13} | 3117.6 | 3119.6 | 1.64 | 3140.8 | 1.50 | 3157.4 | 3018.4 | -139.0 | 3001.8 | 2975.5 | 100% CH ₃ antisymmetric stretch |
| ν_{14} | 1471.5 | 1477.0 | 9.64 | 1469.8 | 10.38 | 1487.9 | 1454.9 | -32.9 | 1436.9 | 1428 | 92% CH ₃ antisymmetric bend |
| ν_{15} | 1043.0 | 1045.6 | 3.52 | 1043.7 | 4.22 | 1049.6 | 1024.0 | -25.6 | 1018.1 | 1026 | 81% CH ₃ rock |
| ν_{16} | 580.5 | 583.8 | 0.95 | 590.0 | 0.79 | 586.9* | 581.4 | -5.6 | 584.5 | 535 | 77% CO wag |
| ν_{17} | 243.3 | 247.1 | 9.05 | 251.2 | 8.52 | 245.2 | 244.1 | -1.1 | 250.1 | 245 | 83% CCN bend |
| ν_{18} | 139.7 | 136.0 | 0.24 | 137.7 | 0.30 | 139.2 | 130.7 | -8.4 | 129.3 | 126.06 ^e | 97% CH ₃ torsion |

^a*** denotes modes involved in resonances.^bBest-estimated harmonic frequencies obtained using Eq. (3).^cBest-estimated harmonic frequencies augmented by anharmonic corrections ($\Delta\nu$) evaluated at the MP2/AVTZ level.^dReference 24. The accuracy in the measurements was estimated to be $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$.^eReference 25.

TABLE VI. Harmonic frequencies (ω , in cm^{-1}) and intensities (I , in km/mol), as well as anharmonic fundamental frequencies (ν , in cm^{-1}) of AC-ol MIN1 and AC-ol MIN2.^a

| | CCSD(T)-F12/AVDZ | | | CCSD(T)/VTZ | | Best ^b | | MP2/AVTZ | | | Best ^c |
|----------------|------------------|----------|--------|-------------|--------|-------------------|--------|-------------|--------|--|-------------------|
| | ω | ω | I | ω | I | ω | ν | $\Delta\nu$ | ν | | |
| AC-ol MIN1 | | | | | | | | | | | |
| ν_1 | 3843.2 | 3851.0 | 97.30 | 3837.6 | 102.82 | 3828.4 | 3644.7 | -183.7 | 3653.9 | | |
| ν_2 | 3287.1 | 3288.8 | 0.04 | 3287.9 | 0.60 | 3321.6 | 3183.1 | -138.5 | 3149.4 | | |
| ν_3 | 3178.6 | 3185.2 | 1.97 | 3181.0 | 2.95 | 3210.5 | 3093.0 | -117.5 | 3063.5 | | |
| ν_4 | 2276.7 | 2267.7 | 4.16 | 2278.9 | 2.53 | 2170.2 | 2134.3 | -35.9 | 2243.0 | | |
| ν_5 | 1708.1 | 1708.6 | 49.26 | 1704.6 | 57.97 | 1702.0* | 1652.0 | -50.0 | 1654.6 | | |
| ν_6 | 1430.9 | 1439.0 | 6.34 | 1426.0 | 7.18 | 1433.9* | 1381.8 | -52.1 | 1373.9 | | |
| ν_7 a' | 1346.5 | 1349.6 | 233.31 | 1337.3 | 229.63 | 1337.8 | 1295.9 | -41.9 | 1295.4 | | |
| ν_8 | 1238.0 | 1246.1 | 11.99 | 1232.8 | 13.40 | 1236.4* | 1210.7 | -25.7 | 1207.1 | | |
| ν_9 | 983.5 | 983.0 | 39.30 | 977.0 | 44.10 | 982.0 | 964.0 | -18.0 | 959.0 | | |
| ν_{10} | 792.1 | 789.9 | 10.30 | 795.5 | 10.17 | 798.0* | 803.5 | 5.5 | 801.0 | | |
| ν_{11} | 601.3 | 599.8 | 2.20 | 601.9 | 1.33 | 600.1* | 592.5 | -7.6 | 594.3 | | |
| ν_{12} | 417.7 | 418.0 | 2.39 | 417.8 | 3.05 | 418.3* | 414.4 | -3.9 | 413.9 | | |
| ν_{13} | 191.6 | 190.7 | 9.42 | 190.1 | 10.74 | 188.3 | 187.6 | -0.7 | 189.4 | | |
| ν_{14} | 872.8 | 871.0 | 54.35 | 874.0 | 43.10 | 868.1* | 849.2 | -18.9 | 855.1 | | |
| ν_{15} | 730.9 | 732.5 | 2.50 | 724.9 | 3.71 | 736.4* | 732.7 | -3.7 | 721.2 | | |
| ν_{16} a'' | 614.7 | 623.3 | 5.97 | 617.5 | 9.41 | 629.6* | 623.4 | -6.2 | 611.3 | | |
| ν_{17} | 284.9 | 285.9 | 5.18 | 280.6 | 7.09 | 280.4* | 279.7 | -0.7 | 279.9 | | |
| ν_{18} | 226.4 | 201.8 | 101.81 | 242.6 | 97.66 | 235.7 | 247.4 | 11.7 | 254.3 | | |
| AC-ol MIN2 | | | | | | | | | | | |
| ν_1 | 3821.2 | 3824.3 | 57.09 | 3819.2 | 68.04 | 3800.4 | 3622.2 | -178.2 | 3641.0 | | |
| ν_2 | 3273.7 | 3272.4 | 0.74 | 3271.6 | 0.52 | 3306.0* | 3167.9 | -138.1 | 3133.5 | | |
| ν_3 | 3164.3 | 3173.3 | 3.94 | 3169.8 | 5.01 | 3199.7 | 3080.1 | -119.6 | 3050.2 | | |
| ν_4 | 2292.7 | 2284.2 | 3.29 | 2294.9 | 0.86 | 2183.1 | 2130.3 | -52.8 | 2242.1 | | |
| ν_5 | 1686.3 | 1685.7 | 109.47 | 1682.7 | 109.64 | 1677.4* | 1614.2 | -63.1 | 1619.6 | | |
| ν_6 | 1441.4 | 1449.0 | 7.89 | 1438.1 | 4.19 | 1445.2* | 1404.6 | -40.6 | 1397.5 | | |
| ν_7 a' | 1397.4 | 1407.6 | 22.25 | 1383.5 | 32.31 | 1393.8* | 1361.9 | -31.9 | 1351.6 | | |
| ν_8 | 1190.7 | 1194.4 | 183.89 | 1186.9 | 185.31 | 1184.0* | 1165.1 | -18.9 | 1168.0 | | |
| ν_9 | 985.1 | 985.6 | 22.01 | 979.6 | 25.40 | 984.9 | 964.6 | -20.3 | 959.3 | | |
| ν_{10} | 797.1 | 794.7 | 4.92 | 800.4 | 4.71 | 803.4* | 802.4 | -1.0 | 799.4 | | |
| ν_{11} | 588.7 | 586.8 | 3.80 | 587.6 | 5.51 | 585.7* | 581.4 | -4.3 | 583.3 | | |
| ν_{12} | 431.9 | 431.7 | 8.76 | 433.2 | 7.79 | 433.8* | 432.6 | -1.2 | 432.0 | | |
| ν_{13} | 198.3 | 197.0 | 1.59 | 197.7 | 2.12 | 194.7* | 194.6 | -0.1 | 197.6 | | |
| ν_{14} | 847.8 | 847.0 | 53.61 | 854.1 | 41.55 | 847.1* | 826.1 | -21.0 | 833.1 | | |
| ν_{15} | 714.4 | 716.1 | 3.47 | 710.7 | 0.66 | 719.2* | 714.7 | -4.5 | 706.2 | | |
| ν_{16} a'' | 621.9 | 631.9 | 1.30 | 623.6 | 3.78 | 637.6 | 630.9 | -6.7 | 616.9 | | |
| ν_{17} | 366.8 | 367.5 | 101.97 | 359.1 | 97.53 | 383.8* | 380.1 | -3.7 | 355.4 | | |
| ν_{18} | 281.7 | 280.4 | 2.51 | 276.5 | 1.97 | 278.2* | 276.6 | -1.6 | 274.9 | | |

^a*** denotes modes involved in resonances.^bBest-estimated harmonic frequencies obtained using Eq. (3).^cBest-estimated harmonic frequencies augmented by anharmonic corrections ($\Delta\nu$) evaluated at the MP2/AVTZ level.

the available experimental data.^{24,25} From this comparison, we note that on average the discrepancies are in relative terms smaller than 1.5%. The only relevant discrepancy is observed for the ν_{16} fundamental. The difference is about 50 cm^{-1} , which in relative terms is a discrepancy of $\sim 8.5\%$, and results to be too large on the basis of the favorable comparison for the other transition frequencies and the literature on this topic (see, for example, Refs. 28, 29, and 64). Therefore, we consider the experimental frequency of 535 cm^{-1} misassigned to ν_{16} ; in view of its very low intensity, this band can be attributed instead to a combination band. It is worthwhile noting that in Ref. 24, unassigned transitions at 578 cm^{-1} and 581 cm^{-1} were observed (with our best estimate for ν_{16} being

584.5 cm^{-1}). Finally, if we do not consider the ν_{16} fundamental, the averaged observed-calculated difference decreases to less than 1% in relative terms ($\sim 11 \text{ cm}^{-1}$ in absolute terms). A similar accuracy is expected for the other two neutral species, our best-estimated values for fundamentals thus providing accurate predictions that can support future experimental investigations. Only the value ν_{18} of AC-ol MIN1 should be taken with some care, since a positive anharmonic correction has been found, which is probably related to the inadequacy of the perturbative approach for treating large amplitude motion.

The situation is different for the ionic compounds because for them the MP2 method provides unreliable results: in some cases, the differences with respect to the corresponding

TABLE VII. Harmonic frequencies (ω , in cm^{-1}) and intensities (I , in km/mol) of AC^+ , AC-ol^+ MIN1, and AC-ol^+ MIN2.

| | AC^+ | | | | AC-ol^+ MIN1 | | | | AC-ol^+ MIN2 | | | |
|------------|------------------|-------------|--------|--------|-----------------------|-------------|--------|--------|-----------------------|-------------|--------|--------|
| | CCSD(T)-F12/AVDZ | CCSD(T)/VTZ | | Best | CCSD(T)-F12/AVDZ | CCSD(T)/VTZ | | Best | CCSD(T)-F12/AVDZ | CCSD(T)/VTZ | | Best |
| | ω | ω | I | ν | ω | ω | I | ν | ω | ω | I | ν |
| ν_1 | 3181.3 | 3184.7 | 48.63 | 3036.1 | 3648.01 | 3653.2 | 353.55 | 3464.3 | 3658.22 | 3662.8 | 318.15 | 3473.8 |
| ν_2 | 3015.4 | 3019.2 | 86.12 | 2891.8 | 3284.58 | 3285.7 | 76.20 | 3139.1 | 3272.34 | 3273.5 | 64.02 | 3127.7 |
| ν_3 | 2251.2 | 2334.4 | 142.10 | 2246.3 | 3151.16 | 3156.4 | 93.67 | 2955.0 | 3142.62 | 3148.0 | 84.37 | 3030.1 |
| ν_4 | 1570.3 | 1570.7 | 28.50 | 1534.6 | 2255.92 | 2329.3 | 185.85 | 2178.5 | 2258.91 | 2330.9 | 247.31 | 2275.1 |
| ν_5 | 1420.7 | 1422.6 | 29.68 | 1369.3 | 1569.22 | 1566.7 | 172.30 | 1526.0 | 1544.13 | 1540.7 | 231.63 | 1498.5 |
| ν_6 | 1322.6 | 1321.3 | 39.46 | 1284.0 | 1490.44 | 1493.3 | 122.54 | 1455.1 | 1513.58 | 1517.9 | 132.57 | 1473.0 |
| ν_7 | 1074.4 | 1072.4 | 32.24 | 1047.7 | 1428.61 | 1433.3 | 124.78 | 1369.0 | 1444.92 | 1451.0 | 25.61 | 1397.5 |
| ν_8 | 984.0 | 982.4 | 36.24 | 966.8 | 1193.62 | 1195.3 | 138.96 | 1154.4 | 1169.71 | 1172.5 | 166.11 | 1130.1 |
| ν_9 | 715.9 | 712.2 | 17.39 | 697.4 | 1027.35 | 1028.4 | 0.47 | 989.2 | 1017.10 | 1018.2 | 2.84 | 954.8 |
| ν_{10} | 489.3 | 499.1 | 2.72 | 498.5 | 798.53 | 799.0 | 0.77 | 792.9 | 804.62 | 804.7 | 16.98 | 798.7 |
| ν_{11} | 338.6 | 337.8 | 12.05 | 335.3 | 581.59 | 586.9 | 3.77 | 581.3 | 579.31 | 585.4 | 9.59 | 579.5 |
| ν_{12} | 159.5 | 164.0 | 10.72 | 163.5 | 422.29 | 421.8 | 0.39 | 418.2 | 427.75 | 428.0 | 18.24 | 421.9 |
| ν_{13} | 3103.4 | 3105.9 | 71.36 | 3104.3 | 167.69 | 173.7 | 17.49 | 173.0 | 174.57 | 179.0 | 6.58 | 178.7 |
| ν_{14} | 1439.1 | 1443.4 | 32.65 | 1407.9 | 955.77 | 952.5 | 94.87 | 928.3 | 926.37 | 924.6 | 128.77 | 904.7 |
| ν_{15} | 988.8 | 990.3 | 58.16 | 984.0 | 711.23 | 716.7 | 103.26 | 698.2 | 696.35 | 701.7 | 98.57 | 677.8 |
| ν_{16} | 552.7 | 561.1 | 0.74 | 555.1 | 610.63 | 616.8 | 29.24 | 604.8 | 621.90 | 630.7 | 14.16 | 619.2 |
| ν_{17} | 210.3 | 222.5 | 8.94 | 220.2 | 428.04 | 429.9 | 0.53 | 409.8 | 384.80 | 389.5 | 0.20 | 371.2 |
| ν_{18} | 157.2 | 143.6 | 3.80 | 142.8 | 222.41 | 233.1 | 14.47 | 231.1 | 218.84 | 227.7 | 1.05 | 225.4 |

CCSD(T) values are as large as $800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. The possible failure of MP2 in the cases of open-shell species is well-known and mostly related to large spin contamination.^{65,66} For this reason, in Table VII, only the CCSD(T)-F12/AVDZ (harmonic frequencies) and CCSD(T)/VTZ results (harmonic frequencies and intensities) are summarized. To predict anharmonic frequencies, we made use of the anharmonic corrections computed at the CCSD/VDZ level. The resulting predictions are therefore expected to be less accurate than those given for the neutrals, but still, based on the observed differences between CCSD(T) and best-estimated harmonic frequencies observed for AC, AC-ol MIN1, and AC-ol MIN2 (on average: 1.1%), an averaged accuracy in relative terms of less than 2% is expected.

We are confident that the results reported and discussed above provide a useful piece of information toward the understanding of which complex organic molecules exist in space and how they originated. To give an example of interest in this context, the atmosphere of Titan, the largest moon of Saturn and considered a model of primitive Earth,⁶⁷ has been fully characterized by recording its IR spectrum first with the infrared radiometer spectrometer on board of Voyager 1, then with the Infrared Space Observatory (ISO) and more recently with the instruments on board the Cassini spacecraft. However, as mentioned in the Introduction, the observation in space of gas-phase species is usually performed using rotational spectroscopy. Nowadays, rotational parameters can be predicted with such an accuracy that they can be used not only to guide laboratory measurements, but also to support astronomical observations. This is of great interest in the case of unstable, short-lived species, whose production in the laboratory might be particularly challenging, but that can exist in the ISM or in planetary atmospheres. As an example, Titan's atmosphere is characterized by a rich and complex

organic chemistry (see Ref. 68 and references therein) and the recent measurements of its composition by the Ion Neutral Mass Spectrometer (INMS) and Cassini Plasma Spectrometer

TABLE VIII. Ground-state rotational (MHz), quartic (kHz), and sextic (Hz) centrifugal-distortion constants as well as dipole moment components (debye) of AC.

| | MP2/AVTZ | CCSD(T)/VTZ | Best estimate ^a | Expt. ^b |
|-----------|------------------------|-------------|----------------------------|----------------------------|
| A_0 | 10 120.23 | 10 088.46 | 10 193.58 | 10 185.377 74(26) |
| B_0 | 4127.77 | 4 118.24 | 4 157.33 | 4157.483 41(11) |
| C_0 | 2981.37 | 2 973.93 | 3 003.23 | 3002.762 75(11) |
| D_J | 0.758 | 0.772 | 0.790 | 0.816 733(84) |
| D_{JK} | 18.820 | 17.716 | 17.916 | 17.805 32(26) |
| D_K | -8.211 | -6.937 | -7.029 | -6.654 3(10) |
| d_J | 0.245 | 0.250 | 0.256 | 0.266 340(26) |
| d_K | 10.788 | 10.249 | 10.382 | 10.427 00(48) |
| H_J | 3.410×10^{-4} | ... | ... | $4.51(21) \times 10^{-4}$ |
| H_{JK} | 0.202 | ... | ... | 0.176 58(16) |
| H_{KJ} | -0.437 | ... | ... | -0.371 41(51) |
| H_K | 0.285 | ... | ... | 0.2519(10) |
| h_J | 1.714×10^{-4} | ... | ... | $2.183(54) \times 10^{-4}$ |
| h_{JK} | 0.104 | ... | ... | 0.092 65(15) |
| h_K | 0.479 | ... | ... | 0.4374(10) |
| μ_a^c | -2.42 | -2.42 | -2.54 | 2.462(2) ^d |
| μ_b^c | -2.46 | -2.32 | -2.54 | 2.442(2) ^d |

^aBest-estimated equilibrium rotational constants (from Eq. (1)) augmented by vibrational corrections (see Eq. (2)) at the MP2/AVTZ level. Best-estimated quartic centrifugal-distortion constants: Eq. (6). See text.

^bReference 23: ERHAM fit of A+E states. For the dipole moment components, absolute values were determined by means of Stark effect measurements in supersonic expansion.

^cEquilibrium dipole moment components augmented by vibrational corrections at the MP2/AVTZ level ($\Delta\mu_a = -0.023\text{ D}$, $\Delta\mu_b = +0.015\text{ D}$). Best-estimated values obtained by means of a composite scheme analogous to Eq. (6). See text. Due to symmetry, the μ_c component is null.

^dExperimental values are absolute values (stark spectroscopy is not able to determine the sign: see Ref. 23).

TABLE IX. Ground-state rotational (MHz), quartic (kHz), and sextic (Hz) centrifugal-distortion constants as well as dipole moment components (debye) of AC-ol MIN1, AC-ol MIN2, AC⁺, AC-ol⁺ MIN1, and AC-ol⁺ MIN2.

| | AC-ol MIN1 Best ^a | AC-ol MIN2 Best ^a | AC ⁺ Best ^a | AC-ol ⁺ MIN1 Best ^a | AC-ol ⁺ MIN2 Best ^a |
|----------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|--|--|
| A_0 | 10 453.53 | 10 526.39 | 10 832.09 | 10 816.53 | 10 729.67 |
| B_0 | 4277.21 | 4267.60 | 4088.21 | 4208.27 | 4241.88 |
| C_0 | 3032.16 | 3032.69 | 3020.62 | 3025.59 | 3036.27 |
| | Best ^b | Best ^b | CCSD(T)/VTZ | CCSD(T)/VTZ | CCSD(T)/VTZ |
| D_J | 0.690 | 0.642 | 0.919 | 0.603 | 0.607 |
| D_{JK} | 18.444 | 16.672 | 17.422 | 20.246 | 18.712 |
| D_K | -8.655 | -6.520 | 5.727 | -8.817 | -7.272 |
| d_J | 0.222 | 0.208 | 0.322 | 0.194 | 0.198 |
| d_K | 10.847 | 9.958 | 11.535 | 11.795 | 11.038 |
| | MP2/AVTZ | MP2/AVTZ | CCSD/VDZ | CCSD/VDZ | CCSD/VDZ |
| H_J | 3.465×10^{-4} | 3.121×10^{-4} | 0.814×10^{-3} | 2.451×10^{-4} | 2.545×10^{-4} |
| H_{JK} | 0.163 | 0.141 | 0.163 | 0.190 | 0.166 |
| H_{KJ} | -0.336 | -0.293 | -0.289 | -0.439 | -0.380 |
| H_K | 0.195 | 0.172 | 0.234 | 0.283 | 0.248 |
| h_J | 1.635×10^{-4} | 1.540×10^{-4} | 4.126×10^{-4} | 1.217×10^{-4} | 1.266×10^{-4} |
| h_{JK} | 0.825×10^{-1} | 0.713×10^{-1} | 0.857×10^{-1} | 0.956×10^{-1} | 0.837×10^{-1} |
| h_K | 0.429 | 0.378 | 0.585 | 0.525 | 0.443 |
| | Best ^c | Best ^c | CCSD(T)/VTZ ^d | CCSD(T)/VTZ ^d | CCSD(T)/VTZ ^d |
| μ_a | +2.24 | -4.61 | +4.433 | -3.980 | -6.608 |
| μ_b | +0.04 | +1.13 | +1.628 | +0.304 | 1.855 |

^aBest-estimated equilibrium rotational constants (Eq. (1)) augmented by vibrational corrections (see Eq. (2)) at the MP2/AVTZ level for neutrals and at the CCSD/VDZ level for cations.

^bBest-estimated quartic centrifugal-distortion constants: Eq. (6).

^cBest-estimated equilibrium dipole moment components (from composite scheme analogous to Eq. (6)) augmented by vibrational corrections at the MP2/AVTZ. See text. Due to symmetry, the μ_c component is null.

^dCCSD(T)/VTZ equilibrium dipole moment components augmented by vibrational corrections at the CCSD/VDZ level. Due to symmetry, the μ_c component is null.

(CAPS) instruments revealed the abundance of organic cationic and anionic species (see Ref. 68 and references therein). It is in this context that the importance of the accurate characterization of rotational parameters discussed here below should be sought.

The rotational parameters are collected in Table VIII for AC and Table IX for the other species considered. Tables VIII and IX also report the vibrationally corrected dipole moment components that permit to predict the intensity of the rotational transitions.⁵⁹ In Table VIII the computed spectroscopic parameters at different levels of theory are compared to the available experimental values from Ref. 23. Concerning the latter, since AC contains one methyl group with a low torsional barrier ($V_3 = 404.867(90) \text{ cm}^{-1}$ 23), the vibrational ground state is split in A and E-symmetry sublevels. Computationally, the derived set of rotational constants is that of an unperturbed vibrational ground state. The experimental rotational parameters obtained from the simultaneous fit of A and E-symmetry transitions are considered,²³ because the corresponding set of constants should reproduce those of an unperturbed state. The comparison of these values with our best estimates allows us to address the expected accuracy of the latter. We note that for the rotational constants, the agreement is extremely good, with discrepancies in relative terms smaller than 0.1%. In detail, the observed absolute differences are ~ 8 MHz for A, ~ 0.15 MHz for B, and 0.5 MHz

for C. The present result is thus a further confirmation of the accuracy obtainable with the approach followed.⁶⁰ For the best-estimated quartic centrifugal-distortion constants, obtained according to Eq. (6), the discrepancies with respect to experiment increase on average to 2.7%, which can be viewed as a very good result because of the presence of a large amplitude motion and the smallness of these constants. The sextic centrifugal-distortion constants are extremely small, the largest ones being only a few tenths of Hz. Therefore, an averaged discrepancy in relative terms with respect to experiment of 16% can be considered a good outcome; in fact, this percentage corresponds to maximum deviations of 0.03-0.06 Hz.

In Table VIII, the rotational and quartic centrifugal-distortion constants at the MP2/AVTZ and CCSD(T)/VTZ levels are also reported. We note that, as expected,^{11,60,69} while the centrifugal-distortion constants are well reproduced also at these levels of theory (relative mean errors of 10% and 3.6% for MP2 and CCSD(T), respectively), for rotational constants the discrepancies increase by more than 2 orders of magnitude with respect to those observed for our best estimates, which means in absolute terms deviations of tens of MHz up to 100 MHz for A. Furthermore, it is noted that, because of cancellation of errors, the MP2/AVTZ level provides rotational constants in slight better agreement with experiment than CCSD(T)/VTZ.

We collect in Table IX only our best results for AC-ol MIN1 and AC-ol MIN2. For them, we expect an accuracy similar to that pointed out for AC. Thus, the sets of parameters reported should be suitable for guiding experimental investigations. From their inspection, it is evident that the constants of the two species are very similar; therefore, to distinguish the rotational spectra of these two molecular species is necessary to rely on the corresponding intensities. According to the dipole moment components given in Table IX, the rotational spectrum of AC-ol MIN1 is expected to consist only of intense *a*-type rotational transitions, while that of AC-ol MIN2 presents even more intense *a*-type rotational transitions as well as rather intense *b*-type transitions. However, the actual intensity of the rotational spectrum of AC-ol MIN2 should account for the energy difference of $\sim 171\text{ cm}^{-1}$ (0.49 kcal/mol) with respect to AC-ol MIN1, which implies a population of about 30% for the former at room temperature (298 K). This leads to *a*-type rotational spectra similar in intensity for the two conformers, but still AC-ol MIN2 is expected to also show a *b*-type spectrum. For organic molecules, the presence of quadrupolar nuclei, like ^{14}N , can be decisive in the identification of conformers with similar mass distributions (which means similar rotational constants) but different intramolecular interactions, because the corresponding nuclear quadrupole-coupling constants (that are parameters determinable from the spectral analysis⁵⁹) are related to the electronic environment. Unfortunately, in the present case, the two sets of parameters are very similar, thus implying the lack of relevant intramolecular interactions in both enolic forms.

The situation is slightly different for the ionic species AC^+ , AC-ol⁺ MIN1, and AC-ol⁺ MIN2 for which the best-estimated equilibrium rotational constants (straightforwardly derived from Eq. (1)) are still available, but they are augmented by vibrational corrections at the CCSD/VDZ level. Since these corrections are less than 1% of the corresponding equilibrium values, the overall accuracy of our best estimates for the vibrational ground-state rotational constants can be considered not affected. The quartic centrifugal-distortion constants are those at the CCSD(T)/VTZ level, for which an averaged relative error of $\sim 4\%$ is expected. The sextic centrifugal-distortion constants reported are at the CCSD/VDZ level and should provide good qualitative estimations.

IV. CONCLUSIONS

In the present paper, a thorough investigation of the equilibrium structure and energetics as well as an accurate spectroscopic characterization of AC, its enolic isomers (AC-ol MIN1, AC-ol MIN2), and the corresponding cations (AC^+ , AC-ol⁺ MIN1, AC-ol⁺ MIN2) is reported.

For the first time, their molecular structures have been determined by means of high-level quantum-chemical calculations at the coupled-cluster level, also accounting for extrapolation to the complete basis-set limit and core-valence correlation effects, thus providing best-estimated (CCSD(T)/CBS+CV) structural parameters with an accuracy of about 0.001 \AA for bond distances and of about 0.05° for angles. For AC, the pure computational determination has

been complemented by a semi-experimental approach, which is based on the combination of experimental ground-state rotational constants for different isotopic species with the corresponding computed vibrational corrections. Nowadays, this is considered as the best approach to determine reliable equilibrium geometries for polyatomic molecules (see, for instance, Refs. 49 and 51) and allowed us to further confirm the accuracy of the CCSD(T)/CBS+CV equilibrium geometries for the other investigated molecular systems. In addition, the evaluation of electronic energies at the CCSD(T)/CBS+CV level for all considered species allowed us to accurately establish the adiabatic ionization potential of AC, AC-ol MIN1, and AC-ol MIN2. Once again, the availability of experimental data for AC permitted to evaluate the error of our best estimates as less than 0.1 eV.

Thanks to the availability of experimental data for the vibrational fundamentals and rotational parameters of AC, we could inspect the accuracy obtainable with our computational approach in the determination of spectroscopic properties. From the comparison, the overall conclusion is that we are able to provide quantitative predictions that can guide future laboratory or even astronomical observations. Typically, the fundamental vibrational transitions are predicted with a mean average error (MAE) of about 11 cm^{-1} (better than 1% in relative terms) and the rotational constants with uncertainties well within 0.1-10 MHz (better than 0.1% in relative terms).

Finally, an important result of the present study that deserves to be further stressed is the very good performance of the CCSD(T)-F12/AVDZ level of theory, which has a limited computational cost, but it is demonstrated to perform very well, particularly for spectroscopic characterizations. Even if further and more systematic benchmark studies are still in progress in our laboratories, we are already confident of its suitability for providing quantitative predictions in the case of large complex organic molecules for which composite schemes based on the CCSD(T) method become computationally too expensive.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was supported by a Marie Curie International Research Staff Exchange Scheme Fellowship within the 7th European Community Framework Program under Grant No. PIRSES-GA-2012-31754 and the COST Action No. CM1405. In Bologna, this work was supported by MIUR (PRIN 2012 funds, project “STAR: Spectroscopic and computational Techniques for Astrophysical and atmospheric Research”) and by the University of Bologna (RFO funds). This work was supported by the CNRS program “Physique et Chimie du Milieu Interstellaire” (PCMI).

¹E. Herbst and E. F. van Dishoeck, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **47**, 427 (2009).

²H. S. P. Müller, F. Schlöder, J. Stutzki, and G. Winnewisser, *J. Mol. Struct.* **742**, 215 (2005).

³A. G. G. M. Tielens, *Rev. Mod. Phys.* **85**, 1021 (2012).

⁴G. Winnewisser, E. Herbst, and H. Ungerechts, “Spectroscopy among the stars,” in *Spectroscopy of the Earth's Atmosphere and Interstellar Medium*, edited by K. N. Rao and A. Weber (Academic Press, San Diego, 1992), pp. 423–538.

⁵M. C. McCarthy and P. Thaddeus, *Chem. Soc. Rev.* **30**, 177 (2001).

- ⁶S. M. Fortman, I. R. Medvedev, C. F. Neese, and F. C. De Lucia, *Astrophys. J. Lett.* **725**, L11 (2010).
- ⁷H. Gupta, C. A. Gottlieb, V. Lattanzi, J. C. Pearson, and M. C. McCarthy, *Astrophys. J.* **778**, L1 (2013).
- ⁸J. Cernicharo, M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, M. Agúndez, L. Velilla Prieto, J. H. Baraban, P. B. Changala, M. Guélin, C. Kahane, M. A. Martin-Drumel, N. A. Patel, N. J. Reilly, J. F. Stanton, G. Quintana-Lacaci, S. Thorwirth, and K. H. Young, *Astrophys. J.* **806**, L3 (2015).
- ⁹P. Botschwina, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 3337 (2003).
- ¹⁰J. Cernicharo, M. Guélin, M. Agúndez, M. C. McCarthy, and P. Thaddeus, *Astrophys. J.* **688**, L83 (2008).
- ¹¹C. Puzzarini, J. F. Stanton, and J. Gauss, *Int. Rev. Phys. Chem.* **29**, 273 (2010).
- ¹²C. Puzzarini, M. L. Senent, R. Dominguez-Gomez, M. Carvajal, M. Hochlaf, and M. Mogren Al-Mogren, *Astrophys. J.* **796**, 50 (2014).
- ¹³V. Barone, M. Biczysko, and C. Puzzarini, *Acc. Chem. Res.* **48**, 1413 (2015).
- ¹⁴A. Belloche, K. M. Menten, C. Comito, H. S. P. Müller, P. Schilke, J. Ott, S. Thorwirth, and C. Hieret, *Astron. Astrophys.* **482**, 179 (2008).
- ¹⁵A. Strecker and A. Ueber, *Ann. Chem. Pharm.* **75**, 27 (1850); A. Strecker, *ibid.* **91**, 349 (1854).
- ¹⁶C. Kahane, C. Ceccarelli, A. Faure, and E. Caux, *Astrophys. J.* **763**, L38 (2013).
- ¹⁷A. J. Remijan, J. M. Hollis, F. J. Lovas, W. D. Stork, P. R. Jewell, and S. D. Meier, *Astrophys. J.* **675**, L85 (2008).
- ¹⁸L. C. Krisher and E. B. Wilson, Jr., *J. Chem. Phys.* **31**, 882 (1959); Erratum, L. C. Krisher, *ibid.* **33**, 304 (1960).
- ¹⁹F. Scappini, H. Mäder, and H. Dreizler, *Z. Naturforsch., A* **31**, 1398 (1976).
- ²⁰G. K. Pandey and H. Dreizler, *Z. Naturforsch., A* **32**, 761 (1977).
- ²¹G. K. Pandey, M. Andolfatto, and H. Dreizler, *Z. Naturforsch., A* **32**, 1301 (1977).
- ²²G. K. Pandey and H. Dreizler, *Z. Naturforsch., A* **33**, 204 (1978).
- ²³A. Krasnicki, L. Pyszczkowski, and Z. Kisiel, *J. Mol. Spectrosc.* **260**, 57 (2010).
- ²⁴H. M. Heise, F. Scappini, and H. Dreizler, *Z. Naturforsch., A* **31**, 1408 (1976).
- ²⁵S. Bell, G. A. Guirgis, J. Lin, and J. R. Durig, *J. Mol. Spectrosc.* **238**, 183 (1990).
- ²⁶A. Bellili, M. Schwell, Y. Bénilan, N. Fray, M.-C. Gazeau, M. Mogren Al-Mogren, J.-C. Guillemin, L. Poisson, and M. Hochlaf, *J. Chem. Phys.* **141**, 134311 (2014).
- ²⁷S. Katsumata, K. Tabayashi, T. Sugihara, and K. Kimura, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **113**, 49 (2000).
- ²⁸V. Barone, M. Biczysko, J. Bloino, and C. Puzzarini, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 10094 (2013).
- ²⁹V. Barone, M. Biczysko, J. Bloino, and C. Puzzarini, *J. Chem. Phys.* **141**, 034107 (2014).
- ³⁰C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- ³¹T. B. Adler, F. R. Manby, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **130**, 054106 (2009).
- ³²T. B. Adler and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **130**, 241101 (2009).
- ³³G. Knizia, T. B. Adler, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **130**, 054104 (2009).
- ³⁴T. B. Adler, G. Knizia, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **127**, 221106 (2007).
- ³⁵K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989).
- ³⁶T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- ³⁷R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., and R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- ³⁸D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **103**, 4572 (1995).
- ³⁹K. A. Peterson and T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **117**, 10548 (2002).
- ⁴⁰CFOUR, a quantum chemical program package written by J. F. Stanton, J. Gauss, M. E. Harding, P. G. Szalay with contributions from A. A. Auer, R. J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D. E. Bernholdt, Y. J. Bomble, L. Cheng, O. Christiansen, M. Heckert, O. Heun, C. Huber, T.-C. Jagau, D. Jonsson, J. Jusélius, K. Klein, W. J. Lauderdale, F. Lipparini, D. A. Matthews, T. Metzroth, L. A. Mück, D. P. O'Neill, D. R. Price, E. Prochnow, C. Puzzarini, K. Ruud, F. Schimann, W. Schwalbach, S. Stopkowitz, A. Tajti, J. Vázquez, F. Wang, J. D. Watts and the integral packages MOLECULE (J. Almlöf and P. R. Taylor), PROPS (P. R. Taylor), ABACUS (T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Jørgensen and J. Olsen), and ECP routines by A. V. Mitin and C. vanWüllen. For the current version, see <http://www.cfour.de>.
- ⁴¹H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz *et al.*, MOLPRO, version 2010.1, a package of *ab initio* programs, 2010, see <http://www.molpro.net>.
- ⁴²M. Heckert, M. Kállay, and J. Gauss, *Mol. Phys.* **103**, 2109 (2005).
- ⁴³M. Heckert, M. Kállay, D. P. Tew, W. Klopper, and J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **125**, 044108 (2006).
- ⁴⁴D. Feller, *J. Chem. Phys.* **98**, 7059 (1993).
- ⁴⁵T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, and J. Noga, *J. Chem. Phys.* **106**, 9639 (1997).
- ⁴⁶P. Pulay, W. Meyer, and J. E. Boggs, *J. Chem. Phys.* **68**, 5077 (1978).
- ⁴⁷F. Pawłowski, P. Jørgensen, J. Olsen, F. Hegelund, T. Helgaker, J. Gauss, K. L. Bak, and J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **116**, 6482 (2002).
- ⁴⁸J. Demaison, *Mol. Phys.* **105**, 3109 (2007).
- ⁴⁹*Equilibrium Molecular Structures: From Spectroscopy to Quantum Chemistry*, edited by J. Demaison, J. Boggs, and J. Császár (CRC Press, Boca Raton, FL, 2011).
- ⁵⁰C. Puzzarini, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 6595 (2013).
- ⁵¹M. Piccardo, E. Penocchio, C. Puzzarini, M. Biczysko, and V. Barone, *J. Phys. Chem. A* **119**, 2058 (2015).
- ⁵²C. Puzzarini, M. Biczysko, V. Barone, I. Pena, C. Cabezas, and J. L. Alonso, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 16965 (2013).
- ⁵³C. Puzzarini, M. Biczysko, V. Barone, L. Largo, I. Pena, C. Cabezas, and J. L. Alonso, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 534 (2014).
- ⁵⁴J. Gauss and J. F. Stanton, *Chem. Phys. Lett.* **276**, 70 (1997).
- ⁵⁵W. Schneider and W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 367 (1989).
- ⁵⁶J. F. Stanton, C. L. Lopreore, and J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **108**, 7190 (1998).
- ⁵⁷I. M. Mills, in *Molecular Spectroscopy: Modern Research*, edited by K. N. Rao and C. W. Mathews (Academic Press, New York, 1972).
- ⁵⁸C. Puzzarini, M. Biczysko, and V. Barone, *J. Chem. Theory Comp.* **6**, 828 (2010).
- ⁵⁹W. Gordy and R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, 3rd ed. (Wiley, New York, 1984).
- ⁶⁰C. Puzzarini, M. Heckert, and J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **128**, 194108 (2008).
- ⁶¹J. K. G. Watson, in *Vibrational Spectra and Structure*, edited by J. R. Durig (Elsevier, Amsterdam, 1977), Vol. 6.
- ⁶²C. Puzzarini, G. Cazzoli, J. C. López, J. L. Alonso, A. Baldacci, A. Baldan, S. Stopkowitz, L. Cheng, and J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **137**, 024310 (2012).
- ⁶³S. Thorwirth, L. A. Mück, J. Gauss, F. Tamassia, V. Lattanzi, and M. C. McCarthy, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1228 (2011).
- ⁶⁴C. Puzzarini, M. Biczysko, J. Bloino, and V. Barone, *Astrophys. J.* **785**, 107 (2014).
- ⁶⁵Y. He and D. Cremer, *Theor. Chim. Acta* **105**, 132 (2000).
- ⁶⁶V. Barone, M. Biczysko, J. Bloino, F. Egidi, and C. Puzzarini, *J. Chem. Phys.* **138**, 234303 (2013).
- ⁶⁷F. Raulin, C. McKay, J. Lunine, and T. Owen, "Titan's astrobiology," in *Titan from Cassini-Huygens*, edited by R. H. Brown *et al.* (Springer, 2009), pp. 215–233.
- ⁶⁸A. Ali, E. C. Sittler, Jr., D. Chornay, B. R. Rowe, and C. Puzzarini, *Planet. Space Sci.* **87**, 96 (2013).
- ⁶⁹C. Puzzarini, G. Cazzoli, and J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **137**, 154311 (2012).
- ⁷⁰M. Sugie and K. Kuchitsu, *J. Mol. Struct.* **20**, 437 (1974).



VUV photoionization and dissociative photoionization spectroscopy of the interstellar molecule aminoacetonitrile: Theory and experiment



A. Bellili^a, M. Schwell^{b,*}, Y. Bénilan^b, N. Fray^b, M.-C. Gazeau^b, M. Mogren Al-Mogren^c, J.-C. Guillemin^d, L. Poisson^e, M. Hochlaf^{a,*}

^a Université Paris-Est, Laboratoire Modélisation et Simulation Multi Echelle, MSME UMR 8208 CNRS, 5 bd Descartes, 77454 Marne-la-Vallée, France

^b Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), UMR 7583 CNRS, Universités Paris-Est Créteil et Paris Diderot, Institut Pierre et Simon Laplace, 61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil, France

^c Chemistry Department, Faculty of Science, King Saud University, P.O. Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia

^d Institut des Sciences Chimiques de Rennes, École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, CNRS, UMR 6226, 11 Allée de Beaulieu, CS 50837, 35708 Rennes Cedex 7, France

^e Laboratoire Francis Perrin, CNRS URA 2453, CEA, IRAMIS, LIDyL, Bât 522, F-91191 Gif/Yvette, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 January 2015

In revised form 18 May 2015

Available online 30 May 2015

Keywords:

VUV spectroscopy

Photoionization

Dissociative photoionization

Interstellar medium

Laboratory astrophysics

Photochemistry

ABSTRACT

Aminoacetonitrile (AAN) is a key compound in astrochemistry and astrobiology. We present a combined theoretical and experimental investigation concerning the single photoionization of gas-phase AAN and the fragmentation pathways of the resulting cation. At present, we measured photoelectron photoion coincidence (PEPICO) spectra in the 9.8–13.6 eV energy regime using synchrotron radiation as exciting light source. In order to interpret the VUV experimental data obtained, we explored the ground potential energy surface (PES) of AAN and of its cation using standard and explicitly correlated quantum chemical methodologies. This allowed us to deduce accurate thermochemical data for this molecule. We also determined, for the first time, the adiabatic ionization energy of AAN to lie at $AIE = (10.085 \pm 0.03)$ eV. The unimolecular decomposition pathways of the resulting AAN^+ parent cation are also investigated. The appearance energies of five fragments are determined for the first time, with 30 meV accuracy. Interestingly, our work shows the possibility of the formation of both HCN and HNC isomeric forms. The implications for the evolution of prebiotic molecules under VUV irradiation are briefly discussed.

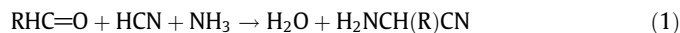
© 2015 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Recently, substantial progress in astrophysical observation has permitted the detection of many complex molecules in the interstellar medium (ISM) and in circumstellar envelopes. Observed molecules can be used as sensitive indicators to probe astrophysical processes such as accretion of matter in young stellar objects or plasma jets, for example. Complex chemical species give us insight into the relationship between molecular clouds and planetary formation systems embedded in these clouds. The utility of molecules comes from both their spectra, which are highly instructive, and the chemical network they constitute.

To date, more than 170 different molecules have been detected and 1/3 of them contain more than 6 atoms [1]. Most of these molecular identifications were accomplished after comparison of laboratory spectra to observations of interstellar surveys. A recent

survey using the IRAM 30 m telescope of Sagittarius B2(N) and (M), which are objects where many complex organic molecules are observed, is found in Ref. [2]. Of particular interest for astrobiology and the study of prebiotic chemistry in space are the recent detections of acetamide [3] the biggest molecule having a peptide-like bond, and aminoacetonitrile (H_2NCH_2CN denoted hereafter as "AAN") [2,4] which is a direct precursor of the simplest amino acid glycine. The presence of AAN in interstellar space strongly suggests that the Strecker reaction, i.e. the reaction between an aldehyde, HCN and NH_3 (see Refs. [5a,b] and reaction 1) actually occurs, certainly in the condensed phase of interstellar grains and/or ices:



Indeed, this reaction and related pathways are thought to be a realistic and solid scenario for the formation of compounds like AAN and other prebiotic nitriles in the ISM [6–10]. The hydrolysis of such nitriles can lead to the formation of amino acids and, in the case of H_2NCH_2CN ($R=H$ in reaction (1)), glycine will be formed. This scenario has been confirmed by laboratory astrophysics measurements. For example, Elsila et al. [6] irradiated interstellar ice

* Corresponding authors.

E-mail addresses: martin.schwell@lisa.u-pec.fr (M. Schwell), hochlaf@univ-mlv.fr (M. Hochlaf).

analogues with vacuum UV radiation from a hydrogen discharge lamp. The ices consisted of mixtures of H₂O, CH₃OH and HCN in various ratios at about 20 K. They observed formation of the three amino acids glycine, alanine and serine under these conditions. The possible mechanisms, involving also AAN as intermediate, are discussed in their work. In a similar study, Danger et al. [9] observed the formation of AAN during warming of CH₂NH/NH₃/HCN ices prepared at 20 K (but without action of UV photons). Density functional theory (DFT) calculations at the B3LYP/6-31+G(d,p) level have been performed too in order to study the reactions CH₂NH + HCN → NH₂CH₂CN and CH₂NH + HNC → NH₂CH₂CN, in the gas phase and on icy grain surfaces [8]. Three gas phase bimolecular reaction mechanisms are identified in this study, with high barriers. However, according to their results, these barriers are significantly reduced when model icy surfaces or water molecules act as catalysts.

Molecular compounds involved in Strecker type reactions are therefore of utmost importance for astrochemistry and astrobiology. However, their gas phase spectroscopic and photophysical properties are very often not well characterized in the laboratory. This is especially true for the UV and VUV spectroscopy of AAN for which basic laboratory data are truly scarce. To the best of our knowledge, only a HeI photoelectron spectrum (with unknown resolution and energy precision) [11] and a theoretical simulation at the MP2/TZVP level of theory [12] of the UV/Vis absorption spectrum are found in the literature. In the HeI photoelectron spectrum at least 6 ionic states are observed, with vertical ionization energies found at 10.65, 12.65, 13.3, 14.85, 15.0 and 17.8 eV [11].

The main aim of this work is to give insight on the stability and reactivity of AAN under interstellar conditions. We therefore limited our spectra to $h\nu < 13.6$ eV. This photon energy domain corresponds to interstellar “HI” regions where atomic hydrogen is not ionized. Photons with higher energies are effectively absorbed by atomic hydrogen in these regions and thus small organic molecules may be protected from rapid destruction. Hence, we studied the single-photon photoionization and dissociative photoionization spectroscopy of gas-phase AAN by means of VUV synchrotron radiation as exciting light source. The interpretation of the experimental spectra was done with the help of quantum chemical calculations. These computations were carried out using both standard ab initio approaches (MP2 and coupled clusters) and the recently implemented explicitly correlated coupled cluster technique (CCSD(T)-F12). For the open-shell species, the partially spin-restricted versions (i.e. RMP2, RCCSD(T), RCCSD(T)-F12) were used instead. Therefore, we characterized the stable forms of the parent and the transition states connecting minimal structures and the corresponding fragmentation pathways. We deduced the ionization energy (IE) of AAN and the appearance energies (AEs) of six fragment ions that could potentially be formed upon dissociative photoionization. In the calculations, numerous isomers have been considered, giving strong indications to particular fragmentation pathways.

2. Methodologies

2.1. Experimental details

The experiments were carried out at the DESIRS beamline of the French synchrotron facility SOLEIL [13] in connection with its 6.65 m normal incidence monochromator and the photoelectron photoion coincidence (PEPICO) spectrometer DELICIOUS III [14]. Briefly, this spectrometer allows for full momentum detection of ions and velocity map imaging of the electrons at the same time. The direction of ion/electron collection is perpendicular to the molecular beam inlet and to the VUV light propagation direction

(all 90° setup). More details on the experimental operating conditions can be found in Ref. [14]. For our measurements, we used the 200 gr/mm grating of the monochromator with entrance/exit slit widths of typically 100/100 μm yielding a spectral resolution (photons) of 0.72 Å (about 6 meV at 10 eV).

We collected all photoelectrons having kinetic energies less than 3.5 eV in coincidence with the corresponding photoions. We note here that only when all photoelectrons (slow and fast) are included in the coincidence measurement, the photoionization efficiency (PIE) spectrum (sometimes also called “total ion yield – TIY” spectrum), is proportional to the ionization cross section of the molecule. The determination of useful properties, such as ionization cross sections, is a particular aim of our study. Our PEPICO-PIE spectra are further normalized by the photon flux measured by a photodiode (AXUV, IRD) which is placed after the photoionization region. For better spectral purity, we use the gas filter of the beamline which is filled with 0.25 mbar of Ar. This allows for effective suppression of higher energy stray light of the electron storage ring, as well as higher order radiation of the undulator [15]. The presence of Ar absorption lines in the spectrum arising from this filter allows for calibration of the energy scale to an absolute accuracy of about 1 meV.

Synthesis of Aminoacetonitrile. Aminoacetonitrile hydrogensulfate (H₂NCH₂CN·H₂SO₄) was purchased from Sigma–Aldrich and used without further purification. In a 250 mL two-necked flask equipped with a stirring bar and a nitrogen inlet were introduced at room temperature aminoacetonitrile hydrogensulfate (15.4 g, 0.1 mol) and dry dichloromethane (100 mL). A moderate stream of ammonia was passed through the heterogeneous solution in order to obtain a solution saturated by ammonia after about 30 min. A white solid formed while the mixture reached a temperature of about 35 °C. The mixture was then cooled at room temperature and pentane was added (30 mL) before filtration. The solvent was cautiously removed in vacuo without heating the solution. The aminoacetonitrile was then purified by distillation in vacuo. Yield: 86%, 4.8 g, 86 mmol. The compound can be kept for months at –20 °C but turns black and decomposes in few hours at room temperature. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 1.53 (s, 2H, NH₂), 3.36 (s, 2H, CH₂). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 29.7 (¹J_{CH} = 144.9 Hz (t), CH₂), 120.2 (²J_{CH} = 7.4 Hz (t), CN).

A few mL of AAN were warmed up to room temperature and were placed inside the (unheated) oven located a few centimeters upstream the 50 μm nozzle/skimmer assembly of the molecular beam chamber of DELICIOUS III. The AAN vapor is expanded with 0.5 bar of He stagnation pressure. The resulting jet cooled molecular beam of AAN/He interacts with the monochromatized VUV light at right angle (see above). Aggregates of AAN are not observed under these conditions.

2.2. Computational details

The main aim of these computations is to provide an interpretation of the experimental results. For this purpose we mapped the potential energy surfaces (PESs) of AAN and of its cation AAN⁺. These calculations consist of the optimization of the geometries of the neutral and ionic species. We also calculated their harmonic frequencies to check whether the calculated structures correspond to minima or transition states. The resulting energy profiles include equilibrium geometries, transition states and the lowest cationic fragmentation channels. The calculations were carried out using GAUSSIAN09 (2009 version) [16] and MOLPRO (2012 version) [17]. All molecular structures were fully optimized in the C₁ point group. The atoms were described using the aug-cc-pVXZ (X = D, T, Q) basis sets [18].

These computations were performed first at the Möller Plesset [19] (R)MP2/aug-cc-pVTZ level. Then, the resulting structures were

used as starting point for explicitly correlated calculations for better accuracy (see Refs. [20a–c]). Indeed, we used the (R)CCSD(T)-F12 method where the atoms were described using the aug-cc-pVXZ (X = T, D) basis sets, in connection with the corresponding auxiliary basis sets and density fitting functions. Here, the default CABS(OptRI) basis sets were used. [21a–d]. We also performed computations using the standard coupled cluster approach with a perturbative treatment of triple excitations (R)CCSD(T) [22a,b] in connection with the aug-cc-pVXZ (X = T, Q) [18] for comparison. Finally, vertical excitation energies of some fragments were calculated using the state-averaged complete active space self-consistent field (CASSCF) [23] method and the aug-cc-pVTZ basis set.

3. Results and discussion

3.1. Time-of-flight mass spectra

Fig. 1 presents the Time-of-flight mass spectra (TOF-MS) of AAN at fixed photon energies from 10 to 13.5 eV with steps of 0.5 eV. At 10 eV, the TOF-MS shows close to zero signal since this photon energy is below the adiabatic ionization energy (AIE) of AAN in good accordance with Lacombe et al's Hel photoelectron spectrum [11]. These authors observed the threshold for population of the electronic ground state of AAN⁺ at about 10.1 eV. Our TOF-MS at 11 eV is dominated by a peak at m/z 56 corresponding to the AAN⁺ parent ion. One can observe also the ¹³C isotopomer peak of the parent ion, at m/z 57. Its weak intensity corresponds well to the terrestrial abundance of ¹³C (about 2% of m/z 56). At higher photon energies, several fragment ions appear, at m/z 55, 30, 29, and 28 (Fig. 1). A very weak signal at m/z 31 is also present but not visible in the Fig. 1. The signal at m/z 32 which appears for energies ≥ 12.5 eV is due to photoionization of molecular oxygen present in the residual air in the ionization chamber. We thus observe four different dissociative photoionization reactions in the 10–13.5 eV energy regime. The formation of m/z 55 corresponds to the loss of atomic hydrogen. m/z 30, 29 and 28 ionic fragments correspond most certainly to the respective loss of CN, HCN and HCNH. The weak mass peak at m/z 31 is due to the loss of C₂H (or respectively C₂ + H, 2C + H, CH + H). This is discussed in Section 3.2.

3.2. Experimental PEPICO-PIE spectra and quantum chemical calculations

Fig. 2 shows the PEPICO-PIE spectra of AAN⁺ (m/z 56) and those of the five ionic fragments at m/z 55, 31, 30, 29 and 28 in the 9.8–

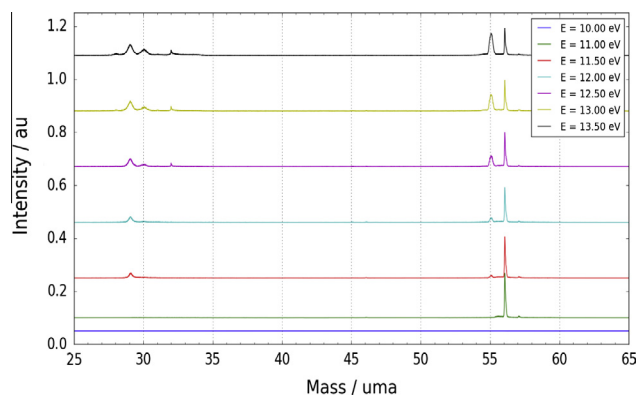


Fig. 1. Time-of-flight mass spectra of aminoacetonitrile recorded between 10 and 13.5 eV photon energies (0.5 eV step width). The range of the Y axis is the same for all spectra.

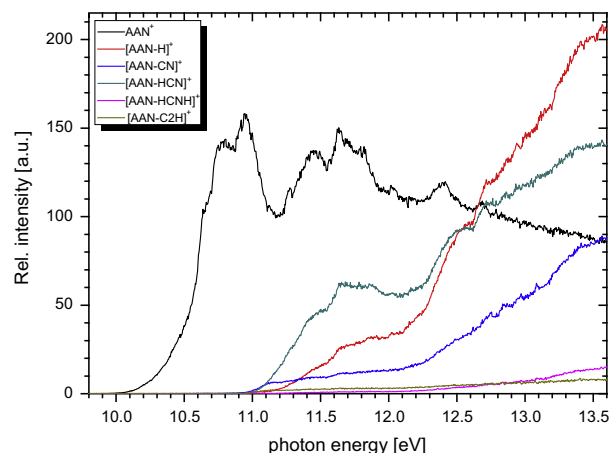


Fig. 2. PEPICO-PIE spectra as a function of the photon energy in the 9.8–13.6 eV range for m/z 56 (AAN⁺; black line), m/z 55 ([AAN-H]⁺; red line), m/z 30 ([AAN-CN]⁺; blue line), m/z 29 ([AAN-HCN]⁺; dark cyan), m/z 28 ([AAN-HCNH]⁺; magenta) and m/z 31 ([AAN-C₂H]⁺; dark yellow). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

13.6 eV photon energy range (step width 4 meV). Fig. 3 displays the respective branching ratios of these reactions as a function of photon energy. As mentioned above, the formation of these ions can be rationalized by loss of H, C₂H, CN, HCN and HCNH respectively, from the parent cation (as indicated in Figs. 2 and 3). In order to validate these tentative assignments we have undertaken quantum chemical calculations on the thermochemistry of these dissociation channels (including isomers) and their respective transition states (see below). Fig. 4 represents the total ion yield spectrum (TIY, sum of parent and all fragment cation signals). The TIY signal is proportional to the ionization cross section of the molecule which is needed for astrochemical modeling. Further work is required for the absolute calibration of this spectrum following, for example, methods outlined in Refs. [24,25]. We note however that the measurement of the ionization cross section of unstable molecules that are not gaseous at room temperature is a real experimental challenge that has to be addressed in the future.

Fig. 5 presents the calculated optimized structures of the parent species involved as well as transition states (detailed geometry

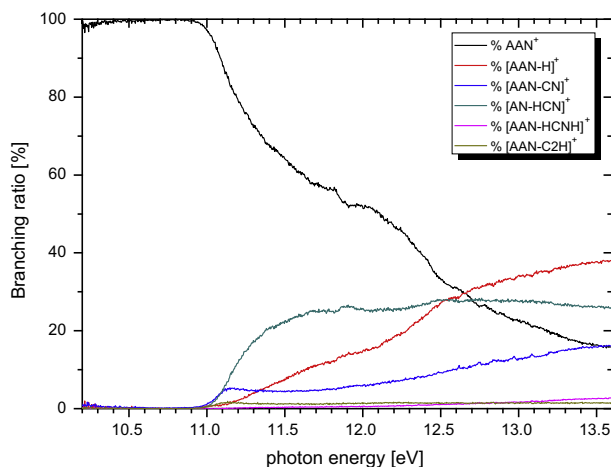


Fig. 3. Branching ratios of 5 different dissociative ionization reactions as deduced from PEPICO-PIE spectra (color code is the same as in Fig. 2). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

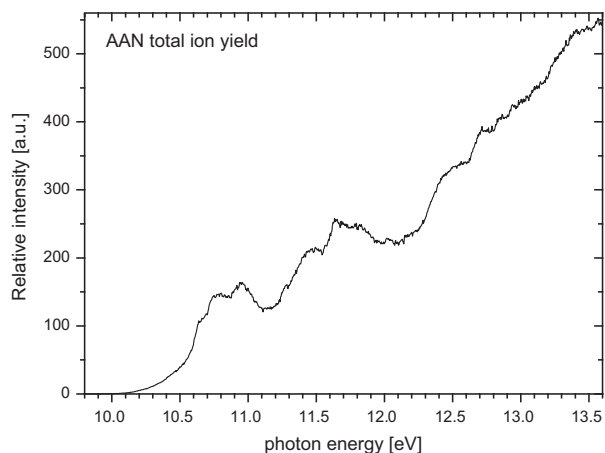


Fig. 4. Total ion yield of aminoacetonitrile as determined from PEPICO-PIE spectra (sum of all ions including parent cation).

data will be given in a forthcoming publication on AAN [26]). Fig. 6 presents the stationary points on the ground state PESs of neutral AAN and cationic AAN⁺. The energies for the different species are given for different levels of theory (see legend of Fig. 6). For neutral AAN, two minimal structures (denoted as AAN MIN1 and AAN MIN2) are found at all levels of theory. They are separated by a transition state (denoted TS). All of them are of C_s symmetry. AAN MIN 1 is the most stable form of the neutral molecule. TS and AAN MIN2 are located at 0.13 eV and 0.07 eV with respect to AAN MIN1, respectively. Because of the jet-cooling, the molecular beam in our experiment should therefore be composed in majority of the AAN MIN1 structured molecule.

3.2.1. Parent ion at *m/z* 56

The experimental ionization energy of aminoacetonitrile is found at AIE = (10.085 ± 0.03) eV as determined from Fig. 7a. We assign this threshold to its adiabatic ionization energy. It is difficult to compare this value to the smooth onset seen in the HeI PES from 1989 [11] since the latter study gives nor information about energy resolution neither about absolute accuracy of the energy scale. Furthermore, this HeI spectrum has been taken with room

temperature molecules so that the involvement of hot bands or the presence of several rotamers cannot be excluded. We therefore consider our AIE value as the first accurate AIE measurement for this molecule.

Figs. 5 and 6 show that the parent cation AAN⁺ possesses a symmetrical potential well where we can find the minimal structure AAN⁺. Both (equivalent) structures are separated by a potential barrier of ~0.1 eV where a transition state is located (TS⁺). In AAN⁺, the amine group NH₂ and the C1 atom are co-planar whereas they were pyramidal for neutral AAN. Simple rotation around the C1–N1 bond allows conversion these three ionic structures. All levels of theory lead to AIE(AAN) of ~10 eV in good agreement with the present experimental measurement. The closest theoretical AIE (of 10.01 eV) is the one computed at the (R)CCSD(T)-F12/aug-cc-pVDZ level, whereas the standard methods (MP2 and CCSD(T)) show relatively large deviations from the experimental value. This points out again the outstanding capabilities of the explicitly correlated coupled clusters approaches for the deduction of accurate energetics for medium sized molecular species, as has been demonstrated before for other molecules (see Refs. [10,27–30]).

The vertical ionization energy of the electronic ground state of AAN⁺ is found at VIE = 10.65 eV from the photoelectron spectrum measured by Lacombe et al. [11]. This compares favorably to the first shoulder observed in our PEPICO-PIE spectrum. The rich structure seen in the PEPICO-PIE spectrum of the parent cation (cf. fig. 2) is currently under investigation. According to [11], at least 3 ionic states are involved in the energy regime from the IE up to 13.6 eV. A detailed analysis of the bands observed in the *m/z* 56 PEPICO-PIE spectrum will be presented later [26], also using the method of Slow Photoelectron Spectroscopy (SPES [31]) which gives insights into the ionizing mechanisms.

3.2.2. Fragment at *m/z* 55

As can be seen from Figs. 1–3, *m/z* 55 is the strongest ion at 13.6 eV which is the highest excitation energy we investigated. The threshold region of the PEPICO-PIE curve of *m/z* 55 is shown in Fig. 7b. The experimental appearance energy is determined to be AE_{exp} = (11.17 ± 0.03) eV. We assign this mass to the ion formed by H loss reaction from the parent cation. We have investigated theoretically, at the (R)MP2/aug-cc-pVTZ level, the formation of

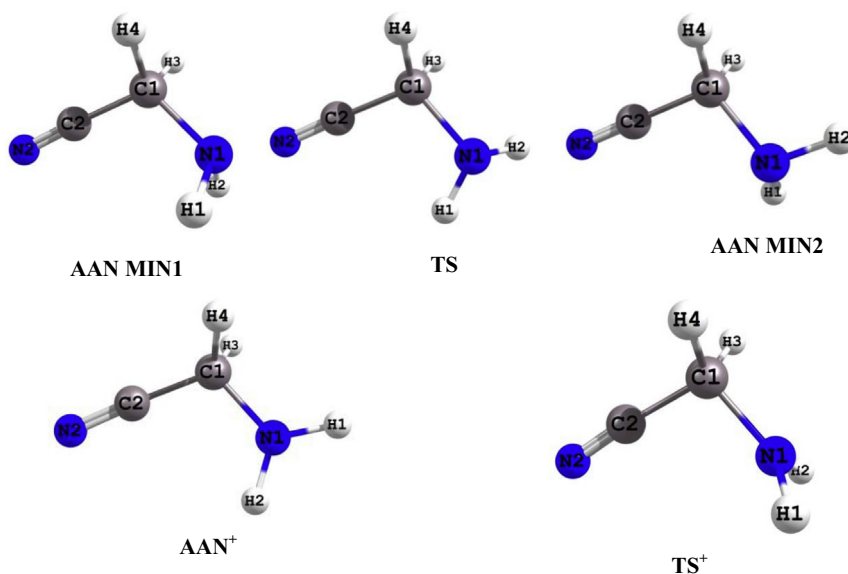


Fig. 5. Optimized structures of neutral and cationic aminoacetonitrile species in their electronic ground states.

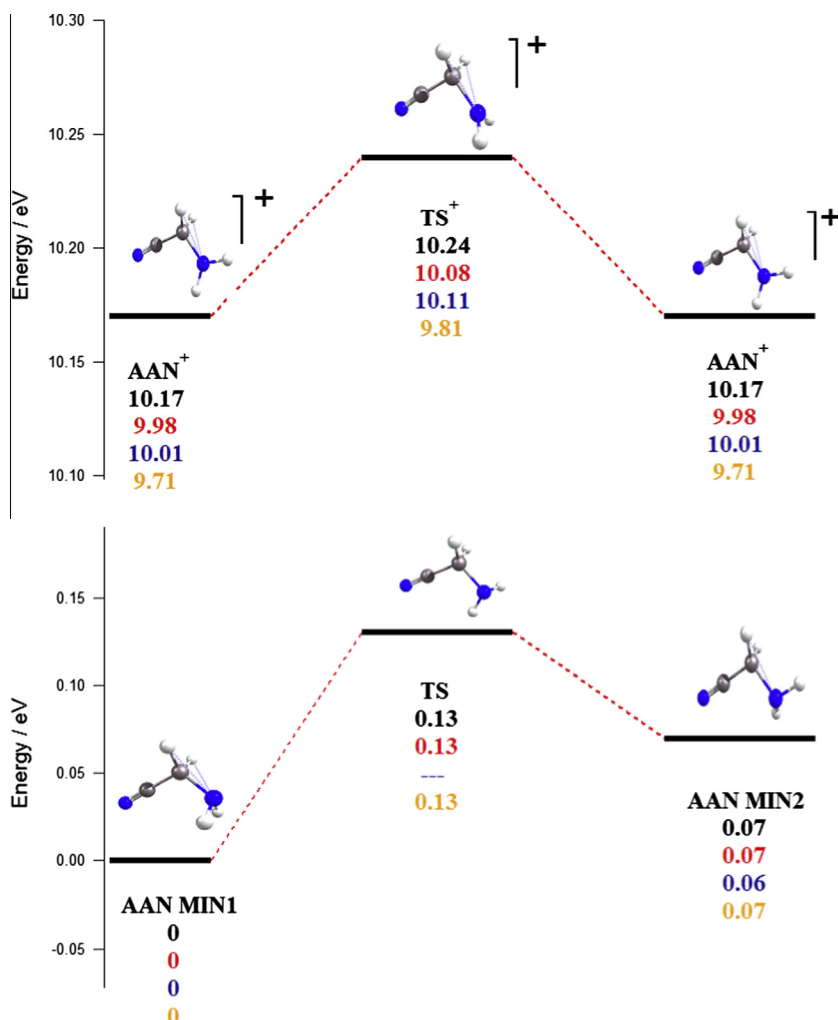


Fig. 6. Stationary points of ground state potential energy surfaces (PESs) of AAN and of AAN⁺. The calculated energies are given with respect to neutral AAN MIN1 ground state. The level of theory is indicated by the following color code: (R)MP2/aug-cc-pVTZ (Opt) (black), (R)CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (Opt) (red), (R)CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ (Opt) (blue), (R)CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ (Opt) (yellow). Opt means for full geometry optimizations. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

seven possible polyatomic ions in connection with the H loss reaction. The corresponding results are given in Table 1. As can be seen there, the observed experimental appearance energy deduced from our PEPICO-PIE spectrum corresponds remarkably well to the AE that is calculated for rupture of one of the two (equivalent) C1–H bonds (cf. Fig. 5 for atom numbering). The removal of an H from the N1 atom leads to rearrangements of the resulting cation, with appearance energies significantly higher than the observed experimental threshold (cf. Table 1). At present we do not, however, exclude the contribution of even other isomeric forms of the [AAN-H]⁺ species to *m/z* 55 in our spectra, especially at higher energies. In fact, the observed steps in the PEPICO-PIE spectrum of *m/z* 55 could, in principle, be associated with the opening-up of new fragmentation channels forming other isomers. But they could also correspond to a gradual increase in the absorption cross section σ_{abs} (unknown up to now for AAN). In Fig. 2, one can observe pronounced steps at about 12.1 and 13.2 eV for all ionic fragments. At these energies, the 1st and the 2nd excited state of AAN⁺ begin to get populated as can be seen from Ref. [11]. Since these two steps are observed for all fragments, an increase in the absorption is probably occurring at these energies. However, this has to be clarified in future work [26].

3.2.3. Fragment at *m/z* 30

The appearance energy of the intense fragment ion *m/z* 30 has been measured to be $AE_{\text{exp}} = (10.93 \pm 0.03)$ eV (see arrow Fig. 7c). The formation of this fragment ion corresponds to the loss of a CN radical from the AAN⁺ parent. This is confirmed by the present computations as shown in Table 2a. Indeed, the computed appearance energy for this fragment is ~ 11.2 eV at all levels of theory except (R)CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ which lies closest to AE_{exp} , at $AE_{\text{calc}} = 10.88$ eV. These theoretical results are thus consistent with the measured value. Moreover, the spectrum shows an increase of the signal at ~ 12.2 eV (cf. fig. 2), which is close to the 11.90 eV appearance energy computed at the (R)MP2/aug-cc-pVTZ level and associated with the formation of the ionic fragment in its electronic excited state (result not shown in Table 2a). Therefore, the low energy part (< 11.9 eV) of the spectrum of Fig. 2 is attributed to the AAN(X) + $h\nu \rightarrow \text{H}_2\text{NCH}_2^+(X) + \text{CN}(X)$. At energies exceeding $E = 11.9$ eV, the AAN(X) + $h\nu \rightarrow \text{H}_2\text{NCH}_2^+(A) + \text{CN}(X)$ dissociation probably occurs.

3.2.4. Fragment at *m/z* 29

The appearance energy of the intense fragment ion *m/z* 29 has been measured to be $AE_{\text{exp}} = (11.07 \pm 0.03)$ eV (see arrow Fig. 7d).

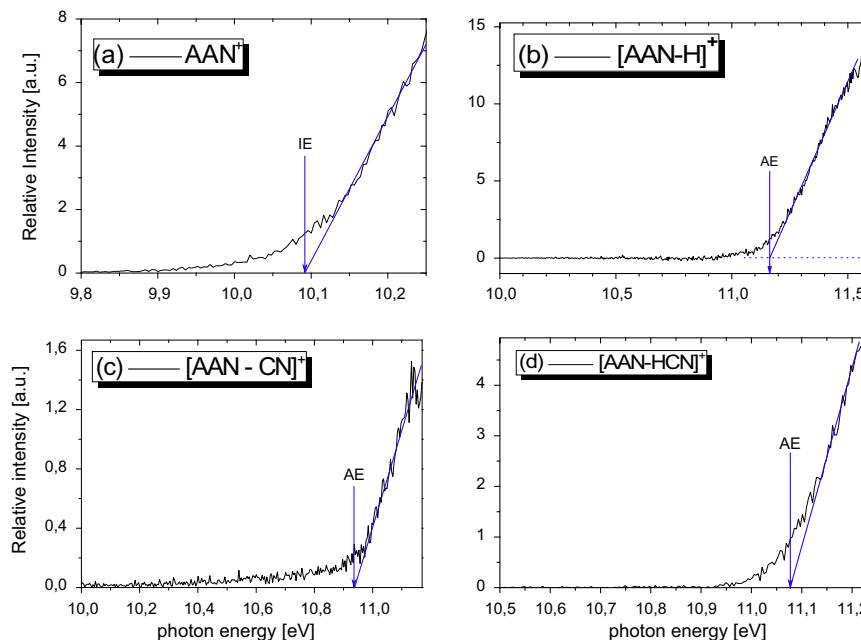
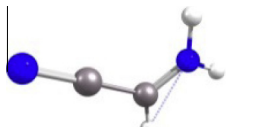
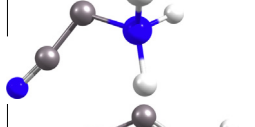
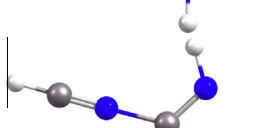
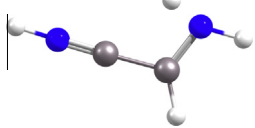
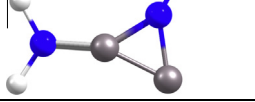
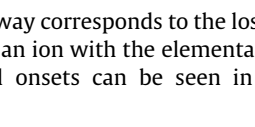


Fig. 7. Threshold regions of PEPICO-PIE spectra the 4 major ions and graphic determination of their appearance energies. (a) parent ion m/z 56 (AAN^+), (b) m/z 55 ($[\text{AAN-H}]^+$), (c) m/z 30 ($[\text{AAN-CN}]^+$), (d) m/z 29 ($[\text{AAN-HCN}]^+$).

Table 1

Computed appearance energies (AE) of different isomeric $[\text{AAN-H}]^+$ fragments ($m/z = 55$). These energies were calculated at the (R)MP2/aug-cc-pVTZ level. The experimental value is $\text{AE}_{\text{exp}} = (11.17 \pm 0.03)$ eV (this work).

| Dissociation channel | $[\text{AAN-H}]^+$ isomer structure | AE_{calc} (eV) |
|---------------------------------------|---|--------------------------------|
| $\text{NH}_2\text{CHCN}^+ + \text{H}$ |  | 11.16 |
| $\text{NCCNH}_2^+ + \text{H}$ |  | 14.81 |
| $\text{NHCCNH}_2^+ + \text{H}$ |  | 12.63 |
| $\text{HNCHNH}^+ + \text{H}$ |  | 12.15 |
| $\text{HNCCHNH}^+ + \text{H}$ |  | 11.84 |
| $\text{H}_2\text{NCCNH}^+ + \text{H}$ |  | 13.61 |

This fragmentation pathway corresponds to the loss of neutral HCN or HNC forming thereby an ion with the elemental formula CH_3N^+ . In Fig. 2, several signal onsets can be seen in the PEPICO-PIE

spectrum of m/z 29. Table 2a, which summarizes the main theoretical results we obtained for the intense ions, shows that in the energy regime under investigation here, the possible fragmentation pathways yielding m/z 29 include two isomeric forms of CH_3N^+ (HNCH_2^+ and HCNH_2^+) as well as formation of HCN or HNC. The branching ratios of these four channels could however vary which remains to be investigated in connection with calculations on the structure and energy of the involved transition states. The measured appearance energy of m/z 29 compares most favorably to the formation of neutral HCN and HCNH_2^+ (cf. Table 2a). For the photon energy regime beyond 13.6 eV, our calculations show that additional fragmentation pathways lead to the formation of excited states of the HCNH_2^+ or HNCH_2^+ fragment (at $E > 15$ eV). These pathways can include HCN and HNC as neutral fragments (see Table 2a for more details).

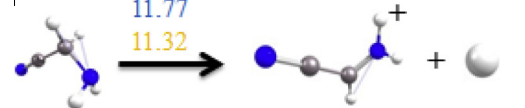

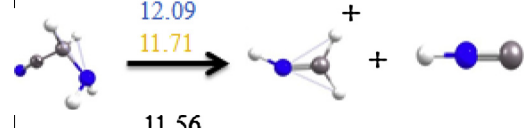
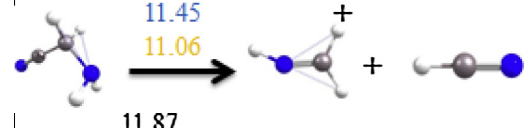
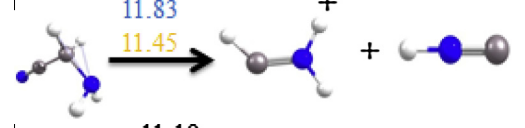
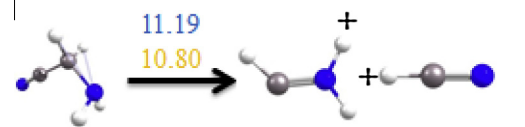
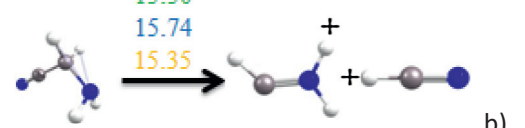
3.2.5. Weaker ions

m/z 31. This ion is hardly visible in the TOF-MS shown in Fig. 1, however it can be seen upon zooming in the baseline. Its AE is determined experimentally to be $\text{AE}_{\text{exp}} = (10.95 \pm 0.05)$ eV (cf. Fig. 2). The formation of this ion is by loss of a species of elemental formula C_2H . Given its minor importance, no quantum chemical calculations have been performed to explain the formation of this ion.

m/z 28. This ion is also hardly visible in the TOF-MS shown in Fig. 1, however it can be seen upon zooming in the baseline. Its AE is determined experimentally to be $\text{AE}_{\text{exp}} = (11.1 \pm 0.05)$ eV (cf. Fig. 2). The m/z 28 ion has the elemental formula CH_2N^+ . The corresponding neutral that is produced in the dissociation reaction has the same elemental formula. We note that HCNH^+ (protonated hydrogen cyanide) and H_2CN (methylene amidogen) are molecules of astrophysical interest and have both been observed in interstellar space (see for example Ref. [32]). Therefore, we have undertaken theoretical calculations in order to investigate the possible formation of these two species in the dissociative photoionization of AAN. The results show that indeed, HCNH^+ and H_2CN can be formed below 13.6 eV upon photoionization of AAN (see left column of Table 2b). The formation of these two species is associated to the lowest calculated appearance energy, which is furthermore

Table 2a

Experimental appearance energies (AE_{exp}) of fragment ions with strong intensity observed in the dissociative photoionization of AAN. Calculated appearance AE_{calc} , using five different methods, are given for different fragmentation pathways (on top of the reaction arrow). The theoretical method is given as a color code: (R)MP2/aug-cc-pVTZ (Opt) (black), (R)CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (Opt) (red), (R)CCSD(T)/aug-cc-pVQZ (Opt) (green), (R)CCSD(T)-F12/aug-cc-pVDZ (Opt) (blue), (R)CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ (Opt) (yellow). Opt is for full geometry optimizations (see text).

| m/z | AE_{exp} (eV) | Fragmentation pathway and AE_{calc} |
|-------|------------------------|--|
| 55 | 11.17 ± 0.03 |  11.16 11.26 11.30 11.77 11.32 |
| 30 | 10.93 ± 0.03 | --- a)  11.16 11.20 11.19 10.88 |
| 29 | 11.07 ± 0.03 |  12.33 11.81 11.85 12.09 11.71  11.56 11.17 11.21 11.45 11.06  11.87 11.55 11.59 11.83 11.45  11.10 10.91 10.95 11.19 10.80  15.65 15.46 15.50 15.74 15.35 |

b)

Table 2a (continued)

| m/z | AE_{exp} (eV) | Fragmentation pathway and AE_{calc} |
|-------|------------------------|---|
| | | <div style="text-align: right;"> 15.84 15.65 15.69 15.93 15.54 </div> |

^a Calculations do not converge at the MP2 level.^b The ionic fragment HCNH_2^+ is formed in an excited state.**Table 2b**Experimental appearance energies (AE_{exp}) of fragment ions with weak intensity observed in the dissociative photoionization of AAN. Calculated appearance AE_{calc} , using five different methods, are given for different fragmentation pathways (color code see Table 2a).

| m/z (AE_{exp} [eV]) | Fragmentation pathway and AE_{calc} | m/z (AE_{exp} [eV]) | Fragmentation pathway and AE_{calc} |
|---------------------------------|---|---------------------------------|---|
| 28 (11.1 ± 0.05) | <div style="text-align: right;"> 12.08 11.83 11.85 11.85 11.53 </div> | 28 (11.1 ± 0.05) | <div style="text-align: right;"> 14.64 14.04 14.08 14.32 13.94 </div> |
| | <div style="text-align: right;"> 11.85 11.61 11.63 11.63 11.31 </div> | | <div style="text-align: right;"> 14.35 13.74 13.54 13.77 13.40 </div> |
| | <div style="text-align: right;"> 11.79 11.25 11.30 11.30 10.99 </div> | | <div style="text-align: right;"> 14.41 13.82 13.87 14.10 13.73 </div> |
| | <div style="text-align: right;"> 12.80 12.54 12.58 12.57 12.27 </div> | | <div style="text-align: right;"> 15.36 14.68 14.81 15.04 14.68 </div> |
| 27 (n.d. ^a) | <div style="text-align: right;"> 16.85 16.60 16.61 16.65 16.36 </div> | 27 (n.d. ^a) | <div style="text-align: right;"> 14.37 13.77 13.81 13.81 13.49 </div> |
| | <div style="text-align: right;"> 16.00 15.31 15.35 15.34 15.04 </div> | | <div style="text-align: right;"> 15.21 15.06 15.12 15.12 14.81 </div> |
| 26 (n.d. ^a) | <div style="text-align: right;"> 19.09 18.85 18.92 19.18 18.79 </div> | | |

^a n.d. = AE not determined experimentally here and not known from the literature.

in good accordance with the measurement of AE_{exp} . Other neutral CH_2N isomers are formed too, however always in combination with HCNH^+ . According to the calculations, four different ionic dissociation channels could potentially occur in a relatively small interval between the AE and $AE + 1.2$ eV approximately. At higher excitation energies (>14 eV), the cation that is formed is an isomer with CNH_2^+ structure according to the calculations (see right column of Table 2b).

m/z 27 and m/z 26. These two ions are not seen in our mass spectra. This is reasonable since their formation thresholds lie beyond the energy regime of our study according to the calculations presented in Table 2b.

4. Concluding comments and astrophysical implications

We have presented a combined theoretical and experimental study dealing with the photoionization and dissociative photoionization of aminoacetonitrile in the gas phase. Accurate thermochemical data were deduced, to our knowledge all of them for the first time. The interpretation and assignment of the experimental findings requires state-to-the-art theoretical methodologies. In this context, the newly implemented explicitly correlated methods are viewed to provide accurate data with reduced computational cost [33].

The adiabatic IE of AAN is found at $AIE = (10.085 \pm 0.03)$ eV. Our results show that AAN can form a parent ion which is stable up to approximately IE +1 eV. Starting at ~ 11 eV, numerous fragments will be formed, among them astrophysically important species like CN, HCN, HNC, HCNH^+ and H_2CN . This reduces significantly the partial quantum yield of AAN^+ , to about 18% at 13.6 eV. It is furthermore remarkable that the five different ionic fragmentation pathways observed below 13.6 eV all have their thresholds in the small interval of (11.1 ± 0.1) eV. We are currently investigating the possible existence of a common transition state or an intermediate structure of these pathways. The observed threshold energy interval of $E = (11.1 \pm 0.1)$ eV lies between two ionic states of AAN^+ so that a significant increase of σ_{abs} is a priori not expected at this energy. We will measure the absorption spectrum of AAN in future work in order to further address this question.

From a perspective point of view, our work shows that photoion and photoelectron spectra of organic medium sized molecules may have different contributions associated with different photoionization and dissociative ionization processes, which are worth to investigate by means of the emerging photoelectron spectroscopies such as slow photoelectron spectroscopy (see for example Ref. [31]).

The present findings should be incorporated into astrochemistry models dedicated to the physico-chemical characterization of objects in the ISM, cometary or planetary atmospheres. For this purpose, we have displayed in this article the total ion yield spectrum of AAN that can be calibrated later to photoionization cross section with a measurement at one specific energy. We note that the measurement of absolute photoionization cross sections for unstable compounds that are not gaseous at room temperature is still an experimental challenge. Furthermore, this quantity cannot be calculated at present. We have also displayed branching ratios of the five ions that can be formed by dissociative photoionization in the 10–13.6 eV energy regime.

Acknowledgments

This study was undertaken while M.H. was a Visiting Professor at King Saud University. The support of the Visiting Professor Program at King Saud University is hereby gratefully acknowledged. We are indebted to the general technical staff of

Synchrotron Soleil for running the facility. We would like also to thank Gustavo A. Garcia, Laurent Nahon and Jean-François Gil for the excellent support during measurements. We acknowledge financial support from the French National Program *Physique et Chimie du Milieu Interstellaire*, PCMI (INSU, CNRS) and the 7th European Community Framework Program under COST ACTION CM1405 MOLIM.

References

- [1] E. Herbst, E.F. van Dishoeck, *Ann. Rev. Astron. Astrophys.* 47 (2009) 427–480.
- [2] A. Belloche, H.S.P. Müller, K.M. Menten, P. Schilke, C. Comito, *Astron. Astrophys.* 559 (2013) A47.
- [3] J.M. Hollis, F.J. Lovas, A.J. Remijan, P.R. Jewell, V.V. Ilyushin, I. Kleiner, *Astron. Astrophys. J.* 643 (2006) L25–L28.
- [4] A. Belloche, K.M. Menten, C. Comito, H.S.P. Müller, P. Schilke, J. Ott, S. Thorwirth, C. Hieret, *Astron. Astrophys.* 482 (2008) 179–196.
- [5] (a) A. Strecker, *Ann. Chem. Pharm.* 75 (1850) 27–45; (b) A. Strecker, *Ann. Chem. Pharm.* 91 (1854) 349–351.
- [6] J.E. Elsila, J.P. Dworkin, M.P. Bernstein, M.P. Martin, S.A. Sandford, *Astrophys. J.* 660 (2007) 911–918.
- [7] U. Meierhenrich, *Amino Acids and the Asymmetry of Life*. Advances in Astrobiology and Biogeophysics, Springer, Berlin Heidelberg, 2008.
- [8] D.M. Koch, C. Toubin, G.H. Peslherbe, J.T. Hynes, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 2972–2980.
- [9] G. Danger, F. Borget, M. Chomat, F. Duvernay, P. Theulé, J.C. Guillemin, L. Le Sergeant d'Hendecourt, T. Chiavassa, *Astron. Astrophys.* 535 (A47) (2011) 1–9.
- [10] A. Bellili, M. Schwell, Y. Bénilan, N. Fray, M.-C. Gazeau, M. Mogren Al-Mogren, J.C. Guillemin, L. Poisson, M. Hochlaf, *J. Chem. Phys.* 141 (2014) 134311.
- [11] S. Lacombe, B. Pellerin, J.C. Guillemin, J.M. Denis, G. Pfister-Guillouzo, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 5958–5963.
- [12] M. Nagnathappa, A. Chaudhari, *Int. J. Quantum Chem.* 111 (2009) 2065.
- [13] L. Nahon, N. de Oliveira, G.A. Garcia, J.F. Gil, B. Pilette, O. Marcouillé, B. Lagarde, F. Polack, *J. Synchrotron Radiat.* 19 (2012) 508–520.
- [14] G.A. Garcia, B.K. Cunha de Miranda, M. Tia, S. Daly, L. Nahon, *Rev. Sci. Instr.* 85 (2013) 053112.
- [15] B. Mercier, M. Compin, C. Prevost, G. Bellec, R. Thissen, O. Dutuit, L. Nahon, *J. Vac. Sci. Technol., A* 18 (2000) 2533–2541.
- [16] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N.J. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voith, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian Inc, Wallingford CT, 2009.
- [17] H.-J. Werner, P.J. Knowles, G. Knizia, F.R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K.R. Shamasundar, T.B. Adler, R.D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A.W. Lloyd, R.A. Mata, A.J. May, S.J. McNicholas, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklass, D.P. O'Neill, P. Palmieri, D. Peng, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A.J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang, MOLPRO is a package of ab initio programs, see <<http://www.molpro.net>>.
- [18] (a) T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1007; (b) R.A. Kendall, T.H. Dunning, R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 6796.
- [19] C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618.
- [20] (a) T.B. Adler, G. Knizia, H.J. Werner, *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 221106; (b) H.J. Werner, G. Knizia, F.R. Manby, *Mol. Phys.* 109 (2011) 407; (c) G. Knizia, T.B. Adler, H.J. Werner, *J. Chem. Phys.* 130 (2009) 054104.
- [21] (a) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 4285; (b) C. Hättig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 59; (c) W. Klopper, *Mol. Phys.* 99 (2001) 481; (d) K.E. Yousaf, K.A. Peterson, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 184108.
- [22] (a) G.D. Purvis III, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 1910; (b) C. Hampel, K.A. Peterson, H.J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* 190 (1992) 1.
- [23] (a) P.J. Knowles, H.J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* 115 (1985) 259; (b) H.J. Werner, P.J. Knowles, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 5053.
- [24] K. Kameta, N. Kouchi, M. Ukai, Y. Hatano, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 123 (2002) 225–238.
- [25] T.A. Cool, J. Wuang, K. Nakajima, C.A. Taatjes, A. McIlroy, *Int. J. Mass Spectrom.* 247 (2005) 18.
- [26] A. Bellili, M. Schwell, Y. Bénilan, N. Fray, M.-C. Gazeau, M. Mogren Al-Mogren, J.C. Guillemin, L. Poisson, M. Hochlaf, in preparation.
- [27] Y. Pan, K.C. Lau, L. Poisson, G.A. Garcia, L. Nahon, M. Hochlaf, *J. Phys. Chem. A* 117 (2013) 8095.
- [28] M. Schwell, M. Hochlaf, *Top. Curr. Chem.* 355 (2015) 155–208.

- [29] Y. Majdi, M. Hochlaf, Y. Pan, K.-C. Lau, L. Poisson, G.A. Garcia, L. Nahon, M. Mogren Al Mogren, M. Schwell, J. Phys. Chem. A 119 (2015) 5951–5958.
- [30] M. Hochlaf, Y. Pan, K.-C. Lau, Y. Majdi, L. Poisson, G.A. Garcia, L. Nahon, M. Mogren Al Mogren, M. Schwell, J. Phys. Chem. A 119 (2015) 1146–1153.
- [31] (a) J.C. Poully, J.P. Schermann, N. Nieuwjaer, F. Lecomte, G. Gregoire, C. Desfrancois, G.A. Garcia, L. Nahon, D. Nandi, L. Poisson, M. Hochlaf, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 3566–3572;
- (b) M. Briant, L. Poisson, M. Hochlaf, P. de Pujo, M.-A. Gaveau, B. Soep, Phys. Rev. Lett. 109 (2012) 193401.
- [32] The Cologne Database for Molecular Spectroscopy <<http://www.astro.uni-koeln.de/cdms>>.
- [33] (a) V. Brites, M. Hochlaf, J. Phys. Chem. A 113 (2009) 11107;
- (b) H.J. Werner, G. Knizia, T.B. Adler, O. Marchetti, Z. Phys. Chem. 224 (2010) 493.



Electronic, structural and vibrational induced effects upon ionization of 2-quinolinone



A. Bellili^a, Y. Pan^b, M.M. Al Mogren^c, K.C. Lau^{b,*}, M. Hochlaf^{a,*}

^a Université Paris-Est, Laboratoire Modélisation et Simulation Multi Echelle, MSME UMR 8208 CNRS, 5 bd Descartes, 77454 Marne-la-Vallée, France

^b Department of Biology and Chemistry, City University of Hong Kong, Kowloon, Hong Kong

^c Chemistry Department, Faculty of Science, King Saud University, PO Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 January 2016

Received in revised form 22 March 2016

Accepted 27 March 2016

Available online 6 April 2016

Keywords:

2-Quinolinone cation

Electronic states

Ab initio computations

Ionization energies

DNA analogs

ABSTRACT

Using first principle methodologies, we characterize the lowest electronic states of 2-quinolinone⁺ cation. The ground state of this ion is of X^2A' nature. We deduce the adiabatic ionization energy of 2-quinolinone to be equal 8.249 eV using the explicitly correlated coupled cluster level and where zero point vibrational energy, core-valence and scalar relativistic effects are taken into account. We examine also the ionization induced structural changes and vibrational shifts and analyze the electron density differences between the neutral and ionic species. These data show that the formation of 2-quinolinone⁺ X^2A' from 2-quinolinone affects strongly the HNCO group, whereas the carbon skeletal is perturbed when the upper electronic cationic states are populated. The comparison to 2-pyridone allows the elucidation of the effect of benzene ring fused with this heterocyclic ring. Since quinolones and pyridones are both model systems of DNA bases, these findings might help in understanding the charge redistribution in these biological entities upon ionization.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Quinolones form a class of molecules, which contain a benzene ring fused with a heterocyclic ring of 2-pyridone. Since their discovery (>50 years ago), they are used as chemical antimicrobial agents. They are naturally produced by some plants, animals and bacteria or synthesized in laboratory. They possess a wide range of applications as antimicrobials and/or signaling activities molecules [1–4]. Synthesis of such compounds and the investigation of their medical and pharmacological properties is still an active field [5]. These works aim at understanding the action mechanisms of quinolones against pathogenic bacteria and the induced microorganism resistance and toxicity in treated patients. Nevertheless, some secondary effects of quinolones are not under control. For instance, these agents elicit photosensitivity as a side effect but their interaction, at the molecular level, with light and especially ionizing light is not known [6]. Therefore, the investigation of the spectroscopic and electronic properties of these molecules and their ionic forms is mandatory to understand their roles for further medical and pharmacological applications and developments.

Recently, we performed a detailed theoretical study on the neutral 2-quinolinone (Fig. 1) [7], in which we determined the equilibrium geometries and the vibrational structure of the keto form (lactam) and the enol form (lactim). The focus was also on the tautomerism and the

electronic excited states of these species. We confirmed hence that the lactam form, 2-quinolinone (keto, denoted as 2Q) is more stable (by ~0.1 eV) than the lactim form, 2-hydroxyquinoline (enol, denoted as 2HQ) in gas phase as it is also the case in condensed phases [8–12].

At present we examine the cationic form of 2-quinolinone (denoted hereafter as 2Q⁺) using density functional theory (DFT) and *ab initio* methodologies. In contrast to the neutral 2Q molecule, the data on 2Q⁺ are scarce. Most of them are limited to the earlier photoelectron spectroscopic study by Pfister-Guillouzo et al. [13]. These authors identified in their PES spectrum six bands in the 8–13 eV energy range. These bands were assigned to the population of the lowest electronic states of 2Q⁺ and/or to its tautomeric forms. Indeed, the authors were unable to confidently assign the measured vertical ionization energies to the 2Q species. In this contribution, we deeply investigate the 2Q⁺ cation that may be formed after ionizing the corresponding neutral molecule. In Ref. [7], we showed that the keto-enol barrier for the neutral species is quite high (>1.5 eV) so that we can consider 2-quinolinone solely for its ionization. Specifically, we compute the equilibrium geometries and the vibrational structure of 2Q⁺ and the pattern of its lowest electronic states. Also, we deduce the adiabatic and vertical ionization energies of 2Q. Moreover, we perform an analysis of the molecular orbitals (MOs) of neutrals 2-pyridone (2PY) and 2Q and the electron densities differences between their neutral and ionic species in order to elucidate the effect of annelation on 2PY and the charge redistribution upon ionization with and without the additional benzene ring in 2Q. These features are important to understand these effects on DNA

* Corresponding authors.

E-mail addresses: kaichung@cityu.edu.hk (K.C. Lau), hochlaf@univ-mlv.fr (M. Hochlaf).

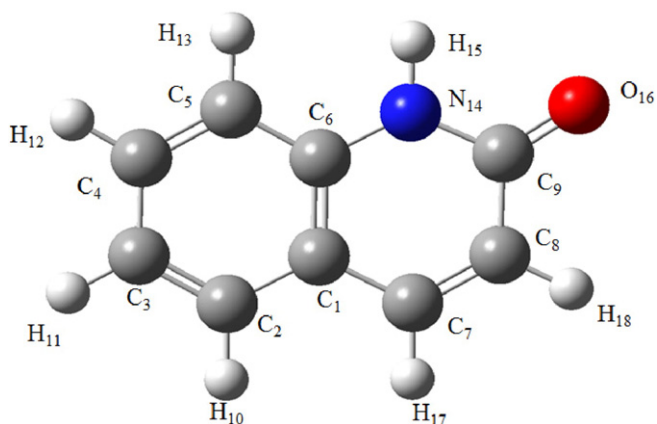


Fig. 1. Equilibrium structure of the ground state of singlet 2-quinolinone (\tilde{X}^1A' , 2Q). The numbering of the atoms used in the tables is also given.

bases since both quinolones and pyridones are considered as model systems of these biological entities [14].

2. Methodologies

The electronic structure computations on the ionic $2Q^+$ are carried out using the GAUSSIAN09 [15] and MOLPRO (Version 2010.1) [16] suites of programs. The computations concern the equilibrium geometries and vibrational spectroscopy of the lowest doublet states of $2Q^+$ and their pattern. These optimizations are done, in the C_1 point group, using the PBE0 [17,18] density functional (using the ultrafine integral grids) and the complete active-space self-consistent field (CASSCF) [19,20] levels as implemented in GAUSSIAN09 and MOLPRO, respectively. The default options were used. The CASSCF active space (in C_s point group) comprised a set of $26a' + 8a''$ valence orbitals (active) and $11a'$ core orbitals (frozen). Out of the $26a' + 8a''$ valence orbitals, the first $18a' + 3a''$ valence orbitals were kept as closed orbitals. This results in $\sim 4.9 \times 10^5$ configuration state functions (CSFs) to be considered. Several tests were performed to determine the appropriate size of active space without significant change in the order of electronic states of the $2Q^+$ in the 0–7 eV internal energy domain. Furthermore, we used the state-averaged CASSCF technique followed by the internally contracted multi-reference configuration interaction (MRCI) approach [21–23] to compute the pattern of the lowest doublet electronic states of $2Q^+$. For MRCI, all configurations with coefficients larger than 0.5 in the CI expansion of the CASSCF wave functions were used as a reference and seven more a' valence orbitals were frozen. This leads to $\sim 1.2 \times 10^8$ uncontracted configurations to be treated in the cations. For better accuracy we considered the Davidson corrected MRCI (MRCI + Q) energies [24]. Here the atoms were described using the aug-cc-pVXZ ($X = D, T$) or the 6-311G(d,p) basis sets [25–28]. The anharmonic frequencies at the PBE0/aug-cc-pVDZ levels were obtained from the derivatives (second, third, and fourth) of the ground state potentials and second-order perturbation theory treatment of nuclear motions as implemented in GAUSSIAN 09 [15]. The scaling factors for harmonic frequencies at the PBE0/aug-cc-pVTZ and CASSCF levels are 0.9579 and 0.91, respectively.

To predict accurately the ionization energy of 2Q, we employed the explicitly correlated coupled clusters method with perturbative treatment of triple excitations (*i.e.* (R)CCSD(T)-F12 (approximation B)) [29–31]. Within the explicitly correlated computations, the atoms were described using the cc-pVTZ-F12 explicitly correlated basis sets [32], in conjunction with the corresponding auxiliary basis sets, density fitting functions [33–35] and the default CABS(OptRI) basis sets of Yousaf and Peterson [36]. We also considered the core-valence (CV)

and scalar-relativistic (SR) effects: CV effects are deduced as the difference between electronic energies with only valence electrons correlated and that with both core and valence electrons correlated at the (R)CCSD(T)/cc-pwCVTZ level of theory [37,38]. The core electrons are the 1s electrons of carbon, nitrogen, and oxygen. The SR energetic contributions are taken as the difference between electronic energies at the (R)CCSD(T)/cc-pVTZ level [39–42] without using the spin-free, one-electron Douglas-Kroll-Hess (DKH) Hamiltonian [43,44] and at the (R)CCSD(T)/cc-pVTZ-DK level [45] with the DKH Hamiltonian. These computations are done using MOLPRO.

3. Characterization of the lowest electronic states of $2Q^+$

The dominant electronic configuration of $2Q$ is $(30a')^2(31a')^2(32a')^2(4a'')^2(5a'')^2(6a'')^2$ [7]. The electronic ground state \tilde{X}^2A'' of $2Q^+$ is obtained after removal of an electron from the outermost ($6a''$) molecular orbital (MO) of 2Q. As shown in Fig. 2, the ($6a''$) MO is π in nature and spreads over both rings.

The PBE0/aug-cc-pVXZ ($X = D, T$) optimized equilibrium structures of 2Q and of $2Q^+$ are given in Table 1. We also show the structure obtained at the CASSCF/6-311G(d,p) level. Both PBE0/aug-cc-pVTZ and CASSCF/6-311G(d,p) are close to each other, whereas some deviations, mainly on the parameters relative to the HNCO group, are observed when using PBE0 with the aug-cc-pVDZ basis set. In the following, we will rely on the data obtained using the larger basis sets.

As for $2Q(\tilde{X}^1A')$, we found a planar equilibrium structure for $2Q^+(\tilde{X}^2A'')$. Upon ionization, the main changes between $2Q(\tilde{X}^1A')$ and $2Q^+(\tilde{X}^2A'')$ concern the bond lengths of $N_{14}-C_6$ and C_6-C_1 , and the bond angles of $N_{14}-C_9-O_{16}$, $C_8-C_9-O_{16}$ and $N_{14}-C_9-C_8$. The bond lengths of $N_{14}-C_9$, C_3-C_4 , and C_5-C_6 are also altered by about 0.04 Å. More generally, these distances and angles vary by ~ 0.04 – 0.08 Å and 2° – 4° upon ionizing 2Q. These changes are relatively small. Based on the Franck-Condon principle, we expect hence that the $2Q(\tilde{X}^1A') + h\nu \rightarrow 2Q^+(\tilde{X}^2A'') + e^-$ photoionization transition is associated with a long vibrational progression dominated by the $\tilde{X}0_0^0$ transition. In order to go further, one needs to compute the Franck-Condon factors (FCFs) for the $2Q(X^1A') + h\nu \rightarrow 2Q^+ + e^-$ process using, for instance, the procedure described recently by Palmer et al. [46].

The first electronic excited state $2^2A''$ of $2Q^+$ is located at ~ 1.2 eV above $2Q^+(\tilde{X}^2A'')$. It is obtained after removal of an electron from the ($5a''$) MO of 2Q. Fig. 2 shows that this MO has a π character and it is localized mainly on the benzene ring of 2Q with a small contribution from the HNCO group. We used the SA-CASSCF procedure to optimize the equilibrium geometry and obtain the vibrational structure of $2Q^+(2^2A'')$. The corresponding data are listed in Table 1. The comparison between the structure of $2Q^+(2^2A'')$ and that of $2Q(\tilde{X}^1A')$ reveals that both species have quite similar equilibrium geometries. Indeed, the main geometrical differences between the $2Q(\tilde{X}^1A')$ and $2Q^+(2^2A'')$ are the $N_{14}-C_6$, $N_{14}-C_9$ bond lengths and the C–C bonds within the benzene ring. We expect hence population of the corresponding stretching modes during the photoionization transition of $2Q(\tilde{X}^1A') + h\nu \rightarrow 2Q^+(2^2A'') + e^-$. Similar to the ground state, the $2^2A''0_0^0$ band should have appreciable intensity in the experimental spectra.

Table 2 lists the dominant electron configurations and vertical excitation energies of the lowest doublet states of $2Q^+$. These energies are computed at the equilibrium geometry of $2Q^+(\tilde{X}^2A'')$ using CASSCF, MRCI and MRCI + Q methods. In the following, we will quote the MRCI + Q energies as they are expected to be the most reliable ones. The $1^2A'$ state is located at ~ 1.54 eV (Table 2). The $1^2A'$ state is obtained after removal of one electron from the ($32a'$) MO (Fig. 2). Then, we compute two closely lying states: the $3^2A''$ state at ~ 3.50 eV and the $4^2A''$ state at 4.20 eV. Above 5 eV, a high density of electronic states is

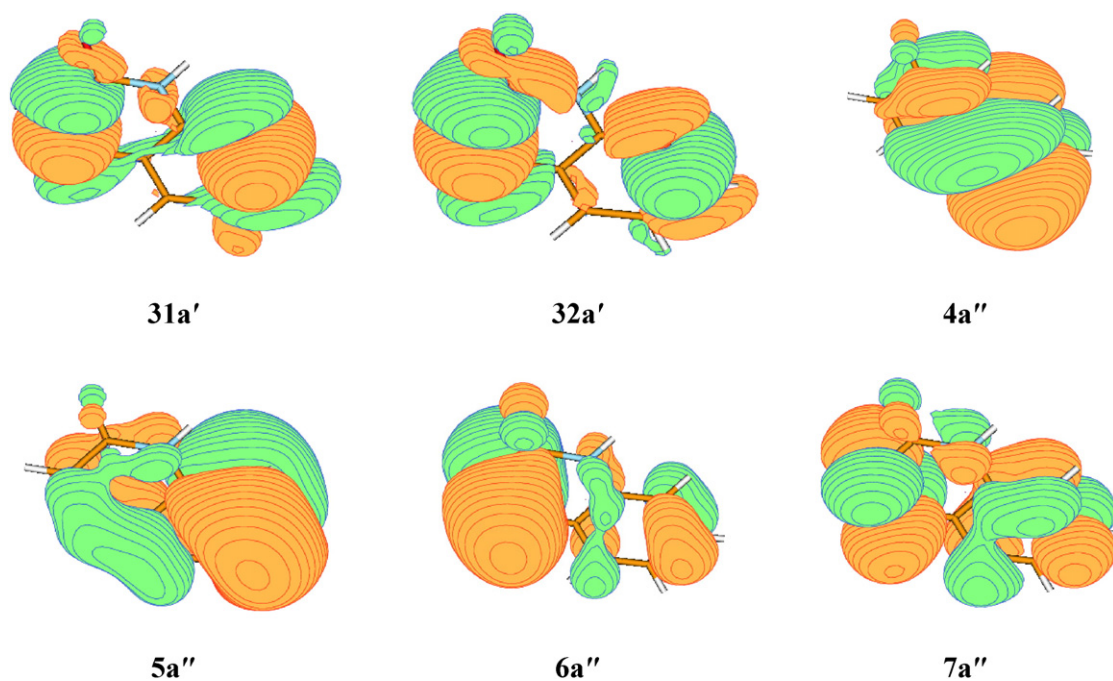


Fig. 2. Outermost molecular orbitals of 2Q.

predicted. This may favor their interaction by vibronic coupling and hence the mixing of their respective electronic wave functions. Therefore, we expect prominent contribution of predissociation processes and vibronic interaction between closely lying cationic states. This

should lead to the congestion of the bands resulting from the ionization towards these cationic states. In this energy range, the corresponding spectra should be difficult to assign. Our work is helpful for that purposes.

Table 1

Main geometrical parameters (Å and degrees) of neutral 2Q and cationic $2Q^+$ ground and excited states. See Fig. 1 for the numbering of the atoms.

| Bonds and angles | $2Q(\bar{X}^1A')$ | | | $2Q^+(\bar{X}^2A')$ | | | $2Q^+(2^2A')$ |
|--|-------------------|------------------|--------------------|---------------------|------------------|--------------------|--------------------|
| | PBE0/aug-cc-pVDZ | PBE0/aug-cc-pVTZ | CASSCF/6-311G(d,p) | PBE0/aug-cc-pVDZ | PBE0/aug-cc-pVTZ | CASSCF/6-311G(d,p) | CASSCF/6-311G(d,p) |
| N ₁₄ –C ₆ | 1.375 | 1.375 | 1.391 | 1.337 | 1.328 | 1.306 | 1.353 |
| N ₁₄ –C ₉ | 1.483 | 1.388 | 1.376 | 1.411 | 1.419 | 1.427 | 1.398 |
| C ₉ –O ₁₈ | 1.225 | 1.225 | 1.203 | 1.218 | 1.204 | 1.208 | 1.209 |
| C ₉ –C ₈ | 1.459 | 1.459 | 1.474 | 1.451 | 1.448 | 1.460 | 1.471 |
| C ₈ –C ₇ | 1.355 | 1.355 | 1.326 | 1.362 | 1.351 | 1.356 | 1.360 |
| C ₇ –C ₁ | 1.438 | 1.438 | 1.460 | 1.427 | 1.425 | 1.439 | 1.432 |
| C ₁ –C ₂ | 1.415 | 1.405 | 1.404 | 1.401 | 1.391 | 1.396 | 1.433 |
| C ₂ –C ₃ | 1.385 | 1.385 | 1.388 | 1.385 | 1.381 | 1.391 | 1.410 |
| C ₃ –C ₄ | 1.403 | 1.403 | 1.402 | 1.426 | 1.419 | 1.437 | 1.372 |
| C ₄ –C ₅ | 1.386 | 1.386 | 1.390 | 1.367 | 1.358 | 1.358 | 1.442 |
| C ₅ –C ₆ | 1.471 | 1.403 | 1.400 | 1.422 | 1.420 | 1.441 | 1.396 |
| C ₆ –C ₁ | 1.413 | 1.413 | 1.401 | 1.448 | 1.439 | 1.452 | 1.404 |
| N ₁₄ –H ₁₅ | 1.013 | 1.013 | 0.996 | 1.018 | 1.014 | 1.002 | 0.998 |
| C ₈ –H ₁₈ | 1.089 | 1.089 | 1.074 | 1.088 | 1.081 | 1.072 | 1.073 |
| C ₇ –H ₁₇ | 1.092 | 1.092 | 1.076 | 1.090 | 1.083 | 1.074 | 1.074 |
| C ₂ –H ₁₀ | 1.091 | 1.091 | 1.076 | 1.089 | 1.082 | 1.074 | 1.074 |
| C ₃ –H ₁₁ | 1.090 | 1.090 | 1.074 | 1.090 | 1.082 | 1.073 | 1.072 |
| C ₄ –H ₁₂ | 1.090 | 1.090 | 1.075 | 1.089 | 1.082 | 1.073 | 1.073 |
| C ₅ –H ₁₃ | 1.091 | 1.091 | 1.076 | 1.090 | 1.082 | 1.074 | 1.075 |
| C ₆ –N ₁₄ –C ₉ | 126.7 | 126.2 | 125.3 | 125.3 | 126.3 | 125.6 | 124.8 |
| C ₉ –N ₁₄ –H ₁₅ | 114.6 | 114.4 | 115.3 | 114.2 | 114.5 | 114.4 | 115.2 |
| N ₁₄ –C ₉ –O ₁₈ | 123.4 | 120.5 | 121.7 | 118.0 | 117.9 | 117.9 | 121.0 |
| N ₁₄ –C ₉ –C ₈ | 109.5 | 114.3 | 114.8 | 116.0 | 115.3 | 115.5 | 114.7 |
| C ₉ –C ₈ –O ₁₈ | 126.9 | 125.2 | 123.5 | 125.8 | 126.7 | 126.5 | 124.3 |
| C ₉ –C ₈ –C ₇ | 125.2 | 121.5 | 121.8 | 120.6 | 121.1 | 120.6 | 121.6 |
| C ₈ –C ₇ –C ₁ | 121.6 | 121.6 | 121.5 | 121.1 | 121.1 | 121.2 | 120.2 |
| C ₇ –C ₁ –C ₆ | 117.8 | 117.8 | 117.7 | 118.7 | 118.5 | 118.1 | 118.8 |
| C ₇ –C ₁ –C ₂ | 122.2 | 123.3 | 122.9 | 123.1 | 123.1 | 123.7 | 121.7 |
| C ₁ –C ₂ –C ₃ | 120.9 | 120.9 | 120.6 | 120.2 | 120.2 | 120.7 | 121.9 |
| C ₂ –C ₃ –C ₄ | 120.5 | 119.5 | 119.5 | 120.5 | 121.0 | 120.7 | 118.3 |
| C ₃ –C ₄ –C ₅ | 120.9 | 120.9 | 120.6 | 120.9 | 120.7 | 120.8 | 120.4 |
| C ₄ –C ₅ –C ₆ | 119.4 | 119.7 | 119.8 | 119.4 | 118.8 | 119.0 | 121.6 |
| C ₅ –C ₆ –C ₁ | 118.3 | 120.2 | 120.1 | 118.3 | 120.8 | 120.5 | 118.3 |

Table 2
Dominant electron configurations and vertical excitation energies (E, in eV) of the ground and excited states of doublet $2Q^+$ obtained using $(30a' + 2a'')$ closed orbital and in total $(37a' + 8a'')$ orbitals. All energies are given with respect to that of the $2Q^+(\tilde{X}^2A')$ energy.

| State | Electron configuration | E | | | |
|-----------------|--|---------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|
| | | CASSCF ^a | MRCI ^b | MRCI + Q ^c | Exp. ^d |
| \tilde{X}^2A' | $0.90 \times \{(31a')^2(32a')^2(4a'')^2(5a'')^2(6a'')^1\}$ | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| $2^2A'$ | $0.87 \times \{(31a')^2(32a')^2(4a'')^2(5a'')^1(6a'')^2\}$ | 1.388 | 1.442 | 1.288 | 0.73 |
| $1^2A'$ | $0.89 \times \{(31a')^2(32a')^1(4a'')^2(5a'')^2(6a'')^2\}$ | 2.038 | 1.313 | 1.537 | 1.05 |
| $3^2A'$ | $0.80 \times \{(31a')^2(32a')^2(4a'')^1(5a'')^2(6a'')^2\}$ | 3.047 | 3.858 | 3.502 | 2.30 |
| $4^2A'$ | $0.67 \times \{(31a')^2(32a')^2(4a'')^2(5a'')^2(6a'')^0(7a'')^1\}$ | 4.345 | 4.986 | 4.202 | 2.80 |
| $2^2A'$ | $0.73 \times \{(31a')^2(32a')^1(4a'')^2(5a'')^1(6a'')^2(7a'')^1\}$ | 5.484 | 5.290 | 5.350 | 3.80 |
| $3^2A'$ | $0.67 \times \{(31a')^2(32a')^1(4a'')^2(5a'')^2(6a'')^1(7a'')^1\}$ | 6.159 | 5.644 | 5.640 | |
| $5^2A'$ | $0.57 \times \{(31a')^2(32a')^2(4a'')^2(5a'')^1(6a'')^1(7a'')^1\}$ | 5.050 | 6.610 | 5.728 | |
| $4^2A'$ | $0.51 \times \{(31a')^2(32a')^1(4a'')^2(5a'')^2(6a'')^1(7a'')^1\}$ | 6.451 | 5.999 | 5.955 | |
| $5^2A'$ | $0.88 \times \{(31a')^1(32a')^2(4a'')^2(5a'')^2(6a'')^2\}$ | 7.031 | 7.635 | 6.597 | |

^a Total CASSCF/aug-cc-pVDZ energy = $-474.112728 E_h$.

^b Total MRCI/CASSCF/aug-cc-pVDZ energy = $-474.840674 E_h$.

^c Total MRCI + Q/CASSCF/aug-cc-pVDZ energy = $-475.053821 E_h$.

^d Photoelectron spectrum [13]. See text for more details.

4. Ionization energies of 2Q

The adiabatic ionization energy (AIE) of 2Q is computed as the energy difference between the energy of $2Q(\tilde{X}^1A')$ and that of $2Q^+(\tilde{X}^2A')$, where each species is taken at its respective equilibrium geometry and after considering the zero point vibrational energy (ZPE) corrections. At the CASSCF/MRCI/aug-cc-pVDZ level of theory, AIE is computed 7.98 eV. This value is reduced to AIE = 7.92 eV at the CASSCF/MRCI + Q/aug-cc-pVDZ level.

Recently, we showed that more accurate AIEs may be obtained using the explicitly correlated coupled clusters, (R)CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12 method after inclusion of core-valence (CV) and scalar relativistic (SR) corrections. For these computations the neutral and cationic species are taken at their PBE0/aug-cc-pVDZ equilibrium structure. Here, we compute a AIE value of 8.249 eV at the (R)CCSD(T)-F12 level (including CV (+0.014 eV), SR (−0.004 eV) and ZPVE (−0.025 eV) corrections), where the ZPVE correction are evaluated at the PBE0/aug-cc-pVDZ level. We have previously shown [47,48] that the (R)CCSD(T)-F12 scheme with the CV, SR and ZPVE effects is expected to give AIE predictions for medium-sized molecules with an accuracy of ± 0.005 eV (after comparison with experimental AIE values). For the $2^2A'_0$ band, we estimate its AIE of ~ 9.08 eV after summing up AIE value ((R)CCSD(T)-

F12 + CV + SR + ZPVE) of 2Q and the adiabatic excitation energy based on the MRCI + Q single point calculations using the optimized SA-CASSCF structures of $2Q^+(\tilde{X}^2A')$ and $2Q^+(2^2A')$ (i.e. 0.831 eV above $2Q^+(\tilde{X}^2A')$).

We present in Table 2 the energies of the excitation bands deduced from the earlier photoelectron spectrum PES of Pfister-Guillouzo et al. [13]. It reveals that the global pattern of the PES spectrum is different from the one computed here for $2Q^+$. Moreover, the (R)CCSD(T)-F12 + CV + SR + ZPVE AIE (of 8.249 eV) is lower than the one deduced from the PES spectrum of Pfister-Guillouzo et al. (i.e. AIE = 8.4 eV) [13]. In addition, this experimental value is out of the uncertainty range of the (R)CCSD(T)-F12 + CV + SR + ZPVE value, this would render the unambiguous assignment of the early PES spectrum of 2Q questionable. Thus, with the accurate electronic excitation energy predictions here, we can state with confidence that the experimental spectrum of Pfister-Guillouzo et al. [13] does not correspond to the population of the $2Q^+$ electronic states. Instead, the experimental spectrum may be due to the formation and fragmentation ions of the tautomer of $2Q^+$ (i.e. the enol form). Therefore, the photoionization spectrum of 2Q should be recorded again using, for instance, the recently launched slow photoelectron spectroscopy technique [47–51].

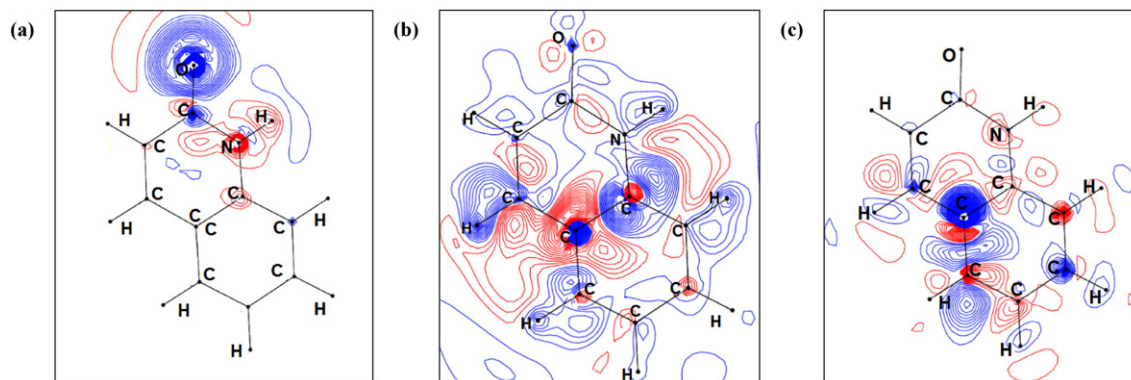


Fig. 3. Contour plots of the CASSCF/aug-cc-pVTZ difference of electron densities between that of $2Q(\tilde{X}^1A')$ and $2Q^+(\tilde{X}^2A')$ (in (a)), in of $2Q(\tilde{X}^1A')$ and $2Q^+(2^2A')$ (in (b)), of $2Q(\tilde{X}^1A')$ and $2Q^+(1^2A')$ (in (c)). The blue (red) lines correspond to region where the density in the neutral is higher (lower) than in the cation. These computations are done at the PBE0/aug-cc-pVTZ equilibrium geometry of $2Q(\tilde{X}^1A')$. The first contour is drawn for 0.015 e/bohr³ with steps of 0.015 e/bohr³.

5. Ionization induced effects

5.1. Analysis of the electron densities

Fig. 3 displays the bi-dimensional contour plots of the electronic density differences between the neutral $2Q(\tilde{X}^1A')$ and the cation $2Q^+(\tilde{X}^2A'')$; both of them are taken at the equilibrium geometry of the neutral. These data are obtained at the CASSCF/aug-cc-pVTZ level and drawn using the MOLDEN package [52]. This figure shows that there is a lowering of the electron density over the entire $2Q$ molecule and that the electron is mainly ejected from the lone pair of oxygen atom when forming $2Q^+(\tilde{X}^2A'')$. Also, the electron contour plot shows that the ionization of $2Q$ is associated with the redistribution of the electron density on the HNCO group. For the $2Q^+(2^2A'')$ and $2Q^+(1^2A')$ states, Fig. 3 shows that the main perturbation of the neutral electron density upon their formation concerns the CC bonds (i.e. on the carbon atom in *meta* and *para* of the CO group, respectively) whereas the HNCO is slightly affected.

Fig. 4 presents the electron density difference between $2PY$ and $2PY^+$, where both species are taken at their respective ground state. As to $2Q^+(2^2A'')$ and $2Q^+(1^2A')$ states, this figure shows that the main changes occur on the carbon skeletal of 2-pyridone whereas the HNCO group is slightly affected. This density redistribution upon ionization is consistent with the experimental findings. Indeed, Hochlaf and co-workers showed, after comparison of the slow photoelectron spectrum (SPES) of $2PY$ and the theoretical vibrational spectrum, that the SPES of $2PY$ corresponds mainly to the population of the vibrational cationic modes involving the C—C stretching or the CCH and CCC bending i.e. with frequencies lower than 1500 cm^{-1} , whereas there are no signature of the population of the HN or the CO groups in the experimental spectrum [49,53]. In contrast, we showed above that the HNCO group is strongly affected upon the $2Q(\tilde{X}^1A') \rightarrow 2Q^+(\tilde{X}^2A'')$ photoionization transition. Therefore, the charge dynamics after ejection of an electron from the outermost MO of $2PY$ and from that of $2Q$ should be quite different. Such effects can be probed using ultrafast XUV pump-probe excitation

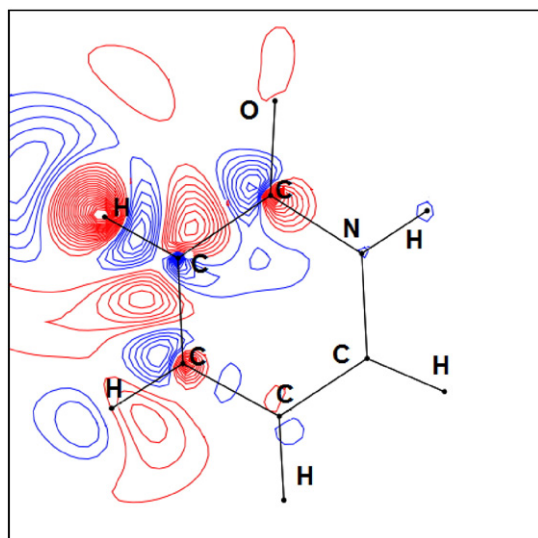


Fig. 4. Contour plots of the CASSCF/aug-cc-pVTZ difference of electron densities between that of 2-pyridone (\tilde{X}^1A') and 2-pyridone⁺ (\tilde{X}^2A''). The blue (red) lines correspond to regions where the density in the neutral is higher (lower) than in the cation. These computations are done at the PBE0/aug-cc-pVTZ equilibrium geometry of 2-pyridone (\tilde{X}^1A'). The first contour is drawn for $0.015\text{ e}/\text{bohr}^3$ with steps of $0.015\text{ e}/\text{bohr}^3$.

Table 3

Scaled harmonic frequencies (in cm^{-1}) of ground state (\tilde{X}^2A'') of doublet $2Q^+$, obtained and CASSCF/6-311G(d,p) levels of theory. Scaled frequencies are arranged according to the harmonic frequencies (in plane vibration: ν stretching, β bending, δ deformation; out of plane vibration: γ wagging, τ torsion). We give also the shift ($\Delta\nu$, in cm^{-1}) upon ionization.

| No. | Symm. | Scaled ^a | $\Delta\nu^b$ | Assignment |
|------------|-------|---------------------|---------------|---|
| Mode | Symm. | 3430 | 66 | Assignment |
| ν_1 | a' | 3081 | −18 | ν NH |
| ν_2 | a' | 3074 | −25 | ν CH |
| ν_3 | a' | 3065 | −29 | ν CH |
| ν_4 | a' | 3059 | −31 | ν CH |
| ν_5 | a' | 3056 | −33 | ν CH |
| ν_6 | a' | 3051 | −33 | ν CH |
| ν_7 | a' | 1631 | 137 | ν CH |
| ν_8 | a' | 1594 | 84 | $\nu(\text{CO})$, $\delta(\text{NCO})$, $\nu(\text{C}_4\text{C}_5)$ |
| ν_9 | a' | 1542 | 55 | $\nu(\text{C}_2\text{C}_3)$, $\nu(\text{C}_4\text{C}_5)$, $\nu(\text{C}_8\text{C}_7)$ |
| ν_{10} | a' | 1524 | 43 | $\nu(\text{C}_4\text{C}_5)$, $\nu(\text{C}_8\text{C}_7)$, $\delta(\text{NCO})$ |
| ν_{11} | a' | 1460 | 25 | $\nu(\text{N}_{14}\text{C}_6)$, $\nu(\text{C}_5\text{C}_6)$, β NH |
| ν_{12} | a' | 1442 | 34 | $\nu(\text{C}_1\text{C}_2)$, $\nu(\text{C}_8\text{C}_7)$, β CH |
| ν_{13} | a' | 1404 | 17 | $\nu(\text{C}_6\text{C}_1)$, $\nu(\text{C}_7\text{C}_1)$, β NH |
| ν_{14} | a' | 1384 | 13 | δ ring, β CH, β NH |
| ν_{15} | a' | 1326 | −9 | $\nu(\text{C}_2\text{C}_3)$, $\nu(\text{C}_4\text{C}_5)$, β CH |
| ν_{16} | a' | 1264 | 1 | δ ring, β CH |
| ν_{17} | a' | 1231 | 19 | δ ring, β NH, β CH |
| ν_{18} | a' | 1228 | −3 | $\delta(\text{NCO})$, $\delta(\text{CCO})$, β CH |
| ν_{19} | a' | 1173 | 7 | δ ring, β CH, β NH |
| ν_{20} | a' | 1142 | −14 | δ ring, β CH |
| ν_{21} | a' | 1097 | 22 | δ ring, β CH |
| ν_{22} | a' | 1053 | 44 | δ ring, β CH |
| ν_{23} | a' | 946 | 49 | δ ring, β CH |
| ν_{25} | a' | 902 | 3 | δ ring, β CH |
| ν_{26} | a' | 865 | 36 | δ ring, β CH |
| ν_{27} | a' | 706 | 36 | δ ring, β CH |
| ν_{28} | a' | 687 | 21 | δ ring, β CH |
| ν_{29} | a' | 590 | 17 | δ ring, β CH |
| ν_{30} | a' | 485 | 29 | $\delta(\text{CCO})$, δ ring |
| ν_{31} | a' | 453 | 23 | δ ring, β CH |
| ν_{32} | a' | 422 | 10 | $\delta(\text{NCO})$, δ ring |
| ν_{33} | a' | 294 | 2 | δ ring, $\delta(\text{NCO})$ |
| ν_{34} | a'' | 936 | 90 | γ CH |
| ν_{35} | a'' | 905 | 8 | γ CH |
| ν_{36} | a'' | 894 | −13 | γ CH |
| ν_{37} | a'' | 814 | 19 | γ CH, γ NH |
| ν_{38} | a'' | 795 | −0 | γ CH, γ NH |
| ν_{39} | a'' | 752 | −32 | γ CH, γ NH |
| ν_{40} | a'' | 728 | −25 | γ NH, γ CH |
| ν_{41} | a'' | 703 | −45 | γ NH, γ CH |
| ν_{42} | a'' | 617 | −56 | γ CH, γ NH |
| ν_{43} | a'' | 455 | 54 | γ CH, τ ring |
| ν_{44} | a'' | 428 | 13 | γ CH, τ ring |
| ν_{45} | a'' | 335 | 25 | γ CH, τ ring |
| ν_{46} | a'' | 220 | 26 | γ CH, τ ring |
| ν_{47} | a'' | 160 | 1 | γ CH, τ ring |
| ν_{48} | a'' | 92 | 2 | γ CH, τ ring |

^a $\Delta\nu$ = frequency of the neutral − frequency of the ion. The neutral frequencies are those given in Table S6 of Ref. [7].

^b CASSCF harmonic frequencies scaled by 0.91 (Ref. [56]).

sources as recently performed for PAH molecules [54] or for phenylalanine amino acid [55].

6. Vibrational analysis

The PBE0 and CASSCF scaled harmonic frequencies of 48 vibrational modes of $2Q^+$ in its electronic ground state are listed in Table 3. Both sets of data are close and in the following we will quote the PBE0/aug-cc-pVTZ ones. These frequencies are arranged in a descending order under a' symmetry (in-plane vibrations) and a'' symmetry (out-of-plane vibrations).

Above 3000 cm^{-1} , seven vibrational modes are predicted. They correspond to the stretching N—H (ν_1) and to the CH stretchings (ν_2 – ν_7). This is also the case for $2Q(\tilde{X}^1A')$. After ionizing $2Q$, ν_1 is reduced by

Table 4

Scaled harmonic frequencies (in cm^{-1}) of first excited state ($2^2A'$) of doublet $2Q^+$, obtained at CASSCF/6-311G(d,p) level of theory (in plane vibration: ν stretching, β bending, δ deformation; out of plane vibration: γ wagging, τ torsion). We give also the shift ($\Delta\nu$, in cm^{-1}) upon ionization. It should be noted that the ν_8 , ν_9 , ν_{10} , and ν_{11} of the $2Q$ neutral correspond to the ν_9 , ν_8 , ν_{11} , and ν_{10} of the $2Q^+(2^2A')$, respectively. The neutral frequencies are those given in Table S6 of Ref. [7].

| No. | Symm. | Scaled ^a | $\Delta\nu^b$ | Assignment |
|------------|-------|---------------------|---------------|---|
| ν_1 | a' | 3473 | 22 | ν NH |
| ν_2 | a' | 3080 | -17 | ν CH |
| ν_3 | a' | 3078 | -28 | ν CH |
| ν_4 | a' | 3067 | -31 | ν CH |
| ν_5 | a' | 3059 | -31 | ν CH |
| ν_6 | a' | 3053 | -30 | ν CH |
| ν_7 | a' | 3049 | -31 | ν CH |
| ν_8 | a' | 1959 | -281 | $\nu(\text{C}_2\text{C}_3)$, $\nu(\text{C}_4\text{C}_5)$, $\nu(\text{C}_8\text{C}_7)$ |
| ν_9 | a' | 1670 | 97 | $\nu(\text{CO})$, $\delta(\text{NCO})$, β NH |
| ν_{10} | a' | 1585 | -18 | $\nu(\text{C}_3\text{C}_4)$, $\nu(\text{C}_6\text{C}_1)$, β CH |
| ν_{11} | a' | 1524 | 73 | $\nu(\text{C}_5\text{C}_6)$, $\nu(\text{C}_3\text{C}_4)$, β NH |
| ν_{12} | a' | 1497 | -20 | $\nu(\text{NC}_6)$, β CH |
| ν_{13} | a' | 1456 | 21 | $\nu(\text{C}_2\text{C}_3)$, $\nu(\text{C}_4\text{C}_5)$, $\nu(\text{C}_8\text{C}_7)$ |
| ν_{14} | a' | 1411 | 10 | $\nu(\text{C}_6\text{C}_1)$, $\nu(\text{C}_8\text{C}_7)$, β NH |
| ν_{15} | a' | 1403 | -6 | δ ring, β CH |
| ν_{16} | a' | 1388 | -71 | δ ring, β CH |
| ν_{17} | a' | 1267 | -2 | $\delta(\text{NCO})$, β CH |
| ν_{18} | a' | 1257 | -6 | δ ring, β CH, β NH |
| ν_{19} | a' | 1242 | -17 | $\delta(\text{NCO})$, β CH, β NH |
| ν_{20} | a' | 1200 | -21 | $\nu(\text{C}_7\text{C}_1)$, β CH |
| ν_{21} | a' | 1167 | -39 | δ ring, β CH |
| ν_{22} | a' | 1114 | 5 | δ ring, β CH |
| ν_{23} | a' | 1048 | 48 | $\nu(\text{C}_2\text{C}_3)$, β CH |
| ν_{24} | a' | 994 | 2 | $\delta(\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_5)$, β CH |
| ν_{25} | a' | 893 | 12 | δ ring, β CH |
| ν_{26} | a' | 880 | 20 | δ ring, β CH |
| ν_{27} | a' | 730 | 12 | δ ring, β CH |
| ν_{28} | a' | 704 | 4 | δ ring, β CH |
| ν_{29} | a' | 592 | 15 | δ ring, β CH |
| ν_{30} | a' | 521 | -8 | δ ring, $\delta(\text{CCO})$ |
| ν_{31} | a' | 469 | 8 | δ ring, $\delta(\text{NCO})$ |
| ν_{32} | a' | 426 | 7 | $\delta(\text{NCO})$, δ ring |
| ν_{33} | a' | 290 | 6 | δ ring, $\delta(\text{NCO})$ |
| ν_{34} | a'' | 917 | 109 | γ CH |
| ν_{35} | a'' | 912 | 1 | γ CH |
| ν_{36} | a'' | 895 | -15 | γ CH |
| ν_{37} | a'' | 844 | -11 | γ CH |
| ν_{38} | a'' | 785 | 10 | γ CH, τ ring |
| ν_{39} | a'' | 714 | 5 | γ CH, τ ring |
| ν_{40} | a'' | 683 | 20 | γ CH, τ ring |
| ν_{41} | a'' | 638 | 19 | γ NH, γ CH |
| ν_{42} | a'' | 557 | 4 | γ NH, γ CH |
| ν_{43} | a'' | 460 | 49 | γ CH, τ ring |
| ν_{44} | a'' | 403 | 38 | γ CH, τ ring |
| ν_{45} | a'' | 313 | 47 | γ CH, τ ring |
| ν_{46} | a'' | 223 | 23 | γ CH, τ ring |
| ν_{47} | a'' | 147 | 14 | γ CH, τ ring |
| ν_{48} | a'' | 89 | 5 | γ CH, τ ring |

^a CASSCF harmonic frequencies scaled by 0.91 (Ref. [56]).

^b $\Delta\nu$ = frequency of the neutral – frequency of the ion.

$\sim 66 \text{ cm}^{-1}$, whereas the CH modes are increased by $8\text{--}26 \text{ cm}^{-1}$. Indeed, we compute larger CH frequencies for $2Q^+$ than $2Q$. Moreover, the CO stretching is predicted at 1612 cm^{-1} , which is smaller by $\sim 87 \text{ cm}^{-1}$ than that of $2Q$. The C=C of the aromatic stretching modes are computed in the $1500\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$. These modes are also affected by ionization and they exhibit decrement of few cm^{-1} when compared to neutral ones. The weakening of the NH, CO and CC modes and the strengthening of CH modes upon ionization are consistent with the reduction of the electron density within the HNCO part of $2Q^+$ and the associated electron redistribution over the whole $2Q$ molecule as detailed above. The other modes correspond to in-plane bendings, waggings and torsions within the rings. See Table 3 for more details.

The deduced scaled harmonic frequencies of $2Q^+(2^2A')$ obtained at SA-CASSCF level are listed in Table 4. Similar to $2Q^+(\tilde{X}^2A')$, the NH and

CO stretching modes of $2Q^+(2^2A')$ are weakened (by 22 and 97 cm^{-1} , respectively) while the CH stretching are strengthened (by $17\text{--}31 \text{ cm}^{-1}$) after ionization. In $2Q^+(2^2A')$, the aromatic C=C stretching vibrational modes display however different changes upon ionization: Some C=C stretching modes (ν_8 , ν_{10} , ν_{12} , ν_{15} , ν_{16}) are stronger while some modes (ν_9 , ν_{11} , ν_{13} , ν_{14}) are weaker. These changes confirm that the $2Q(\tilde{X}^1A') \rightarrow 2Q^+(2^2A')$ photoionization transition is associated with the electron removal on the aromatic ring rather than on the HNCO moiety. It is also consistent with our analysis of the MOs (MO $5a''$ in Fig. 2) and the difference of electron densities difference of $2Q(\tilde{X}^1A')$ and $2Q^+(2^2A')$ (Fig. 3b).

7. Conclusions

We treated using *ab initio* and density functional methodologies the electronic and vibrational spectroscopy of $2Q^+$. In our analysis, we mainly focused on the structural, electron density and vibrational changes induced by ionizing the neutral 2-quinolinone. We showed hence that the ejection of an electron from the outermost MO of $2Q$ leads to strong perturbation of the HNCO part of the molecule. On the other hand, the formation of the two lowest electronic excited doublet states is associated with lowering of the electron densities on the CC skeletal of the molecule in comparison with the ground state of $2PY^+$. We conclude that the fused benzene in $2Q$ induces electronic mesomeric effects that lead to stabilizations and partial delocalization of the charge in the molecule. The present findings are useful for modeling and analyzing exciton and charge dynamics in $2Q$ and $2PY$ and more generally in DNA bases upon photoionization and photoexcitation processes.

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2016.03.043>.

Acknowledgements

This study was undertaken while M.H. was a Visiting Professor at King Saud University. The support of the Visiting Professor Program at King Saud University is hereby gratefully acknowledged.

References

- [1] V.T. Andriole, *The Quinolones*, Academic Press, 1989.
- [2] M.I. Andersson, A.P. MacGowan, *J. Antimicrob. Chemother.* 51 (Suppl. S1) (2003) 1–11.
- [3] D.V. Ivanov, S.V. Budanov, *Antibiot. Khimioter.* 51 (2006) 29–37 (in Russian).
- [4] S. Heeb, M.P. Fletcher, S.R. Chhabra, S.P. Diggle, P. Williams, M. Cámara, *FEMS Microbiol. Rev.* 35 (2011) 247–274.
- [5] V.T. Andriole, *Clin. Infect. Dis.* 41 (Suppl. 2) (2005) S113–S119.
- [6] Y. Tokura, *J. Dermatol. Sci.* 18 (1998) 1–10.
- [7] Y. Pan, K.-C. Lau, M.M. Al-Mogren, A. Mahjoub, M. Hochlaf, *Chem. Phys. Lett.* 613 (2014) 29–33.
- [8] M.J. Cook, A.R. Katritzky, P. Linda, R.D. Tack, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1973) 1080–1086.
- [9] P. Beak, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 186–192.
- [10] M.R. Nimlos, D.F. Kelley, E.R. Bernstein, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 6610–6614.
- [11] A. Held, D.F. Plusquellic, J.L. Tomer, D.W. Pratt, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 2877–2881.
- [12] A. Gerega, L. Lapinski, M.J. Nowak, A. Furmanchuk, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 4934–4943.
- [13] G. Pfister-Guillouzo, C. Guimon, J. Frank, J. Ellison, A.R. Katritzky, *Liebigs Ann. Chem.* 3 (1981) 366–375.
- [14] M. Schwell, M. Hochlaf, *Top. Curr. Chem.* 355 (2015) 155–208.
- [15] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

- [16] H.J. Werner, P.J. Knowles, G. Knizia, F.R. Manby, M. Schütz, P. Celani, W. Györfy, D. Kats, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K.R. Shamasundar, T.B. Adler, R.D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A.W. Lloyd, R.A. Mata, A.J. May, S.J. McNicholas, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklaß, D.P. O'Neill, P. Palmieri, D. Peng, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A.J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang, MOLPRO is a package of ab initio programs, 2012 see <http://www.molpro.net>.
- [17] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6158–6170.
- [18] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868 (Ibid, 78 (1997) 1396).
- [19] P.J. Knowles, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* 115 (1985) 259–267.
- [20] H.-J. Werner, P.J. Knowles, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 5053–5063.
- [21] H.-J. Werner, P.J. Knowles, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 5803–5814.
- [22] P.J. Knowles, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* 145 (1988) 514–522.
- [23] K.R. Shamasundar, G. Knizia, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* 135 (2011) 054101.
- [24] S.R. Langhoff, E.R. Davidson, *Int. J. Quantum Chem.* 8 (1974) 61–72.
- [25] T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1007–1023.
- [26] R.A. Kendall, T.H. Dunning, R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 6796–6806.
- [27] A.D. McLean, G.S. Chandler, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 5639–5648.
- [28] K. Raghavachari, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 650–654.
- [29] T.B. Adler, G. Knizia, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 221106.
- [30] H.-J. Werner, G. Knizia, F.R. Manby, *Mol. Phys.* 109 (2011) 407–417.
- [31] G. Knizia, T.B. Adler, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* 130 (2009) 054104.
- [32] K.A. Peterson, T.B. Adler, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 084102.
- [33] F.A. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 4285–4291.
- [34] C. Hättig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 59–66.
- [35] W. Klopper, *Mol. Phys.* 99 (2001) 481–507.
- [36] K.E. Yousaf, K.A. Peterson, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 184108.
- [37] J.D. Watts, J. Gauss, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 8718–8733.
- [38] K.A. Peterson, T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 10548–10560.
- [39] C. Hampel, K.A. Peterson, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* 190 (1992) 1–12.
- [40] M.J.O. Deegan, P.J. Knowles, *Chem. Phys. Lett.* 227 (1994) 321–326.
- [41] P.J. Knowles, C. Hampel, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 5219–5227.
- [42] P.J. Knowles, C. Hampel, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 3106–3107.
- [43] M. Douglas, N.M. Kroll, *Ann. Phys.* 82 (1974) 89–155.
- [44] G. Jansen, B.A. Hess, *Phys. Rev. A* 39 (1989) 6016–6017.
- [45] W.A. de Jong, R.J. Harrison, D.A. Dixon, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 48–53.
- [46] M.H. Palmer, T. Ridley, S.V. Hoffmann, N.C. Jones, M. Coreno, M. de Simone, C. Grazioli, M. Biczysko, A. Baiardi, *J. Chem. Phys.* 142 (2015) 134301.
- [47] M. Hochlaf, Y. Pan, K.-C. Lau, Y. Majdi, L. Poisson, G.A. Garcia, L. Nahon, M. Mogren Al-Mogren, M. Schwell, *J. Phys. Chem. A* 119 (2015) 1146–1153.
- [48] Y. Majdi, M. Hochlaf, Y. Pan, K.-C. Lau, L. Poisson, G.A. Garcia, L. Nahon, M. Mogren Al-Mogren, M. Schwell, *J. Phys. Chem. A* 119 (2015) 5951–5958.
- [49] J.C. Poully, J.P. Schermann, N. Nieuwjaer, F. Lecomte, G. Grégoire, C. Desfrancois, G.A. Garcia, L. Nahon, D. Nandi, L. Poisson, M. Hochlaf, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 3566–3572.
- [50] A. Mahjoub, M. Hochlaf, L. Poisson, N. Nieuwjaer, F. Lecomte, J.P. Schermann, G. Grégoire, B. Manil, G.A. Garcia, L. Nahon, *ChemPhysChem* 12 (2011) 1822–1832.
- [51] M. Briant, L. Poisson, M. Hochlaf, P. de Pujo, M.-A. Gaveau, B. Soep, *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) 193401.
- [52] G. Schaftenaar, J.H. Noordik, *J. Comput. Aided Mol. Des.* 14 (2000) 123–134.
- [53] D. Hammoutène, M. Hochlaf, I. Ciofini, C. Adamo, *Int. J. Quantum Chem.* 110 (2010) 498–504.
- [54] A. Marciniak, V. Despré, T. Barillot, A. Rouzée, M.C.E. Galbraith, J. Klei, C.-H. Yang, C.T.L. Smeenk, V. Lorient, S. Nagaprasad Reddy, A.G.G.M. Tielens, S. Mahapatra, A.I. Kuleff, M.J.J. Vrakking, F. Lépine, *Nat. Commun.* 6 (2015) 7909.
- [55] F. Calegari, D. Ayuso, A. Trabatttoni, L. Belshaw, S. De Camillis, S. Anumula, F. Frassetto, L. Poletto, A. Palacios, P. Decleva, J.B. Greenwood, F. Martín, M. Nisoli, *Science* 346 (2014) 336–339.
- [56] L. Gagliardi, G. Orlandi, F. Bernardi, A. Cembran, M. Garavelli, *Theor. Chem. Accounts* 111 (2004) 363–372.