

MC410

Chimie Physique et Théorique

F. Fuster*

* Laboratoire de Chimie Théorique,
fuster@lct.jussieu.fr

But du MC410

- a) **Objectifs de l'Unité d'Enseignement** : Faire comprendre le rôle des spectroscopies et des méthodes théoriques pour la prédiction, l'interprétation et la compréhension des propriétés physico-chimiques et de la réactivité des systèmes moléculaires.
- b) **Thèmes abordés** : Étude expérimentale et théorique de structures moléculaires. Contrôle et modélisation d'une réaction chimique. Étude et modélisation de propriétés spectroscopiques.

Modalités

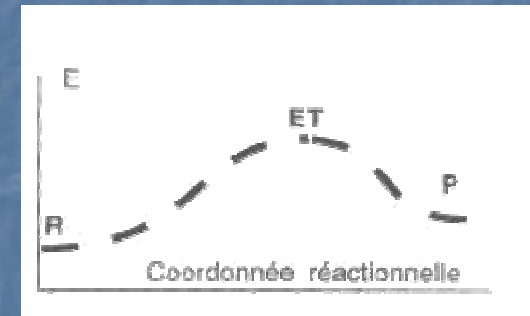
- 3 séances pratiques de 3 heures:
 - Présentation des logiciels et calculs *ab-initio* sur N₂O
 - Calcul des fréquences de vibrations
 - Approche topologique de la réactivité
- Un « rapport scientifique » est demandé aux étudiants

Que peut-on calculer ?

- **L'énergie** : toutes les méthodes se fondent sur sa minimisation. C'est l'énergie potentielle qui est calculée puisqu'on néglige les mouvements des noyaux (énergie cinétique)
- **Géométrie des points stationnaires** : divers algorithmes permettent d'optimiser la géométrie de systèmes stables et des états de transition.
- **Moment dipolaire et charges atomiques** : par une approche de Mulliken ou topologique.
- **Fréquences de vibrations** : les méthodes *ab-initio* classiques (SCF MP2), même avec de bonnes bases donnent des valeurs surestimées. Les méthodes DFT sont souvent meilleures. Les intensités IR et Raman sont également calculables.
- **États électroniques excités.**

Surface d'énergie Potentielle

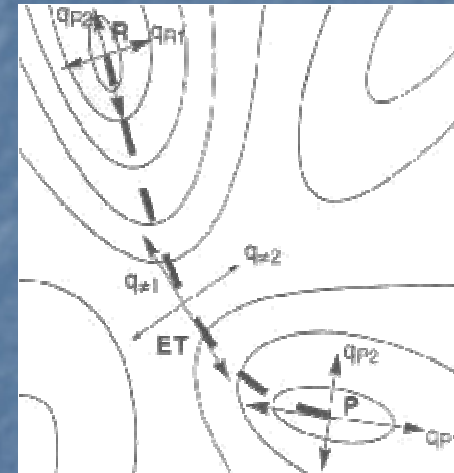
Lors d'une réaction chimique, un ou plusieurs réactif(s) R se transforme(nt) en un ou plusieurs produit(s) P selon :



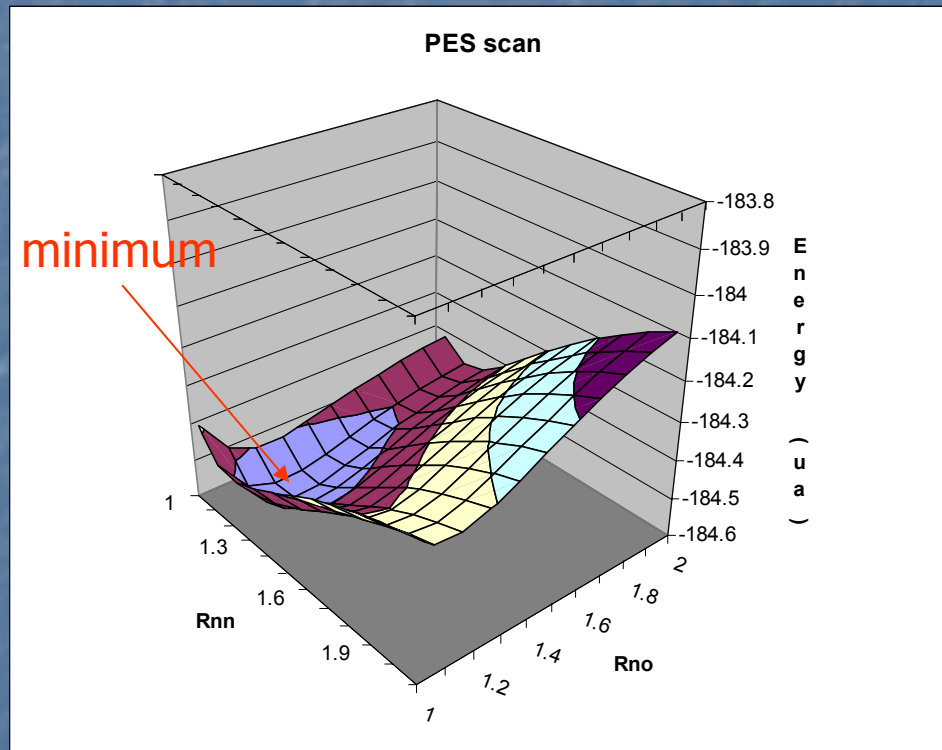
Les atomes constituant R occupent les uns par rapport aux autres des positions bien définies correspondant à la structure R. Lors de la réaction, ces positions relatives se modifient jusqu'à ce qu'elles correspondent à la structure P. Si le système est constitué de N atomes dont la position est définie par 3 N coordonnées, il y a 3 N – 6 degrés de liberté interne, c'est-à-dire 3 N – 6 paramètres de déformation, les 6 paramètres restants définissant la position du centre de gravité et l'orientation du système dans l'espace.

Surface d'énergie Potentielle

Pour chaque ensemble de valeurs de ces $3N - 6$ paramètres, il est possible de calculer l'énergie du système. Il s'agit de *l'énergie potentielle*, puisque ce calcul néglige, avec l'approximation de Born-Oppenheimer, l'énergie cinétique de vibration, rotation et translation des noyaux supposés immobiles. L'ensemble des valeurs de l'énergie constitue une surface d'énergie potentielle (EPS), d'un état électronique donné.



Scan de la surface d'énergie potentielle de N_2O



- Avec les programmes *ab-initio* il est possible d'effectuer un scan de la surface d'énergie potentielle (valeurs Rnn et Rno de 1.0 à 2.0 Å)
- Il existe un minimum pour une valeur Rnn et Rno bien précise.

Question : quel est le minimum ? N – N – O ou N – O – N ?

Comment calculer ?

- Une machine de calcul sous Linux:



- Des programmes de :
 - Calculs *ab-initio* :
Gaussian98, ADF,
MolPro, GAMESS, ...
 - Topologie :
TopMod, Topol,
Morphy, ...
 - Visualisation :
Molden, Molekel, VMD,
Scian, ...

Orbitales Atomiques

- La partie angulaire est identique à celle des atomes hydrogénoïdes mais la partie radiale est remplacée par une combinaison linéaire de **Slater** (STO) : $\sum c_i \exp(-\xi_i r)$ ou de **Gaussienne** (GTO): $\sum c_i \exp(-\xi_i r^2)$
- 1) Minimale : chaque orbitale est représentée par une fonction ex: 5 fonctions pour les atomes de Li à Ne – 1s, 2s, 2px, 2py, 2pz –)
- 2) DZ, TZ, QZ ... : chaque fonction de la bas minimale est remplacée par 2 fonctions (DZ, double zeta), 3 fonction (TZ, triple zeta) ...
- 3) « Split Valence » SV : chaque orbitale atomique de valence est représentée par 2 fonctions de bases (ou +) tandis que les orbitales de cœur sont représentées par 1 seule fonction.

On peut ajouter des orbitales :

- De polarisation de type p (pour H) et d, f (pour les atomes de la 2eme et 3eme période ... symbolisées par *)
- Diffuses de type s ou p, symbolisées par +

Méthodes de calcul

- Méthodes SCF semi-empiriques.
- Méthodes *ab-initio* :
 - Méthode Hartree-Fock Self Consistent Field (H-F SCF):
 - Méthodes post H-F :
 - Interactions de configurations
 - Méthodes SCF multiconfigurationnelles
 - Méthodes des fonctionnelles de la densité

Le programme *Gaussian98*

- Vous avez besoin de créer un fichier input pour que *Gaussian 98* lise les données à calculer et la description de la molécule.
- Le programme créera un fichier output avec tous les résultats du calcul.
- Lancement du programme :
`rung98 nno.inp nno.gout & (ENTER)`
- Le programme tourne ?
`ps (ENTER)`
- Visualisation du calcul en cours:
`tail -f nno.gout (ENTER)`

Structure du fichier input

Entête

Déclaration

Ligne vide

Titre

Ligne vide

État (Q,Ms)

Matrice Z

Ligne vide

Variables

Ligne vide

Constantes

Ligne vide

Entête

\$RunGauss

%Chk=n2o.chk

initialisation

Fichier de
« stockage »

Déclaration

#P B3LYP/6-31+G* Opt=Z-matrix

ginput iop(6/7=3) pop=full

Mots clés :

#P : affiche toutes les infos dans le fichier de sortie

B3LYP : méthode utilisée

6-31+G* : base utilisée

Opt=Z-matrix : optimisation suivant la matrice Z

ginput iop(6/7=3) pop=full : options pour molden

Structure du fichier input

Entête

Déclaration

Ligne vide

Titre

Ligne vide

État (Q,Ms)

Matrice Z

Ligne vide

Variables

Ligne vide

Constantes

Ligne vide

- Charge de la molécule :
 - $Q = 0$ pour les molécules neutres
 - $Q > 0$ pour les cations
 - $Q < 0$ pour les anions

- Multiplicité de la molécule : $M_s = 2S+1$
 - Tous les électrons sont appariés :
 $S=0 \Rightarrow M_s=1$ pour un état singulet
 - Un électron célibataire :
 $S=1/2 \Rightarrow M_s = 2$ pour un état doublet

Structure du fichier input

Entête

Déclaration

Ligne vide

Titre

Ligne vide

État (Q,M)

Matrice Z

Ligne vide

Variables

Ligne vide

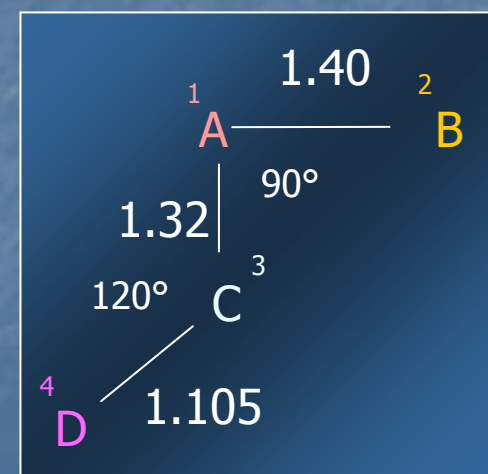
Constantes

Ligne vide

A ← Symbole de l'élément
B 1 Rab ← Distance estimée A(1)-B en Å à optimiser
C 1 Rac 3 90.0 ← Angle formé par C, A(1) et B(3) en degré fixé à 90° ($\alpha < 180^\circ$)
D 3 Rcd 1 a1 2 d1 ← Angle dièdre formé par D C(3) A(1) / C(3) A(1) B(2) à optimiser

Rab 1.40
Rac 1.32
Rcd 1.105 ← Variables à optimiser
a1 120.0
d1 180.0

Remarque : on peut déclarer des atomes fantômes X



Création d'un fichier input pour N - N - O

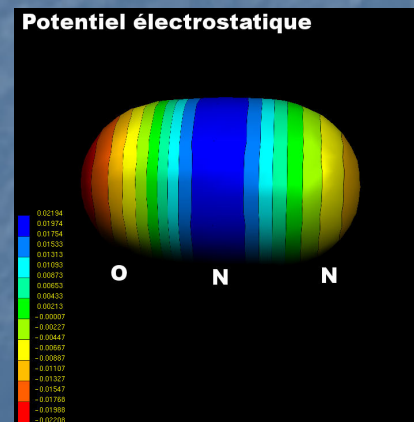
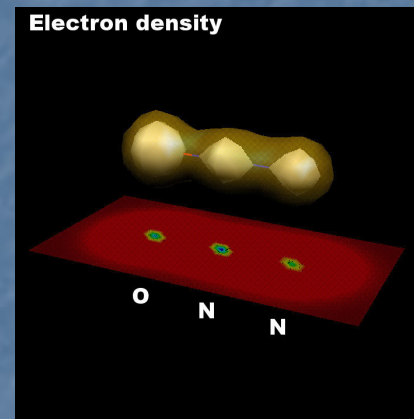
La commande : `nedit nno.inp & (ENTER)`

Dans le fichier input, nous allons mettre des directives pour que le calcul se fasse selon nos souhaits:

Entête	<code>\$RunGauss</code> <code>%Chk=nno.chk</code>
Déclaration	<code>#P B3LYP/6-31+G* Opt=Z-matrix</code> <code>gfinput iop(6/7=3) pop=full</code>
<i>Ligne vide</i>	
Titre	<code>NNO neutre</code>
<i>Ligne vide</i>	
Etat (Q, M)	<code>0 1</code>
Matrice Z	<code>N</code> <code>N 1 Rnn</code> <code>X 2 1.0 2 90.0</code> <code>O 2 Rno 3 90.0 1 180.0 0</code>
<i>Ligne vide</i>	
Variables	<code>Rnn 1.5</code> <code>Rno 1.5</code>
<i>Ligne vide</i>	

Calcul ab-initio de NNO

- Lancer le calcul avec gaussian 98.
- A l'aide du fichier de sortie, interpréter les résultats.



Fichier output : entête

Gaussian 98: x86-Linux-G98RevA.9 19-Apr-2000
4-Feb-2005

#P 6-31+G*/B3LYP,opt=z-matrix,gfprint,iop(3/24=1),pop=full

1/10=7,14=-1,18=40,26=3,38=1/1,3;
2/17=6,18=5,40=1/2;
3/5=5,11=2,24=10,25=1,30=1/1,2,3;
4//1;
...

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	7	0	0.000000	0.000000	-1.207023
2	7	0	0.000000	0.000000	-0.072723
3	8	0	0.000000	0.000000	1.119777

Version du programme
Descriptif du calcul (fichier input, mots clés ...)

Système de coordonnées utilisé par le programme
lors du calcul. L'origine est placée au centre des
nucléaire de la molécule.

Fichier output : optimisation

```
Cycle 1 Pass 0 IDiag 1:
E=-0.244540484401027E+03
DIIS: error= 2.19E-01 at cycle 1.
T= 2690, Gap= 0.245 NK=0 IS= 1 IE= 57
NO(<0.9)= 0 NV(>0.1)= 0 11.00e < EF 0.00e >EF Err=1.7E-12
RMSDP=1.01E-01 MaxDP=2.13E+00
```

...

```
Cycle 8 Pass 1 IDiag 1:
E=-0.245073901930670E+03 Delta-E= -0.000000000002
DIIS: error= 6.63E-08 at cycle 8.
Coeff:-0.414E-04 0.461E-03 0.105E-02 0.219E-02 0.228E-03-0.206E-01
Coeff:-0.127E+00-0.856E+00
RMSDP=8.50E-09 MaxDP=1.15E-07
```

```
SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -184.668295912 A.U. after 8 cycles
Conv = 0.8504E-08 -V/T = 2.0093
S**2 = 0.0000
```

...

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000018	0.000450	YES
RMS Force	0.000014	0.000300	YES
Maximum Displacement	0.000012	0.001800	YES
RMS Displacement	0.000010	0.001200	YES

Predicted change in Energy=-1.354070E-10
Optimization completed.
-- Stationary point found.

! Optimized Parameters !
! (Angstroms and Degrees) !

!	Name	Value	Derivative information (Atomic Units)	!
!	Rno	1.1951	-DE/DX = 0.	!
!	Rnn	1.1332	-DE/DX = 0.	!

Optimisation en 8 cycles du système

Énergie du système et critère de convergence

Paramètres optimisés

Fichier output : les données calculées

Population analysis using the SCF density.

Orbital Symmetries:

Occupied (SG) (SG) (SG) (SG) (SG) (SG) (PI) (PI) (SG) (PI)
(PI)

Virtual (PI) (PI) (SG) (SG) (PI) (PI) (SG) (PI) (PI) (SG)
(SG) (PI) (PI) (SG) (SG) (SG) (PI) (PI) (SG) (PI)
(PI) (SG) (SG) (PI) (PI) (SG) (DLTA) (DLTA) (PI)
(PI) (SG) (DLTA) (DLTA) (SG) (DLTA) (DLTA) (PI)
(PI) (SG) (PI) (PI) (SG) (SG) (SG) (SG) (SG)

The electronic state is 1-SG.

Alpha occ. eigenvalues -- -19.26831 -14.58292 -14.45482 -1.25428 -1.09990
Alpha occ. eigenvalues -- -0.61549 -0.57191 -0.57191 -0.48969 -0.35440
Alpha occ. eigenvalues -- -0.35440
Alpha virt. eigenvalues -- -0.03633 -0.03633 0.00071 0.08104 0.09181
Alpha virt. eigenvalues -- 0.09181 0.13513 0.15706 0.15706 0.15857
Alpha virt. eigenvalues -- 0.22788 0.25922 0.25922 0.31921 0.35187
Alpha virt. eigenvalues -- 0.62017 0.78138 0.78138 0.86240 0.88254
Alpha virt. eigenvalues -- 0.88254 0.97003 1.15446 1.17217 1.17217
Alpha virt. eigenvalues -- 1.22895 1.35712 1.35713 1.38929 1.38929
Alpha virt. eigenvalues -- 1.42988 1.68960 1.68960 1.81032 1.99437
Alpha virt. eigenvalues -- 1.99437 2.09997 2.09997 2.59528 2.92857
Alpha virt. eigenvalues -- 2.92857 3.02092 3.20573 3.74643 4.25875
Alpha virt. eigenvalues -- 4.47070

Molecular Orbital Coefficients

	1	2	3	4	5
	(SG)--O	(SG)--O	(SG)--O	(SG)--O	(SG)--O
EIGENVALUES --	-19.26831	-14.58292	-14.45482	-1.25428	-1.09990
1 1 N 1S	0.00004	0.00480	0.99280	-0.06612	0.14753
2 2S	0.00039	0.00031	0.03487	0.13154	-0.30782
3 2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
4 2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
5 2PZ	0.00065	0.00000	0.00333	0.10120	-0.21223
6 3S	-0.00031	-0.00036	0.00665	0.00624	-0.36093

Orbitales moléculaires :

symétrie,

énergie, occupation,

coefficients

Fichier output : les données calculées

Total atomic charges:

```
1
1 N -0.176276
2 N 0.387484
3 O -0.211208
```

Sum of Mulliken charges= 0.00000

Atomic charges with hydrogens summed into heavy atoms:

```
1
1 N -0.176276
2 N 0.387484
3 O -0.211208
```

Sum of Mulliken charges= 0.00000

Electronic spatial extent (au): <R**2>= 109.8859

Charge= 0.0000 electrons

Dipole moment (Debye):

X= 0.0000 Y= 0.0000 Z= -0.1402 Tot= 0.1402

...

Leave Link 601 at Fri Feb 4 09:36:20 2005, MaxMem= 6291456 cpu: 0.2
(Enter /usr/local/bin/g98/l9999.exe)

Test job not archived.

```
1\1\FOpt\RB3LYP\6-31+G(d)\04-Feb-2005\1\#\P
6-31+G*/B3LYP,OPT=Z-MATRIX,GFPRINT,IOP(3/24=1),POP=FULL\N2O
\0,1\N\N,1,Rnn\X,2,1.,1,90.\O,2,Rno,3,90.,1,180.,0\Rno=1.19510159\Rn
n=1.13320301\Version=x86-Linux-G98RevA.9\State=1-SG\HF=-184.6682959\R
MSD=8.504e-09\RMSF=7.293e-06\Dipole=0.,0.,-0.0551395\PG=C*V [C*(N1N1O1
)]\#@
```

Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 32.2 seconds.

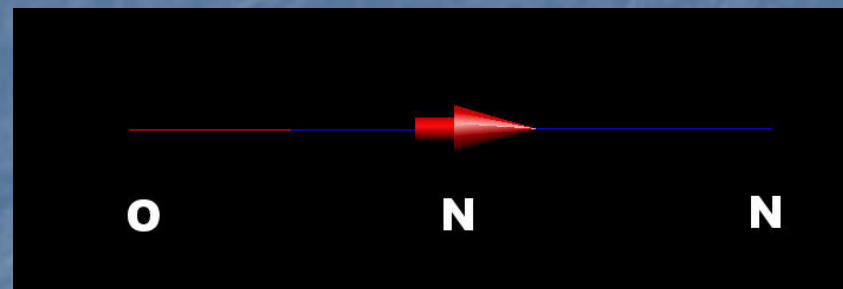
File lengths (MBytes): RWF= 10 Int= 0 D2E= 0 Chk= 6 Scr= 1

Normal termination of Gaussian 98.

Charges Mulliken :

-0.18N – N+0.39 – O-0.21

Moment dipolaire : $\mu_D = 0.14$ Debye



Temps de calcul

Structure N–O–N

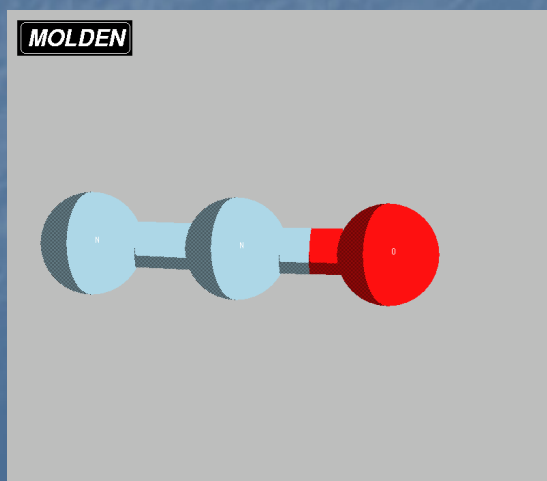
- Construire la matrice Z correspondant à la structure NON de N_2O .
- Effectuer le calcul ab-initio de cette structure.
- Comparer les résultats des deux calculs.

Visualisation graphique

■ Molden : Molecular density

Visualisation des
différentes étapes de
l'optimisation

Menu 2: dens. mode



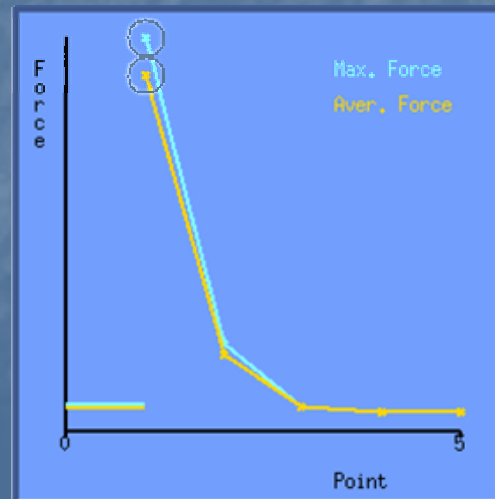
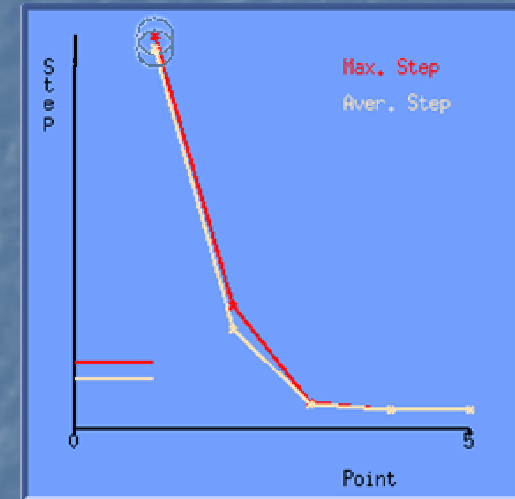
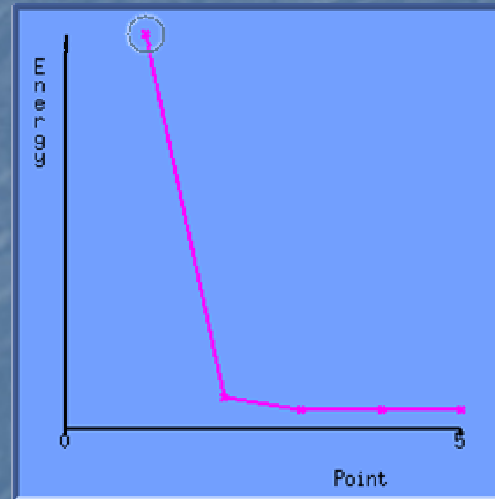
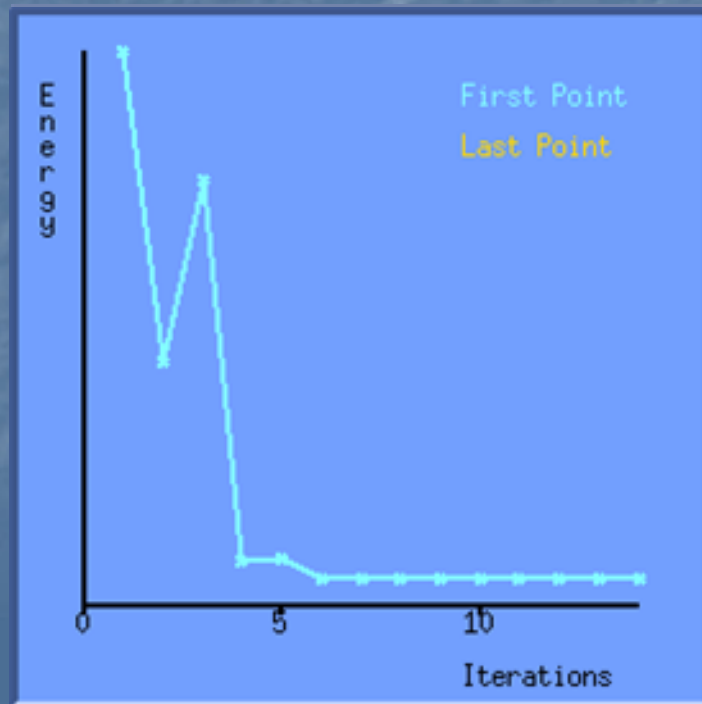
Menu des
fréquences

Affichage des
mesures

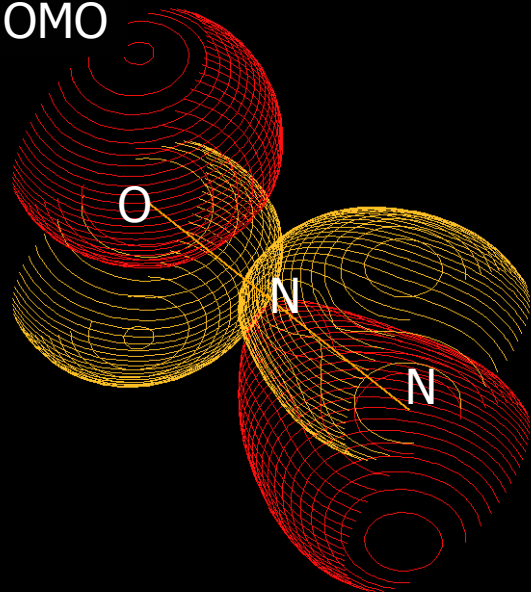
Graphique de
convergence

Visualisation graphique

Représentation graphique
de l'optimisation



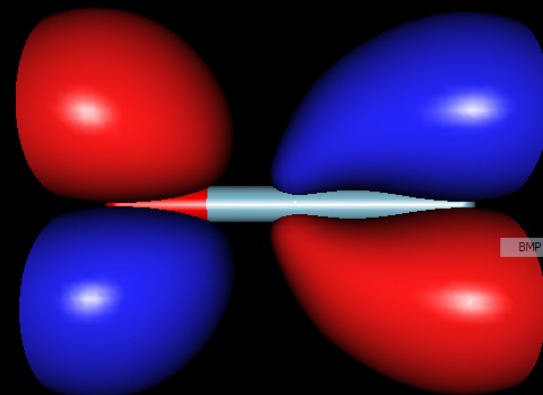
HOMO



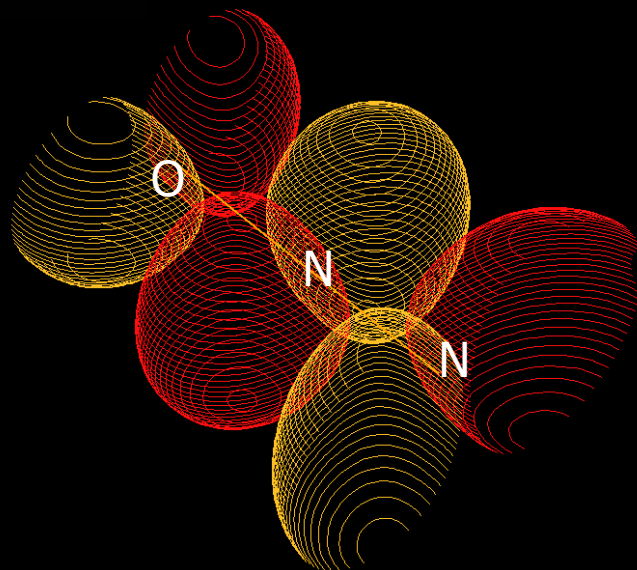
Menu 2 :
Dens. Mode

<u>Plot Function:</u>		<u>Plot Mode:</u>	
Orbital		Euclid	
Homo		3D 3D-X	
Lumo		Space 	
Density	Laplac.	<u>3D subcommands:</u>	
Bonds	☐ Orient	Incr. Scale	
Atomic		Decr. Scale	
Overlap		☐ Contours	
Elec. Pot		☐ Molecule	
<u>Miscellaneous:</u>		<u>Contour subcomm.</u>	
PlotPlane		Step	
Maxi/Mini		Cut	
Postscript		<u>Basisset Differ.</u>	
Mol. Mode		Write Grid	
<u>Space subcomm.</u>		Read Grid	
☐ Fill		Read Cube 	
<u>Status line:</u>			
Calculation of Grid			

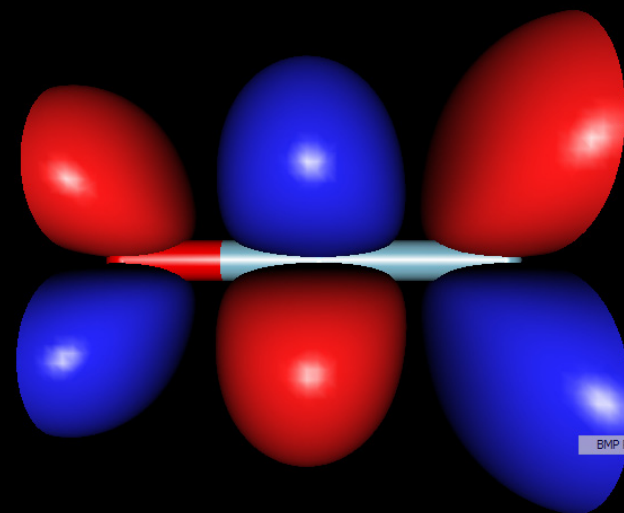
HOMO



LUMO



HOMO et LUMO
avec option Space
(0.1) et OpenGL
(à droite)



Évolution des distances

- De quel type est la LUMO.
- Prédire l'évolution des distances NN et NO dans le cas de l'anion.
- Justifier votre réponse par un calcul gaussian98.

Références

- Manuel de chimie théorique, P. Chaquin, Ellipses.
- Exploring Chemistry with electronic structure methods : a guide to using Gaussian, J.B. Foresman and A. Frisch, Gaussian Inc..
- http://www.enscp.jussieu.fr/labos/LECA/Research/site_msc/index.htm