

**Troisième Atelier: Calcul de fréquences**

Le calcul de fréquences revêt une importance capitale pour la communauté des chimistes théoriciens, en particulier ceux qui s'intéressent aux calculs quanto-chimiques et qui utilisent le logiciel Gaussian. Une évaluation d'énergie réalisée via un calcul SPC ou une optimisation de géométrie ne tient compte, en réalité, que de la contribution électronique de l'énergie interne (U). Les contributions qui en découlent des vibrations moléculaires sont ignorées, et le système chimique est considéré comme parfait. Les contributions définissant l'énergie interne et qui viennent s'ajoutées à l'énergie électronique (E), lorsqu'on réalise un calcul de fréquences, sont la correction du point-zéro (ZPE), l'énergie de rotation (RE), de vibration (VE) et de translation (TE). Ces termes énergétiques sont liés par les équations suivantes :

$$\mathbf{U = E0 + RE + VE + TE}$$

$$\mathbf{E0 = E + ZPE}$$

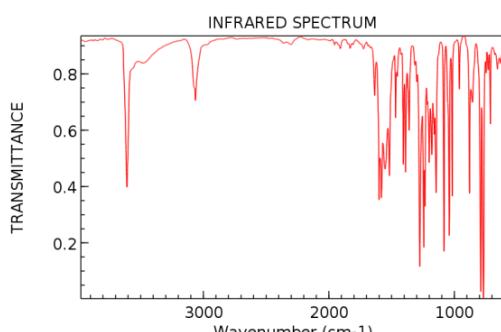
Le terme E0, de la deuxième équation, est indépendant de la température, il ne dépend que de la nature du système chimique étudié.

Un calcul de fréquence ne possède un sens ou intérêt que lorsqu'il est réalisé pour un point stationnaire. D'ailleurs une optimisation de géométrie, d'un état fondamental ou un état de transition, doit obligatoirement être suivie d'un calcul de fréquence afin d'identifier la nature du point stationnaire localisé sur la surface d'énergie potentielle. Le tableau suivant récapitule les différents types de points stationnaires qu'on peut identifier après avoir réalisé un calcul de fréquences.

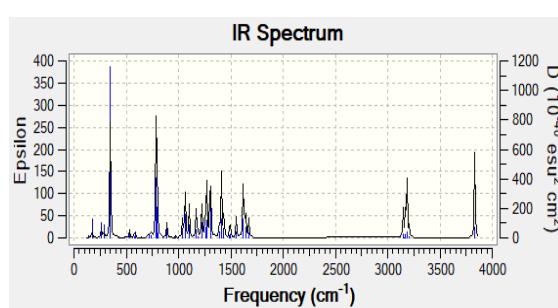
Optimisation réalisée vers :	Nombre de fréquences imaginaires obtenus :	Le point stationnaire obtenu est un :
Un minimum	0	Minimum
Un minimum	$\geq 1$	Un point selle
Un état de transition	0	Un minimum
Un état de transition	1	Etat de transition
Un état de transition	$> 1$	Un point selle

**Tab1.** Récapitulatif relatif aux fréquences et aux natures des points stationnaires.

Les spectres IR et RAMAN ainsi que les constantes de forces sont également prédicts, pour un système chimique donné, lorsqu'on réalise un calcul de fréquences avec le logiciel Gaussian. Souvent un facteur d'ajustement (en anglais : scaling factor) est utilisé afin modifier le spectre IR calculé, pour qu'il puisse être comparé avec le spectre expérimental.



**Fig1.** Spectre IR expérimental.



**Fig2.** Spectre IR calculé théoriquement.

Les figures précédentes représentent les spectres IR expérimental et simulé avec Gaussian (avec la méthode composite CBS-QB3), respectivement.

**Mot-clé :** Afin de réaliser un calcul de fréquences, pour une structure chimique donnée, le mot-clé **FREQ** doit être utilisé.

```
# freq mp2/6-311+g(d,p) test
```

**Remarque 1:** Un calcul de fréquences peut être mené conjointement avec une optimisation de géométrie. Dans ce cas l'optimisation est réalisée en premier lieu et elle suivie par le calcul de fréquence. Pour lancer ce type de job les mots-clés relatifs à l'optimisation et au calcul de fréquences sont combinés.

```
# opt freq b3lyp/6-31+g(d,p) guess=read geom=allcheck
```

**Remarque 2:** Si les calculs d'optimisation et de fréquences ont été réalisés séparément, et pour que le calcul de fréquences ait un sens, il doit être mené au même niveau de calcul que l'optimisation de géométrie.

**Remarque 3:** Le calcul du spectre RAMAN ne se fait pas systématiquement, pour avoir le spectre RAMAN il faut utiliser le mot-clé **FREQ = RAMAN**.

```
# freq=raman mp2/6-311+g(d,p) test
```

**Remarque 4:** Il est à noter qu'un calcul de fréquences peut être mené à différentes températures et pressions, et pour des molécules ou des ions ayant des isotopes différents à ceux prédefinis dans la base de données de Gaussian (les plus abondants). En procédant à de tels calculs la thermochimie du système étudié sera liée aux nouvelles propriétés. Le mot-clé relatif à ce type de job est **READISOTOPES**. La spécification des nouveaux paramètres se fait à la fin du fichier input, deux lignes vides doivent être laissées avant et après la spécification des nouveaux paramètres.

```
# freq readisotopes mp2/6-311+g(d,p)
```

La réalisation de ce type de calcul peut se faire autrement, la température et la pression peuvent être définies dans la ligne dit root sections, juste à coté du mot-clé **FREQ**. Elles sont exprimées en kelvin et atmosphère, respectivement.

```
# freq temperature=valeur1 pressure=valeur2 mp2/6-311+g(d,p)
```

Quand aux isotopes, ils peuvent être définis directement dans la z-matrix en utilisant le mot-clé **ISO**.

*C(iso=13) coordonnées de l'atome C*

**Exemple d'application :**

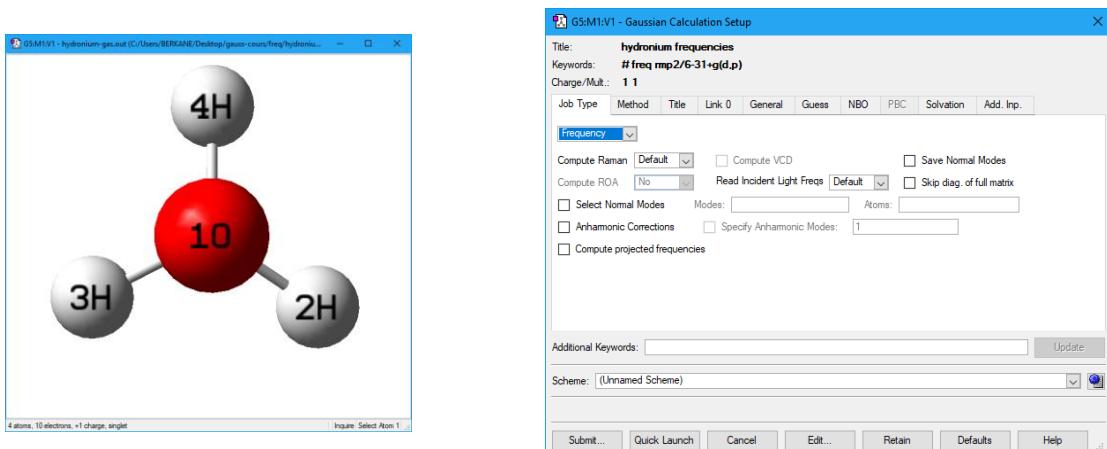
### **1- L'ion hydronium à l'état fondamental**

L'ion hydronium dans son état fondamental possède une géométrie pyramidal, les longueurs des liaisons OH et les angles HOH sont de l'ordre de 0.976 Å et 111.3° respectivement (NIST). L'optimisation de cet ion au niveau mp2/6-31+g(d,p) conduit à une structure assez proche de l'expérience, avec des liaisons OH de 0.979 Å et des angles HOH de 112.7°. Dans cet exemple d'application un calcul de fréquences sera mené, pour cet ion, en prenant pour géométrie la structure optimale obtenue théoriquement.

### **Préparation des fichiers d'entrées**

#### **a- En utilisant GaussView :**

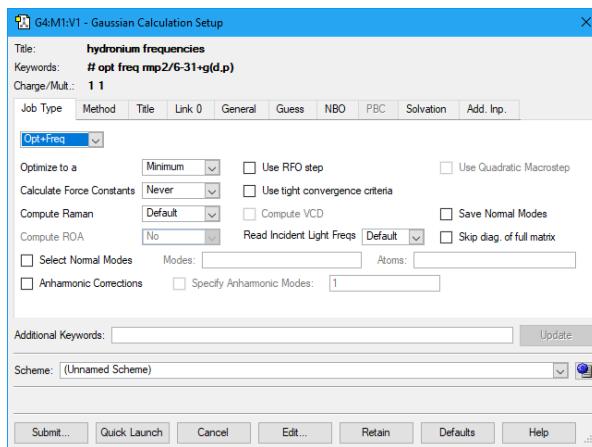
- 1- Connaissant la géométrie de l'état fondamental, on la dessine sur l'interface graphique du GaussView, on précise le type de Job et on lance le calcul.
- 2- Dans le cas où le fichier de sortie de l'optimisation est en notre possession, il suffit de l'ouvrir et de préciser le type du job. Ensuite le fichier input doit être sauvegardé et le calcul peut être lancé.



**Fig3.** Représentation de l'ion hydronium.

**Fig4.** Préparation du fichier input relatif à un calcul de fréquences.

- 3- Lorsqu'on désire réaliser simultanément une optimisation de géométrie et un calcul de fréquences, on se contente de dessiné une géométrie approchée de l'ion et on précise le type du job (opt+freq) qu'on doit réaliser avec Gaussian.



**Fig5.** Préparation du fichier input relatif à un calcul d'optimisation suivi d'un calcul de fréquences.

#### **b- Préparation directe avec un éditeur de texte :**

La préparation du fichier input par un éditeur de texte se fait de la même manière que pour les calculs SCP ou les calculs d'optimisation de géométrie, seul le mot-clé **FREQ** doit être introduit, et le format du fichier doit être respecté.

```

%chk=C:\Users\BERKANE\Desktop\gauss-cours\freq\hydronium.chk
# opt freq mp2/6-31+g(d,p)

Hydronium frequencies

1 1
O          0.12651499  -1.08326401  -0.00478716
H          1.02197990  -1.12356405  0.38134042
H          -0.29807298  -0.20577770  0.04336706
H          -0.44984674  -1.78237446  0.35801820

```

**Fig6.** Fichier input, sous forme texte, relatif à une optimisation suivie d'un calcul de fréquences.

L'exemple présenté dans la figure montre un fichier input relatif à un calcul d'optimisation et de calcul de fréquences. Les coordonnées des atomes sont représentées en coordonnées cartésiennes.

Dans le cas où la géométrie de l'ion est bien connue, seul un calcul de fréquences suffira. Là aussi et si un calcul d'optimisation préalable à été réalisé il faut qu'il soit au même niveau de calcul.

```

%chk=C:\Users\BERKANE\Desktop\gauss-cours\freq\hydronium-freq.chk
# freq mp2/6-31+g(d,p)

Hydronium frequencies

1 1
O          -0.00028000  -0.00001900  -0.08664300
H          0.47432300  -0.79415500  0.23081600
H          0.45271400  0.80671500  0.23076800
H          -0.92479300  -0.01240800  0.23156300

```

**Fig7.** Fichier input, sous forme texte, relatif à un calcul de fréquences.

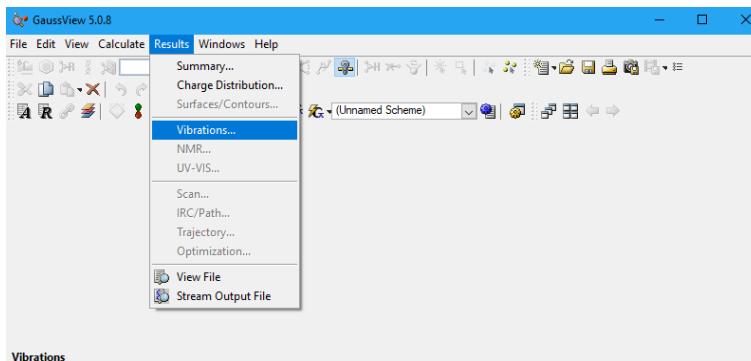
**Remarque 5:** Dans cet exemple d'application, le système simulé est un cation, il faut préciser la charge dans le fichier input. Dans le cas où la charge est prise égale à zéro le calcul sera erroné.

#### *Lecture du fichier de sortie (output file)*

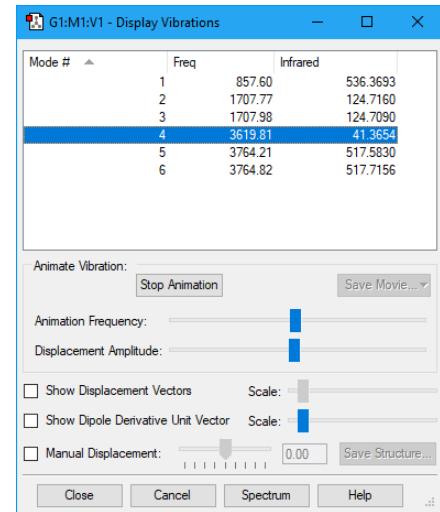
Une fois le calcul de fréquences achevé, le fichier output peut être exploré soit par le logiciel GaussView soit par un éditeur de texte. L'interface graphique du GaussView présente l'avantage de visualiser les modes normaux de vibration et les spectres IR et RAMAN, alors que les grandeurs thermochimiques sont lues directement sur le fichier output sous forme texte.

##### *a- En utilisant un logiciel de visualisation de structures chimiques*

Lorsque le calcul de fréquences se termine normalement, le fichier output peut s'ouvrir avec GaussView. En cliquant sur l'icône results du menu principal du GaussView puis sur l'icône Vibrations, une nouvelle fenêtre contenant les fréquences de vibrations apparaît.

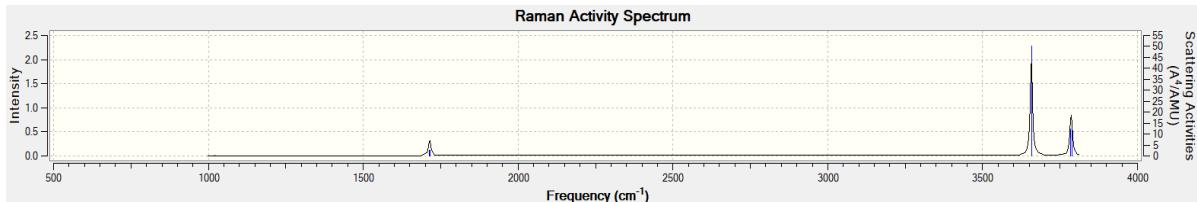


**Fig8.** Les icônes Results et Vibrations du menu principal du GaussView.

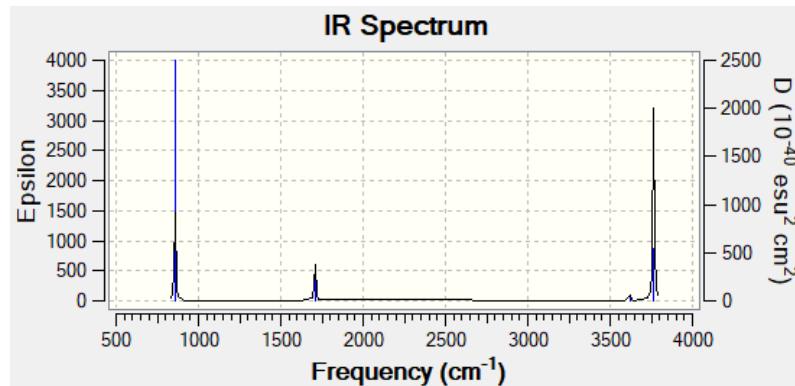


**Fig9.** Display Vibrations, fenêtre qui donne les détails relatives aux fréquences de vibrations.

Pour visualiser un mode normal de vibration, en mode dynamique, il suffit de cliquer sur la fréquence correspondante, puis sur Start Animation. Pour sauvegarder la vidéo relative à la vibration il faut cliquer sur l'icône Save Movie. Enfin pour visualiser le spectre IR, il faut cliquer sur l'icône Spectrum.



**Fig10.** Spectre RAMAN, simulé avec Gaussian et visualisé avec GaussView.



**Fig11.** Spectre IR, simulé avec Gaussian et visualisé avec GaussView.

#### **b- En exploitant le fichier output avec un éditeur de texte**

Les résultats issus d'un calcul de fréquences peuvent être extraits directement, du fichier output sous sa forme texte. Les fréquences de vibration sont les informations les plus importantes, ces dernières sont localisées vers la fin du fichier, juste avant la partie thermochimie.

	1 A	2 A	3 A
<b>Fréquences</b>			
Frequencies --	1021.6923	1713.6942	1716.0748
Red. masses --	1.1660	1.0632	1.0631
Frc consts --	0.7171	1.8397	1.8446
IR Inten --	490.7567	115.9228	115.6359
Raman Activ --	0.4703	2.6376	2.6622

**Fig12.** Extrait d'un fichier output donnant les fréquences de vibration ainsi que leurs intensités.

Cette figure présente les trois premières fréquences avec leurs intensités ainsi que l'activité RAMAN. Les modes normaux de vibrations sont également imprimés dans le fichier output sous forme de coordonnées de déplacement par rapport à l'orientation standard du système simulé.

Standard orientation:						
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)			
			X	Y	Z	
1	8	0	-0.000001	-0.000022	-0.073649	
2	1	0	-0.839532	-0.427322	0.196415	
3	1	0	0.789915	-0.513268	0.196414	
4	1	0	0.049627	0.940765	0.196364	

**Fig13.** Extrait du fichier output donnant l'orientation standard du système simulé.

Pour chaque fréquence, le mode normal de vibration est situé juste en bas, il est exprimé en coordonnées cartésiennes, les deux premières colonnes sont relatives à la numérotation des atomes dans la structure étudiée et à leurs numéros atomiques respectivement.

	4 A	5 A	6 A
Frequencies --	3619.8147	3764.2143	3764.8220
Red. masses --	1.0177	1.0898	1.0898
Frc consts --	7.8568	9.0980	9.1010
IR Inten --	41.3654	517.5830	517.7156
Atom	AN	X	Y
1	8	0.00	0.00
2	1	-0.50	-0.25
3	1	0.47	-0.31
4	1	0.03	0.56
		Z	
1	8	-0.03	0.01
2	1	0.14	-0.36
3	1	0.14	-0.21
4	1	0.14	-0.04
		X	Y
1	8	0.00	0.07
2	1	-0.60	-0.18
3	1	-0.58	0.11
4	1	0.00	-0.22
		Z	
1	8	0.00	-0.07
2	1	-0.30	0.12
3	1	0.37	-0.11
4	1	0.02	0.00

**Fig14.** Extrait du fichier output donnant les modes normaux de vibration.

En plus des données relatives aux fréquences et aux modes normaux de vibrations, ce type de job fourni des informations relative à la thermochimie du système étudié, en phase gaz ou en solution. Lorsque la température et la pression ne sont pas imposées, les valeurs prisent par Gaussian, par défaut, sont de 298.15K et 1atm, respectivement.

- Thermochemistry -

Début de la partie qui traite la thermochimie du système

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.  
 Atom 1 has atomic number 8 and mass 15.99491  
 Atom 2 has atomic number 1 and mass 1.00783  
 Atom 3 has atomic number 1 and mass 1.00783  
 Atom 4 has atomic number 1 and mass 1.00783  
 Molecular mass: 19.01839 amu.  
 ....

Sum of electronic and zero-point Energies=  $E_0 = E + ZPE$  -76.596922  
 Sum of electronic and thermal Energies=  $U = E_0 + RE + VE + TE$  -76.594051  
 Sum of electronic and thermal Enthalpies=  $H = U + R * T$  -76.593107  
 Sum of electronic and thermal Free Energies=  $G = H - T * S$  -76.616046

**Fig15.** La partie qui fournit les données thermochimiques du système étudié.

Dans cette figure un aperçu relatif aux résultats thermochimiques est donné. Le terme Thermochemistry marque le début de cette partie. L'énergie potentielle électronique (E), le terme ZPE, l'énergie interne (U), l'enthalpie (H) ainsi que l'enthalpie libre (G) sont fournies en Hartree par particule. Dans le cas où on désire exprimer l'une de ces grandeurs thermodynamique en unité macroscopique telles que le Kcal/mol ou kJ/mol on doit multiplier par une constante de conversion.

	E (Thermal) KCal/Mol	CV Cal/Mol-Kelvin	S Cal/Mol-Kelvin
Total	24.218	6.385	48.278
Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	<b>Correction thermique</b>	<b>Capacité calorifique</b>	<b>Entropie</b>
Rotational	0.889	2.981	13.412
Vibrational	22.441	0.423	0.095

**Fig16.** Détails relatifs à l'énergie thermique, la capacité calorifique et l'entropie.

Vers la fin de la partie thermochimie du fichier output, des grandeurs thermodynamiques importantes sont imprimées. Entre autre, la correction due à l'énergie thermique, la capacité calorifique et l'entropie. Chacune d'entre elles est donnée dans sa totalité ainsi que par rapport aux contributions dues à la translation, la rotation et la vibration.

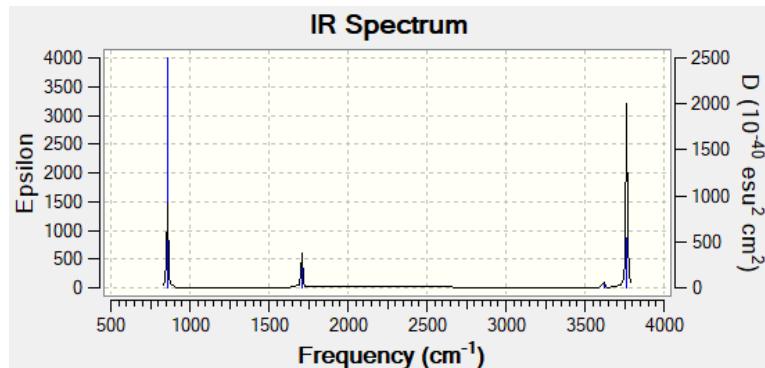
*Résultats relatifs à l'exemple d'application*

Le calcul de fréquences mené pour l'ion hydronium, en forme pyramidale, au niveau MP2/6-31+g(d,p), a permis de confirmer que cette structure correspond à un minimum. Toutes les fréquences calculées sont réelles.

Géométrie	vibrations	Fréquences	Intensités
	1	857.5991	536.3693
	2	1707.7672	124.7160
	3	1707.9831	124.7090
	4	3619.8147	41.3654
	5	3764.2143	517.5830
	6	3764.8220	517.7156

**Tab2.** Géométrie optimale, fréquences de vibration et intensités relatives à l'ion hydronium.

Les données du tableau, relatives aux fréquences de vibrations et intensités, correspondent au spectre IR donné dans la figure suivante :

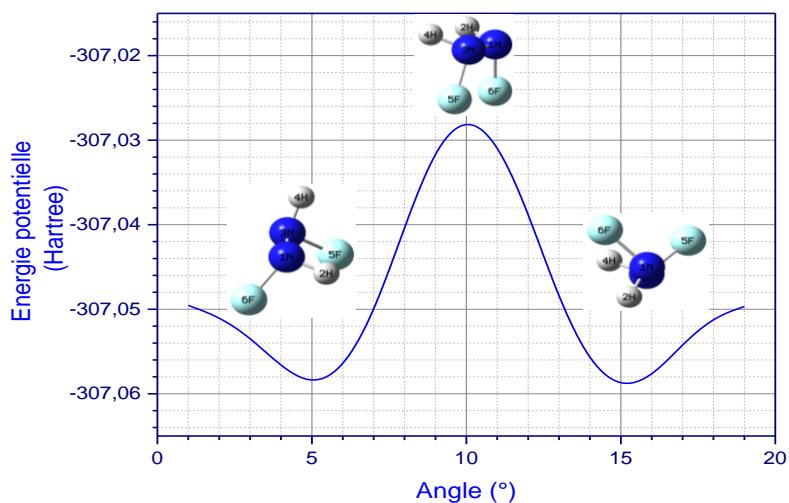


**Fig17.** Spectre IR calculé, pour l'ion hydronium, au niveau MP2/6-31+G(d,p).

En ce qui concerne les propriétés thermochimiques, le calcul a fourni la valeur de la correction ZPE, elle est de l'ordre de 0.035134 Hartree/Particule ce qui correspond à 22.05 kcal/mol, à l'échelle macroscopique. La correction thermique à l'énergie interne est estimée à 0.038034 Hartree/Particule ce qui est l'équivalent de 23.87 kcal/mol. Les corrections thermiques associées à l'enthalpie et l'enthalpie libre sont de 0,038979 et 0,015999 Hartree/Particule, ce qui correspond à 24,46 et 10,04 kcal/mol respectivement. En fin l'entropie du système est évaluée à 48.36 cal/mol.K.

## 2- Conformations du 1,2-difluorohydrazine

D'un point de vue théorique, le 1,2-difluorohydrazine peut effectuer une libre rotation autour de la liaison  $\sigma$  reliant les deux atomes d'azote. L'étude, au niveau HF/3-21G, des différentes conformations que peut avoir ce système moléculaire a conduit aux profile énergétique mentionné dans la figure 18 et détaillé dans le tableau 3. Si on décrit les conformations auxquelles on s'intéresse juste avec l'angle dièdre FNNF, la conformation ayant le maximum d'énergie correspond à un angle FNNF de l'ordre de 0°, les deux conformations stables ont des angles de 90° et 270° respectivement.

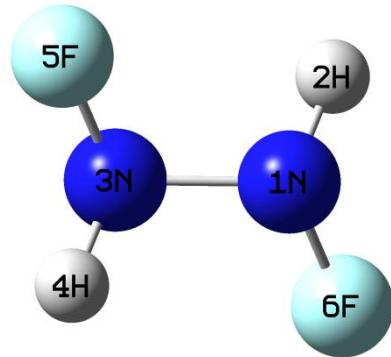


**Fig18.** Courbes donnant l'évolution de l'énergie du 1,2-difluorohydrazine, exprimées en fonction des angles dièdres FNNF.

Afin d'illustrer l'efficacité du calcul de fréquences dans l'identification des états stationnaires sur une surface d'énergie potentielle, des calculs de fréquences seront effectués sur les trois conformations représentées sur la figure. Les minima ne doivent avoir que des fréquences réelles, alors que le maximum doit avoir une et une seule fréquence imaginaire.

Les données thermochimiques obtenues vont servir à la comparaison des stabilités relatives des conformations et au calcul de la barrière énergétique permettant de basculer d'une conformation à une autre. Les spectres IR correspondant vont également être présentés.

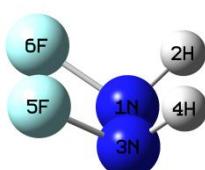
Conformations	Angle FNNF (°)	Energie (Hartree)
1	162	-307,049555008
2	144	-307,050878536
3	126	-307,053325121
4	108	-307,056798734
<b>5</b>	<b>90</b>	<b>-307,059061906</b>
6	72	-307,057181543
7	54	-307,050565051
8	36	-307,040258286
9	18	-307,030711962
<b>10</b>	<b>0</b>	<b>-307,027036030</b>
11	342	-307,030070581
12	324	-307,038514979
13	306	-307,048868266
14	288	-307,056415333
<b>15</b>	<b>270</b>	<b>-307,059409068</b>
16	252	-307,058059762
17	234	-307,054116605
18	216	-307,050933953
19	198	-307,049671157
20	180	-307,055803006



**Tab3.** Energies des conformations du 1,2-difluorohydrazine, exprimées en fonction des angles dièdres FNNF.

#### Résultats relatifs à l'exemple d'application

Géométries	Atomes	X	Y	Z	Fréquences	Intensités
					-295.6343	8.7873
					349.9290	0.4247
					627.9128	17.2652
					911.3863	2.2023
	N	-0.75989	0.69524	-0.13708	1134.7667	24.2501
	H	-1.05868	1.09561	0.74521	1166.3224	60.3294
	N	0.75976	0.69506	-0.1383	1185.4307	33.3519
	H	1.05997	1.09766	0.74249	1298.4009	6.5914
	F	1.1669	0.66263	0.02484	1576.7650	14.4902
	F	-1.16695	0.66241	0.02405	1581.6940	10.2365
					3549.1709	0.4203
					3587.0040	3.4318



Géométries	Atomes	X	Y	Z	Fréquences	Intensités
					165.3646	9.3025
					449.2241	30.5049
					565.3341	5.6472
	N	0.000000	0.000000	0.000000	863.2195	7.6332
	H	0.000000	0.000000	1.009060	1017.7087	96.9216
	N	1.362406	0.000000	-0.411698	1106.0799	43.2513
	H	1.675502	-0.956957	-0.511481	1245.6148	79.2036
	F	1.351706	0.450726	-1.768202	1279.3804	41.1737
	F	-0.530228	-1.304329	-0.314577	1566.5659	5.8278
					1600.7835	4.5701
					3614.9181	18.9076
					3658.8748	24.2285
					165.2792	9.3667
					449.1602	30.5006
					564.8628	5.5939
	N	-0.59104	0.51191	0.40055	863.0407	7.6351
	H	-0.37837	0.05455	1.27768	1017.7025	97.2674
	N	0.5696	0.49587	-0.42274	1106.3206	43.0951
	H	1.08091	1.34243	-0.22285	1245.1456	79.3748
	F	1.4394	-0.52806	0.10268	1279.4277	41.0844
	F	-1.50078	-0.41099	-0.20263	1566.8926	5.8082
					1600.5556	4.5629
					3614.9290	19.0103
					3659.6240	24.2400

**Tab4.** Géométries exprimées par les coordonnées cartésiennes, les fréquences de vibration et les intensités relatives aux conformations caractéristiques du 1,2-difluorohydrazine.

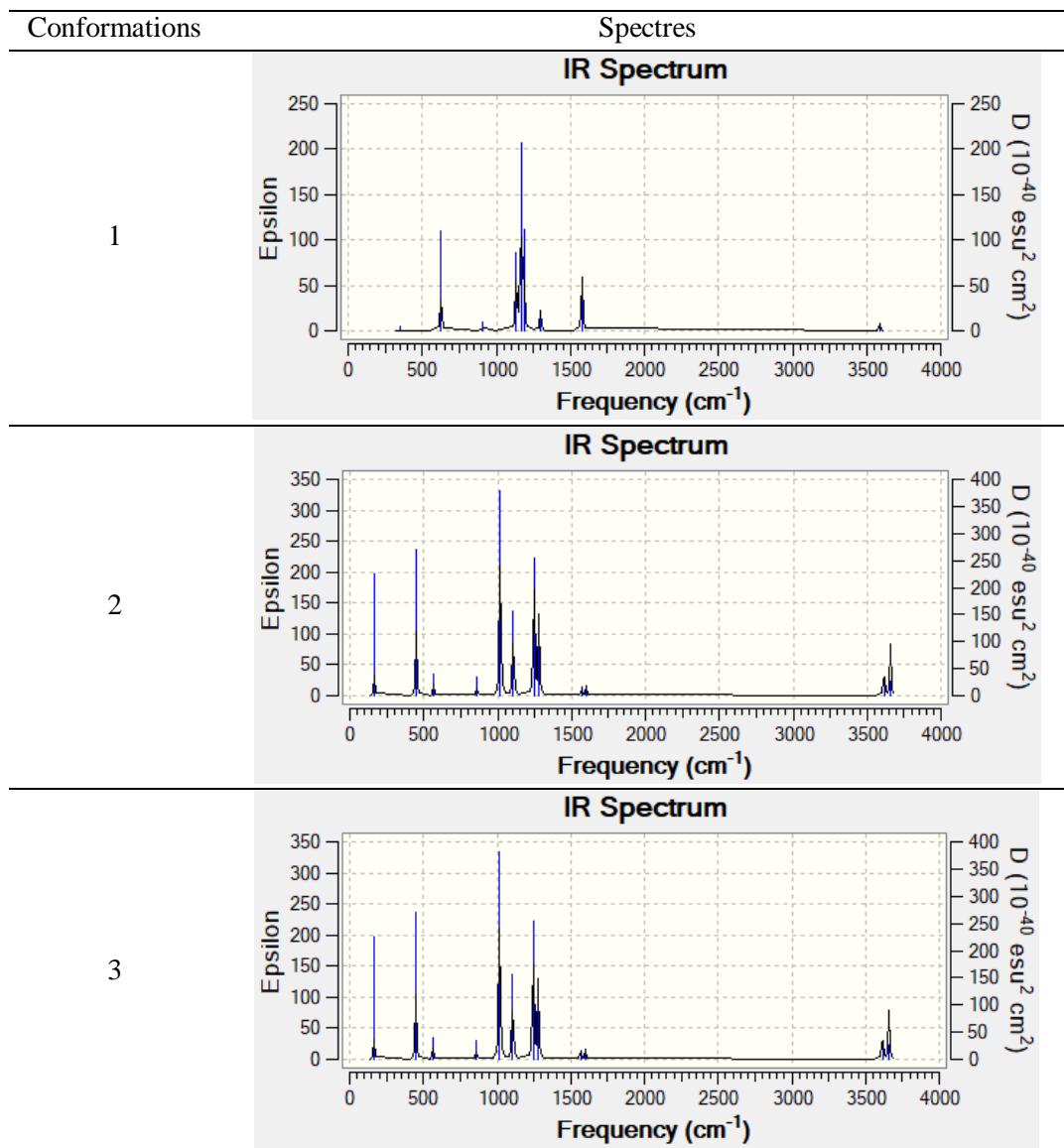
La fréquence négative obtenue pour la première conformation indique clairement que c'est un maximum. Les deux autres conformations possèdent uniquement des fréquences réelles, ce qui signifie que se sont des minimums. Examinant maintenant leurs propriétés thermochimiques.

Conformations	Angles FNNF	U(Hartree)	H(Hartree)	G(Hartree)
1	0°	-306.991960	-306.991016	-307,021621
2	90°	-307.020249	-307.019305	-307,051041
3	270°	-307.020253	-307.019309	-307,051046

**Tab5.** Grandeur thermochimiques relatives aux conformations caractéristiques du 1,2-difluorohydrazine.

D'après ces données on constate qu'effectivement la première conformation est la moins stable, les conformations 2 et 3 ont des énergies très proches. La différence d'enthalpie libre  $\Delta G$  entre les conformations 1 et 2 est de l'ordre de 18.46 Kcal/mol, alors que la différence entre les conformations 2 et 3 est presque nulle, elle est de l'ordre de 0.003kcal/mol, ceci veut dire que les deux conformations sont en équilibre, et possèdent la même probabilité d'existence.

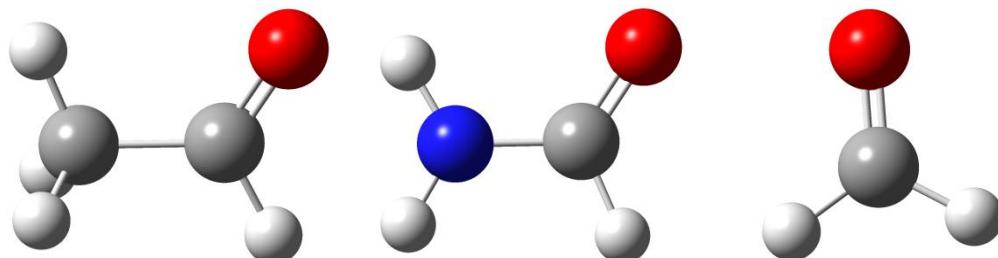
Les trois spectres obtenus avec des calculs de fréquences, au niveau hf/3-21g, sont donnés à présent. Dans ce cas aussi, on constate que les spectres des conformations 2 et 3 sont presque identiques, alors que le spectre relatif à la conformation 1 est différent.



**Tab17.** Spectres IR relatifs aux conformations caractéristiques du 1,2-difluorohydrazine.

**Exercice d'application N°1**

Soit les composés organiques, appartenant à la famille des carbonyles ; l'acétaldehyde (C1), le formamide (C2) et le formaldéhyde (C3).



**Fig19.** Acétaldehyde (C1).

**Fig20.** Formamide (C2).

**Fig21.** Formaldéhyde (C3).

- 1- En réalisant des optimisations de géométrie et des calculs de fréquences, au niveau DFT/B3LYP/6-31+G(d,p), déterminer la structure optimale relative à chaque molécule.
- 2- Extraire les fréquences de vibrations relatives à chaque système, en utilisant l'interface graphique du GaussView, puis en exploitant les fichiers output sous forme textes.
- 3- Déterminer les modes normaux de vibrations correspondants à chaque fréquence.
- 4- Quels sont les modes normaux de vibrations communs et quelles sont les fréquences correspondantes.
- 5- Les fréquences correspondantes à la vibration du groupement carbonyle sont-elles en accord avec la valeur expérimentale proposée dans la littérature (1740 à 1746  $\text{cm}^{-1}$ ).
- 6- Commenter les résultats obtenus.

### ***Exercice d'application N°2***

En chimie-physique, on appelle affinité protonique le négatif de l'enthalpie de la réaction de capture d'un proton, par un anion ou une molécule neutre possédant au moins un doublet électronique libre. Le négatif de l'enthalpie libre de cette même réaction est appelé basicité en phase gaz suivant la nomenclature de l'IUPAC.

D'après la base de données américaine NIST, l'affinité protonique et la basicité en phase gaz de l'ammoniaque sont de l'ordre de 204 et 195.7 Kcal/mol respectivement. Sachant que l'enthalpie standard du proton est de 1.48 Kcal/mol et que l'enthalpie libre est de -6.28 Kcal/mol, retrouver théoriquement l'affinité protonique et la basicité en phase gaz, de l'ammoniaque, en respectant les étapes suivantes :

- 1- Optimisation de géométrie et calcul de fréquences, au niveau DFT/B3LYP/6-31+G(d,p), pour la molécule  $\text{NH}_3$ .
- 2- Optimisation de géométrie et calcul de fréquence, au niveau DFT/B3LYP/6-31+G(d,p), pour l'ion  $\text{NH}_4^+$ .
- 3- Vérifier les fréquences de vibrations, afin de s'assurer que les points stationnaires localisés sont des minimums.
- 4- Comparer les résultats obtenus avec les données expérimentales et commenter.