

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES



DEPARTEMENT DE CHIMIE

Polycopié des Travaux Pratiques
De

*Chimie Informatique et Modélisation
Moléculaire*

Enseignant Responsable :

SAAL Amar

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES



DEPARTEMENT DE CHIMIE

Polycopié des Travaux Pratiques
De

*Chimie Informatique et Modélisation
Moléculaire*

Enseignant Responsable :

SAAL Amar

Avant propos :

Ces travaux pratiques sont destinés aux étudiants de deuxième année master en chimie. Nous visons à travers cet enseignement à *initier* l'étudiant à l'utilisation du logiciel de calcul quantique Gaussian.

Gaussian a été développé en 1982. Depuis plusieurs versions ont été développées (Copyright(c) 1988, 1990, 1992, 1993, 1995, 1998, 2003, 2009, 2011, Gaussian, Inc. All Rights Reserved).¹ Il est un logiciel de choix par excellence pour réaliser les multitudes types de calculs que l'on peut imaginer. De la simple étude des propriétés électroniques du glucose aux réactions aussi compliquées que la transformation du substrat tripeptide δ -(L- α -aminoadipoyl)-L-cysteinyl-D-valine (ACV) à l'isopénicilline N (IPN).² Gaussian est très utilisé par la communauté scientifique, aussi bien théoriciens qu'expérimentateurs.

Le contenu des TP est une question cruciale. En effet, dans le souci de fournir à l'étudiant un enseignement de qualité, plusieurs paramètres interviennent : le temps qui nous est imparti, les moyens mis à notre disposition (qualité et quantité) et surtout le niveau scientifique des étudiants qui arrivent en master 2.

Pour cela, il nous a semblé capital de scinder ces TP *d'initiation* en deux parties : la première est consacrée à l'*Exploration de la Surface d'Energie Potentielle* et la deuxième est réservée pour la *Détermination des Propriétés Moléculaires*. Cela fait un total de sept travaux pratiques.

Dans chaque TP, nous commençons par une petite introduction générale, quelques notions fondamentales sur le sujet traité, le corps du TP et nous terminons par un ensemble d'exercices pour aider l'étudiant à s'entraîner davantage. Le long du corps du TP, l'enseignant dispose trois ou quatre exemples d'application pour expliquer le comment et le pourquoi du mot clef introduit.

Je remercie Mademoiselle MERZOUZ Lynda qui a contribué à la conception de ces travaux pratiques. Nous remercions tous ceux qui ont contribué au bon déroulement de ces TP.

¹ <http://www.gaussian.com/>

² http://www.gaussian.com/g_prod/g09_glance.htm

« Ce polycopié de travaux pratiques de chimie informatique et modélisation moléculaire destiné aux étudiants de 2e année de Master en Chimie est d'un très bon niveau scientifique. Il permet aux étudiants de s'initier à l'utilisation du code de calcul quantique Gaussian.

En effet, Gaussian est l'un des logiciels de calcul quantique le plus utilisé à l'échelle internationale. Il permet le traitement de divers systèmes chimiques à des niveaux de calcul utilisant des méthodes quantiques (*ab initio*, semi-empiriques, DFT), classiques (MM) et mixtes (ONIOM). De surcroît, les versions 2009 et 2011 permettent le traitement de systèmes périodiques.

Les sept TP présentés dans le polycopié permettent aux étudiants d'avoir une vue d'ensemble sur les innombrables capacités de Gaussian allant du simple calcul single point à la détermination des diverses propriétés physico-chimiques (structurales, thermodynamiques, spectroscopiques) des structures d'équilibre.

Les exemples d'application proposés par le candidat aident l'étudiant et l'encouragent à aller vers le traitement des exercices présentés. La comparaison des spectres théoriques aux spectres expérimentaux permet une interaction directe entre les deux communautés de chercheurs concernées. Les questions de cours ainsi que les nombreuses remarques qui y figurent renforcent les connaissances de l'étudiant et améliorent son niveau scientifique. La connaissance des orbitales frontières nous renseigne notamment sur la réactivité chimique des systèmes et des mécanismes réactionnels peuvent ainsi être prédits permettant à l'expérimentateur un gain de temps et lui épargne un gaspillage inutile de produits chimiques.

Actuellement, avec l'avancée de la technologie et la performance des codes de calcul, beaucoup d'expérimentateurs sollicitent des théoriciens pour les aider dans leurs investigations. »

Extrait du rapport de l'expert.

Table des Matières

Partie 1 : Exploration de la Surface d'Énergie Potentielle (SEP)

1.1. Single Point Calculation (SP)	01
1.2. Recherche des Extrémums (OPT)	10
1.3. Détermination des Minima et des Maxima (FREQ)	17
1.4. Courbes d'Énergie Potentielle (Scan)	22

Partie 2 : Détermination des Propriétés Moléculaires

2.1. Les Orbitales Moléculaires (POP)	26
2.2. Les Grandeurs Thermodynamiques	30
2.3. Les Propriétés Spectroscopiques (IR, Raman et RMN)	34

Références	39
-------------------	----

TP 1.1

Exploration de la Surface d'Energie Potentielle

1.1- Single Point Calculation (SP)

1. Résultats d'un Calcul Gaussian

Dans cette partie nous allons identifier et localiser les résultats d'un calcul Gaussian. Faisons un calcul single point sur la molécule d'eau. Le fichier input sera le suivant :

```
Route Section → #T B3LYP/6-31G(d) SP POP=Full test

Title Section → Single Point sur la molécule H2O

Charge & Multiplicité → 0 1

Molecular Specification → O      -0.33    0.42    0.00
                          H      0.63    0.42    0.00
                          H     -0.65    1.32    0.00
```

Route Section: On précise :

- Le modèle de calcul à utiliser 'B3LYP/6-31G(d)'

- Le type de calcul ici SP (Single Point)
- Éventuellement d'autres mots clefs : POP=Full (ce mot clef est ajouté si nous voulons que les orbitales moléculaires soient affichées dans le fichier sortie *.out).

Title section : le titre du calcul à lancer. L'utilisateur est libre dans ce cas et de donner le titre qu'il souhaite.

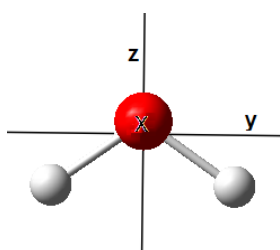
Charge & Multiplicité : Dans cette section, nous précisons la charge totale de la molécule étudiée, la multiplicité désigne la multiplicité de spin et est donnée par la formule $2s+1$ (où s est le spin total de la molécule).

Molecular specification : la structure géométrique de la molécule qui peut être donnée soit en coordonnées cartésiennes, en coordonnées polaires ou les deux.

1.1. Géométrie d'orientation standard

C'est la géométrie du système étudié utilisée par le logiciel pour réaliser les différents calculs. Elle est choisie par Gaussian de telle sorte à rendre les calculs plus efficaces. Elle consiste à placer les centres de masse de la molécule à l'origine des coordonnées.

La majeure partie des résultats dans le fichier *.out sont donnés par rapport à cette orientation standard.



Dans le cas de la molécule d'eau, nous obtenons :

Standard orientation:					
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	0.000000	0.000000	0.110812
2	1	0	0.000000	-0.783976	-0.443248
3	1	0	0.000000	0.783976	-0.443248

La molécule est placée dans le plan (yz) avec l'atome d'oxygène sur l'axe (oz).

1.2. L'énergie du calcul SCF

L'énergie totale du système est calculée au niveau B3LYP

SCF Done: E(RB3LYP) = -76.4080189881 A.U. after 9 cycles

La valeur est donnée en Hartree (1 Hartree = 627.51 kcal/mol).

1.3. L'énergie des OM, leurs symétries et leurs coefficients

Le mot clef Pop = Reg dans la Route Section suggère que les OM et leurs énergies soient mentionnées dans le fichier *.out.

Les OM et leurs énergies apparaissent juste après la section : Population Analysis.

Les OM sont classées par ordre croissant de leurs énergies (Eigenvalues) en parallèle avec les coefficients de contribution de chaque OA. Nous trouvons aussi dans le fichier out la symétrie et l'information occupée (O) ou vacante (V) de l'OM.

Lorsque nous examinons les coefficients d'une OM donnée, nous nous intéressons beaucoup plus à leurs valeurs absolues qu'à leurs signes.

```

Molecular Orbital Coefficients:
      1          2          3          4          5
      (A1)--O   (A1)--O   (B2)--O   (A1)--O   (B1)--O
Eigenvalues -- -19.13348 -0.99651 -0.53006 -0.36084 -0.28978
 1 1  O  1S    0.99284 -0.21015  0.00000 -0.08405  0.00000
 2      2S    0.02622  0.47040  0.00000  0.16846  0.00000
 3      2PX   0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.64368
 4      2PY   0.00000  0.00000  0.51588  0.00000  0.00000
 5      2PZ  -0.00109 -0.12257  0.00000  0.56051  0.00000
 6      3S    0.01029  0.43916  0.00000  0.39639  0.00000
 7      3PX   0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.50706
 8      3PY   0.00000  0.00000  0.26311  0.00000  0.00000
 9      3PZ   0.00000 -0.05728  0.00000  0.38589  0.00000
10     4XX  -0.00777 -0.01066  0.00000  0.00015  0.00000
11     4YY  -0.00781  0.02145  0.00000  0.00133  0.00000
12     4ZZ  -0.00778  0.01334  0.00000 -0.05090  0.00000
13     4XY   0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
14     4XZ   0.00000  0.00000  0.00000  0.00000 -0.03432
15     4YZ   0.00000  0.00000 -0.03948  0.00000  0.00000
16 2  H  1S    0.00038  0.13949 -0.24102 -0.13761  0.00000
17      2S  -0.00109  0.00644 -0.13404 -0.10987  0.00000
18 3  H  1S    0.00038  0.13949  0.24102 -0.13761  0.00000
19      2S  -0.00109  0.00644  0.13404 -0.10987  0.00000
      6          7          8          9          10
      (A1)--V   (B2)--V   (B2)--V   (A1)--V   (B1)--V
Eigenvalues --  0.06550  0.15268  0.80048  0.84879  0.89219

```

Ainsi, la première orbitale moléculaire de la molécule d'eau est de symétrie A1, elle est occupée, son énergie est de -19.13348 Ha. Cette OM est la 1s de l'oxygène (car le coefficient de la 1s de l'oxygène est de 0.99).

Les orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO se localisent lorsque nous trouvons le point de changement occupé (O) ↔ (V) virtuel de l'OM.

Dans le cas de la molécule d'eau, ce sont la cinquième et la sixième orbitale moléculaire.

Remarque :

- Il ne faut pas perdre de vue que les OMs n'ont pas de sens physique. Néanmoins, elles sont très utiles pour l'étude qualitative de la régio- et stéréosélectivité des réactions chimiques.

- Par contre, le module de la fonction d'onde représente la densité de probabilité de présence.

1.4. La distribution des charges

Par défaut, Gaussian donne la distribution des charges de Mulliken : la charge totale de la molécule est répartie sur les différents atomes.

Dans le cas de la molécule d'eau :

```
Mulliken atomic charges:
      1
  1  O   -0.786747
  2  H    0.393374
  3  H    0.393374
Sum of Mulliken atomic charges =  0.00000
```

Cette analyse de la population de Mulliken place la charge négative sur l'oxygène et son équivalent en charge positive est réparti sur les atomes H et H.

Remarque :

L'analyse de la population des charges de Mulliken est un schéma arbitraire. Elle n'est pas déduite à partir des principes de la mécanique quantique comme dans le cas de la densité électronique. Néanmoins, cette analyse permet de prédire les sites préférentiels d'attaques électrophile et nucléophile.

1.5. Moment dipolaire et multipolaires

Les moments dipolaires et multipolaires sont aussi prédits par Gaussian. Le moment dipolaire est la dérivée de l'énergie par rapport au champ électrique appliqué.

$$\vec{\mu} = \frac{\partial E}{\partial \vec{F}}$$

Il est une mesure de la distribution asymétrique de la charge moléculaire. C'est une grandeur physique observable.

Dans le cas de la molécule d'eau :

```
Dipole moment (field-independent basis, Debye):
  X=  0.0000   Y=  0.0000   Z= -1.9998  Tot=  1.9998
```

Ainsi, dans le cas de la molécule d'eau le moment dipolaire s'oriente suivant l'orientation standard définie précédemment de l'oxygène vers les hydrogènes.

Par convention, le moment dipolaire est toujours orienté de la charge négative vers la charge positive.

Pour obtenir les composantes des moments multipolaires, il faut mettre dans la « Route Section » #N au lieu de #T. Le moment quadripolaire, par exemple, est l'application du second ordre de la distribution totale des électrons. Ainsi, par exemple, si

- $xx = yy = zz$ nous avons une distribution sphérique des charges.
- $xx > yy > zz$ nous avons une distribution allongée le long de l'axe x.

Une autre manière de considérer la distribution des électrons est de calculer la polarisabilité α qui est la 2^{ème} dérivée de E par rapport au champ électrique F . La polarisabilité nous renseigne sur l'aptitude qu'a le nuage électronique de la molécule à se déformer (à se laisser polariser) sous l'influence du champ électrique externe.

Le moment dipolaire et la polarisabilité sont des propriétés observables importantes. En effet, en plus de nous renseigner sur l'aspect de la densité électronique de la molécule, leurs variations en fonction des coordonnées de vibration de la molécule conduisent à la simulation de ses spectres de vibration infrarouge et Raman.

2. Exemples d'application:

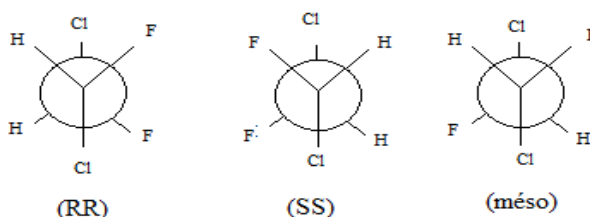
Exemple 1.1.01 : (Energie single point du propène)

Faites un calcul single point sur le Propène et déterminez les informations suivantes :

- Quelle est l'orientation standard de la molécule ?
- Quelle est son énergie SCF E obtenue au niveau B3LYP/6-31G(d) ?
- Quelle est la valeur et la direction du moment dipolaire du Propène ?
- Décrivez la nature générale de la distribution de charges de Mulliken?

Exemple 1.1.02 : (Etude du 1, 2-dichloro-1,2-difluoroéthane)

Placez dans un tableau les énergies et les moments dipolaires des trois isomères du 1, 2-dichloro-1,2-difluoroéthane (CHFCI – CHFCI). Faites les calculs single point avec B3LYP/6-31G(d) dans chaque cas.



3. Stabilité de la fonction d'onde

Dans cette section, nous allons introduire le mot clef 'Stable'. Pour cela réalisons le calcul suivant sur la molécule du dioxygène O₂.

```
#T RB3LYP/6-31G(d) Stable Test
Stability calculation on singlet O2
0 1
O -0.44911 -0.81439 -0.39211
O -1.61071 -0.81439 -0.39211
```

Dans le fichier *.out obtenu nous trouvons la phrase suivante :

The wavefunction has an RHF -> UHF instability.

Un calcul instable signifie qu'il y a une autre fonctionnelle de la densité (ou fonction d'onde) solution SCF des équations du système étudié et qui conduit à une énergie plus basse que celle qui est donnée.

De ce fait, un test de stabilité de la fonctionnelle de la densité ou de la fonction d'onde d'un système que l'on ne connaît pas est capitale.

Citons les cas d'instabilité les plus connus:

- Un calcul avec une méthode restreinte (RHF par exemple) sur un biradical singulet du type (deux niveaux dégénérés simplement occupés par deux électrons de spins antiparallèles).
- La présence d'un état triplet plus stable que l'état singulet. (le cas de la molécule du dioxygène).

Dans le cas du dioxygène, réalisons le calcul avec la méthode UB3LYP avec la multiplicité -3. Lançons le calcul suivant :

```
#T UB3LYP/6-31G(d) Stable Test
Stability calculation on triplet O2
0 3
O -0.44911 -0.81439 -0.39211
O -1.61071 -0.81439 -0.39211
```

Vérifions que cette fois, nous ne retrouvons pas le message d'instabilité. En relevant les énergies obtenues dans les deux cas :

```
SCF Done: E(RB3LYP) = -150.252507770 A.U. after 9 cycles
SCF Done: E(UB3LYP) = -150.315301892 A.U. after 10 cycles
```

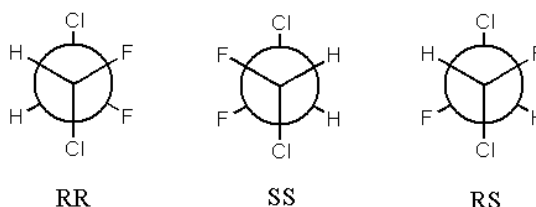
Nous constatons que l'énergie obtenue dans le cas triplet (le deuxième cas) est plus basse ayant donc une configuration plus stable que dans le cas singulet.

Questions de cours:

1. Donner trois exemples de méthodes de Modélisation Moléculaire ?
2. A quoi sert la modélisation moléculaire ?
3. Que désigne-t-on par l'expression « Champ de Forces » ? Donner trois exemples de champs de forces.
4. Quelle est la différence entre Gaussian et GaussView ?
5. Que désigne-t-on par un calcul "Single Point" ?
6. La mécanique moléculaire et la mécanique quantique sont toutes les deux des méthodes de modélisation moléculaires, quelle est la différence principale entre ces deux mécaniques ?
7. Que désigne-t-on par l'expression « Champ de Forces » ? Donner trois exemples des énergies d'interaction qui interviennent dans l'expression de l'énergie stérique (MM).
8. Les méthodes de mécanique quantique ne peuvent pas être utilisées pour étudier de « grosse molécules », pourquoi ?
9. La dynamique moléculaire, la mécanique moléculaire et la mécanique quantique sont toutes des méthodes de modélisation moléculaires, quelle est la différence principale entre ces différentes méthodes ?
10. Les méthodes de mécanique moléculaire ne peuvent pas être utilisées pour étudier les phénomènes de formation et de rupture de liaison, pourquoi ?

Exercice 1.1.01 : (Energie single point du 1,2-dichloro-1,2-difluoroéthane)

On se propose d'étudier la molécule du 1,2-dichloro-1,2-difluoroéthane. A l'aide des logiciels Gaussian et GaussView, réalisez des calculs single-points au niveau B3LYP/6-31G(d) pour les trois isomères suivants :



1. Placez dans un tableau les énergies SCF obtenues et les moments dipolaires de ces trois isomères. Quel est l'isomère le plus stable ?

L'isomère	Energie (.....)	μ (.....)
RR
SS
RS

.....

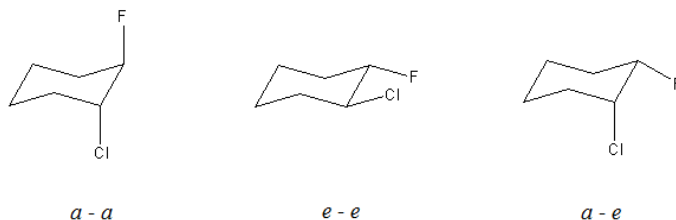
2. Placez dans un autre tableau les énergies des orbitales frontières HOMO et LUMO. Pourquoi s'intéresse-t-on aux orbitales frontières ?

L'isomère	E (HOMO)	E (LUMO)
RR
SS
RS

.....

Exercice 1.1.02 : (Energie single point du 1-chloro-2-fluorocyclohexane)

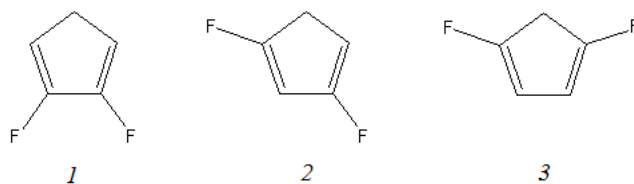
On se propose d'étudier la molécule du 1-chloro-2-fluorocyclohexane. A l'aide des logiciels Gaussian et GaussView, réalisez des calculs single-points au niveau B3LYP/6-31G(d) pour les trois isomères suivants :



1. Placez dans un tableau les énergies SCF obtenues et les moments dipolaires de ces trois isomères. Quel est l'isomère le plus stable ?
2. Placez dans un autre tableau les énergies des orbitales frontières HOMO et LUMO. Pourquoi s'intéresse-t-on aux orbitales frontières ?

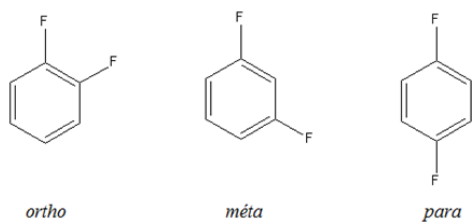
Exercice 1.1.03 : (Energie single point du difluorocyclopentadiène)

Mêmes questions que dans l'exercice précédant pour les molécules :



Exercice 1.1.04 : (Energie single point des isomères du difluorobenzène)

Mêmes questions que dans l'exercice précédant pour les molécules :



TP 2

Exploration de la Surface d'Énergie Potentielle

1.2- Recherche des extrémums (OPT)

1. Les optimisations Géométriques

Dans le TP précédent, nous avons faits des calculs sur des structures géométriques données du système. Il est évident que tout changement structural conduit à une variation de son énergie et donc de toutes ses propriétés physiques et chimiques.

L'étude de la variation de l'énergie du système en fonction des paramètres géométriques conduit à ce qui est communément désigné par Surface d'Énergie Potentielle (SEP). Dans le cas des molécules diatomiques, le seul paramètre géométrique est la distance internucléaire, donc la SEP est une courbe à deux dimensions.

Exemple 1.2.01 Etude de la variation de l'énergie potentielle en fonction de la distance internucléaire dans la molécule du dihydrogène

Réaliser les calculs single-points suivants avec différentes valeurs de R (distance entre les deux atomes d'hydrogène). Prendre $R = 0.5 ; 0.6 ; 0.7 ; 0.8 ; 0.9 ; 1.0 ; 1.1 ; 1.2 ; 1.3 ; 1.4$ et 1.5 . Relever à chaque fin de calcul la valeur de l'énergie obtenue. Tracer ensuite (avec Excel par exemple) la courbe de variation de l'énergie en fonction de la distance : $E(R)$.

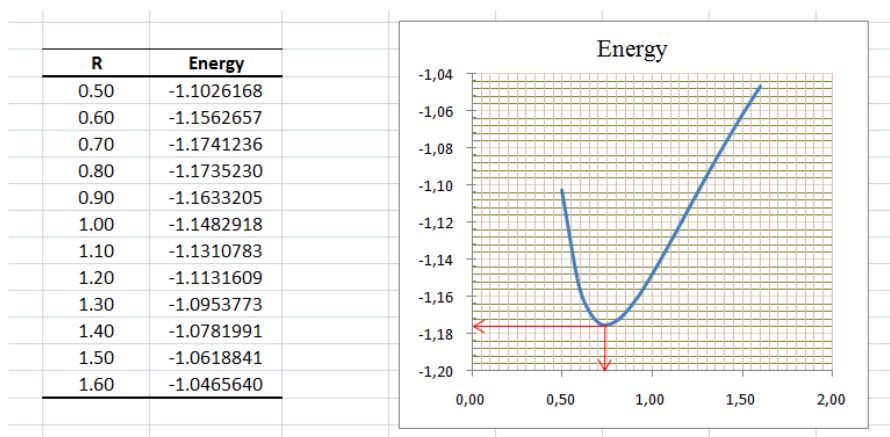
```
#T    RB3LYP/6-31G(d)    SP    Test

SP calculation on H2

0 1
H
H    1    R

R=0.5
```

La courbe de variation $E(R)$ obtenue est donnée ci-dessous.



Du graphe : l'énergie la plus basse est de -1.17600Ha à laquelle correspond une distance R égale à 0.75Å .

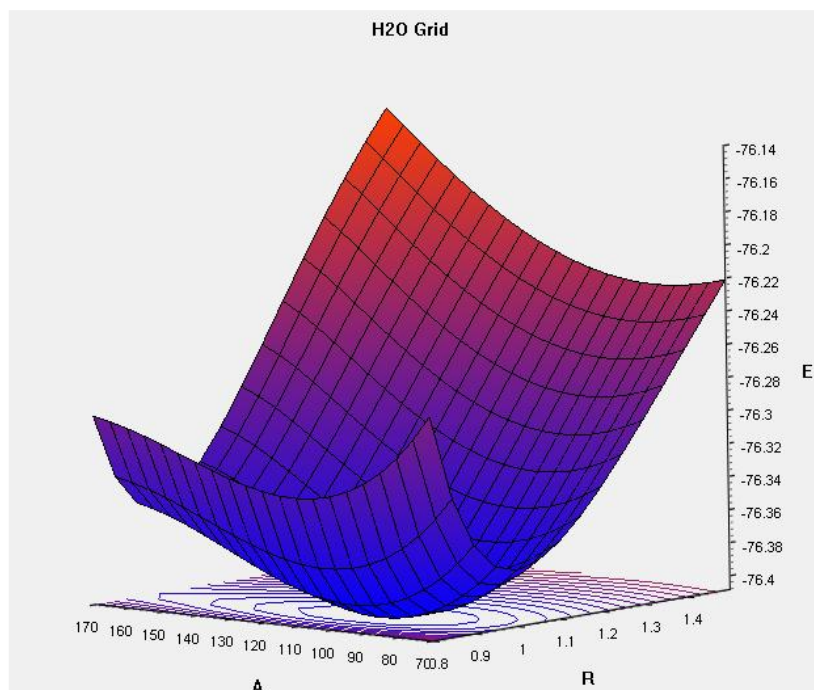
Exemple 1.2.02 Etude de la variation de l'énergie potentielle en fonction des coordonnées internes de la molécule d'eau

Réaliser les calculs single-points suivants avec différentes valeurs de R (distance entre l'atome d'oxygène et les atomes d'hydrogène). Prendre $R = 0.7 ; 0.8 ; 0.9 ; 1.0 ; 1.1 ; 1.2 ; 1.3 ; 1.4$ et 1.5 .

```
#T RB3LYP/6-31G(d) SP Test
SP calculation on H2O
0 1
O
H 1 R
H 1 R 2 A
R=0.5
A=90.0
```

Dans cet exemple, on demande à chaque étudiant de réaliser des calculs single-points sur différentes valeurs de R tout en lui fixant la valeur de θ . Relever pour chaque valeur de R la valeur de l'énergie SCF obtenue. Tracer ensuite pour chaque valeur de θ (avec Excel par exemple) la courbe de variation de l'énergie en fonction de la distance : $E_\theta(R)$. Prendre $\theta = 90.0 ; 100.0 ; 105.0 ; 110.0 ; 115.0 ; 120.0 ; 125.0 ; 130.0$ et 140.0 .

Tracer avec Matlab ou tout autre logiciel la courbe 3D de variation de l'énergie potentielle de l'eau en fonction de R et de A . On peut ensuite agrandir l'échelle et déterminer l'énergie, R et A qui correspondent à la structure la plus stable.



2. Optimisation géométrique

Le plus souvent, la surface d'énergie potentielle est tracée en fonction d'un ou deux degrés de liberté du système. Sur cette surface, certains points sont d'une importance particulière : les extrémums.

Les optimisations géométriques sont effectuées pour localiser des extrémums sur la SEP : des minimums ou des maximums. Donc, conduisent à la prédiction des états stables et métastables des structures du système étudié. Lorsque son énergie est minimale la structure est dite *d'équilibre* mais lorsqu'il s'agit d'un extrémum maximal la structure est dite de l'état de *transition*.

Aux points minimums ou maximums, la première dérivée de l'énergie (connue sous le nom de gradient de l'énergie) est nulle. Comme la force $\vec{f} = -d\vec{Energie}$ donc même les forces sont nulles en ces points.

Sur la SEP, les points où les forces sont nulles sont dits des *Points Stationnaires*. Toute optimisation réussie conduit donc à un point stationnaire même si ce n'est pas celui recherché.

A partir d'une structure de départ, l'énergie du système est calculée puis on localise sa position sur la SEP. On calcule sa dérivée et on détermine dans quelle direction effectuer l'étape suivante. Ainsi de suite...jusqu'à atteindre un point stationnaire. Ce dernier est souvent le plus proche de la structure de départ d'où l'importance du choix de la structure initiale introduite (c'est là justement qu'intervient le point de vue du chimiste).

La majorité des algorithmes de nos jours évaluent même les dérivées secondes de l'énergie par rapport aux coordonnées moléculaires, actualisent donc la matrice des constantes de forces (connue sous le nom de *Hessien*). Ces constantes de forces nous

renseignement sur la courbature de la SEP en ce point et donc fournissent des informations supplémentaires utiles pour déterminer l'étape suivante.

3. Critères de Convergence

Une optimisation est complète (s'est bien déroulée) une fois la convergence est atteinte : essentiellement lorsque les forces sont nulles. L'étape suivante est très faible, négligeable, inférieure à une certaine valeur préalablement définie dans l'algorithme, en plus de certaines autres conditions.

Les critères de convergence utilisés par Gaussian sont :

- Les *forces* doivent essentiellement être nulles. Les composantes des forces maximales doivent être inférieures à une valeur limite de 0.00045 (interprétée comme étant zéro),
- La *moyenne des racines carrées (RMS) des forces* doit être nulle (<0.0003),
- Les *déplacements* calculés pour l'étape suivante doivent être inférieurs à 0.0018,
- La *moyenne des racines carrées (RMS) des déplacements* doit être nulle (<0.0012).

La présence de quatre critères de convergence différents est une bonne chose étant donné, on évite ainsi toute identification prématurée du minimum. Ainsi, sur une SEP quasi plate la variation des forces est presque nulle, tant dis que la variation de la structure géométrique reste importante. De même, lorsque la SEP est extrêmement verticale, de très faibles variations des paramètres géométriques induisent des fluctuations importantes sur les forces.

Exemple 1.2.03 Optimisation de la molécule de H₂.

Réalisons le calcul d'optimisation suivant :

```
#T RB3LYP/6-31G(d) OPT Test
OPT calculation on H2
0 1
H
H 1 R
R=0.6
```

Tout à fait au départ, le logiciel réoriente la molécule dans le sens de l'orientation standard. Il calcule l'énergie de cette géométrie de départ ensuite arrive la procédure de recherche de l'extrémum. Généralement, la convergence a lieu souvent vers l'extrémum le plus proche de la structure de départ.

Le calcul s'arrête une fois les quatre critères de convergence cités plus haut sont atteints. En recherchant dans le fichier de sortie 'optimization completed' :

```

      Item                Value      Threshold  Converged?
Maximum Force            0.000000      0.000450      YES
RMS      Force           0.000000      0.000300      YES
Maximum Displacement    0.000000      0.001800      YES
RMS      Displacement    0.000001      0.001200      YES
Predicted change in Energy=-1.191982D-13
Optimization completed.
-- Stationary point found.

```

On remarque directement que la convergence est atteinte pour les quatre critères. Remarquer cette ligne qui montre qu'un point stationnaire a été trouvé. L'énergie de la structure du point stationnaire obtenu a été donnée juste avant. En remontant un peu dans le fichier *.out on retrouve l'énergie SCF obtenue :

```
SCF Done: E(RB3LYP) = -1.17548238770 A.U. after 3 cycles
```

Les paramètres géométriques de la structure optimisée sont donnés dans le fichier *.out :

```

-- Stationary point found.
-----
!      Optimized Parameters      !
! (Angstroms and Degrees)      !
-----
! Name  Definition                Value      Derivative Info.      !
-----
! R1    R(1,2)                    0.7428     -DE/DX = 0.0          !
-----

```

Dans le cas de la molécule du dihydrogène le seul paramètre est évidemment la distance interatomique qui est de $R = 0.7428 \text{ \AA}$. (la distance obtenue auparavant avec les calculs single-points était de 0.75 \AA).

Exemple 1.2.04 Optimisation de la molécule de H_2O .

Réalisons le calcul d'optimisation suivant :

```

#T      RB3LYP/6-31G(d)      OPT  Test
Optimization calculation on H2O
O 1
O
H 1 R
H 1 R 2 A
R=0.5
A=90.0

```

On procède de la même manière que dans le cas de l'exemple 1.2.03. Une fois le calcul s'arrête, on vérifie que l'on est à un point stationnaire :

```

Item                Value      Threshold  Converged?
Maximum Force       0.000079   0.000450   YES
RMS Force           0.000066   0.000300   YES
Maximum Displacement 0.000148   0.001800   YES
RMS Displacement    0.000128   0.001200   YES
Predicted change in Energy=-1.642254D-08
Optimization completed.
-- Stationary point found.

```

```

-----
!   Optimized Parameters   !
! (Angstroms and Degrees) !
-----
! Name  Definition          Value      Derivative Info.  !
-----
! R1    R(1,2)                0.9687    -DE/DX = 0.0001   !
! R2    R(1,3)                0.9687    -DE/DX = 0.0001   !
! A1    A(2,1,3)              103.6641  -DE/DX = 0.0       !
-----

```

Les paramètres géométriques de la structure optimisée sont : $R = 0.9687\text{\AA}$ et $A = 103.6641^\circ$. L'énergie SCF de cette structure est de -76.4089533236 Ha :

SCF Done: E(RB3LYP) = -76.4089533236 A.U. after 7 cycles

Le moment dipolaire obtenu est de 2.0952 Debye et la distribution de charges de Mulliken :

```

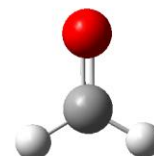
Mulliken atomic charges:
      1
      1 O  -0.774358
      2 H   0.387179
      3 H   0.387179
Sum of Mulliken atomic charges = 0.00000

```

4. Exercices d'application

Exercice 1.2.01 Optimisation de la molécule du formaldéhyde CH_2O .

Le formaldéhyde est une molécule de symétrie C_{2v} .
Le fichier input pour l'optimisation de cette molécule est le suivant :



```

#T B3LYP/6-31G(d) OPT TEST

Etude du formaldéhyde : optimisation de sa géométrie

0 1
C      -0.727   0.555   0.000
O      -0.100   1.646   0.000
H      -0.194  -0.372   0.000
H      -1.797   0.555   0.000

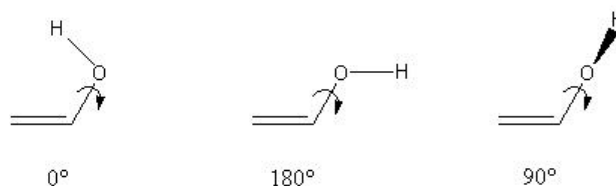
```

- Le calcul s'arrête, vérifier que l'on a la convergence.
- Quelle est l'énergie SCF de la structure obtenue ?
- Chercher 'Stationary point found', vérifier que les dérivées de l'énergie par rapport aux coordonnées internes sont bien nulles!

- Déterminer la structure finale obtenue dans l'orientation standard. Dessiner cette molécule, indiquer les différents paramètres géométriques et les charges atomiques de Mulliken.
- Quel est l'effet de la substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de fluor sur l'énergie totale de la molécule, les paramètres géométriques et sur le moment dipolaire, dresser un tableau et/ou un schéma.

Exercice 1.2.02 Optimisation de la molécule de l'alcool vinylique CH_2CHOH .

Réaliser des optimisations géométriques, au niveau B3LYP/6-31G(d), des trois structures possibles de l'alcool vinylique représentées ci-dessous.



Représenter dans un tableau les énergies SCF obtenues ainsi que les moments dipolaires. Quelle est la structure la plus stable ? Reporter sur un schéma les charges de Mulliken obtenues dans le cas de cette structure.

TP 1.3

Exploration de la Surface d'Énergie Potentielle

1.3- Détermination des Minima et des Maxima (FREQ)

1. Introduction

Dans le TP précédent, nous nous sommes intéressés à la détermination des structures d'équilibres des systèmes chimiques. Nous avons précisé que la structure obtenue après optimisation, avec le mot clef '**OPT**', n'est pas forcément celle recherchée. Elle peut aussi bien être stable que métastable. De plus, si elle est stable, elle peut autant se situer sur un minimum local que globale.

A travers ce TP, nous nous sommes fixés les objectifs suivants :

1. Nous allons, dans un premier lieu, exposer la méthodologie qu'il faut suivre pour établir définitivement la structure d'équilibre la plus stable du système considéré. Introduction du mot clef '*FREQ*'.
2. Etudier la stabilité relative de plusieurs composés

2. Les minima et les maxima sur la surface d'énergie potentielle

2.1. Les minima

- Les *minimums* sont des points où l'énergie est la plus basse dans une vallée sur la SEP. Autour de ce point l'énergie s'élève.
- Un minimum est dit *local* si son énergie est la plus basse uniquement dans une certaine région de la SEP. Si par contre, son énergie est la plus basse sur toute la SEP, alors ce minimum est dit *minimum global*.
- Sur une SEP, on peut trouver plusieurs minimums locaux mais un seul minimum global.
- A chaque minimum sur une SEP correspond une conformation stable du système.
- L'optimisation vers des minimums est souvent désignée par *minimisation*.

2.2. Les maxima

- Les *maximums* sont des points où l'énergie est la plus élevée dans une vallée sur la SEP. Autour de ce point l'énergie diminue. On distingue aussi dans ce cas les maximums locaux et le maximum global.
- Un *point de selle* d'ordre 1 sur une SEP est un point où l'énergie est la plus petite dans tous les sens sauf un. Il est d'ordre deux s'il est maximal dans deux directions et uniquement deux.

3. La structure optimisée est-elle une structure d'équilibre ?

Une optimisation est complète lorsque les forces sont nulles ; les dérivées de l'énergie par rapport aux coordonnées moléculaires sont toutes nulles. Donc, une optimisation dans Gaussian conduit à un extrémum sur a surface d'énergie potentielle (SEP).

Pour déterminer la nature de l'extrémum, il suffit de calculer les dérivées secondes de l'énergie par rapport aux coordonnées de la molécule. Le mot clef '**FREQ**' permet de calculer les fréquences de vibration moléculaires qui dépendent justement des dérivées secondes de l'énergie par rapport aux positions des noyaux.

A un minimum sur la SEP, les dérivées secondes de l'énergie par rapport aux coordonnées de la molécule sont toutes positives.

Si une de ces dérivées est négative cela signifie que l'énergie n'est pas minimale selon cette coordonnée, elle est plutôt maximale. Une telle structure correspond à un point de selle d'ordre 1 ; un état de transition reliant des minima.

Si la dérivée seconde de l'énergie par rapport à deux coordonnées est négative donc l'énergie est maximale dans ces deux directions. C'est une structure d'un point de selle d'ordre deux... Ainsi de suite. L'ordre du point de selle est égale au nombre de fréquences négatives obtenues.

Dans le fichier '*.out', chercher '*imaginary frequencies*' pour savoir le nombre de fréquences imaginaires qu'on a obtenu. En réalité, les fréquences ne peuvent pas être inférieures à zéro (négatives). Elles sont plutôt des nombres complexes, des racines de nombres négatifs.

Un calcul '**FREQ**' permet en plus de savoir la nature de l'extrémum obtenu : minimum ou maximum de déterminer l'ordre du point de selle s'il en est un.

Remarque : Un calcul de fréquences n'a de sens que s'il a été réalisé sur une structure optimisée. Ainsi, généralement, les mots clefs OPT et FREQ se suivent toujours dans les calculs. En les précisant tous les deux dans la même 'Route Section', Gaussian réalise en premier une optimisation puis (si un état stationnaire est atteint) effectue un calcul de fréquences sur la structure obtenue.

Exemple1.3.01 calcul des fréquences de vibration de la molécule d'eau.

Réaliser le calcul suivant avec Gaussian:

```
#T RB3LYP/6-31G(d) OPT FREQ Test
Opt and Freq calculations on H2O
0 1
0
```

```

H 1 R
H 1 R 2 A

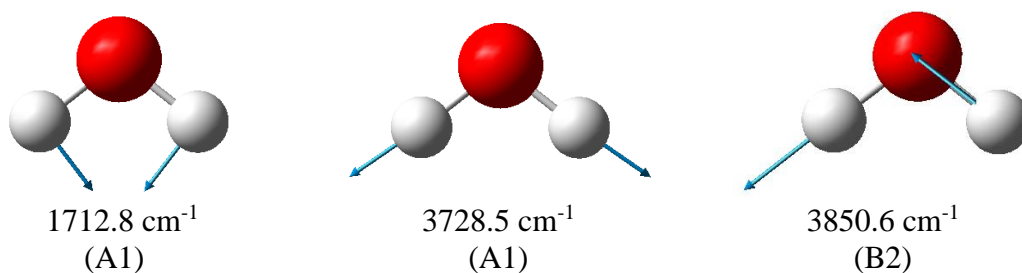
R=0.97
A=103.6

```

Une fois le calcul est terminé, on cherche le mot en anglais 'Frequencies'. On peut observer que dans ce cas toutes les fréquences sont positives :

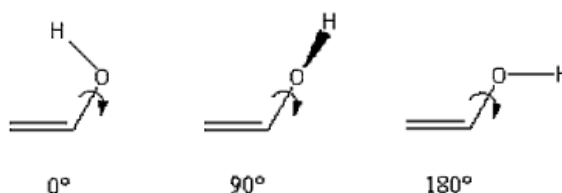
		1		2		3				
		A1		A1		B2				
Frequencies	--	1712.7980		3728.4657		3850.6066				
Red. masses	--	1.0825		1.0453		1.0810				
Frc consts	--	1.8710		8.5619		9.4437				
IR Inten	--	75.8242		1.7004		19.4232				
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	8	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.05	0.00	0.07	0.00
2	1	0.00	-0.43	-0.56	0.00	0.58	-0.40	0.00	-0.55	0.44
3	1	0.00	0.43	-0.56	0.00	-0.58	-0.40	0.00	-0.55	-0.44

La molécule d'eau possède trois atomes donc le nombre de modes de vibration est de trois ($3N-6 = 3(3)-6 = 3$). Dans le fichier *.out, on retrouve le numéro du mode de vibration, sa symétrie, sa fréquence, sa masse réduite, sa constante de force, son intensité infrarouge et le déplacement des atomes selon les trois directions. Les trois modes obtenus dans le cas de la molécule d'eau sont :



Exemple 1.3.02 : Calcul des fréquences de vibration des trois structures l'alcool vinylique CH₂CHOH.

Nous souhaitons déterminer parmi ces trois structures celles qui correspondent à des minima et celles des maxima.



La différence entre ces trois structures est l'orientation de l'atome d'hydrogène de la fonction alcool. C'est-à-dire, l'angle dièdre HOCC qui est de 0°, puis 90° et enfin de 180°. Pour cela, réalisons les calculs avec des coordonnées mixtes (cartésiennes et polaires) plus pratiques. Nous allons lancer trois calculs dont la seule différence est la valeur de l'angle dièdre D.

```
# B3LYP/6-31G(d) OPT FREQ

OPT et FREQ sur 1 alcool vinylique D=

0 1
C          0.00000000    0.00000000    0.00000000
H          0.00000000    0.00000000    1.07000000
H          0.92770492    0.00000000   -0.53316375
C         -1.17094448    0.00000000   -0.68224340
H         -2.09864940    0.00000000   -0.14907965
O         -1.17094448    0.00000000   -2.11224340
H          6          B          4          A          1          D          0

          B          0.9600
          A          109.50
          D          180.00
```

L'alcool vinylique, avec ces sept atomes possède $15 = 3(7) - 6$ modes de vibration. Les résultats des calculs de fréquences réalisés sont :

Dans le cas de HOCC = 0°

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	484.2504	492.8604	714.3814
Red. masses --	1.1185	2.0707	1.5262

Dans le cas de HOCC = 90°

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	-476.4994	491.7700	691.2453
Red. masses --	1.1373	2.2576	1.3256

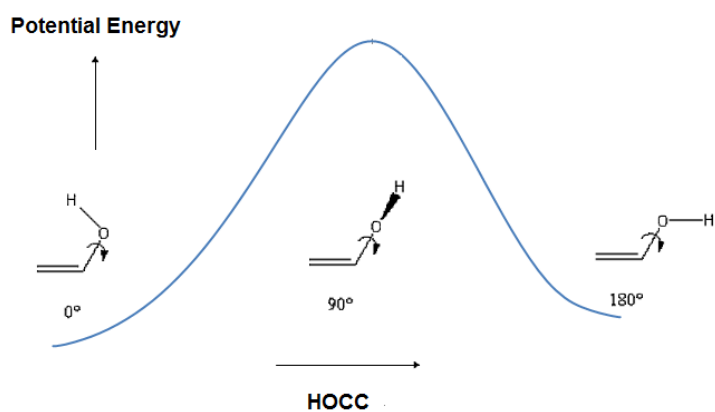
Dans le cas de HOCC = 180°

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	233.0601	481.4928	717.0935
Red. masses --	1.1035	2.2426	1.4388
Red. masses --	0.0252	0.0252	0.0252

L'analyse des fréquences de vibration des fichiers de sortie montrent que la structure avec HOCC égale à 90° est un état de transition. Les énergies B3LYP (SCF) obtenues sont reportées dans le tableau ci-après :

HOCC	Energie SCF (B3LYP/6-31G(d))
0°	-153.80567985 a.u.
90°	-153.79575752 a.u.
180°	-153.80223032 a.u.

La structure avec HOCC = 0° est plus stable que la structure à 180° de 2.16kcal/mol, figure suivante :



TP 1.4

Exploration de la Surface d'Énergie Potentielle

1.4- Courbes d'énergie potentielle (Scan)

– Recherche d'un minimum global –

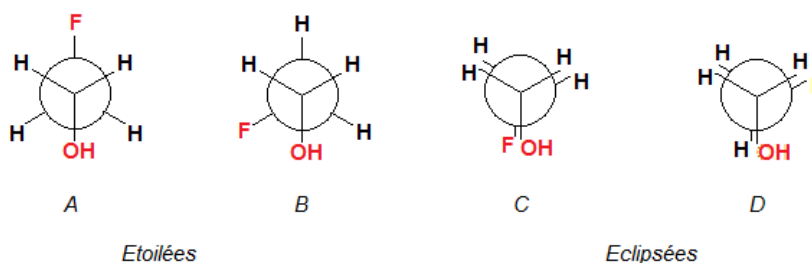
1. Introduction

Lorsque toutes les fréquences sont positives, nous sommes dans un minimum de la surface d'énergie potentielle. Pour obtenir le minimum global, il faut comparer son énergie à celles de tous les autres isomères s'ils existent. L'isomère de plus basse énergie est celui le plus stable et donc qui correspond au minimum global.

Dans les TP 1.2 et 1.3, nous avons introduit les mots clefs 'OPT' et 'FREQ'. Ils permettent de localiser les états stationnaires et de montrer si c'est un maximum ou un minimum sur la surface d'énergie potentielle.

Rappelons que : un calcul d'optimisation conduit souvent vers l'état stationnaire le plus proche de l'état de la structure initiale introduite. C'est pour cela que le choix du point de départ est très crucial pour optimiser une structure géométrique et trouver la structure la plus stable de toutes les structures possibles !

La molécule, par exemple, du 2-fluoroéthanol peut se présenter sous plusieurs conformations :

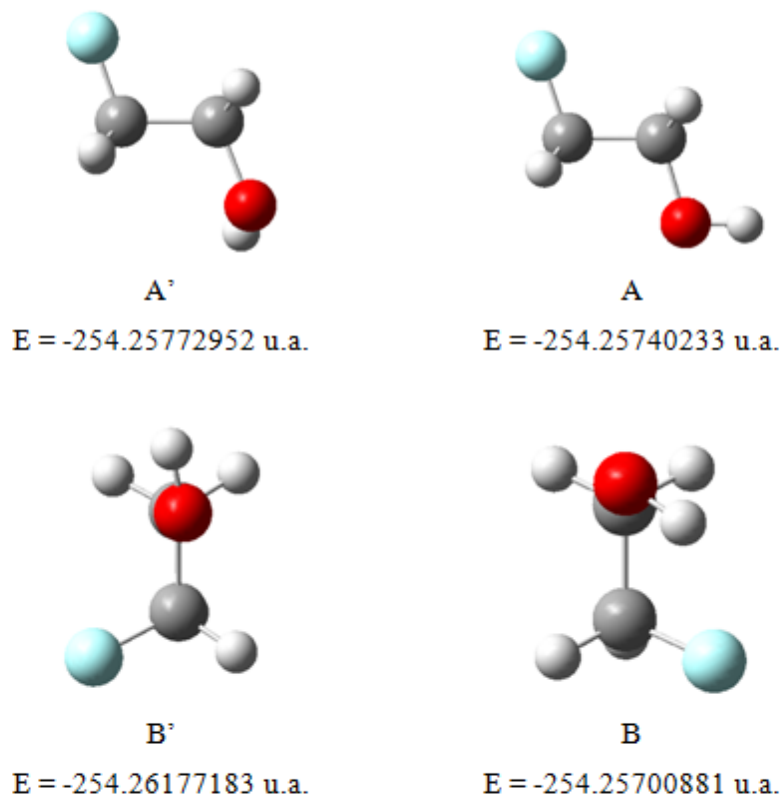


Effectivement, pour ce fluoroéthanol on peut donner le nombre exact de conformations, les optimiser une à une, réaliser le calcul de fréquence sur chacune d'elle puis comparer leurs énergies respectives.

Exemple1.4.01 Recherche de la structure la plus stable du 2-fluoroéthanol.

Réaliser les calculs (OPT et FREQ) sur les quatre conformations du 2-fluoroéthanol ci-dessus avec Gaussian. Vérifier si ces conformations sont des structures de minimums, noter les énergies SCF obtenues. Utiliser pour ces calculs le modèle B3LYP/6-31G(d).

Les structures éclipsées sont des structures de transition avec une fréquence imaginaire. Les structures étoilées sont des stables mais par contre chacune se présente sous deux conformations différentes, voir ci-dessous :



Enfin la structure la plus stable est B' suivie de A', de A et enfin de B.

Exemple1.4.02 Recherche de la structure la plus stable de l'eau oxygénée

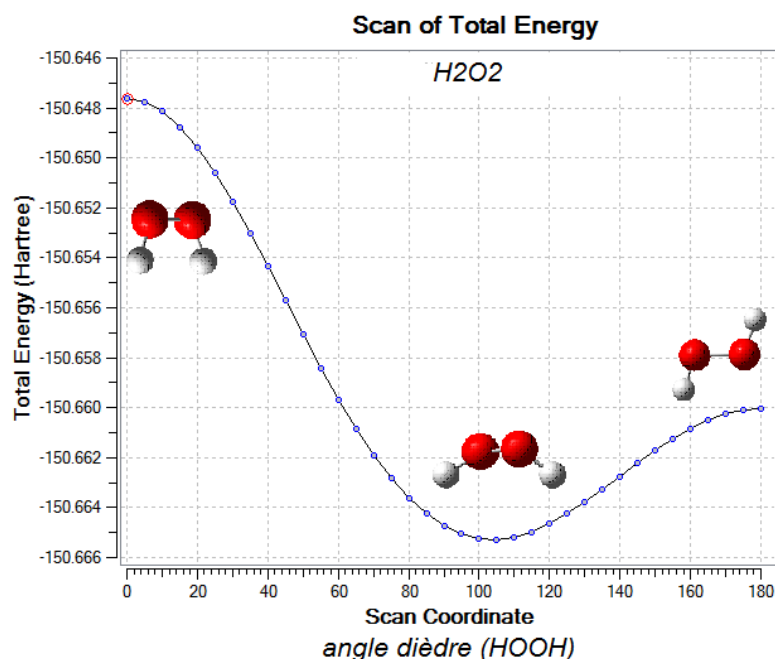
Prenons un autre exemple, déterminons la structure la stable de la molécule H₂O₂. Mais cette fois au lieu de procéder comme précédemment, introduisons le mot clef 'SCAN'. Pour cela, lancez le calcul de scan suivant :

```
# scan b3lyp/3-21g
scan H2O2
0 1
O
H 1 0.96
O 1 1.32 2 109.50
H 3 0.96 1 109.49 2 D 0
```

La dernière ligne de ce fichier d'entrée *.gjf signifie que la variable interne (l'angle dièdre HOOH) D prendra toutes les valeurs de 0.0° à 180.0° ($36 \times 5.0 = 180.0$) par pas de 5.0° . A chaque rotation de 5.0° autour de la liaison O–O Gaussian fait un calcul SCF (single point calculation) et enregistre l'énergie obtenue.

Noter que si nous nous sommes limiter à l'intervalle $[0^\circ, 180^\circ]$ c'est parce que la molécule de H_2O_2 est symétrique.

La variation de l'énergie potentielle en fonction de l'angle dièdre HOOH obtenue de ce calcul est représentée dans la figure suivante :



Cette courbe montre que la molécule de l'eau oxygénée présente deux conformations équivalentes stables ($HOOH = 105.0^\circ$). A partir de ce scan que l'on obtient rapidement avec Gaussian (faible temps de calcul ; même pas le temps d'une optimisation), on prend la structure la plus stable et on l'optimise avec le modèle B3LYP/6-31G(d). On lance le calcul OPT et FREQ suivant :

```
# b3lyp/6-31g(d) OPT FREQ test

Opt et freq on H2O2

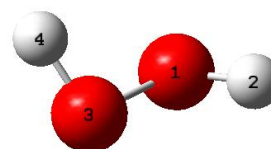
0 1
O
H          1    0.96
O          1    1.32  2   109.50
H          3    0.96  1   109.49  2  D  0

D=105.0
```

L'intérêt de faire un scan suivi d'un calcul OPT et FREQ pour rechercher la structure la plus stable d'une molécule donnée est d'enlever tout le doute sur la présence d'autres minima et d'aller directement vers le minimum global et l'optimiser.

L'optimisation réalisée avec B3LYP/6-31G(d) conduit à la structure du minimum (pas de fréquences imaginaires) d'énergie SCF égale à et dont les paramètres géométriques sont données ci dessous :

R1	R(1,2)	0.9736
R2	R(1,3)	1.4558
R3	R(3,4)	0.9736
A1	A(2,1,3)	99.6796
A2	A(1,3,4)	99.6796
D1	D(2,1,3,4)	118.6719



Exercice 1.4.01 Recherche de la structure la plus stable de l'alcool vinylique.

Nous souhaitons déterminer la structure géométrique la plus stable de l'alcool vinylique. Pour cela, nous allons lancer un scan sur l'angle dièdre HOCC.

Il paraît d'après le conformation de cet alcool que le groupement OH aurait une libre rotation autour de la liaison CO. Pour cela réaliser un scan sur cet angle dièdre HOCC entre 0° et 180° avec un pas de 5.0° au niveau B3LYP/3-21G. Localiser ensuite la structure la plus stable puis lancer un calcul d'optimisation suivi d'un calcul de fréquences sur cette structure. Relever les paramètres géométriques optimisés et l'énergie SCF obtenue. On donne le fichier d'entrée suivant :

```
# B3LYP/ .....
Calculation of 1 alcool vinylique

0 1
C      0.00  0.00  0.00
H      0.00  0.00  1.07
H      0.92  0.00 -0.53
C     -1.17  0.00 -0.68
H     -2.09  0.00 -0.14
O     -1.17  0.00 -2.11
H      6      B      4      A      1      D      0

      B      0.9600
      A      109.50
      D      180.00
```

TP 2.1

Détermination des propriétés moléculaire

2.1- Les Orbitales Moléculaires (POP)

Après avoir exploré dans la première partie de ce polycopié de TP la surface d'énergie potentielle avec les mots clefs : SP, OPT, FREQ et SCAN, nous allons, dans cette deuxième série de travaux pratiques, travailler sur les propriétés physiques et chimiques des molécules comment les évaluer et quoi elles servent.

L'utilisateur de Gaussian peut à présent réaliser un scan sur la SEP, rechercher les minimums et les maximums et déterminer le minimum global correspondant à la structure la plus stable.

Une fois la structure recherchée est obtenue, nous connaissons ces paramètres géométriques sont optimisés. Maintenant, nous souhaitons connaître davantage sur cette structure : les orbitales moléculaires, les densités électroniques, les grandeurs spectroscopiques, les polarisabilités, les grandeurs thermodynamiques, ...

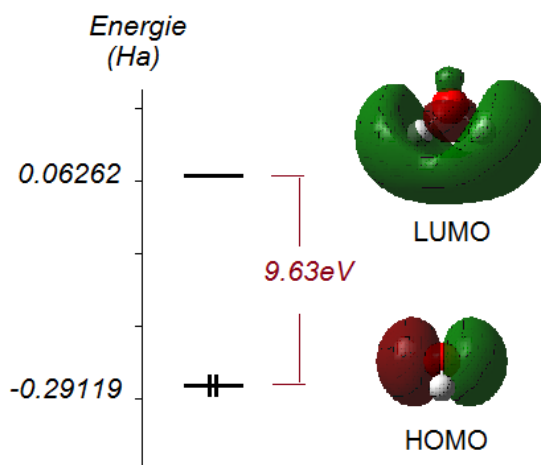
Dans ce premier TP de cette série nous allons aborder les orbitales moléculaires. Aussi, si nous souhaiterions obtenir les informations sur les orbitales moléculaires dans le fichier *.out, il faut ajouter le mot clef 'Pop=Full' dans le *Route section* de la fenêtre de Gaussian.

Exemple2.1.01 *détermination des orbitales moléculaires de la molécule d'eau*

Pour cela réalisons le calcul suivons avec Gaussian :

```
# RB3LYP/6-31G(d) POP=Full Test
Optimization calculation on H2O
O 1
O
H 1 R
H 1 R 2 A
R=0.9687
A=103.6641
```

Notons qu'un calcul avec le mot clef POP=FULL peut être effectué à n'importe quel point sur la surface d'énergie potentielle et pas uniquement sur les points stationnaires. Ici, dans cet exemple nous avons pris les valeurs des paramètres

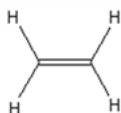


Remarque :

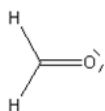
Il ne faut pas perdre de vue que les OMs n'ont pas de sens physique c'est plutôt leurs carrés qui représentent les densités de probabilités de présences.

Néanmoins, une étude qualitative basée sur la forme et la localisation des OMs révèle de précieuses informations sur la réactivité (régio et stéréosélectivité) chimique de la molécule.

Exemple2.1.02 Comparaison entre les OMs frontières de l'éthylène et du formaldéhyde



Optimiser les structures géométriques de l'éthylène et du formaldéhyde, réaliser un calcul de fréquences pour vérifier que c'est sont des minimums.



Déterminer les énergies des orbitales moléculaires frontières. Représenter les diagrammes énergétiques tout en représentant la forme des OMs frontières. Déterminer comment s'effectue la première transition électronique ; préciser de quel niveau à quel niveau cette transition a lieu et l'énergie correspondante en eV.

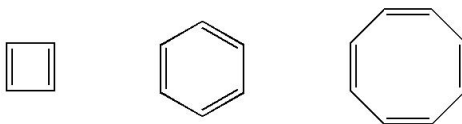
2. Exercices

Exercice2.1.01 Effet de la longueur de la chaîne conjuguée sur le gap énergétique HOMO – LUMO : molécules linéaires et cycliques

1- Dans cet exercice, on se propose de calculer la valeur du gap énergétique (ΔE) HOMO – LUMO pour une série de polyènes linéaires. Tracer la variation de ΔE en fonction de N (le nombre d'atomes de carbone de la chaîne). Utiliser la modèle B3LYP/3-21G.



2- Dans cet exercice, on se propose de calculer la valeur du gap énergétique (ΔE) HOMO – LUMO pour une série d'annulènes. Tracer la variation de ΔE en fonction de N (le nombre d'atomes de carbone de la chaîne). Utiliser la modèle B3LYP/3-21G.



Exercice2.1.01 *Effet du substituant sur l'énergie et la formation des OMs frontières dans le cas de l'éthylène substitué*



Optimiser les structures les plus stables des composés ci-dessous puis représenter les diagrammes énergétiques de chacun. Commenter les résultats obtenus selon l'effet électro-actif du substituant X (avec X = H, CH₃, OH, NH₂, Br, Cl, F).

TP 2.2

Détermination des propriétés moléculaire

2.2- Les grandeurs thermodynamiques

1. Introduction

L'enthalpie, l'entropie, l'enthalpie libre, la capacité calorifique, ... sont des grandeurs thermodynamiques que l'on peut évaluer avec Gaussian.

Les propriétés thermodynamiques sont des grandeurs moyennes que l'on calcule avec des équations de la mécanique statistique. En effet, chaque propriété est une somme de plusieurs contributions résultant des différents types de mouvements : de translation, électronique, vibrationnel et rotationnel.

Dans ce TP, nous allons exposer la procédure à suivre pour évaluer ces grandeurs thermodynamiques à partir du fichier *.out généré par le logiciel Gaussian. Pour cela prenons un exemple d'application.

2. Calcul des grandeurs thermodynamiques

Exemple2.2.01 *Etude de la thermochimie du propène.*

Lancer le calcul suivant avec Gaussian :

```
# B3LYP/6-31G(d) OPT FREQ TEST
Thermochimie du propène
0 1
C          1.204 -0.203  0.000
H          2.132  0.353  0.000
H          1.270 -1.289 -0.000
C          0.035  0.439  0.000
H         -0.039  1.523  0.000
C         -1.371 -0.186  0.000
H         -1.491 -0.794  0.872
H         -2.107  0.589  0.001
H         -1.493 -0.791 -0.874
```

Dans le fichier *.out, chercher le mot '*Frequencies*' pour vérifier que l'on est bien à l'état stationnaire voulu. Dans ce cas c'est un minimum ; toutes les fréquences sont positives.

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	209.9509	423.9689	588.6202
Red. masses --	1.1618	1.9624	1.2004

Maintenant, cherchons le mot 'Thermochemistry'. En dessous de cette section, toutes les grandeurs thermodynamiques sont données : H, U, G, S et Cv. La première ligne de cette section précise donc les conditions de température et de pression :

```
-----
- Thermochemistry -
-----
Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.
Atom 1 has atomic number 6 and mass 12.00000
```

Aussi, si on ne précise pas dans le fichier d'entrée *.gjf, tous les résultats seront donnés dans les conditions standards de T et de P. Gaussian affiche les isotopes des éléments utilisés. Les moments d'inertie, les températures et les constantes de rotation, l'énergie de vibration au point zero et les températures de vibration sont ensuite donnés.

Les huit lignes suivantes sont les grandeurs que l'on utilise le plus pour les études thermochimiques : les quatre premières sont les corrections à l'énergie au point zero (ZPE), à l'énergie thermique interne (U_{corr}), à l'enthalpie (H_{corr}) et à l'enthalpie libre (G_{corr}).

```
Zero-point correction=          0.080082 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=   0.084160
Thermal correction to Enthalpy= 0.085104
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.055078
```

Les quatre autres lignes sont :

- L'énergie totale du système = E (SCF) + ZPE
- L'énergie électronique + l'énergie thermique = E (SCF) + U_{corr}
- L'enthalpie $H = E$ (SCF) + H_{corr}
- L'enthalpie libre $G = E$ (SCF) + G_{corr}

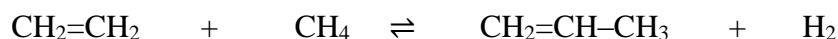
```
Sum of electronic and zero-point Energies= -117.827474
Sum of electronic and thermal Energies= -117.823397
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -117.822452
Sum of electronic and thermal Free Energies= -117.852478
```

L'énergie thermique interne, la capacité calorifique à volume constant et l'entropie du système sont données juste après avec la contribution de chaque type de mouvement:

	E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	52.811	12.918	63.194
Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	37.136
Rotational	0.889	2.981	22.043
Vibrational	51.033	6.957	4.015

Exemple2.2.02 *Etude de la thermochimie de la réaction de formation du propène à partir de l'éthylène et du méthane.*

Soit à déterminer l'enthalpie de la réaction suivante :



- Lancer le calcul d'optimisation et de fréquences pour les différents composés qui interviennent dans cette réaction. Utiliser le modèle B3LYP/6-31G(d).
- Compléter le tableau suivant :

	C ₂ H ₄	CH ₄	CH ₂ CHCH ₃	H ₂
E (SCF)				
ZPE				
U_{corr}				
H_{corr}				
G_{corr}				
E (SCF)+ZPE				
E (SCF)+ U_{corr}				
E (SCF)+ H_{corr}				
E (SCF)+ G_{corr}				

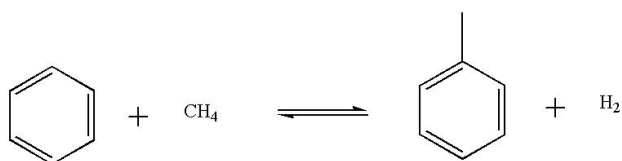
- Evaluer l'enthalpie et l'enthalpie libre de la réaction précédente à l'aide des relations :

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0(\text{Produits}) - \Delta_f H_{298}^0(\text{Réactifs})$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_f G_{298}^0(\text{Produits}) - \Delta_f G_{298}^0(\text{Réactifs})$$

3. Exercices

Exercice2.2.01 *Etude de la thermochimie de la réaction de formation du toluène à partir du benzène et du méthane.*

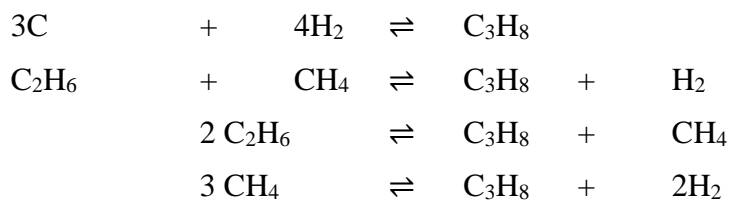


Pour cela réaliser les calculs d'optimisation et de fréquences pour les différents composés qui interviennent dans cette réaction. Utiliser le modèle B3LYP/6-31G(d).

Evaluer l'enthalpie et l'enthalpie libre de réaction à partir des enthalpies des différents composés de la réaction.

Exercice 2.2.01 Etude de la thermochimie de la réaction de formation du propane

Comparer les enthalpies de réaction des réactions de formation du propane suivantes :



TP 2.3

Détermination des propriétés moléculaires

2.3- Les propriétés spectroscopiques

(IR, Raman, RMN)

1. Introduction

Dans ce TP, nous allons déterminer les spectres de vibration IR et Raman et les spectres de résonance magnétique nucléaire.

Nous supposons évidemment que les étudiants connaissent les fondements théoriques de ces méthodes spectroscopiques.

2. Détermination des spectres IR et Raman

Lors d'un calcul de fréquences, Gaussian calcul aussi l'intensité d'absorption IR que l'on peut visualiser avec GaussView.

Exemple 2.3.01 *Etude des spectres IR et Raman du propène.*

Lancer le calcul suivant avec Gaussian sur la molécule $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$:

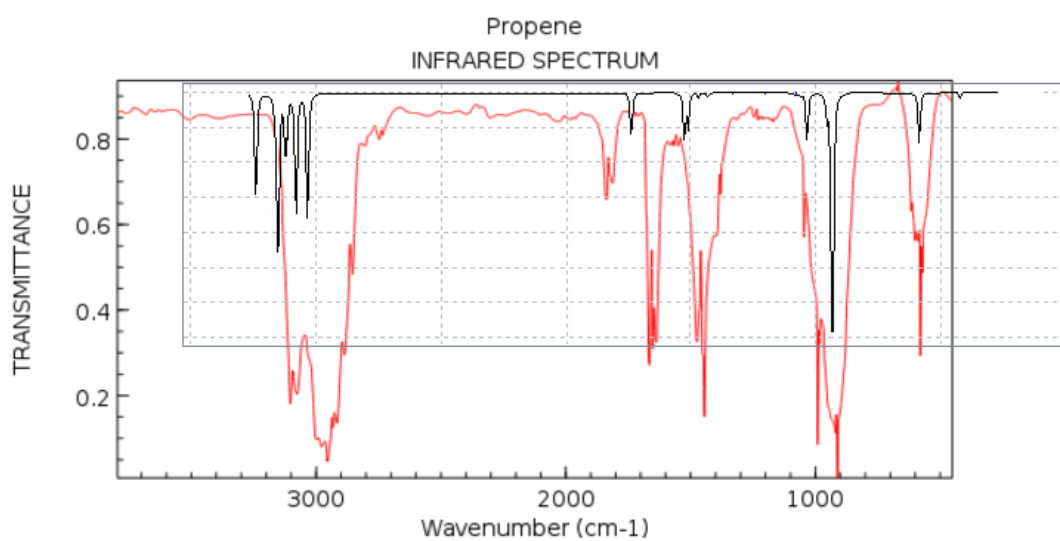
```
#P RB3LYP/6-31g(d) OPT FREQ=RAMAN Scale=0.9613
Spectres IR et Raman du propène
0 1
C          1.204  -0.203  0.000
H          2.132   0.353  0.000
H          1.270  -1.289  0.000
C          0.035   0.439  0.000
H         -0.039   1.523  0.000
C         -1.371  -0.186  0.000
H         -1.491  -0.794  0.872
H         -2.107   0.589  0.001
H         -1.493  -0.791  0.874
```

Dans la *Route section* nous avons rajouté le mot clef '*Raman*' pour déterminer le spectre Raman. '*Scale=0.9613*' a été inséré pour corriger les valeurs des fréquences évaluées. Les erreurs dans le calcul des fréquences sont des erreurs systématiques qui dépendent du modèle de calcul utilisé (de la méthode et de la base). Dans le tableau

suivant, nous avons transcrit quelques facteurs de correction pour le calcul des fréquences (*scaling factors*)³ :

Modèle de calcul	Facteur de correction
QCISD/6-31G(d)	0.9537
B3LYP/6-31G(d)	0.9613
BLYP/6-31G(d)	0.9945
MP2/6-31G(d)	0.9434
B3PW91/6-31G(d)	0.9573
BP86/6-31G(d)	0.9914
HF/6-31G(d)	0.8953

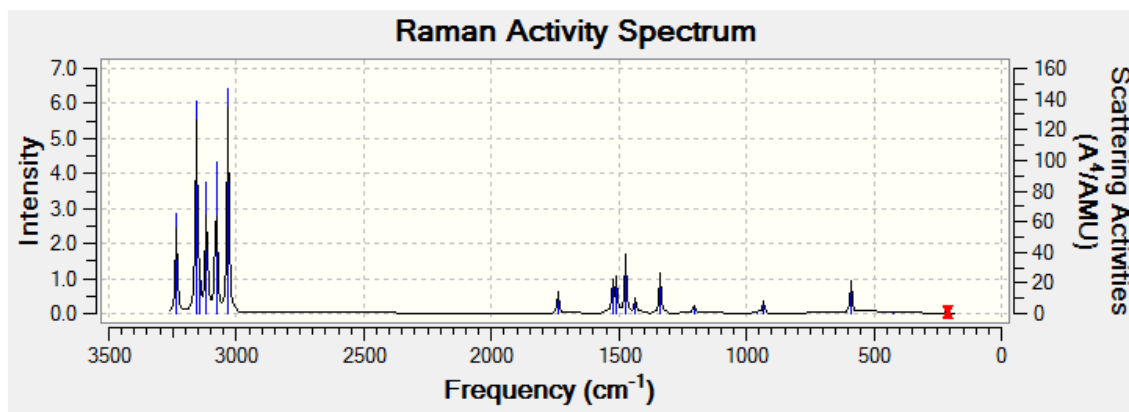
Ouvrir le fichier '*.out' avec GaussView. Dans la figure ci-après, nous avons superposé les spectres IR expérimental (rouge) et théorique (noir).



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Ci-dessous le spectre Raman du propène obtenu au niveau B3LYP/6-31G(d):

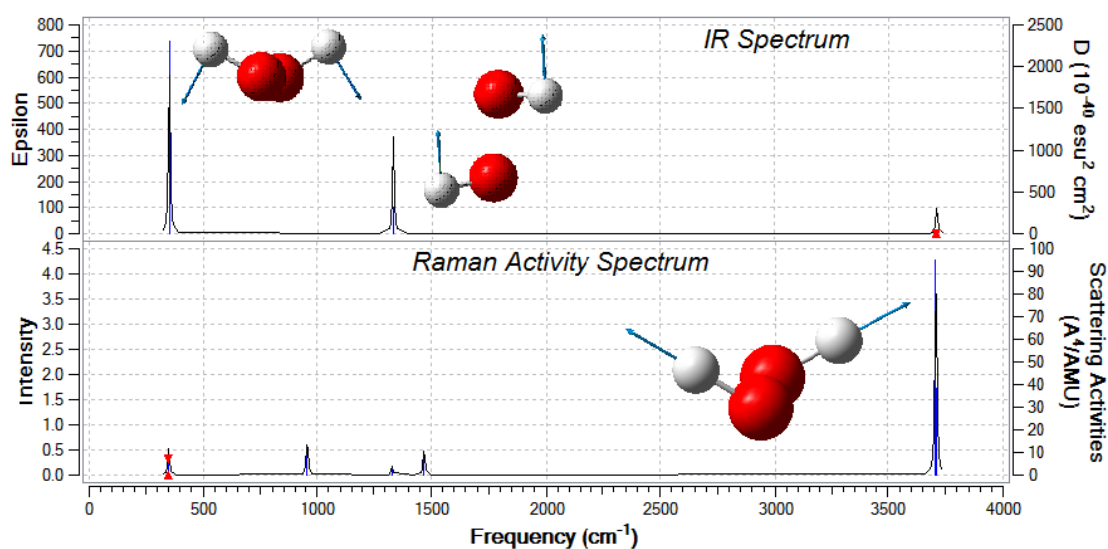
³ http://www.uwyo.edu/kubelka-chem/molecular_modeling_notes_7.pdf



Avec Gaussian, on peut même associer les différents pics obtenus aux modes de vibrations de la molécule. Pour cela, prenons l'exemple simple du H₂O₂.

Exemple2.3.02 Détermination du spectre Raman et IR de l'eau oxygénée.

Lancer le calcul des spectres IR et Raman de la molécule H₂O₂. Associer à chaque pic du spectre le mode de vibration correspondant.



3. Détermination des Spectres RMN H et C

Pour obtenir le spectre RMN il faut rajouter le mot clef 'NMR=GIAO' dans *Route section*.

Exemple2.3.03 Détermination du spectre RMN du propène.

Lancer le calcul suivant avec Gaussian du CH₂=CH-CH₃:

```

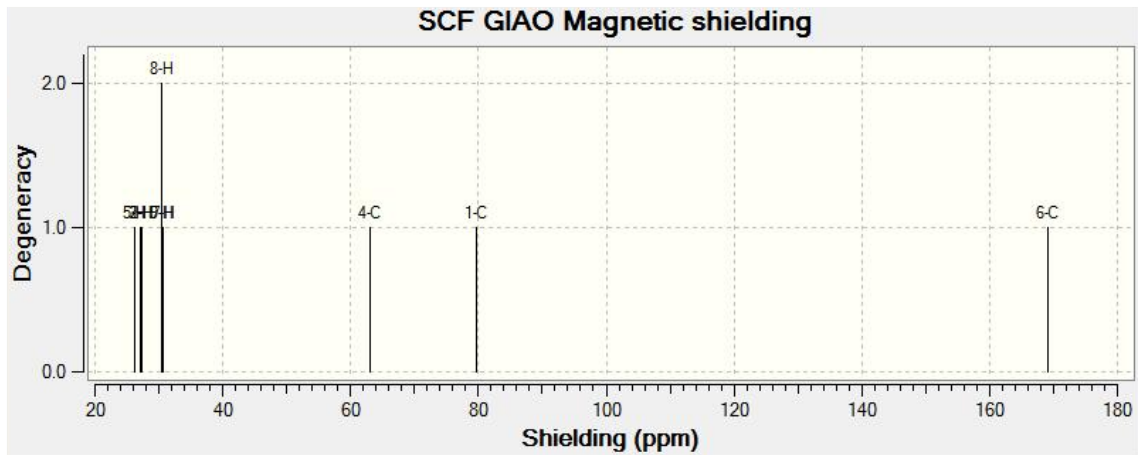
# nmr=giao OPT FREQ RB3LYP/6-31g(d)

RMN du propène

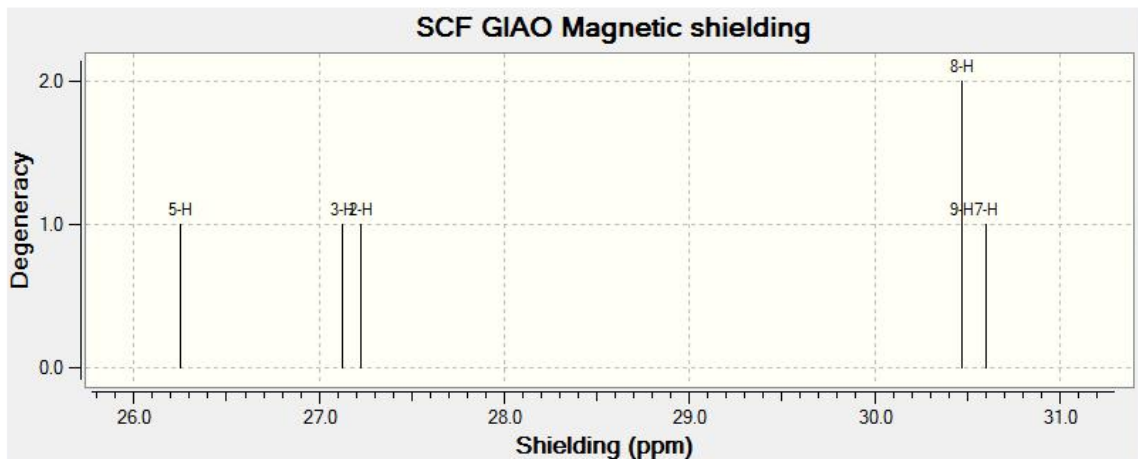
0 1
C          -1.283   -0.220   0.000
H          -2.245    0.284  -0.000
H          -1.305   -1.308  -0.000
C          -0.133    0.455   0.000
H          -0.164    1.546  -0.000
C           1.234   -0.162  -0.000
H           1.181   -1.256   0.001
H           1.812    0.149  -0.880
H           1.812    0.151   0.879

```

Les spectres RMN du carbone et de l'hydrogène obtenus sont :



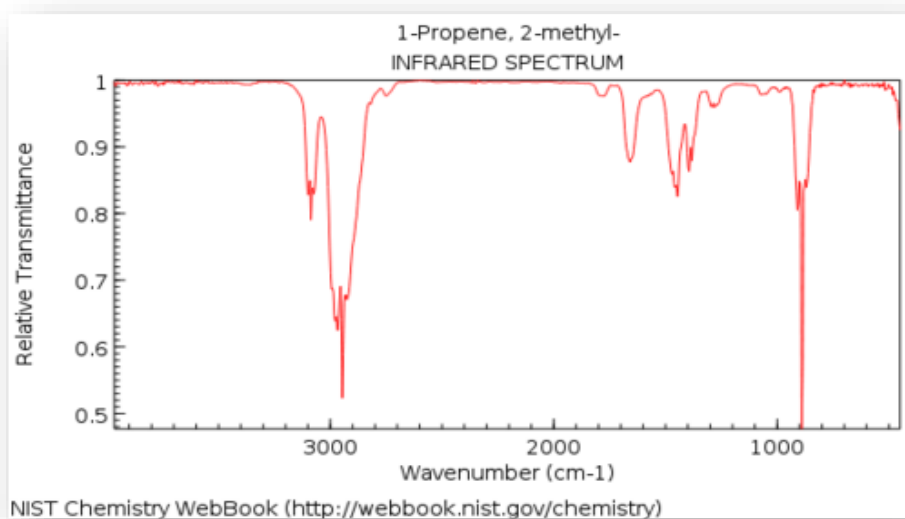
La RMN de l'hydrogène montre que les atomes liés au carbone 6-C présentent des déplacements légèrement différents. L'agrandissement de cette partie du graphe est donné ci-dessous :



4. Exercices

Exercice2.3.01 *Etude du spectre IR du 2-méthylpropène.*

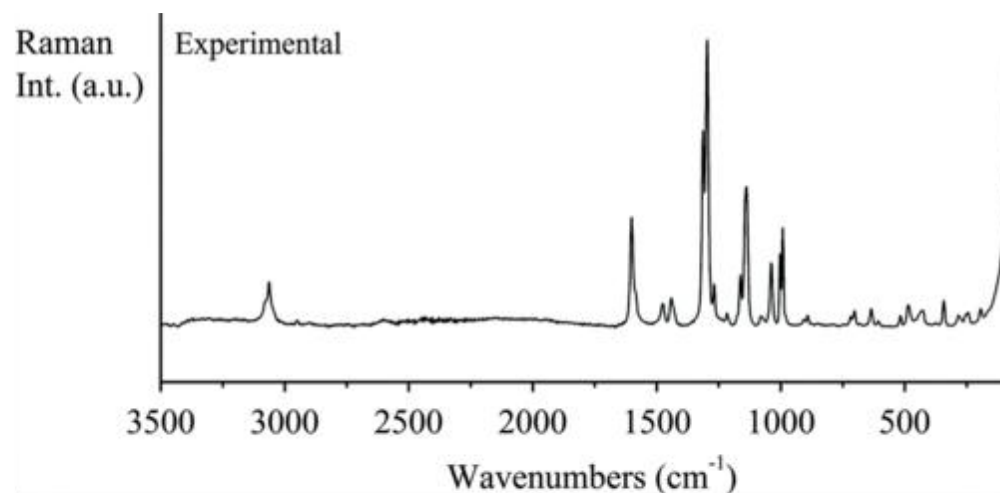
Déterminer théoriquement du 2-méthylpropène au niveau B3LYP/6-31G(d). Comparer au spectre expérimental suivant :



Exercice2.3.02 *Etude du spectre Raman du m-fluorosulfinylaniline.*

Optimiser cette molécule au niveau B3LYP/6-31G(d) suivi d'un calcul de fréquences.

Comparer son spectre Raman obtenu au niveau B3LYP/6-311++G(df,pd) avec le spectre expérimental :



Références:

- [1]. ‘ *Exploring Chemistry with Electronic Structure and Methods*’ J.B. Foresman et Æ. Frisch, Second Edition 1996, ISBN 0-9636769-3-8.
- [2]. http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/l_keywords09.htm
- [3]. <http://www.nist.gov/chemistry-portal.cfm>
- [4]. *Gaussian Guide Reference*: http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/g09help.htm