

TP 1

Outils et Concepts de base

1.1 Objectifs

- Utiliser ChemCompute, Gamess, un éditeur de texte, un tableur
- Visualiser des OM
- Visualiser des Vibrations, Translation, Rotation
- Corriger l'énergie "électronique" avec la ZPE.

1.2 Déroulé

Cette session démarre en salle de TD pour discuter notamment des contenus des fichiers de résultats de calcul. Ensuite la pratique (environ 3h) s'appuie entièrement sur un tutorial de ChemCompute.

1.3 Analyse Input/Output GAMESS

1.3.1 fichier input

Li.inp (ci-dessous) est un fichier d'input pour le logiciel GAMESS pour un atome de Lithium. On y trouve un bloc de contrôle \$CONTRL pour les données de méthodes de calcul, \$SYSTEM pour gérer le système informatique, \$BASIS pour la base de gaussiennes, et \$DATA pour décrire la molécule. Ce fichier texte, d'extension .inp, peut être généré sur le site de Chemcompute, ou fait ailleurs et déposé sur le site de Chemcompute (via le menu "submit your own file").

1. Que signifie la commande "SCFTYP=UHF" ? Pourquoi la multiplicité de spin est-elle de 2 ici ? ("MULT=2")
2. Que vaudraient la multiplicité de spin et la charge totale ("ICHARG=") pour le cation Li^+ ? Et pour le dication Li^{2+} ?
3. Le bloc DATA a une ligne de titre et C1 pour indiquer que le groupe de symétrie est C1. Dessinez dans un repère l'ion moléculaire Li_2^+ . Comment doit-on changer le fichier pour l'ion moléculaire Li_2^+ ? ^(a)
4. Le bloc Basis indique la base 6-31G. Que faudrait-il changer pour avoir la base 6-31G(d) ?

Li.inp

```
$CONTRL SCFTYP=UHF MAXIT=200          RUNTYP=ENERGY          MULT=2          ICHARG=0          $END
$SYSTEM TIMLIM=2879 MWORDS=595  $END

$BASIS  GBASIS=N31  NGAUSS=6          NDFUNC=0 NPFUNC=0 DIFFSP=.False. $END

$DATA
  mon lithium
  C1
  Li      3.0      0.0000      0.0000      0.0000
$END
```

(a). La distance Li-Li dans ce cation sera prise comme valant 2.000 Å.

1.3.2 fichier output

Dans la suite vous trouverez un extrait de son fichier de sortie **Li.out**.

1. On lit qu'il y a 9 fonctions de bases. Il s'agit de gaussiennes ("contractées") de la base 6-31G. Justifiez précisément ce chiffre de 9. ^(b) Que vaudraient ce chiffre si on calculait C₂H₄? (H ne contient pas d'orbitales p sur sa valence)
2. Pourquoi lit-on "THE NUCLEAR REPULSION ENERGY IS 0.000000"? Donnez une expression de l'hamiltonien. Quelle est la référence de l'énergie (le zéro)? On parle d'énergie absolue.
3. Combien d'énergie a été gagnée entre la première et la dernière itération? Donnez la réponse en a.u. (Hartree) et en kJ.mol⁻¹.
4. S-SQUARED fait référence à la valeur moyenne $\langle \hat{S}^2 \rangle$. Pourquoi lit-on S-SQUARED=0.750?
5. Que vaut le potentiel d'ionisation de Li selon Koopmans? Comparez à la valeur expérimentale : 5.392 eV (source NIST - National Institute of Standards and Technology - <http://physics.nist.gov>). On prendra 1 au = 27.211 eV. (on se souvient parfois plus facilement que 0.5 au=13.6 eV, à cause de la 1s de H).
6. Montrez avec la partie ENERGY COMPONENTS que l'énergie absolue -7.43137 H peut se comprendre soit comme la somme de composantes à 0, 1 ou 2 électrons, soit comme la somme de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique.
7. Un second calcul mené sur le cation Li⁺ donne les valeurs suivantes. Calculez son énergie totale (absolue), et donner le potentiel d'ionisation (PI₁) selon la réaction Li → Li⁺ + 1e⁻. On dit que PI₁ est une énergie relative. Expliquez quel est le zéro de cette valeur.
ONE ELECTRON ENERGY = -8.8858347026
TWO ELECTRON ENERGY = 1.6503546786
8. La première orbitale de spin "ALPHA" est à une énergie de -2.4775 a.u. alors que la première orbitale "BETA" est à -2.4611 a.u.. L'écart s'accroît pour les orbitales 2s. Faire un schéma pour représenter ces orbitales le long d'un axe énergie. Placez des flèches pour représenter les spins des électrons sur les niveaux d'énergie.

Li.out

```
*****
*          GAMESS VERSION = 30 JUN 2019 (R1)          *
*          FROM IOWA STATE UNIVERSITY                 *
EXECUTION OF GAMESS BEGUN Thu Jun 24 09:06:08 2021
-----
BASIS OPTIONS
-----
GBASIS=N31          IGAUSS=          6          POLAR=NONE
NDFUNC=             0          NFFUNC=          0          DIFFSP=          F

THE POINT GROUP OF THE MOLECULE IS C1
THE ORDER OF THE PRINCIPAL AXIS IS      0

ATOM      ATOMIC      COORDINATES (BOHR)
CHARGE          X          Y          Z
LI          3.0      0.0000000000      0.0000000000      0.0000000000

ATOMIC BASIS SET
-----
SHELL TYPE  PRIMITIVE      EXPONENT      CONTRACTION COEFFICIENT(S)
LI
  1   S      1          642.4189150      0.002142607810
  1   S      2          96.7985153      0.016208871501
  1   S      3          22.0911212      0.077315572504
```

(b). La lettre **S** signifie orbitale *ns*, donc **1** seule orbitale atomique; tandis que la lettre **L** signifie que la gaussienne est utilisée pour **1** orbitale *ns* et aussi pour les **3** orbitales *np*. On obtient ainsi **4** orbitales atomiques, par exemple 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z).

1	S	4	6.2010702	0.245786052013	
1	S	5	1.9351177	0.470189004025	
1	S	6	0.6367358	0.345470845019	
2	L	7	2.3249184	-0.035091745735	0.008941508043
2	L	8	0.6324304	-0.191232843103	0.141009464046
2	L	9	0.0790534	1.083987794916	0.945363695309
3	L	10	0.0359620	1.000000000000	1.000000000000

TOTAL NUMBER OF BASIS SET SHELLS = 3
 NUMBER OF CARTESIAN GAUSSIAN BASIS FUNCTIONS = 9
 NUMBER OF ELECTRONS = 3
 CHARGE OF MOLECULE = 0
 SPIN MULTIPLICITY = 2
 NUMBER OF OCCUPIED ORBITALS (ALPHA) = 2
 NUMBER OF OCCUPIED ORBITALS (BETA) = 1
 TOTAL NUMBER OF ATOMS = 1
 THE NUCLEAR REPULSION ENERGY IS 0.0000000000

 UHF SCF CALCULATION

ITER	EX	TOTAL ENERGY	E CHANGE	DENSITY CHANGE	DIIS ERROR
1	0	-7.4269361589	-7.4269361589	0.142203727	0.000000000
2	1	-7.4310411032	-0.0041049443	0.047497446	0.000000000
3	2	-7.4313430088	-0.0001801240	0.035291314	0.002486381
4	3	-7.4313717945	-0.0000287857	0.003687011	0.000656321
5	4	-7.4313723130	-0.0000005185	0.000571931	0.000169562
6	5	-7.4313723356	-0.0000000226	0.000022292	0.000003793
7	2	-7.4312358148	-0.0000000000	0.000000927	0.000000000
8	3	-7.4312358148	-0.0000000000	0.000000379	0.000000000

 DENSITY CONVERGED

FINAL UHF ENERGY IS -7.4312358148 AFTER 8 ITERATIONS

 SPIN SZ = 0.500
 S-SQUARED = 0.750

----- ALPHA SET -----

EIGENVECTORS

			1	2	3	4	5
			-2.4775	-0.1958	0.0373	0.0373	0.0373
		A		A	A	A	A
1	LI 1	S	0.999170	-0.184055	0.000000	-0.000000	0.000000
2	LI 1	S	0.014520	0.391826	0.000000	-0.000000	0.000000
3	LI 1	X	-0.000000	-0.000000	-0.002004	0.121300	-0.104203
4	LI 1	Y	-0.000000	-0.000000	0.159355	0.010207	0.008816
5	LI 1	Z	-0.000000	-0.000000	-0.013338	0.103721	0.120996
6	LI 1	S	-0.007086	0.647031	0.000000	-0.000000	0.000000
7	LI 1	X	-0.000000	-0.000000	-0.010868	0.657725	-0.565017
8	LI 1	Y	-0.000000	-0.000000	0.864069	0.055344	0.047805
9	LI 1	Z	-0.000000	-0.000000	-0.072320	0.562405	0.656075

----- BETA SET -----

EIGENVECTORS

			1	2	3	4	5
			-2.4611	0.0322	0.0715	0.0715	0.0715

			A	A	A	A	A
1	LI	1	S	0.998950	-0.199618	0.000000	-0.000000
2	LI	1	S	0.017045	-0.181887	0.000000	-0.000000
3	LI	1	X	-0.000000	-0.000000	0.000800	-0.074928
4	LI	1	Y	-0.000000	-0.000000	-0.075097	-0.000373
5	LI	1	Z	-0.000000	-0.000000	0.004638	0.006879
6	LI	1	S	-0.007968	1.180164	0.000000	-0.000000
7	LI	1	X	-0.000000	-0.000000	-0.011264	1.054891
8	LI	1	Y	-0.000000	-0.000000	1.057266	0.005258
9	LI	1	Z	-0.000000	-0.000000	-0.065298	-0.096848

..... END OF UHF CALCULATION

ENERGY COMPONENTS

ONE ELECTRON ENERGY =	-9.7270953232
TWO ELECTRON ENERGY =	2.2957229876
NUCLEAR REPULSION ENERGY =	0.0000000000

TOTAL ENERGY =	-7.4313723356
ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =	2.2957229876
NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =	-17.1851469469
NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY =	0.0000000000

TOTAL POTENTIAL ENERGY =	-14.8894239593
TOTAL KINETIC ENERGY =	7.4580516237

STEP CPU TIME = 0.15 TOTAL CPU TIME = 0.2 (0.0 MIN)

TOTAL WALL CLOCK TIME= 0.3 SECONDS, CPU UTILIZATION IS 92.59%

1.4 Calculs sur le site ChemCompute

On suivra l'activité déjà préparée par la plateforme pour H_2 et le benzène. Dans Chemcompute.org suivre [Gamess/Psi4] [Gamess Information & Experiments].

Puis dans les menus de ChemCompute (à droite) suivre

- GAMESS Experiments (15)
- étendre le sous menu "Physical Chemistry"
- sélectionner le "**Lab Experiment**" du sous-menu "**Molecular Orbitals, Vibrational Spectra, and Relative pKa Calculations**"

1.4.1 Modifications générale par rapport aux menus

Durant votre travail, vous suivez les directives donnée sur ChemCompute, mais les points suivants sont à signaler :

- Le bouton "**Next**" doit être utilisé pour passer du "**3D panel**" au "**Set Parameter**"
- Sauf mention contraire, on décochera la case "**Use Symmetry**"
- Visualiser le fichier d'entrée (input file) que vous allez soumettre : appuyer sur le bouton gris "**Optional : Edit input file**". Les séquences finissent par \$END Les plus importantes sont
 - \$CONTROL qui définit la méthode de calcul (SCFTYP et DFTTYP) et le type de travail (RUNTYP=ENERGY,OPTIMIZE,HESSIAN) On y trouve aussi la charge et la multiplicité de spin de la molécule.
 - \$BASIS qui définit la base de gaussienne
 - \$DATA qui donne la géométrie de départ
- Reporter le numéro de job et les résultats dans un fichier tableur de travail (évitons d'utiliser une calculatrice).

1.4.2 Travail spécifique (en + des consignes du site web)

(1) MO's of H_2

1. Dans les "Vibrations", dénombrez les translations, les rotations et dénombrez les vibrations.
2. Pour la visualisation des OM
 - Commentez dans votre rapport l'effet du cut-off.
 - Notez la présence de 4 orbitales moléculaires pour H_2 . Discutez en avec l'enseignant si nécessaire.
3. Avec le bouton "Thermo" faites apparaître les données de thermodynamique. Reportez vous à notre page "thermo" sur le site web des TP pour attribuer les grandeurs importantes telles que la correction "ZERO POINT ENERGY" ou ZPC. Nous utiliserons cette correction "E" pour corriger l'énergie "électronique" (E_{el}), Ce qui donne l'énergie interne à 0K $U_0 = E_{el} + ZPC$. Vous utiliserez systématiquement U_0 dans les TP de cette année. Puisque l'on utilise toujours des différences d'énergies, et puisque les autres corrections sont essentiellement des constantes, on considèrera que les écarts d'énergie $\Delta U_0 = \Delta H_{298}$, et en phase gaz.
4. Téléchargez le fichier "out", ouvrez le avec un éditeur de texte (Notes ou SublimeText par exemple)
 - A la mention "***** **EQUILIBRIUM GEOMETRY**" Notez la décomposition de l'énergie en termes positifs (répulsion) ou négatifs.
 - Notez comment les orbitales sont écrites de façon littérale.
 - A la mention "**THERMOCHEMISTRY AT T=** " On retrouve les données de thermochimie vues plus haut.

(2) Benzene

- Notez que le calcul AM1 donne des OM de valence assez pertinentes (contrairement à ce qu'annonce le texte)
- La symétrie est normalement D_{6h} mais on peut calculer avec des symétries moins hautes (C_{2v} , ou même C_1). Selon la symétrie utilisée, le fichier input peut ne pas contenir 12 atomes, mais 4, ou même 2. Expliquez.