

TP 2

Spectre IR , Energies, Niveaux

Recommendations :

- Donnez des noms de Job évocateurs de leurs contenus (dans "Name for input file").
- Dans le compte rendu, précisez les numéros de vos jobs (cochez les comme "public" dans votre dashboard).

2.1 Objectifs

- Optimiser la géométrie en minimisant l'énergie.
- Visualiser les modes normaux de vibration et simuler un spectre IR
- Visualiser les orbitales
- Étudier des isomères de constitution

2.2 Spectre IR du méthanal

Les spectres IR présentent les signatures des modes de vibration (bending, stretching, etc), résultats de déplacements relatifs des noyaux dans une molécule, laissant immobile son centre de gravité (modes de vibration internes). ^(a)

2.2.1 Optimiser la Géométrie et Approximation harmonique

- Sur chemcompute.org, avec le menu "Gamess">"Submit a job", construire la molécule de formaldéhyde ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$) et la transférer au visualiseur 3D. Une préoptimisation de la géométrie de la molécule et une détection de groupe de symétrie est faite. **A ce stade on doit se débarrasser du groupe de symétrie (C_{2v})** : Cette version de GAMESS calcule (en DFT) les spectres IR, mais sans utiliser la symétrie. Vous devez décocher la case correspondante.
- En pressant le bouton next on accède à l'éditeur d'options pour le logiciel Gamess, qui effectue le calcul quantique. Voici les choix que vous devez faire à ce stade : ^(b)
 1. Name for input file : OPT FREQ Methanal ^(c)
 2. Comment : Formaldehyde OPT FREQ
 3. Charge : 0
 4. Multiplicity : 1
 5. Type : Geometry Optimization
 6. Add-Ons : IR
 7. Basis Set : 6-31G*
 8. Molecular Orbital Method : RHF
 9. DFT Functional : B3LYP
 10. PCM Solvent : None
 11. Computer Cluster : auto
 12. Processor Cores : 1
 13. Time Limit : 1 hour
 14. Advanced options : Analytic Derivative on force constant

(a). De plus, dans la phase gazeuse, les molécules se déplacent librement dans l'espace (translations et rotations).

(b). Vous devez vous faire expliquer ces choix, et noter les indications sur votre cahier.

(c). Toujours mettre ici description succincte mais précise

- la case grise "Optional : Edit input file" vous permet d'afficher le fichier de commande que vous allez soumettre au programme Gamess. Remarquez la structure de commandes débutant par exemple par "\$BASIS" et finissant par "\$END". Entre les 2 se trouvent les options relatives à la base de gaussiennes.
 - de même dans \$CONTRL se trouvent les options de méthode et objectifs du calcul : RUNTYP=OPTIMIZE , DFTTYP=B3LYP, MULT=1 et ICHARG=0.
 - dans \$STATPT on trouve des options relatives à l'optimisation, c'est-à-dire la recherche de STATIONary PoinTs.
 - dans \$FORCE on donne les options pour le calcul de forces, ce qui permettra de simuler le spectre Infra Rouge (option IR demandée).
- Soumettre le calcul en cliquant le bouton bleu "Submit Job".
- Tout job lancé pourra être suivi dans votre "Dashboard", qui accessible par le lien en haut à droite (en blanc sur fond noir). Le tableau de vos jobs contient notamment un Statut (Submitting, Active, Complete), un résultat (Success, Error) et une date. La ligne du dessous contient un descriptif et les mots que vous avez écrit dans la rubrique "Name for input file". Un bouton "Cancel" permet d'arrêter un calcul en cours. La case recherche (Search) vous permet de sélectionner vos job en filtrant les occurrences que vous avez écrit en "Name for input file". Vous devez noter dans votre cahier de labo le numéro de job avec un commentaire suffisamment parlant. La case "public", si elle est cochée, permet de partager votre travail avec d'autres utilisateurs, vos enseignants en particulier. Dans vos compte-rendus vous devez donner les numéros des jobs qui sont pertinents, et les rendre "public".

2.2.2 Résultats

A la suite de ce premier calcul, vous allez visualiser vos résultats de 2 façons.

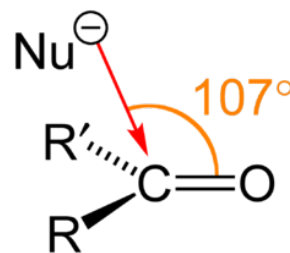
- Par le fichier "out" : c'est un fichier texte que vous devez récupérer avec le bouton "Download output file". Cela sauvera sur votre ordinateur le travail fait sur ChemCompute, sous la forme d'un long fichier texte, difficile à lire, mais contenant toutes les informations. Il existe de nombreux freeware permettant de visualiser ce fichier ".out", mais on peut aussi l'éditer. De même que vous pouvez sauver l'output, l'input peut aussi être récupéré en vue de modifications.
- Graphiquement : en cliquant sur le numéro de job (lien) vous obtenez les outils de visualisation pour ce fichier. Ils permettent de visualiser la molécule, de mesurer des distances ou des angles, tracer les orbitales, animer les vibrations, voir le spectre IR simulé, etc.

2.2.3 Résultats pour le formaldéhyde

Etudiez votre molécule pour connaître par vous même le nombre d'électrons de la molécule, ce qui vous donnera accès aux orbitales HOMO et LUMO. De même le nombre de degrés de liberté pour mieux comprendre les vibrations proposées.

- Visualiser les OM du formaldéhyde. Identifier chaque OM de la molécule. Le "slider" "MO Cutoff" permet de jouer sur l'extension spatiale des OM. Pour le méthanal, une valeur de 0.15 est bien. Sélectionnez pour votre rapport celle qui vous paraissent les plus remarquables, en expliquant pourquoi elles vous paraissent importantes.

- Pour les OM π et π^* . On doit voir que l'OM π est polarisée vers l'oxygène tandis que π^* est plutôt polarisée vers le carbone. Un diagramme d'interaction prenant en compte qualitativement l'électronégativité de ces atomes permet de comprendre ce point, et de discuter de l'angle d'attaque d'un nucléophile sur ce type de groupement d'atomes.
- Commentez brièvement la nature des orbitales HOMO et LUMO. En reliant le dessin à des propriétés très courante en chimie (attaque électrophile, catalyse acide vs nucléophile).



- Dans ce calcul nous avons non seulement demandé d'optimiser la géométrie de la molécule, (5. Type : Geometry Optimization) mais nous avons aussi demandé un calcul de spectre Infra rouge (6. Add-Ons : IR). Ceci permet de vérifier la nature du point stationnaire en étudiant si il y a des fréquences de vibration imaginaires / négatives. ^(d)

La géométrie obtenue correspond-elle à un minimum sur la surface d'énergie potentielle ?

- Visualiser les fréquences IR et Raman, afficher le spectre IR.

Identifiez la fréquence d'élongation de la double liaison C=O ? Comparez à des données expérimentales.

2.3 Isomères

2.3.1 Propenol au niveau HF/6-31G(d)

Le propenol (C_3H_6O) a 5 isomères. Dessinez les, puis classez les par énergie interne à 0K (U_0) en prenant par exemple l'acétone comme référence (donc vous donnerez dans un tableau les ΔU_0 , avec comme zéro l'énergie HF/6-31G(d) de l'acétone, corrigée de sa ZPE).

2.3.2 Niveaux de calcul

GAMESS propose de nombreux niveaux de calculs différents. On peut changer la méthode (par exemple utiliser la DFT B3LYP au lieu de HF) ou changer la base de gaussienne (par exemple utiliser la base 3-21G au lieu de 6-31(G)). Il faut toujours utiliser un niveau de calcul identique pour comparer des molécules. Nous avons préparé les jobs (publiques) 623623-623635 623637 et 623639 Utilisez ces résultats pour

- Montrer que l'écart d'énergie électronique entre l'acétone au niveau HF/6-31(G) et HF/3-21G est très grand (le donner)
- Montrer que l'écart d'énergie électronique entre l'acétone au niveau HF/6-31(G) et B3LYP/6-31G(d) est très grand (le donner).
- Montrer que l'écart d'énergie de ZPE entre l'acétone au niveau HF/6-31(G) et HF/3-21G est assez petit, quelques kJ/mol.
- Montrer que l'écart d'énergie de ZPE entre l'acétone au niveau HF/6-31(G) et B3LYP/6-31G(d) est petit, une dizaine de kJ/mol.
- Montrer que l'ordre énergétique des isomères est le même quelque soit le niveau de calcul, tant que le même niveau de calcul est utilisé.

Conclure que si on utilise :

pour l'acétone une énergie HF/6-31G(d) sans correction de ZPE

pour le propanal une énergie B3LYP/6-31G(d) corrigée de ZPE

(d). GAMESS donne les fréquences des 3N déplacements, qui incluent 3 translations et 3 rotations.

pour l'époxy une énergie B3LYP/6-31G(d) sans correction de ZPE
pour les enols une énergie HF/6-31G(d) corrigée de ZPE

On trouve n'importe quoi (donnez les valeurs en prenant toujours l'acétone comme référence).

2.4 À retenir

Concept :

- Optimisation de la géométrie de molécules
- Spectre IR et modes de vibration visualisables
- Attention aux niveaux de calculs

Technique :

- Construction d'une molécule
- Utiliser les outils de base de chemcompute
- Utiliser les consignes de base de GAMESS
- Retrouver un job par son numéro
- Editer un fichier

2.4.1 Compte rendu

Avec votre compte rendu vous rendrez l'exercice 6.

Dans le compte rendu vous devrez faire quelques rappels à des thèmes que vous avez vu au cours de vos années à l'Université (et avant) : VSEPR, diagrammes d'OM, symétrie, énergie d'une orbitale, répulsion/attraction de charge électriques, etc. Pour la forme, reportez vous au mémo sur les comptes rendus dans le site web de documentation.