

Points stationnaires d'une surface d'énergie potentielle

I. Surface d'énergie potentielle

Une molécule formée de N atomes possède $3N$ degrés de liberté correspondant aux variations possibles des $3N$ *coordonnées cartésiennes atomiques*. Ces $3N$ degrés de liberté peuvent être répertoriés en deux catégories :

- Les mouvements d'ensemble de la molécule, dans lesquels les positions atomiques relatives sont conservées. On dénombre trois translations correspondant aux déplacements du centre de masse suivant les trois axes du repère cartésien, et trois rotations rigides (deux pour les molécules diatomiques) correspondant à une rotation globale autour de chacun de ces axes.

- Les degrés de liberté internes, qui correspondent aux déformations structurales de la molécule (longueurs et angles de liaison), que l'on nomme vibrations internes. On dénombre $3N-6$ modes de vibration internes ($3N-5$ pour les molécules linéaires).

Les coordonnées atomiques cartésiennes étant au nombre de $3N$ pour $3N-6$ degrés de liberté internes, la redondance dans la description des mouvements internes se traduit par l'apparition de singularités dans les expressions matricielles de l'énergie potentielle moléculaire. Pour décrire les modes de vibration internes, il est plus adéquat d'utiliser un autre système de coordonnées, appelées *coordonnées internes*, dans lequel les positions atomiques sont définies de manière relative. Le premier atome de la molécule définit l'origine du référentiel. Chaque atome est défini par rapport aux précédents par une distance, un angle, et un angle dièdre. Le jeu complet des $3N-6$ coordonnées internes $\mathbf{x} = \{x_1, x_2, \dots, x_{3N-6}\}$ est traditionnellement donné sous forme matricielle, appelée "*matrice Z*".

Exemple de matrice Z pour la molécule de chloroethane (format AMPAC) :

C	.000000	0	.000000	0	.000000	0	0	0	0
C	1.501897	1	.000000	0	.000000	0	1	0	0
H	1.118022	1	109.380689	1	.000000	0	1	2	0
H	1.117105	1	111.025286	1	119.706269	1	1	2	3
H	1.117109	1	111.026521	1	-119.701795	1	1	2	3
H	1.116540	1	111.312267	1	58.358375	1	2	1	4
H	1.116538	1	111.313028	1	-179.043661	1	2	1	4
Cl	1.758213	1	111.860658	1	-60.342051	1	2	1	4
0	.000000	0	.000000	0	.000000	0	0	0	0

Le potentiel créé par les vibrations moléculaires internes est appelé *champ de force*. Mathématiquement, le champ de force en un point $\mathbf{x}$ peut s'exprimer comme une série de Taylor des $3N-6$ coordonnées de déplacements internes $q_i = x_i - x_{0i}$ à partir d'une position initiale $\mathbf{x}_0$:

$$E(\mathbf{x}) = E(\mathbf{x}_0) + \sum_i \left. \frac{\partial E(\mathbf{x})}{\partial q_i} \right|_{\mathbf{x}_0} q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left. \frac{\partial^2 E(\mathbf{x})}{\partial q_i \partial q_j} \right|_{\mathbf{x}_0} q_i q_j + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k} \left. \frac{\partial^3 E(\mathbf{x})}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \right|_{\mathbf{x}_0} q_i q_j q_k + \dots \quad (1)$$

Le développement (1) peut également s'écrire sous forme matricielle :

$$E(\mathbf{x}) = E(\mathbf{x}_0) + \mathbf{q}^t \mathbf{F}(\mathbf{x}_0) + \frac{1}{2} \mathbf{q}^t \mathbf{H}(\mathbf{x}_0) \mathbf{q} + \dots \quad (2)$$

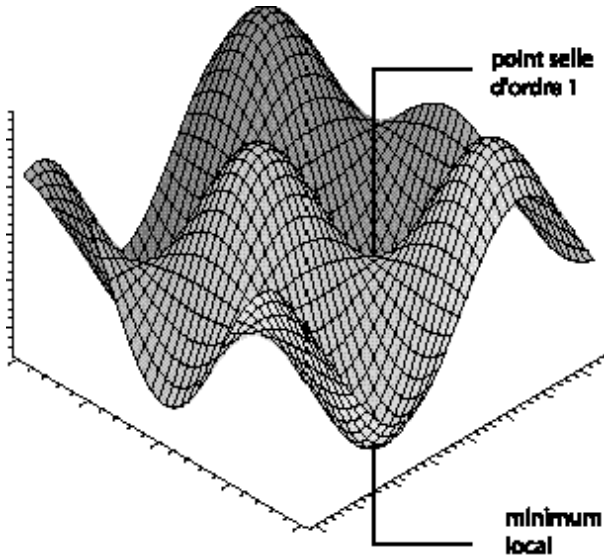
où $\mathbf{q} = \mathbf{x} - \mathbf{x}_0$ est le vecteur colonne contenant les coordonnées de déplacements internes q_i et $\mathbf{q}^t$ le vecteur transposé de $\mathbf{q}$. $\mathbf{F}(\mathbf{x}_0)$ est le vecteur gradient au point $\mathbf{x}_0$, dont les composantes sont les dérivées premières de l'énergie par rapport aux déplacements q_i :

$$F_i(\mathbf{x}_0) = \left. \frac{\partial E(\mathbf{x})}{\partial q_i} \right|_{\mathbf{x}_0} \quad (3)$$

$\mathbf{H}(\mathbf{x}_0)$ est la matrice Hessienne de dimension $(3N - 6) \times (3N - 6)$ dont les éléments sont les dérivées secondes de l'énergie :

$$H_{ij}(\mathbf{x}_0) = \left. \frac{\partial^2 E(\mathbf{x})}{\partial q_i \partial q_j} \right|_{\mathbf{x}_0} \quad (4)$$

Une surface d'énergie potentielle définie par l'expression (1) est donc en réalité une *hypersurface*, fonction de $3N-6$ variables. En considérant un système fictif possédant uniquement deux degrés de liberté, il est possible de représenter de manière globale la *SEP*. Chaque point d'une telle surface correspond à une valeur spécifique des deux variables structurales, et représente donc une structure moléculaire particulière.



*Surface d'énergie potentielle
d'un système fictif
possédant deux degrés de liberté interne.*

On distingue différents points caractéristiques sur une *SEP*, appelés "*points stationnaires*" :

- Les *minima* sont les points à partir desquels tout mouvement dans une direction quelconque de la *SEP*, associée à une déformation structurale donnée de la molécule, conduit nécessairement à une valeur supérieure de l'énergie. Les minima de la *SEP* correspondent donc aux différents conformères stables de la molécule. Un minimum peut être "local", et correspond à la valeur la plus basse de l'énergie dans une région limitée de la *SEP*, ou "global", et correspond dans ce cas au minimum absolu de la *SEP*.

- Les *points selles d'ordre 1* sont les points correspondant à un minimum local d'énergie dans une direction particulière de la *SEP* et à un maximum dans toutes les autres directions. Un tel point correspond à une *géométrie* (ou *état*) *de transition* de la molécule, connectant deux structures d'équilibre.

II. Recherche des minima de la *SEP*

Si $\mathbf{x}_0 = \mathbf{x}_{eq}$ représente les coordonnées atomiques internes d'un minimum de la *SEP*, le développement de l'énergie potentielle moléculaire autour de cette position d'équilibre peut être limité aux termes quadratiques. Cette approximation constitue *l'approximation harmonique*, les termes d'ordres supérieurs correspondant aux *corrections anharmoniques*. Les expressions (1) et (2) s'écrivent alors, respectivement :

$$E(\mathbf{x}) = E(\mathbf{x}_{eq}) + \sum_i^{3N-6} \left. \frac{\partial E(\mathbf{x})}{\partial q_i} \right|_{\mathbf{x}_{eq}} q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N-6} \left. \frac{\partial^2 E(\mathbf{x})}{\partial q_i \partial q_j} \right|_{\mathbf{x}_{eq}} q_i q_j \quad (5)$$

$$E(\mathbf{x}) = E(\mathbf{x}_{eq}) + \mathbf{q}^t \mathbf{F}(\mathbf{x}_{eq}) + \frac{1}{2} \mathbf{q}^t \mathbf{H}(\mathbf{x}_{eq}) \mathbf{q} \quad (6)$$

Le point stationnaire $\mathbf{x}_{eq}$ correspondant à un minimum de l'énergie, les composantes du vecteur gradient sont identiquement nulles :

$$F_i(\mathbf{x}_{eq}) = \left. \frac{\partial E(\mathbf{x})}{\partial q_i} \right|_{\mathbf{x}_{eq}} = 0 \quad (7)$$

On obtient alors une simplification de l'expression (6) :

$$E(\mathbf{x}) = E(\mathbf{x}_{eq}) + \frac{1}{2} \mathbf{q}^t \mathbf{H}(\mathbf{x}_{eq}) \mathbf{q} \quad (8)$$

Rechercher les minima d'une *SEP* revient donc formellement à chercher les vecteurs $\mathbf{x}$ de l'espace à $3N-6$ dimensions qui annulent le gradient. De manière similaire à l'énergie $E(\mathbf{x})$, ce

dernier peut être développé en une série de Taylor des $3N-6$ coordonnées de déplacements internes. Ainsi, la composante $F_k(\mathbf{x})$ du gradient en un point $\mathbf{x}$ autour d'une position initiale $\mathbf{x}_0$ s'écrit :

$$F_k(\mathbf{x}) = F_k(\mathbf{x}_0) + \sum_i^{3N-6} \left. \frac{\partial F_k(\mathbf{x})}{\partial q_i} \right|_{\mathbf{x}_0} q_i + \dots \quad (9)$$

soit, dans l'approximation harmonique :

$$F_k(\mathbf{x}) = \left. \frac{\partial E(\mathbf{x})}{\partial q_k} \right|_{\mathbf{x}_0} + \sum_i^{3N-6} \left. \frac{\partial^2 E(\mathbf{x})}{\partial q_i \partial q_k} \right|_{\mathbf{x}_0} q_i \quad (10)$$

ou encore :

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}) = \mathbf{F}(\mathbf{x}_0) + \mathbf{H}(\mathbf{x}_0)\mathbf{q} \quad (11)$$

Si $\mathbf{x}$ est un point stationnaire, alors $\mathbf{F}(\mathbf{x}) = 0$, d'où :

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}_0) = -\mathbf{H}(\mathbf{x}_0)\mathbf{q} \quad (12)$$

soit :

$$\mathbf{q} = -\mathbf{H}^{-1}(\mathbf{x}_0)\mathbf{F}(\mathbf{x}_0) \quad (13)$$

Les éléments de la matrice Hessienne à convergence, sont appelés *constantes de force harmoniques*, et sont donnés par :

$$H_{ij}(\mathbf{x}_{eq}) = \left. \frac{\partial^2 E(\mathbf{x})}{\partial q_i \partial q_j} \right|_{\mathbf{x}_{eq}} \quad (14)$$

L'équation (13) est un point de départ opportun pour trouver la géométrie relative aux extrema des surfaces d'énergie potentielle. Si l'approximation quadratique est correcte, les estimations des géométries d'équilibre sont obtenues à partir de la connaissance des dérivées première $\mathbf{F}(\mathbf{x}_0)$, et seconde $\mathbf{H}(\mathbf{x}_0)$ en itérant l'équation :

$$E(\mathbf{x}) = E(\mathbf{x}_0) - \frac{1}{2} \mathbf{F}(\mathbf{x}_0)' \mathbf{H}(\mathbf{x}_0) \mathbf{F}(\mathbf{x}_0) \quad (15)$$

Ainsi, pour obtenir la géométrie optimale d'une molécule, il faut partir d'une géométrie estimée et déterminer l'énergie potentielle associée, ainsi que ses dérivées. En utilisant (13), la géométrie est mise à jour, et on recalcule l'énergie potentielle et les dérivées. Cette procédure prend fin lorsque la géométrie a convergé.

III. Modes normaux de vibration

Si $\mathbf{x}$ est un point stationnaire de la *SEP*, l'équation (8) peut être simplifiée en posant $E(\mathbf{x}_{eq})$ comme référence d'énergie ($E(\mathbf{x}_{eq}) = 0$) :

$$E(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \mathbf{q}^t \mathbf{H}(\mathbf{x}) \mathbf{q} \quad (16)$$

Les niveaux d'énergie vibrationnels sont déterminés en injectant cette expression de l'énergie potentielle moléculaire dans l'expression de l'équation de Schrödinger nucléaire :

$$\left\{ - \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} \mathbf{q}^t \mathbf{H}(\mathbf{x}) \mathbf{q} \right\} \Phi^{nuc} = E \Phi^{nuc} \quad (17)$$

Une simplification de cette équation à $3N-6$ variables est apportée en introduisant un nouveau système de coordonnées de déplacements $\mathbf{y}$ pondérées par les masses atomiques :

$$y_i = \sqrt{m_i} q_i \quad (18)$$

Dans ce nouveau système de coordonnées, (17) devient :

$$\left\{ - \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{1}{2} \mathbf{y}^t (\mathbf{H}(\mathbf{x}) \mathbf{G}) \mathbf{y} \right\} \Phi^{nuc} = E \Phi^{nuc} \quad (19)$$

où les éléments de la matrice $\mathbf{G}$ sont donnés par :

$$G_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \quad (20)$$

En introduisant la transformation unitaire consistant en une rotation globale du système de coordonnées $\mathbf{y}$:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{U} \mathbf{y} \quad (21)$$

(17) devient :

$$\left\{ - \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \mathbf{Q}^t \mathbf{U} (\mathbf{H}(\mathbf{x}) \mathbf{G}) \mathbf{U}^t \mathbf{Q} \right\} \Phi^{nuc} = E \Phi^{nuc} \quad (22)$$

En définissant $\mathbf{U}$ telle que la matrice $\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{U} (\mathbf{H}(\mathbf{x}) \mathbf{G}) \mathbf{U}^t$ soit diagonale, on obtient finalement :

$$\left\{ - \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \varepsilon_i Q_i^2 \right\} \Phi^{nuc} = E \Phi^{nuc} \quad (23)$$

Dans ce nouveau système de coordonnées $\mathbf{Q}$, appelées *coordonnées normales de vibration*, l'équation (17) fonction de $3N-6$ variables peut donc être séparée en $3N-6$ équations portant sur une

seule variable Q_i . Ainsi, dans l'espace des modes normaux de vibration, le traitement des vibrations d'une molécule constituée de N atomes revient à analyser $3N-6$ oscillateurs indépendants. Les valeurs propres de la matrice ϵ sont les constantes de force harmoniques dans le système des coordonnées normales et sont liées à la fréquence harmonique de vibration ν_i par la relation :

$$\epsilon_i = (2\pi\nu_i)^2 = \omega_i^2 \quad (24)$$

En posant $Q = \sqrt{\omega_i} Q_i$ et $\kappa = \frac{2E_i}{\omega_i}$, l'équation (22) peut être réécrite sous une forme plus commode :

$$\frac{\partial^2 \Phi^{\text{nucl}}}{\partial Q^2} + (\kappa - Q^2) \Phi^{\text{nucl}} = 0 \quad (25)$$

En considérant une solution sous forme exponentielle,

$$\Phi^{\text{nucl}}(Q) = H(Q) e^{\pm Q^2/2} \quad (26)$$

et en l'introduisant dans la relation (25), on obtient l'expression générale suivante, connue sous le nom de équation de Hermite :

$$H''(Q) - 2QH'(Q) + (\kappa - 1)H(Q) = 0 \quad (27)$$

Le paramètre κ doit être quantifié pour éviter une divergence lorsque Q tend vers l'infini. Il est caractérisé par des valeurs positives et impaires: $\kappa = 2\eta + 1$ ($\eta = 0,1,2,\dots$). Les solutions obtenues sont décrites par les polynômes d'Hermite :

η	$H_\eta(Q)$
0	1
1	$2Q$
2	$4Q^2 - 2$
3	$8Q^3 - 12Q$
4	$16Q^4 - 48Q^2 + 12$
5	$32Q^5 - 160Q^3 + 120Q$

Les six premiers polynômes d'Hermite.

La quantification de κ a pour conséquence une quantification de l'énergie vibrationnelle :

$$E_i^{\text{vib}} = \hbar\omega_i \quad \text{où} \quad \omega_i = \left(\eta + \frac{1}{2}\right)\omega_0, \quad \text{avec} \quad \eta = 0,1,2,\dots \quad (28)$$

et l'énergie totale de vibration est la somme des énergies vibrationnelles individuelles :

$$E^{\text{tot vib}} = \sum_{i=1}^{3N-6} E_i^{\text{vib}} = \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\eta + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_0^i \quad (29)$$

IV. Energie de point zéro

L'énergie fondamentale de vibration ($\eta = 0$) est appelée *énergie de point zéro* (*Zero Point Energy, ZPE*). L'énergie totale de la molécule corrigée de la ZPE est alors donnée par :

$$E^{\text{ZPE}} = E^{\text{Elec}} + \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{2} \hbar \omega_0^i \quad (30)$$

où E^{elec} est l'énergie du point stationnaire de la surface d'énergie potentielle. Cette valeur corrigée de l'énergie est utilisée pour évaluer l'énergie relative de différents isomères.

V. Recherche des points selles de la SEP

Si le point stationnaire $\mathbf{x}$ est un minimum d'énergie, les valeurs propres des matrices $\mathbf{H}$ et $\mathbf{HG}$ sont toutes positives. Si par contre le point stationnaire est un état de transition, l'énergie est maximale suivant une direction particulière de la *SEP*, et minimale suivant toutes les autres. Dans ce cas, une (et une seule) valeur propre du Hessien $\mathbf{H}$ est négative. D'après (24), le vecteur propre correspondant est associé à une fréquence de vibration imaginaire. Ce mode normal particulier correspond au mode de déformation moléculaire conduisant, via l'état de transition, d'un minimum d'énergie (réactif) à un autre (produit). A l'état de transition, le mode normal de vibration de fréquence imaginaire constitue donc la coordonnée de réaction. Une fois l'état de transition localisé, le chemin réactionnel complet peut être déterminé en suivant cette direction privilégiée de part et d'autre du TS. Dans ce cas, un calcul d'énergie point par point est effectué en définissant des variations de faible amplitude de la géométrie de la molécule selon ce mode de déformation. Un minimum d'énergie est alors localisé en suivant le chemin de plus grande pente, c'est-à-dire la direction suivant laquelle la fonction énergie décroît le plus rapidement, indiquée par la valeur maximale du gradient. Le mode normal de vibration associé à la fréquence de vibration imaginaire, et par extension la procédure calculatoire permettant de déterminer la géométrie du réactif et du produit à partir de l'état de transition, est appelée *coordonnée intrinsèque de réaction* (*Intrinsic Reaction Coordinate, IRC*).

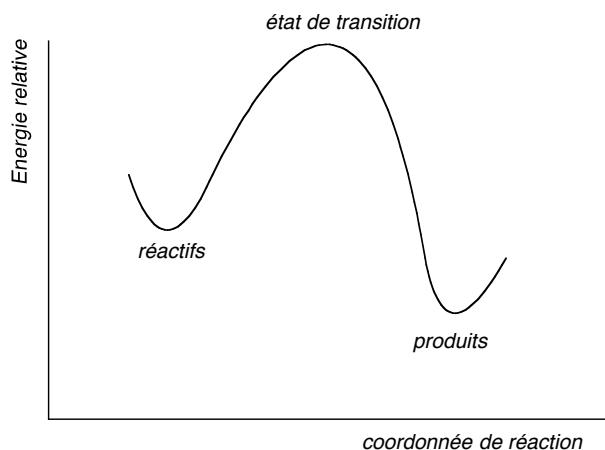


Schéma général d'un chemin réactionnel.

La recherche des états de transition constitue l'étape la plus délicate dans l'étude théorique d'une réaction chimique. En effet, s'il est relativement aisé de localiser les minima de la *SEP*, il n'existe pas de méthode générale garantissant le succès lors d'une recherche de TS. Différentes stratégies ont été proposées, pouvant se diviser en deux catégories :

- Les méthodes basées sur une interpolation entre 2 minima : (*LST method*, *Saddle algorithm*, *CHAIN method*)
- Les méthodes utilisant uniquement des informations locales (*Gradient norm minimization*, *Newton-raphson method*, *Gradient extremal method*.).

Dans tous les cas, il est nécessaire de définir une géométrie initiale de l'état de transition, la plus proche possible de la géométrie convergée.

VI. « Z » PE semi-empirique

La recherche des points stationnaires d'une SEP, présentée ci-dessus dans un formalisme général de type *ab initio*, ne diffère pas dans le cadre d'un modèle semi-empirique. Toutefois, il faut noter que les énergies électroniques et vibrationnelles *ab initio* ne comportent aucune composante thermique, et sont donc référencées à 0K. Au contraire, la plupart des paramétrisations semi-empiriques (MNDO, AM1...) a été établie à partir de données expérimentales (chaleur de formation, énergies d'ionisation, moments dipolaires, géométries moléculaires) obtenues en phase gaz à 298 K. Toutes les quantités énergétiques dans un modèle semi-empirique sont donc référencées à 298 K. On peut dès lors légitimement s'interroger sur la signification de la « Z » PE semi-empirique.

VII. Exemple : détermination de la géométrie et du spectre de vibration de H₂O

Etape 1 : optimisation de la géométrie moléculaire

Input :

```
AM1 RHF PRECISE T=1H TRUSTE

O      0.000000  0      0.000000  0      0.000000  0      0      0      0
H      0.960000  1      0.000000  0      0.000000  0      1      0      0
H      0.960000  1      109.50000  1      0.000000  0      1      2      0
O      0.000000  0      0.000000  0      0.000000  0      0      0      0
```

Output :

```
GEOMETRY OPTIMISED : ENERGY MINIMISED
SCF FIELD WAS ACHIEVED

ELECTRONIC ENERGY      =      -493.272757 eV
CORE-CORE REPULSION     =      144.710214 eV
TOTAL ENERGY           =      -348.562543 eV
GRADIENT NORM           =           .072072
DIPOLE                   =           1.860554 debyes
NO. OF FILLED LEVELS    =           4
KOOPMAN IONISATION POTENTIAL =      12.46 eV
MOLECULAR POINT GROUP    = C2V      .100000
MOLECULAR WEIGHT         =      18.015
COMPUTATION TIME         =           .03      seconds

FINAL GEOMETRY OBTAINED                                CHARGE
AM1 RHF PRECISE T=1H TRUSTE

O      .000000  0      .000000  0      .000000  0      0      0      0      -.3826
H      .961246  1      .000000  0      .000000  0      1      0      0      .1913
H      .961246  1      103.509902  1      .000000  0      1      2      0      .1913
O      .000000  0      .000000  0      .000000  0      0      0      0
```

A vérifier : la norme du vecteur gradient (GRADIENT NORM) doit être *suffisamment faible* (idéalement tendre vers zéro).

From the AMPAC manual :

The gradient norm (gnorm) value indicates how well the geometry has been refined. A value of less than 1.0 is acceptable for most purposes. However, some geometries require more extensive refinement and a smaller value such as GNORM=0.1 could be used. Also, in the case of very large molecules, a larger value than 1.00 may be required to allow reasonable termination.

Etape 2 : calcul des modes normaux et des fréquences de vibration

Input

```
AM1 RHF FROCE PRECISE T=1H

O      .000000  0      .000000  0      .000000  0      0      0      0      -.3826
H      .961246  1      .000000  0      .000000  0      1      0      0      .1913
H      .961246  1      103.509902  1      .000000  0      1      2      0      .1913
O      .000000  0      .000000  0      .000000  0      0      0      0
```

Output :

The gradient norm of the input geometry is immediately computed. If this value is greater than 3.0 that indicates that the geometry is not at a well-defined stationary point on the potential surface, and the

calculation is halted. Frequencies computed at positions not corresponding to stationary points are MEANINGLESS.

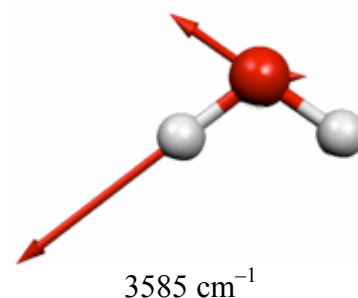
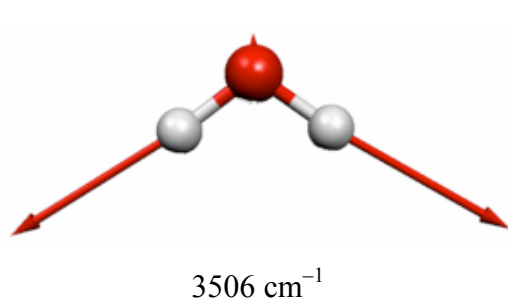
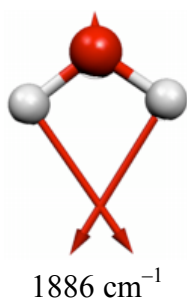
```
VIBRATIONAL FREQUENCIES AND ERRORS (CM-1),
REDUCED FORCE CONSTANTS (MILLIDYNE/ANGSTROMS),
DIPOLE DERIVATIVES (DEBYE/ANGSTROMS),
AND NORMAL MODES (CARTESIAN COORDINATES):
FREQ  :   .000   .000   .000   .000   .000   .000 1885.656 3505.615 3584.733
ERROR  :   .00   .00   .00   .00   .00   .00   .33   1.48   1.40
F-CST  :  .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 1.04750 3.62039 3.78565
DIP (X) :   .000   .000   .000   .000   .000   .000  -.247   2.223  -.263
DIP (Y) :   .000   .000   .000   .000   .000   .000  -.313  -1.752  -.333
DIP (Z) :   .000   .000   .000   .000   .000   .000   .000   .000   .000
DIP TOT .000   .000   .000   .000   .000   .000   .399   2.831   .424
 1O (x) -.2349   .0428   .0000   .0000  -.0035   .0037   .0420  -.0527   .0303
 1O (y)  .0472   .2269   .0000   .0000   .0083   .0519   .0533   .0416   .0384
 1O (z)  .0038  -.0041   .0000   .0000  -.2442   .0532   .0000   .0000   .0000
 2H (x) -.2349   .0428   .0000   .0000  -.0035   .0037  -.0095   .6785  -.6890
 2H (y) -.1051   .0060   .0000   .0000   .1516   .7044  -.6779   .0000   .0485
 2H (z)  .0000   .0000   .9961   .0000   .0000   .0000   .0000   .0000   .0000
 3H (x) -.0869   .2576   .0000   .0000  -.1430  -.6308  -.6569   .1585   .2081
 3H (y)  .0828   .2785   .0000   .0000  -.0252  -.1005  -.1676  -.6597  -.6586
 3H (z)  .0000   .0000   .0000   .9961   .0000   .0000   .0000   .0000   .0000
```

ZERO POINT ENERGY: 12.83 kcal/mole, ERROR: .003

```
NORMAL MODES (INTERNAL COORDINATES),
(b) FOR BOND, (a) FOR ANGLE, (t) FOR TWIST ANGLE:
FREQ  :   .000   .000   .000   .000   .000   .000 1885.656 3505.615
 2H (b)  .0000   .0000   .0000   .0000   .0000   .0000  -.0515   .7312
 3H (b)  .0000   .0000   .0000   .0000   .0000   .0000  -.0515  -.7312
 3H (a)  .0000   .0000   .0000   .0000   .0000   .0000  1.5212   .0000
```

```
FREQ : 3584.733
 2H (b) -.7193
 3H (b) -.7193
 3H (a) -.0210
```

Les 6 premiers modes normaux de fréquence nulle correspondent aux mouvements globaux de la molécule (3 translations et 3 rotations). Les trois modes de déformation sont schématisés ci-dessous par ordre croissant de fréquence :



The intensity of infrared (IR) spectral bands is proportional to the square of the transition dipole listed here (DIP TOT) times the vibrational frequency.

Calcul des fonctions thermodynamiques

I. Fonction de partition

Les énergies corrigées de la ZPE peuvent être considérées comme des enthalpies à 0K pour un gaz parfait. Pour obtenir les enthalpies libres à une température donnée, il faut ajouter les contributions thermiques et entropiques. La thermodynamique statistique permet de calculer les propriétés thermodynamiques d'une espèce à partir de sa description moléculaire. L'outil essentiel de la thermodynamique statistique est la fonction de partition Ξ . Elle permet le calcul de toutes les observables macroscopiques. Pour une molécule unique, elle est définie comme une somme de termes exponentiels mettant en jeu tous les états quantiques d'énergie ε_i :

$$\Xi = \sum_i^{\text{états}} \exp(-\varepsilon_i/k_B T) \quad (\text{III.1})$$

et peut alternativement s'écrire comme une somme portant sur les niveaux d'énergie distincts :

$$\Xi = \sum_i^{\text{niveaux}} g_i \times \exp(-\varepsilon_i/k_B T) \quad (\text{III.2})$$

où g_i est un facteur de dégénérescence. Pour un système de N molécules, la fonction de partition est notée Ω et définie de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \Omega &= \Xi^N \text{ pour N molécules différentes} \\ \Omega &= \frac{\Xi^N}{N!} \text{ pour N molécules identiques} \end{aligned} \quad (\text{III.3})$$

Pour calculer Ξ (ou Ω), il est nécessaire de connaître tous les états quantiques accessibles au système moléculaire. L'approximation de Born-Oppenheimer permet de séparer formellement les mouvements électroniques et nucléaires. L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une somme de termes impliquant les états translationnels, rotationnels, vibrationnels et électroniques, et la fonction de partition totale du système comme le produit des fonctions relatives à chaque type de mouvement moléculaire :

$$\Omega_{\text{tot}} = \Omega_{\text{trans}} \cdot \Omega_{\text{rot}} \cdot \Omega_{\text{vib}} \cdot \Omega_{\text{élec}} \quad (\text{III.4})$$

De manière générale, les niveaux translationnels et rotationnels sont très proches les uns des autres. A température ambiante, l'écart énergétique entre niveaux accessibles est négligeable devant $k_B T$. Dans le calcul des fonctions de partition Ω_{trans} et Ω_{rot} , la somme intervenant dans l'expression (III.2) peut donc raisonnablement être remplacée par une intégrale, correspondant à

une somme sur un continuum. Dans ce cas, la contribution translationnelle à la fonction de partition est donnée par :

$$\Omega_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (\text{III.5})$$

et fait intervenir la masse moléculaire M comme unique paramètre caractéristique du système.

Pour une molécule diatomique, la fonction de partition rotationnelle est donnée par :

$$\Omega_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2 \sigma} \quad (\text{III.6})$$

où :

$$I = m_1 \cdot r_1^2 + m_2 \cdot r_2^2 \quad (\text{III.7})$$

est le moment d'inertie faisant intervenir les masses m_i des deux atomes et les coordonnées r_i relatives au centre de masse. L'indice de symétrie σ vaut 2 pour une molécule homonucléaire et 1 pour une molécule hétéronucléaire. Pour une molécule polyatomique, l'équivalent de (III.7) s'exprime sous la forme d'une matrice 3 x 3 :

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) & -\sum_i m_i x_i y_i & -\sum_i m_i x_i z_i \\ -\sum_i m_i x_i y_i & \sum_i m_i (x_i^2 + z_i^2) & -\sum_i m_i y_i z_i \\ -\sum_i m_i x_i z_i & -\sum_i m_i y_i z_i & \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2) \end{pmatrix} \quad (\text{III.8})$$

où les coordonnées x , y et z sont relatives au centre de masse de la molécule. En définissant une transformation unitaire du système de coordonnées, la matrice $\mathbf{I}$ peut être diagonalisée. Les valeurs propres de cette matrice sont appelées *moments d'inertie* et les vecteurs propres définissent les *axes principaux d'inertie*. Les niveaux d'énergie rotationnels d'une molécule polyatomique ne peuvent s'exprimer sous forme simple. Une bonne approximation peut cependant être obtenue à partir de la mécanique classique :

$$\Omega_{\text{rot}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{I_1 I_2 I_3} \quad (\text{III.9})$$

où I_i sont les moments d'inertie. L'indice σ dépend du groupe ponctuel de symétrie auquel appartient la molécule. Le calcul de la fonction de partition rotationnelle requiert donc la connaissance de la géométrie moléculaire.

Contrairement aux contributions translationnelle et rotationnelle, l'écart énergétique séparant les niveaux vibrationnels n'est pas négligeable devant $k_B T$ (il se situe typiquement autour de $k_B T$ avec $T=300K$). La somme sur les différents états vibrationnels ne peut donc pas être remplacée par une intégrale. Considérant l'espacement régulier des différents niveaux énergétiques, la fonction de partition pour un mode normal de vibration donné peut néanmoins s'écrire sous une forme simple :

$$\Omega_{\text{vib}} = \frac{\exp(-h\nu/k_B T)}{1 - \exp(-h\nu/k_B T)} \quad (\text{III.10})$$

où ν est la fréquence de vibration associée au mode normal. La fonction de partition vibrationnelle totale s'écrit comme le produit des $3N-6$ fonctions associées aux modes normaux :

$$\Omega_{\text{vib}} = \prod_i^{3N-6} \frac{\exp(-h\nu_i/k_B T)}{1 - \exp(-h\nu_i/k_B T)} \quad (\text{III.11})$$

Dans le cas d'un état de transition, un des modes normaux est associé à une fréquence de vibration imaginaire. La somme dans (III.11) porte alors uniquement sur $3N-7$ vibrations.

La fonction de partition électronique implique une somme sur tous les états quantiques électroniques solutions de l'équation de Schrödinger, soit l'état fondamental et l'ensemble des états excités. La différence d'énergie entre l'état fondamental et le premier état excité est généralement plus grande que $k_B T$. On peut donc restreindre en bonne approximation la somme (III.2) à son seul premier terme. En définissant la référence d'énergie comme l'énergie électronique du réactif, les fonctions de partition électroniques pour le réactif et l'état de transition sont données par :

$$\Omega_{\text{elec}}^{\text{Réact}} = g \quad (\text{III.12})$$

$$\Omega_{\text{elec}}^{\text{TS}} = g \cdot \exp(-\Delta E^\ddagger/k_B T) \quad (\text{III.13})$$

où $\Delta E^\ddagger$ est la différence entre les énergies électroniques du réactif et du produit.

II. Fonctions thermodynamiques

Une fois la fonction de partition connue, il est possible de calculer les fonctions thermodynamiques majeures :

$$H = U + PV = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial T} \right)_V + k_B T V \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_T \quad (\text{III.14})$$

$$S = \frac{U - A}{T} = k_B T \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial T} \right)_V + k_B \ln \Omega \quad (\text{III.15})$$

$$G = H - TS = k_B VT \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_T + k_B T \ln \Omega \quad (\text{III.16})$$

où V est le volume du système moléculaire, généralement défini comme le volume d'une mole de gaz parfait. U est l'énergie interne,

$$\left(U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial T} \right)_V \right) \quad (\text{III.17})$$

et A est l'énergie libre de Helmholtz :

$$(A = -k_B T \ln \Omega) \quad (\text{III.18})$$

D'après (III.4), les fonctions entropie et enthalpie peuvent être décomposées en différentes contributions :

$$\begin{aligned} H_{\text{tot}} &= H_{\text{trans}} + H_{\text{rot}} + H_{\text{vib}} + H_{\text{elec}} \\ S_{\text{tot}} &= S_{\text{trans}} + S_{\text{rot}} + S_{\text{vib}} + S_{\text{elec}} \end{aligned} \quad (\text{III.19})$$

Les expressions des différentes contributions aux fonctions enthalpie et entropie sont données ci-dessous pour un système non-linéaire :

$$\begin{aligned} H_{\text{trans}} &= \frac{5}{2} RT \\ S_{\text{trans}} &= \frac{5}{2} R + R \ln \left(\frac{V}{N_A} \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right) \end{aligned} \quad (\text{III.20a})$$

$$\begin{aligned} H_{\text{rot}} &= \frac{3}{2} RT \\ S_{\text{rot}} &= R \left[\frac{3}{2} + \ln \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{I_1 I_2 I_3} \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{III.20b})$$

$$\begin{aligned} H_{\text{vib}} &= R \sum_{i=1}^{3N-6(7)} \left[\frac{h\nu_i}{2k_B} + \frac{h\nu_i}{k_B} \left(\frac{1}{\exp(h\nu_i/k_B T) - 1} \right) \right] \\ S_{\text{vib}} &= R \sum_{i=1}^{3N-6(7)} \left[\frac{h\nu_i}{k_B} \left(\frac{1}{\exp(h\nu_i/k_B T) - 1} \right) - \ln(\exp(h\nu_i/k_B T) - 1) \right] \end{aligned} \quad (\text{III.20c})$$

$$\begin{aligned} H_{\text{elec}}^{\text{reactif}} &= 0 \\ H_{\text{elec}}^{\text{TS}} &= \Delta E^\ddagger \\ S_{\text{elec}}^{\text{reactif}} &= S_{\text{elec}}^{\text{TS}} = R \ln(g) \end{aligned} \quad (\text{III.20d})$$

La variation de l'énergie libre de Gibbs entre le TS et le réactif, $\Delta G^\ddagger = G_{\text{TS}} - G_{\text{réact}}$, et entre le réactif et le produit, $\Delta G_0 = G_{\text{réact}} - G_{\text{prod}}$, implique donc également les contributions

translationnelles, rotationnelles, vibrationnelles et électroniques. Les niveaux d'énergie de vibration contribuent pour une large part à l'énergie libre de Gibbs. Il est donc nécessaire de calculer les fréquences de vibration pour toutes les espèces moléculaires mises en jeu au cours de la réaction.

III. Eléments de cinétique

Considérons la réaction générale $A + B \rightarrow C + D$. D'un point de vue cinétique, la vitesse de la réaction s'écrit :

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \xi[A]^n[B]^m \quad (\text{III.21})$$

où ξ représente la constante de vitesse. Si ξ est connue, la concentration des espèces réactives peut être calculée à un temps donné à partir des concentrations initiales. D'un point de vue microscopique, cette constante de vitesse est fonction des états quantiques de A, B, C et D, autrement dit dépend des nombres quantiques électronique, de translation, de rotation et de vibration. Au niveau macroscopique, elle s'exprime comme étant la moyenne des constantes de vitesse microscopiques, reposant sur la probabilité de trouver une molécule avec un ensemble de nombres quantiques donnés. Pour un système en équilibre, la probabilité de trouver une molécule dans un état donné est proportionnelle à son énergie décrite au moyen de la distribution de Boltzmann, $\exp(-\Delta E/k_B T)$ (où k_B est la constante de Boltzmann).

En supposant que les molécules de l'état de transition soient en équilibre avec le réactif, la constante de vitesse macroscopique est exprimée par :

$$\xi = \frac{k_B}{h} \exp(-\Delta G^\ddagger/RT) \quad (\text{III.22})$$

où $\Delta G^\ddagger$ est l'énergie libre de Gibbs, correspondant à la différence entre le TS et le réactif (cf. Figure VI). L'expression (III.51) suppose que toutes les espèces réactives atteignant le TS basculent irréversiblement vers les produits. Pour tenir compte du fait que certaines molécules reviendront du côté des réactifs, un coefficient de transmission, τ , dépendant de la température, est parfois introduit dans l'expression de la constante de vitesse. Il permet également de prendre en compte l'effet tunnel, qui peut expliquer la formation des produits C et D, alors que l'énergie dont disposent les espèces réactives A et B est a priori trop faible pour passer la barrière du TS.

La constante d'équilibre de la réaction peut être calculée en considérant la différence d'énergie entre les réactifs et les produits :

$$K_{eq} = \exp(-\Delta G_0/RT) \quad (\text{III.23})$$

Calculation of Semiempirical Heats of Formation (From AMPAC manual)

The Heats of Formation resulting from AMPAC's semiempirical calculations are calculated using atomic Heats of Atomization stored in the program. The first step is to calculate the HF total energy of the system as predicted by AMPAC. This is the sum of the CORE-CORE REPULSION ENERGY and the ELECTRONIC ENERGY, both of which quantities are present in the output and archive files. The atomization energy is then computed by subtracting the total energies of the atoms (as predicted by the model being used) in their stoichiometric ratios.

Example : ammonia formation $\text{N} + 3\text{H} \rightarrow \text{NH}_3$

Calculation of the atomization energy :

$$\Delta E_{\text{AMI}}^{\text{atom}}(\text{NH}_3) = \underbrace{E_{\text{TOT}}^{\text{AMI}}(\text{NH}_3)}_{\text{total AMI energy}} - \underbrace{3E_{\text{TOT}}^{\text{AMI}}(\text{H}) - E_{\text{TOT}}^{\text{AMI}}(\text{N})}_{\text{empirical parameters depending on the parametrization (here AMI)}}$$

$$\Delta E_{\text{AMI}}^{\text{atom}}(\text{NH}_3) = -5731,18 - 3 \times (-262,74) - (-4666,45) = -276,61 \text{ kcal/mol}$$

The Heat of Formation, ΔH_f , of the system can then be calculated using the enthalpies of atomization of the atoms and the atomization energy. While this is not a "true" ΔH_f , all of the semiempirical methods in AMPAC were parameterized to experimental ΔH_f at 298 K using this formalism.

$$\Delta H_{298\text{K}}^{\text{atom}} = \underbrace{3 \times \Delta H_{298}^{\text{atom}}(\text{H}) + \Delta H_{298}^{\text{atom}}(\text{N})}_{\substack{\text{experimental parameters} \\ \text{not dependent on the parametrization}}}$$

$$\Delta H_{298\text{K}}^{\text{atom}} = 3 \times 52,102 + 113 = 269,31 \text{ kcal/mol}$$

Then,

$$\Delta H_f = \Delta E_{\text{AMI}}^{\text{atom}} + \Delta H_{298}^{\text{atom}} = -276,61 + 269,31 = -7,3 \text{ kcal/mol}$$

Semiempirical Gibbs free enthalpies between GS and TS

$$\Delta G_{298}^\ddagger = G_{298}^{\text{TS}} - G_{298}^{\text{GS}} = \Delta H_{298}^\ddagger - T\Delta S_{298}^\ddagger$$

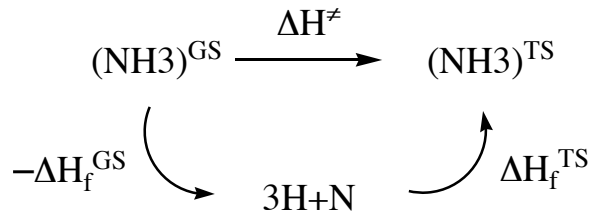
Enthalpy variation :

$$\Delta H_{298}^\ddagger = \Delta H_f^{\text{TS}} - \Delta H_f^{\text{GS}} = (\Delta E_{\text{atom}}^{\text{TS}} - \Delta H_{\text{atom}}^{\text{TS}}) - (\Delta E_{\text{atom}}^{\text{GS}} - \Delta H_{\text{atom}}^{\text{GS}})$$

$$\Delta H_{298}^\ddagger = \Delta E_{\text{atom}}^{\text{TS}} - \Delta E_{\text{atom}}^{\text{GS}} = E_{\text{TOT}}^{\text{TS}} - E_{\text{TOT}}^{\text{GS}}$$

The variation of ΔH_f ('FINAL HEAT OF FORMATION') is then the difference between the TS and GS total energies.

Example : inversion barrier in ammonia



$$E_{\text{TOT}}^{\text{TS}} - E_{\text{TOT}}^{\text{GS}} = -5726,94 + 5731,18 = 4,24 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{f}}^{\text{TS}} - \Delta H_{\text{f}}^{\text{GS}} = -7,28 + 3,04 = 4,24 \text{ kcal/mol}$$

Entropy variation :

$$\Delta S_{298}^\ddagger = S_{298}^{\text{TS}} - S_{298}^{\text{GS}} \text{ may be calculated by requesting the 'THERMO' keyword.}$$

Gibbs free enthalpies at T≠300K

Enthalpy of the system :

$$H_{\text{T}} = \underbrace{H_{\text{T}} - H_{300}}_{\text{in THERMO}} + \Delta H_{\text{f}}$$

Enthalpy variation between GS and TS :

$$\Delta H_{\text{T}}^\ddagger = \underbrace{(H_{\text{T}}^{\text{TS}} - H_{\text{T}}^{\text{GS}})}_{\text{in THERMO}} + \underbrace{(H_{298}^{\text{TS}} - H_{298}^{\text{GS}})}_{\text{in THERMO}} + \underbrace{(\Delta H_{\text{f}}^{\text{TS}} - \Delta H_{\text{f}}^{\text{GS}})}_{\text{"FINAL HEAT OF FORMATION"}}$$

Free energy variation :

$$\Delta G_{\text{T}}^\ddagger = \underbrace{(H_{\text{T}}^{\text{TS}} - H_{\text{T}}^{\text{GS}})}_{\text{in THERMO}} + \underbrace{(H_{298}^{\text{TS}} - H_{298}^{\text{GS}})}_{\text{in THERMO}} + \underbrace{(\Delta H_{\text{f}}^{\text{TS}} - \Delta H_{\text{f}}^{\text{GS}})}_{\text{"FINAL HEAT OF FORMATION"}} - T \underbrace{(S_{\text{T}}^{\text{TS}} - S_{\text{T}}^{\text{GS}})}_{\text{in THERMO}}$$