

Chapitre IV

Calculs SCF avec le programme *Gaussian*

1. Premier contact avec *Gaussian* : H₂ en base minimale

1.2. Structure d'un fichier de données *Gaussian*

Le fichier des données pour le calcul SCF, base STO-3G de H₂ avec une distance internucléaire de 0,74 Å est présenté ci-dessous.

\$ RunGauss	
# STO-3G ginput pop=regular test,	Mots-clés
*** H2 ****	Titre (libre)
0 1	Charge totale, multiplicité de spin
h	
h 1 0.74	Atomes et géométrie moléculaire

Les mots-clés décrivent le type de calcul souhaité, la base etc. La méthode SCF et la base STO-3G sont les options par défaut. Chaque mot-clé (indifféremment en majuscules ou minuscules) doit être séparé du précédent par un espace ou une virgule ou une barre inclinée (/). Ils peuvent occuper plusieurs lignes et se terminent par une interligne.

ginput (facultatif) demande l'impression de la base dans le fichier de résultats

pop définit l'option d'impression des orbitales et des « populations » électroniques

= full	impression de toutes ces données
=regular	limitées aux 5 HO et 5BV
= none	aucune

test signifie que les résultats ne doivent pas être archivés dans un fichier supplémentaire.

Les atomes sont définis par leur symbole chimique ou leur numéro atomique. La géométrie peut être donnée en coordonnées cartésiennes, ou, comme c'est le cas ici, en coordonnées

internes (appelée aussi *matrice Z*). Chaque atome est défini par rapport à 3 atomes précédents par une distance r , un angle a et un dièdre d .

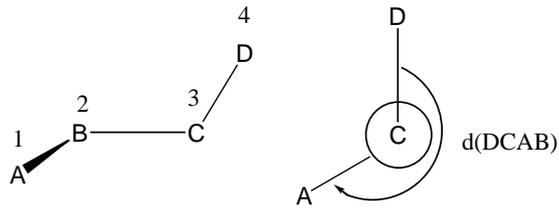


Fig. 1. Coordonnées internes

Pour les 4 atomes A, B, C et D de la Fig. 1, les coordonnées internes s'écrivent, les atomes étant repérés par leur numéro d'ordre

A						
B	1	$r(\text{AB})$				
C	2	$r(\text{BC})$	1	$a(\text{CBA})$		
D	3	$r(\text{DC})$	2	$a(\text{DCB})$	1	$d(\text{DCAB})$

r et a sont en valeur absolue, tandis que le dièdre d est positif dans le sens indiqué dans la fig. 1. Une interligne est obligatoire après la géométrie. Les nombre réels doivent être affectés d'un point décimal (ex : 2. et non 2) pour les distinguer des entiers.

1.2. Fichier de résultat : analyse et signification des grandeurs calculées

```
Entering Gaussian System, Link 0=/usr/local/g98b/g98b
Initial command:
```

```
*****
Gaussian 98: IBM-RS6000-G98RevA.7 11-Apr-1999
                27-Sep-2002
*****
```

```
-----
# STO-3G gfinput pop=regular test,
-----
```

```
1/38=1/1;
2/17=6,18=5/2;
3/11=9,24=10,25=1,30=1/1,2,3;
4/1;
5/5=2,32=1,38=4/2;
6/28=1/1;
```

99/5=1,9=1/99;

 *** H2 ****

Symbolic Z-matrix:

Charge = 0 Multiplicity = 1

h

h 1 0.74

 Z-MATRIX (ANGSTROMS AND DEGREES)
 CD Cent Atom N1 Length/X N2 Alpha/Y N3 Beta/Z J

 1 1 H
 2 2 H 1 .740000(1)

Z-Matrix orientation:

 Center Atomic Atomic Coordinates (Angstroms)
 Number Number Type X Y Z

 1 1 0 .000000 .000000 .000000
 2 1 0 .000000 .000000 .740000

Stoichiometry H2

Framework group D*H[C*(H.H)]

Deg. of freedom 1

Full point group D*H NOP 8

Largest Abelian subgroup D2H NOP 8

Largest concise Abelian subgroup C2 NOP 2

Standard orientation:

 Center Atomic Atomic Coordinates (Angstroms)
 Number Number Type X Y Z

 1 1 0 .000000 .000000 .370000
 2 1 0 .000000 .000000 -.370000

Rotational constants (GHZ): .0000000 1831.4651827 1831.4651827

Isotopes: H-1,H-1

Standard basis: STO-3G (5D, 7F)

Basis set in the form of general basis input:

1 0

S 3 1.00

.3425250914D+01 .1543289673D+00

.6239137298D+00 .5353281423D+00

.1688554040D+00 .4446345422D+00

2 0

S 3 1.00

.3425250914D+01 .1543289673D+00

.6239137298D+00 .5353281423D+00

.1688554040D+00 .4446345422D+00

There are 1 symmetry adapted basis functions of AG symmetry.
 There are 0 symmetry adapted basis functions of B1G symmetry.
 There are 0 symmetry adapted basis functions of B2G symmetry.
 There are 0 symmetry adapted basis functions of B3G symmetry.
 There are 0 symmetry adapted basis functions of AU symmetry.
 There are 1 symmetry adapted basis functions of B1U symmetry.
 There are 0 symmetry adapted basis functions of B2U symmetry.

There are 0 symmetry adapted basis functions of B3U symmetry.
 Crude estimate of integral set expansion from redundant integrals=1.000.
 Integral buffers will be 262144 words long.
 Raffennetti 1 integral format.

Two-electron integral symmetry is turned on.

2 basis functions 6 primitive gaussians

1 alpha electrons 1 beta electrons

nuclear repulsion energy .7151043905 Hartrees.

One-electron integrals computed using PRISM.

NBasis= 2 RedAO= T NBF= 1 0 0 0 0 1 0

0

NBsUse= 2 1.00D-04 NBFU= 1 0 0 0 0 1 0

0

Projected INDO Guess.

Initial guess orbital symmetries:

Occupied (SGG)

Virtual (SGU)

Warning! Cutoffs for single-point calculations used.

Requested convergence on RMS density matrix=1.00D-04 within 64 cycles.

Requested convergence on MAX density matrix=1.00D-02.

Requested convergence on energy=5.00D-05.

Keep R1 integrals in memory in canonical form, NReq= 405940.

SCF Done: E(RHF) = -1.11675931030 A.U. after 2 cycles

Convrg = .0000D+00 -V/T = 1.9296

S**2 = .0000

Population analysis using the SCF density.

Orbital Symmetries:

Occupied (SGG)

Virtual (SGU)

The electronic state is 1-SGG.

Alpha occ. eigenvalues -- -.57855

Alpha virt. eigenvalues -- .67114

Molecular Orbital Coefficients

		1	2
		(SGG)--O	(SGU)--V
EIGENVALUES	--	-.57855	.67114
1 1	H 1S	.54884	1.21245
2 2	H 1S	.54884	-1.21245

DENSITY MATRIX.

		1	2
1 1	H 1S	.60246	
2 2	H 1S	.60246	.60246

Full Mulliken population analysis:

		1	2
1 1	H 1S	.60246	
2 2	H 1S	.39754	.60246

Gross orbital populations:

		1
1 1	H 1S	1.00000
2 2	H 1S	1.00000

Condensed to atoms (all electrons):

		1	2
1	H	.602456	.397544
2	H	.397544	.602456

Total atomic charges:

```

      1
  1 H      .000000
  2 H      .000000
Sum of Mulliken charges=      .00000
Atomic charges with hydrogens summed into heavy atoms:

```

```

      1
  1 H      .000000
  2 H      .000000
Sum of Mulliken charges=      .00000
Electronic spatial extent (au): <R**2>=      4.7861
Charge=      .0000 electrons
Dipole moment (Debye):
  X=      .0000   Y=      .0000   Z=      .0000   Tot=      .0000

```

```

Quadrupole moment (Debye-Ang):
  XX=     -1.8475   YY=     -1.8475   ZZ=     -1.4274
  XY=      .0000   XZ=      .0000   YZ=      .0000

```

```

Octapole moment (Debye-Ang**2):
  XXX=      .0000   YYY=      .0000   ZZZ=      .0000   XYY=      .0000
  XXY=      .0000   XXZ=      .0000   XZZ=      .0000   YZZ=      .0000
  YYZ=      .0000   XYZ=      .0000

```

```

Hexadecapole moment (Debye-Ang**3):
  XXXX=     -1.5301   YYYY=     -1.5301   ZZZZ=     -2.4115   XXXY=      .0000
  XXXZ=      .0000   YYYX=      .0000   YYYZ=      .0000   ZZZX=      .0000
  ZZZY=      .0000   XXYY=     -0.5100   XXZZ=     -0.6678   YYZZ=     -0.6678
  XXYZ=      .0000   YYXZ=      .0000   ZZXY=      .0000

```

N-N= 7.151043905405D-01 E-N=-3.707906828197D+00 KE= 1.201287188966D+00

```

Symmetry AG   KE= 1.201287188966D+00
Symmetry B1G  KE= 0.000000000000D+00
Symmetry B2G  KE= 0.000000000000D+00
Symmetry B3G  KE= 0.000000000000D+00
Symmetry AU   KE= 0.000000000000D+00
Symmetry B1U  KE=-2.250038917926D-35
Symmetry B2U  KE= 0.000000000000D+00
Symmetry B3U  KE= 0.000000000000D+00

```

Test job not archived.

```

1\1\GINC-LUDWIG\SP\RHF\STO-3G\H2\CHAQUIN\27-Sep-2002\0\#\# STO-3G GFINP
UT POP=REGULAR TEST\*** H2 ****\0,1\H\H,1,0.74\Version=IBM-RS6000-G
98RevA.7\State=1-SGG\HF=-1.1167593\RMSD=0.000e+00\Dipole=0.,0.,0.\PG=D
*H [C*(H1.H1)]\@\@

```

Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 3.0 seconds.

File lengths (MBytes): RWF= 10 Int= 0 D2E= 0 Chk= 5 Scr= 1
Normal termination of Gaussian 98.

On voit que le fichier commence par récapituler les données. La base est imprimée. La symétrie D_{oh} est reconnue (D^*H), mais le programme travaille en utilisant le sous-groupe fini D_{2h} .

Puis, l'énergie de répulsion nucléaire calculée, l'origine des fonctions d'essai (initial guess) est précisé, ici INDO. Les principaux résultats du calcul SCF sont les suivants.

L'énergie SCF

Elle vaut -1.11675931030 , est donnée en u.a. ici au bout de 2 cycles. Il s'agit, en ab initio, de l'énergie absolue dont l'origine est celle de toutes les particules à distances infinies. Le calcul pour un nombre pair d'électrons est par défaut RHF. Le carré du module du spin total $S^2 = 0$, signifie qu'on a bien une fonction singulet.

Orbitales moléculaires

L'expression des orbitales (fonctions propres de l'opérateur de Fock) est donné sous la forme :

Molecular Orbital Coefficients				1	2	
				(SGG)--O	(SGU)-V	numéro de l'OM
EIGENVALUES --				-.57855	.67114	(symétrie σ_g)--Occupée/Vacante
1	1	H	1S	.54884	1.21245	énergie (u.a.)
2	2	H	1S	.54884	-1.21245	coefficient des chaque OA

L'énergie de chaque OM est la valeur propre de l'opérateur de Fock correspondante. Le théorème de Koopmans montre qu'elle représente pour une OM occupée l'opposé de l'énergie d'ionisation d'un électron de cette OM. Ce résultat n'est qu'approché, impliquant en particulier l'hypothèse que les OM de l'ion sont identiques à celle de la molécule neutre.

Les OM 1 et 2 sont les orbitales σ et σ^* dont les coefficients sont ici définis par la symétrie :

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\phi_1 + \phi_2)$$

$$\sigma^* = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\phi_1 - \phi_2)$$

Comme $S > 0$, les coefficients de l'orbitale σ^* sont supérieurs à 1.

Matrice de densité

Pour des OM de type CLOA résultant d'un calcul SCF

$$\phi_k = \sum_q c_{qk} |\chi_q\rangle$$

Cette OM, occupée par n_k électrons ($n_k = 1$ ou 2) contribue à la densité en un point défini par \mathbf{r} selon

$$n_k (\phi_k(\vec{r}))^2 = \left(\sum_q c_{qk} \chi_q \right)^2 = \sum_q \sum_r n_k c_{qk} c_{rk} \chi_q \chi_r$$

La densité totale est la somme des contributions de toutes les k OM occupées, soit

$$\sum_k n_k (\phi_k(\vec{r}))^2 = \sum_k \left(\sum_q c_{qk} \chi_q \right)^2 = \sum_q \sum_r \left(\sum_k n_k c_{qk} c_{rk} \right) \chi_q \chi_r$$

La matrice de densité est définie par son élément P_{qr} d'indices q, r , selon

$$P_{qr} = \sum_k n_k c_{qk} c_{rk}$$

C'est une matrice carrée symétrique de dimension égale à celle de la base d'OA.

Dans le cas de H_2 en base minimale, une seule OM est doublement occupée $n_1 = 2$; en outre, comme $c_1 = c_2 = 0.54884$, tous ses éléments sont égaux :

$$2c_1c_2 = 2c_1^2 = 2c_2^2 = 0.60246$$

La matrice de densité ne présente guère d'intérêt en elle-même, mais permet le calcul rapide de certaines observables.

Populations électroniques

Les *populations de Mulliken* fournissent une méthode de calcul des charges atomiques.

Principe du calcul : deux atomes et deux orbitales

Considérons une OM d'un système de deux atomes A et B en base minimale :

$$\phi = c_A \chi_A + c_B \chi_B$$

La densité d'un électron occupant cette orbitale est

$$\phi^2 = (c_A \chi_A + c_B \chi_B)^2 = c_A^2 \chi_A^2 + c_B^2 \chi_B^2 + 2c_A c_B \chi_A \chi_B$$

Le premier terme représente la densité de probabilité d'une fraction c_A^2 d'électron occupant χ_A , donc situé autour de l'atome A. Le second termes en est l'équivalent pour B. Le troisième caractérise une délocalisation entre A et B. La densité totale obtenue par intégration est évidemment 1 qui se décompose en :

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{\infty} \phi^2 dv = c_A^2 \int_{\infty} \chi_A^2 dv + c_B^2 \int_{\infty} \chi_B^2 dv + 2c_A c_B \int_{\infty} \chi_A \chi_B dv \\ &= c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S_{AB} \end{aligned}$$

Les deux premiers termes sont des fractions d'électrons attribuables à A et B respectivement, le troisième, en S_{AB} , représente une *population de recouvrement*. On peut présenter ces résultats sous la forme d'une matrice

$$\begin{pmatrix} c_A^2 & c_A c_B S_{AB} \\ c_A c_B S_{AB} & c_B^2 \end{pmatrix}$$

Une fois ces termes multipliés par deux si l'OM est doublement occupée, on obtient la matrice des populations de Mulliken, *full Mulliken population analysis*, dont la dimension est également le nombre d'OA. Si on additionne entre eux tous les termes diagonaux relatifs à chaque atome, et tous les termes non diagonaux relatifs à chaque couple d'atomes on obtient la matrice « *condensed to atoms* ». Cette matrice, dont la dimension est égale au nombre d'atomes présente sur la diagonale principale, la densité électronique sur chaque atome A, B, etc. et hors diagonale la population totale de recouvrement entre chaque couple d'atomes AB etc. Cette dernière est indicative de la force de la liaison entre ces couples.

Pour calculer les charges atomiques, Mulliken proposa de partager la population de recouvrement en deux parties égales attribuées à A et B. D'où les charges électroniques de Mulliken des atomes A et B, dans l'exemple précédent de la base minimale :

$$q_A = c_A^2 + c_A c_B S_{AB}$$

$$q_B = c_B^2 + c_A c_B S_{AB}$$

D'où la charge atomique totale (*total atomic charge*) Q_A :

$$Q_A = Z_A - q_A$$

Calcul dans les cas réels

En général, la base n'est pas minimale et il peut y avoir hybridation, de sorte qu'un atome A introduit plusieurs OA notées χ_{Ar} (avec des coefficients notés c_{Ar}) dans une OM donnée. Une OM s'écrit comme une combinaison de toutes ces OA, soit en appelant X un atome quelconque dont la base comporte des OA d'indice X_p :

$$\phi_k = \sum_{X_p} c_{kX_p} \cdot \chi_{X_p}$$

Ainsi, c_{kX_p} est le coefficient de l'OA n° p de l'atome X dans l'OM n° k .

On cherche la population de Mulliken de l'atome A. La densité d'un électron de cette OM s'intègre à 1 dans tout l'espace ; on développe en séparant les termes carrés pour lesquels $S_{X_p X_p} = 1$, et ceux relatifs à l'atome A :

$$\begin{aligned} \int (\phi_k)^2 dv &= \int \left(\sum_{X_p} c_{kX_p} \chi_{X_p} \right)^2 dv \\ &= \sum_{A_r} c_{kA_r}^2 + \sum_{X_p, (X \neq A)} c_{kX_p}^2 + \sum_{X_p, A_r, (X \neq A)} c_{kA_r} c_{kX_p} \cdot S_{A_r X_p} + \dots = 1 \end{aligned}$$

Le troisième terme fait intervenir les recouvrements des OA de A avec celles de tous les autres atomes X ($A \neq X$ dans la sommation). Les autres termes non écrits (...) font intervenir les recouvrements entre eux des OA d'atomes X, $X' \neq A$. On a la *population électronique nette* q_A sur l'atome A en faisant la somme du deuxième terme, limité aux A_r OA de cet atome sur les k OM occupées chacune par n_k (0 ou 1) électron(s) :

$$q_A = \sum_k n_k \left(\sum_{A_r} c_{kA_r}^2 \right)$$

De même, on a la *population de recouvrement* entre deux atomes A et X en faisant la somme du troisième terme, impliquant les A_r OA de A et les X_p OA de tous les autres atomes X sur les OM occupées :

$$p_{AX} = \sum_k n_k \left(\sum_{A \neq X} c_{kA_r} c_{kX_p} \cdot S_{A_r X_p} \right)$$

Pour avoir la charge électronique de Mulliken totale q_A sur l'atome A, il faut ajouter à sa population électronique nette q_A la moitié de sa population totale de recouvrement p_{AX} avec tous les autres atomes X. En pratique, ces termes ne sont importants que pour les atomes X liés à A, car les recouvrements diminuent très rapidement avec la distance des noyaux. Enfin la charge atomique totale Q_A s'obtient par différence de la charge nucléaire et de la population électronique.

$$Q_A = Z_A - q_A - \frac{1}{2} \sum_k n_k \left(\sum_{X \neq A} c_{kA_r} c_{kX_s} S_{A_r X_s} \right)$$

Il ne faut pas oublier que les charges atomiques ne sont pas des grandeurs observables et impliquent un « partage » des électrons entre les atomes qui présente toujours un caractère plus ou moins arbitraire. Leurs valeurs absolues sont susceptibles d'assez grandes variations selon, notamment, la base utilisée. Leurs valeurs relatives sont néanmoins fort utiles comme éléments de comparaison.

2. Quelques exemples de calculs SCF

2.1. La molécule H₂ en base étendue : optimisation de géométrie et fréquence de vibration

Le fichier de données est présenté ci-dessous. Le mot-clé *opt* demande l'optimisation de géométrie, les paramètres géométriques à optimiser devant alors figurer dans la matrice Z sous forme littérale, leur valeur initiale étant précisée après. Les fréquences sont calculées grâce au mot-clé *freq* après optimisation de la géométrie. Ce calcul peut être effectué indépendamment de celui de l'optimisation. Cependant il faut alors s'assurer que la géométrie donnée est bien la géométrie optimisée au même niveau de calcul (méthode et base). En effet, les fréquences sont obtenues à partir des dérivées secondes de l'énergie à *la géométrie d'équilibre*.

```
$ RunGauss
# cc-pv5Z pop=regular,opt,freq, test,

*** H2 ****

0 1
h
h 1 r

r=0.74
```

Dans le fichier de résultats, la géométrie optimisée apparaît sous la forme

```
Optimization completed.
  -- Stationary point found.

-----
!   Optimized Parameters   !
! (Angstroms and Degrees) !
-----

---
! Name  Definition          Value          Derivative Info.
!
-----
! R1    R(1,2)              0.7336        -DE/DX =    0.
!
-----
---
```



```

Zero-point correction=                .010442
(Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=         .012803
Thermal correction to Enthalpy=       .013747
Thermal correction to Gibbs Free Energy= -.001022
Sum of electronic and zero-point Energies= -1.123203
Sum of electronic and thermal Energies= -1.120843
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1.119899
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1.134667

```

	E (Thermal)	CV	S
	KCAL/MOL	CAL/MOL-KELVIN	CAL/MOL-KELVIN
TOTAL	8.034	4.968	31.083
ELECTRONIC	.000	.000	.000
TRANSLATIONAL	.889	2.981	28.080
ROTATIONAL	.592	1.987	3.002
VIBRATIONAL	6.553	.000	.000

Avec la base 6-31G** on obtient 0.7324 Å et 4637 cm⁻¹. Les erreurs sont de 1,2 % et 5% respectivement. A titre indicatif, la durée du calcul passe de 10 s (6-31G**) à 23 mn (cc-PV5Z). Nous reviendrons sur la relation entre la dimension et la durée d'un calcul SCF, mais il apparaît que à ce niveau de calcul, l'utilisation de bases très étendues ne se justifie guère.

2.2. Conformation et barrière de rotation de l'éthane

Le fichier de données pour l'optimisation de l'éthane dans sa conformation décalée est donné ci-dessous.

```

$ RunGauss
# SCF 6-31G** test,
opt

*** Ethane SCF/6-31G** optimisation *****

0 1
C
C 1 cc
H 1 ch 2 a
H 1 ch 2 a 3 d
H 1 ch 2 a 3 -d
H 2 ch 1 a 3 dd
H 2 ch 1 a 4 dd
H 2 ch 1 a 5 dd

cc 1.54
ch 1.08
a 110.
d 120.
dd 60.

```

On remarque que toutes les longueurs CH et les angles HCC sont pris égaux, définissant avec la valeur de $dd = 60^\circ$ la symétrie D_{3d} de la conformation décalée.

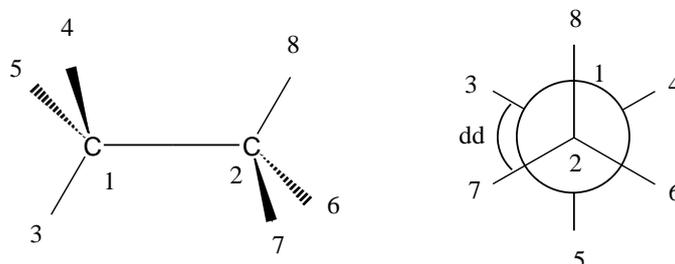


Fig. 1. Géométrie décalée de l'éthane

Après optimisation donnant (valeur expérimentale entre parenthèses)

$$cc = 1.527 \quad (1.536)$$

$$ch = 1.086 \quad (1.091)$$

$$a = 111.2 \text{ soit HCH} = 107^\circ \quad (\text{HCH} = 108^\circ)$$

Les fréquences ont été calculées :

	1			2			3			
	A1U			EU			EU			
Frequencies	--	327.2400		884.7602		884.7602				
Red. masses	--	1.0078		1.0565		1.0565				
Frc consts	--	.0636		.4873		.4873				
IR Inten	--	.0000		2.6166		2.6166				
Raman Activ	--	.0000		.0000		.0000				
Depolar	--	.0000		.0000		.0000				
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	
1	6	.00	.00	.00	.05	.00	.00	.05	.00	
2	6	.00	.00	.00	.05	.00	.00	.05	.00	
3	1	.41	.00	.00	-.22	.00	-.01	-.01	-.16	
4	1	-.20	.35	.00	-.17	.03	-.43	.02	-.20	
5	1	-.20	-.35	.00	-.17	-.02	.45	-.03	-.20	
6	1	-.20	.35	.00	-.17	.03	-.43	.02	-.20	
7	1	-.20	-.35	.00	-.17	-.02	.45	-.03	-.20	
8	1	.41	.00	.00	-.22	.00	-.01	-.01	-.16	
		4			5			6		
		A1G			EG			EG		
Frequencies	--	1057.7696		1328.8639		1328.8639				
Red. masses	--	3.1119		1.4573		1.4573				
Frc consts	--	2.0514		1.5163		1.5163				
IR Inten	--	.0000		.0000		.0000				
Raman Activ	--	14.0007		2.6750		2.6750				
Depolar	--	.2971		.7500		.7500				
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	
1	6	.00	.00	.31	.00	.14	.00	.14	.00	
2	6	.00	.00	-.31	.00	-.14	.00	-.14	.00	
3	1	.00	-.02	.37	.00	-.06	.50	-.25	.00	
4	1	.01	.01	.37	.08	-.20	-.25	-.11	.08	

5	1	-.01	.01	.37	-.08	-.20	-.25	-.11	-.08	.44
6	1	-.01	-.01	-.37	-.08	.20	.25	.11	-.08	.44
7	1	.01	-.01	-.37	.08	.20	.25	.11	.08	-.44
8	1	.00	.02	-.37	.00	.06	-.50	.25	.00	.00
			7			8			9	
			A2U			A1G			EG	
Frequencies	--	1531.4265			1564.4645			1627.3619		
Red. masses	--	1.1983			1.2767			1.0202		
Frc consts	--	1.6558			1.8411			1.5919		
IR Inten	--	.1745			.0000			.0000		
Raman Activ	--	.0000			3.7481			37.0805		
Depolar	--	.0000			.7196			.7500		
Atom AN		X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	.00	.00	.09	.00	.00	-.11	-.02	.00	.00
2	6	.00	.00	.09	.00	.00	.11	.02	.00	.00
3	1	.00	.17	-.37	.00	-.18	.36	.49	.00	.00
4	1	-.14	-.08	-.37	.15	.09	.36	.03	-.26	-.25
5	1	.14	-.08	-.37	-.15	.09	.36	.03	.26	.25
6	1	-.14	-.08	-.37	-.15	-.09	-.36	-.03	.26	.25
7	1	.14	-.08	-.37	.15	-.09	-.36	-.03	-.26	-.25
8	1	.00	.17	-.37	.00	.18	-.36	-.49	.00	.00
			10			11			12	
			EG			EU			EU	
Frequencies	--	1627.3619			1632.4256			1632.4256		
Red. masses	--	1.0202			1.0625			1.0625		
Frc consts	--	1.5919			1.6682			1.6682		
IR Inten	--	.0000			5.8476			5.8476		
Raman Activ	--	37.0805			.0000			.0000		
Depolar	--	.7500			.0000			.0000		
Atom AN		X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	.00	-.02	.00	.05	.00	.00	.00	.05	.00
2	6	.00	.02	.00	.05	.00	.00	.00	.05	.00
3	1	.00	-.12	.28	-.52	.00	.00	.00	.12	-.22
4	1	-.26	.34	-.14	-.04	.28	.19	.28	-.36	.11
5	1	.26	.34	-.14	-.04	-.28	-.19	-.28	-.36	.11
6	1	.26	-.34	.14	-.04	.28	.19	.28	-.36	.11
7	1	-.26	-.34	.14	-.04	-.28	-.19	-.28	-.36	.11
8	1	.00	.12	-.28	-.52	.00	.00	.00	.12	-.22
			13			14			15	
			A2U			A1G			EG	
Frequencies	--	3178.5931			3184.2847			3232.3523		
Red. masses	--	1.0341			1.0382			1.1031		
Frc consts	--	6.1558			6.2024			6.7907		
IR Inten	--	72.2823			.0000			.0000		
Raman Activ	--	.0000			227.8655			147.6888		
Depolar	--	.0000			.0173			.7500		
Atom AN		X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	.00	.00	-.03	.00	.00	.04	.00	-.07	.00
2	6	.00	.00	-.03	.00	.00	-.04	.00	.07	.00
3	1	.00	.38	.14	.00	-.38	-.14	.00	.54	.20
4	1	-.33	-.19	.14	.33	.19	-.14	.24	.12	-.10
5	1	.33	-.19	.14	-.33	.19	-.14	-.24	.12	-.10
6	1	-.33	-.19	.14	-.33	-.19	.14	-.24	-.12	.10
7	1	.33	-.19	.14	.33	-.19	.14	.24	-.12	.10
8	1	.00	.38	.14	.00	.38	.14	.00	-.54	-.20
			16			17			18	
			EG			EU			EU	
Frequencies	--	3232.3523			3257.3459			3257.3459		
Red. masses	--	1.1031			1.1036			1.1036		
Frc consts	--	6.7907			6.8992			6.8992		

IR Inten	--	.0000			100.0846			100.0846		
Raman Activ	--	147.6888			.0000			.0000		
Depolar	--	.7500			.0000			.0000		
Atom AN		X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	-.07	.00	.00	.07	.01	.00	-.01	.07	.00
2	6	.07	.00	.00	.07	.01	.00	-.01	.07	.00
3	1	-.01	.00	.00	.01	-.05	-.02	.00	-.53	-.21
4	1	.40	.24	-.18	-.42	-.25	.19	-.20	-.10	.09
5	1	.40	-.24	.18	-.38	.23	-.17	.27	-.14	.12
6	1	-.40	-.24	.18	-.42	-.25	.19	-.20	-.10	.09
7	1	-.40	.24	-.18	-.38	.23	-.17	.27	-.14	.12
8	1	.01	.00	.00	.01	-.05	-.02	.00	-.53	-.21

L'absence de fréquences imaginaires permet de contrôler que l'on obtient bien un minimum sur la surface d'énergie potentielle. Leur qualité est assez moyenne, puisque les vibration ν_{CH} sont surestimées d'environ 200 cm^{-1} , et ν_{CC} est trouvée à 1057 cm^{-1} contre 993 cm^{-1} expérimentalement.

On retrouve donc des erreurs de l'ordre de 1% sur les paramètres géométrique et de 5% sur les fréquences. Dans les mêmes conditions que précédemment, à partir des paramètres standard (cf. fichier de données), l'optimisation demande 40 s, le calcul des fréquences environ 1 mn.

Pour calculer la barrière de rotation de l'éthane, on optimise la géométrie de la forme éclipsée ($dd = 0.$) imposant la symétrie D_{3h} . La nature de ce point stationnaire d'ordre 1 (état de transition) est contrôlée par le calcul des fréquences qui donne 1 fréquence imaginaire de $317i\text{ cm}^{-1}$ (le programme indique les fréquences imaginaires par un signe -), associée à un mouvement de rotation des CH_3 autour de CC . La différence des énergies absolues (ua)

forme décalée -79.238235

forme éclipsée -79.233423

donne la barrière de rotation 0.00481 ua , soit 12.6 kJmol^{-1} , en excellent accord avec la valeur expérimentale de 12 kJ mol^{-1} .

2.3. Effet anomère dans les tétrahydropyranes

On sait que le cyclohexane présente une conformation chaise d'énergie minimale. Quand un substituant est présent, c'est le conformère équatorial qui est le plus stable. Cependant dans les cyclohexanones ou les tétrahydropyranes (THP), les dérivés 2-halogénés sont au contraire plus stables dans la conformation plaçant celui-ci en position axiale (effet *anomère*). Pour confirmer le succès précédent, calculons les deux conformations du dérivé chloré du THP en position 2. Les géométries optimisées (SCF/6-31G**) sont données Fig. 2.

Les énergies respectives sont (ua)

équatorial -728.93557

axial -728.93956

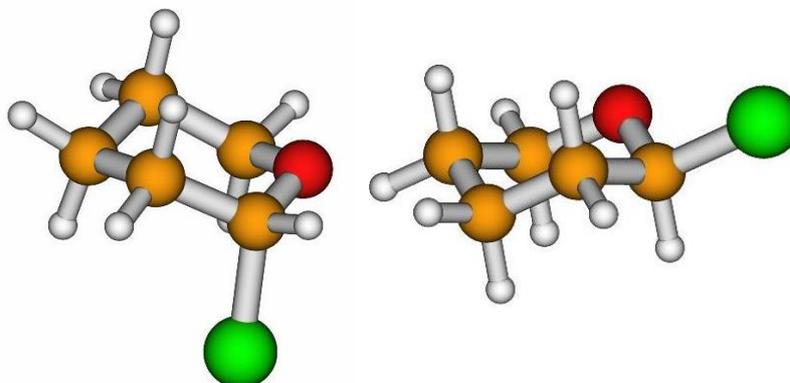


Fig. 2. Géométrie des conformations axiale et équatoriale du 2-chlorotétrahydropyranne.

On trouve bien que le conformère axial est le plus stable de 0.00399 ua, soit 10.5 kJ.mol^{-1} l'évaluation expérimentale étant de 11.3 kJ.mol^{-1} . La durée du calcul est de l'ordre de 30 mn.

Malgré ces excellents résultats, la méthode SCF montre de graves défauts tenant aux approximations a priori de la fonction d'onde, sous la forme, d'une part, d'un produit de fonctions monoélectroniques (approximation orbitales) et, d'autre part d'un unique déterminant de Slater (fonction « monodéterminantale »). Ces points seront mis en évidence et discutés dans le chapitre suivant.