



MASTER CHIMIE

Fascicule de TP

Rapport rendu en fin de séance ($\simeq$ 3 pages)

Université d'Aix-Marseille
Année 2019-2020
(mise à jour 2024)

Preamble :

- Connection sur slater ssh -XY formation@147.94.185.151
- Se déplacer dans /home/formation/M1S2/202x/
y créer son répertoire de binome : `mkdir <nom1>_<nom2>`
- Et s'y déplacer (`cd <nom1>_<nom2>`), et créer votre arborescence pour ranger chaque TP dans un nouveau répertoire :
`mkdir TP1`
`cd TP1`
`etc`

TP 1

Diffusion, RMN et modélisation

Ce TP est dédié au Prof. Stefano Caldarelli, parti le 06 novembre 2018

1.1 Objectifs et Outils

Comparer un coefficient de diffusion obtenu par RMN (DOSY-like) à une géométrie de molécule. Sur <http://www.hulis.free.fr/download/> quelques documents sont déposés.

1.1.1 Outils, logiciels utilisés :

- agui pour construire le molécules
- Gaussian16 (subg16) pour les géométries des molécules, niveau : B3LYP/6-31G+(d)
- mxyz pour extraire les coordonnées des atomes depuis un fichier .log de gaussian
- Ellipsoid.py pour avoir les rayons de l'ellipsoïde contenant la molécule.^[1]
- ellipsoid est un script qui appelle mxyz et Ellipsoid.py. Il permet donc d'aller chercher la géométrie dans un fichier log et d'écrire les rayons.

1.1.2 Conseils

Tapez la commande ". ch800" pour trouver les outils nécessaires à ce TP.

Vous êtes autonome sur ce TP : ce document ne vous guide pas, mais vous donne un cadre de travail. Votre rapport doit être rendu en fin de séance. Il ne doit pas dépasser 3 pages.

1.2 Concepts

1.2.1 DOSY et autres approches similaires

On se référera au cours de RMN pour le lien entre la RMN et la diffusion. On pourra aussi lire l'article de S. Viel et S. Caldarelli sur lequel est basé ce TP. ^[2]

1. Nous avons adapté le code python issu de <https://github.com/minillanim/ellipsoid/blob/master/ellipsoid.py>

2. S. Viel, S. Caldarelli *Chem. Commun.*, **2008**, 2013

1.2.2 Relation de Stoke-Einstein

Le coefficient de diffusion permet, via la relation de Stoke-Einstein (1.1), d'obtenir le rayon hydrodynamique (r_H) que l'on comparera au plus grand rayon d'un ellipsoïde contenant la molécule.

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta r_H} \quad (1.1)$$

Cette relation est basée sur les lois du mouvement brownien, et sur la loi de Stokes, qui intervient au dénominateur.^[3]

Dans la relation (1.1), la constante de Boltzmann (k_B) est en J.K^{-1} : $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{J.K}^{-1}$. La température est de 300 K, et le rayon hydrodynamique (r_H) en mètre.

Attention, la viscosité (η) devrait être en $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$, mais elle est souvent donnée en Poise (P) ou centipoise (cP) : $1 \text{ P} = 0.1 \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Ainsi elle vaut dans le solvant D_2O qui est utilisé ici $\eta_{\text{D}_2\text{O}} = 1.051 \text{ cP} = 1.051 \cdot 10^{-3} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Exercice : En se rappelant que l'unité du Joule est $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$, retrouvez l'unité du coefficient de diffusion.

1.3 Dérroulement

Vous étudierez les molécules de l'article de S. Viel et S. Caldarelli : méthanol, éthanol, propanol, et valine dans D_2O . Vous vous intéresserez également à la molécule KETO présentée à droite dans la figure 1.1.

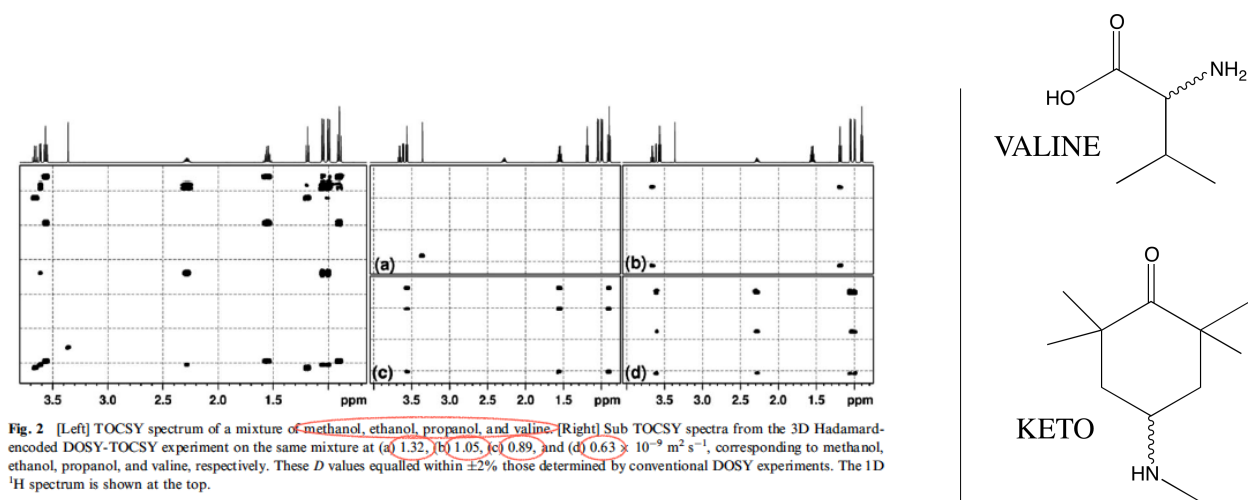


FIGURE 1.1 – [gauche] Extrait de l'article de Viel et Caldarelli ^[2] Traduction sommaire de la légende : spectre TOCSY d'un mélange méthanol, éthanol, propanol, et valine dans D_2O . Exploitation par un algorithme "Hadamard DOSY-TOCSY" dans D_2O .

3. La loi de Stokes évalue la force de frottement d'un fluide sur une sphere de rayon r_H se déplaçant à une certaine vitesse).

TABLE 1.1 – Coefficients de diffusion (D) (unité $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) de quelques molécules. Ces valeurs sont obtenues dans l'eau deutérée (D_2O), à 300K. On prendra $\eta_{\text{D}_2\text{O}} = 1.051 \text{ cP}$ (cf K.R. Harris et al J. Chem. Eng. Data **2004**, 49, 1064.)

Molécule	D $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Methanol	1.32
Ethanol	1.05
Propanol	0.89
Valine	0.63

Pour chaque molécule, vous optimiserez la géométrie avec gaussian et vous calculerez les rayons des axes de son ellipsoïde (avec Ellipsoid.py). Avec la formule de Stokes-Einstein que vous programmerez dans un tableur, vous évalueriez le coefficient de diffusion théorique, à comparer aux valeurs expérimentales (voir Tableau 1.1).

1.4 Plusieurs conformations : Maxwell-Boltzmann

Certaines molécules (méthanol) ne peuvent avoir qu'une conformation. Dans ce cas, on ne peut pas discuter/améliorer la description. Mais dans la plupart des cas les molécules peuvent voir plusieurs conformations. On montre dans la figure 1.2 les 3 conformations de l'éthanol. La statistique de Maxwell-Boltzmann peut être utilisée pour connaître les populations de chaque conformation (micro-état, compte tenu de son énergie (E_i) et de sa dégénérescence (g_i). L'équation (1.2) rappelle cette statistique pour N particules distribuées dans les conformations : n_i est la proportion (%) de molécules dans la conformation i .^[4] ^[5]

$$n_i = \frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{\frac{-E_i}{k_B T}}}{Z(T)} \quad (1.2)$$

avec

$$Z(T) = \sum_j^{\text{conformations}} g_j e^{\frac{-E_j}{k_B T}}$$

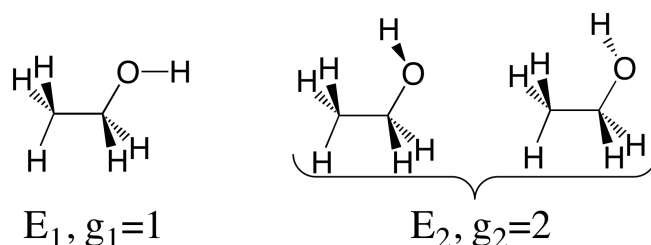


FIGURE 1.2 – Trois conformations de l'éthanol, d'énergie E_i , de dégénérescence g_i .

4. On parle aussi de probabilité d'être dans la conformation i .

5. Attention, E_i doit être en Joules et non en kJ/mol.

Quand cela vous paraît nécessaire, vous pouvez définir un rayon hydrodynamique statistique $\widetilde{r}_H$ permettant de tenir compte de plusieurs conformations, en considérant les différents grands axes ($r_H(i)$), pondérés par leur proportion n_i : $\widetilde{r}_H = \sum_i n_i r_H(i)$.

Commentez l'amélioration (ou pas) vis-à-vis des résultats expérimentaux.
Quels autres aspects peuvent être modifiés raisonnablement, et pourquoi ?

TP 2

1,2-dichloroéthane : étude théorique

2.1 Instructions pour toute la suite du TP

- Rédaction du rapport : à la fin de cette séance de TP, vous rédigerez un rapport qui vous sera nécessaire lors de la séance de TP de l'étude conformationnelle du 1,2-dichloroéthane par spectroscopie infrarouge. Un document type est disponible sur Ametice (le cours s'intitule S2- Études théoriques et la clef d'inscription est *cerise*). Tout au long des instructions de ce TP, il vous est indiqué quelles informations sont à inclure absolument dans ce rapport de la manière suivante :
À insérer dans le rapport → Incluez ces informations en les numérotant, en leur assignant une légende dans le cas de figures ou tableaux et accompagnez-les d'un texte explicatif.
- Méthodes : Vous allez utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31g+(d). Le programme de chimie quantique est gaussian et l'interface graphique est agui.

2.2 Introduction

Le 1,2-dichloroéthane existe sous deux isomères stables, le trans (ou anti) et le gauche. L'isomère anti est plus stable que le gauche. L'explication communément admise est que les atomes de chlore se repoussent plus dans le gauche que dans l'isomère anti.

À insérer dans le rapport → Représentation de Newman et de Cram de chaque isomère.

2.3 Équilibre entre les deux formes

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'une rotation de 120 degrés autour de la liaison simple C-C. Calculez la courbe qui donne l'énergie du système lors du passage de l'un à l'autre des isomères par rotation autour de la liaison C-C. En récupérant vos données dans un tableur, tracez la courbe de rotation complète (c'est-à-dire sur 360 degrés).

À insérer dans le rapport → Courbe d'énergie potentielle donnant l'énergie totale (en kJ/mol) en fonction de l'angle de rotation (en degrés) autour de la liaison C-C. Grâce à cette courbe, vous pouvez déterminer l'énergie relative de l'isomère gauche par rapport à l'isomère anti, ainsi que l'énergie d'activation nécessaire à ce passage.

À insérer dans le rapport → Énergies relatives des deux isomères et énergie d'activation de ce processus en kJ/mol.

2.4 Caractérisation des isomères en spectroscopies de vibration

Calculez les spectres IR et Raman de ces deux isomères.

À insérer dans le rapport → Spectres IR et Raman de chaque isomère.

À insérer dans le rapport → Analyse de ces spectres (similarité, différences, explications). Pouvez-vous trouver des bandes intenses et caractéristiques de chaque isomère ?

À insérer dans le rapport → Bandes choisies pour caractériser chaque isomère. Une fois votre choix effectué, visualisez les modes de vibration et décrivez-les.

À insérer dans le rapport → Représentation des modes de vibration.

2.5 Influence de la polarité du solvant

L'isomère anti n'a pas de moment dipolaire. Un solvant polaire n'aura que peu d'effet sur cet isomère. Au contraire, l'isomère gauche est polaire. Ainsi, plus un solvant sera polaire, plus il aura tendance à stabiliser cet isomère. En choisissant au moins 4 solvants, démontrez que c'est bien le cas.

À insérer dans le rapport → Tableau donnant l'énergie relative de l'isomère gauche par rapport à l'isomère anti en kJ/mol en fonction de la constante diélectrique du solvant. Dans un article de 1995 la relation entre le rapport des concentrations de l'isomère anti et du gauche et la constante diélectrique du solvant est établie comme suit : ¹

$$-RT \ln \left(\frac{[anti]}{[gauche]} \right) = \left(0.5 - \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right)^{\frac{1}{2}} + Constante. \quad (2.1)$$

À l'aide des points obtenus, tracer la courbe représentant au mieux la relation (2.1).

À insérer dans le rapport → Courbe représentant la relation (2.1).

1. A.A. Stolov and A.B. Remizov. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 51(11) :1919 – 1932, **1995**

TP 3

Simulation du spectre UV de la pyrazine

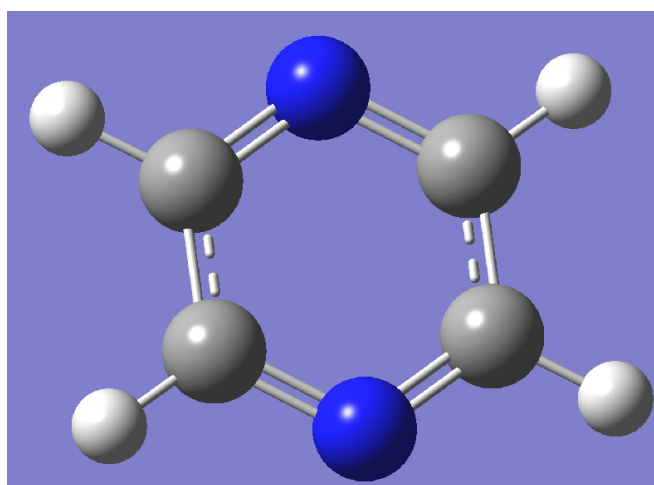


FIGURE 3.1 – Pyrazine = 1,4-diazine ($C_4H_4N_2$)

3.1 Calcul d'optimization et fréquence de la pyrazine

1. Construire la molécule en utilisant Agui
 - Utilisez l'éditeur moléculaire
 - Enregistrer sous format (.com)
 - Optimiser la structure moléculaire (mot-clé **opt**) avec Gaussian en utilisant la fonctionnelle (utilisés en plus d'autres mots-clés) **B3LYP** et la base **6-31+G(d)**
 - Demander un calcul de fréquence (mot-clé **freq**)
 - Lancer le calcul avec la commande : **subg16 -t 2 pyrazine-opt.com**
2. Vérifiez la convergence de l'optimisation :
 - Optimisation de la géométrie ; on peut par exemple utiliser la commande "xopt". ^{1, 2}
 - La pyrazine appartient au groupe de symétrie D_{2h} (Point Group D02H), Vérifier que la géométrie est convergée en symétrie D_{2h} , à l'aide de la commande "somm" ou "xopt". Si le groupe de symétrie obtenu n'est pas D_{2h} la commande sym=loose" peut aider à symétriser. On peut aussi forcer la molécule à être plane en mettant à zéro certaines coordonnées (avec nedit fichier.com).

1. somm et xopt sont accessibles à partir de outils (. outils)

2. xopt revient à faire egrep 'out of| YES| NO |Done' sur le fichier log

3. Vérifier que l'optimisation a atteint un minimum sur le potentiel d'énergie avec une analyse vibrationnelle à la géométrie optimisée : toutes les fréquences calculées doivent être positives.
 - Pour l'analyse vibrationnelle : Recherchez la séquence «Harmonic frequencies» (vous pouvez également visualiser et tracer les modes normaux sur Agui).
 - Tracer le spectre à l'aide d'Agui
 - Identifier quelques modes (stretch, bending...). Les symétries de ces modes sont inscrites dans le fichier .log.
 - Comparer avec le spectre IR expérimental ci-dessous (Figure 3.2). (Les fréquences sont-elles correctes ? Les intensités sont-elle bien simulées ?)³

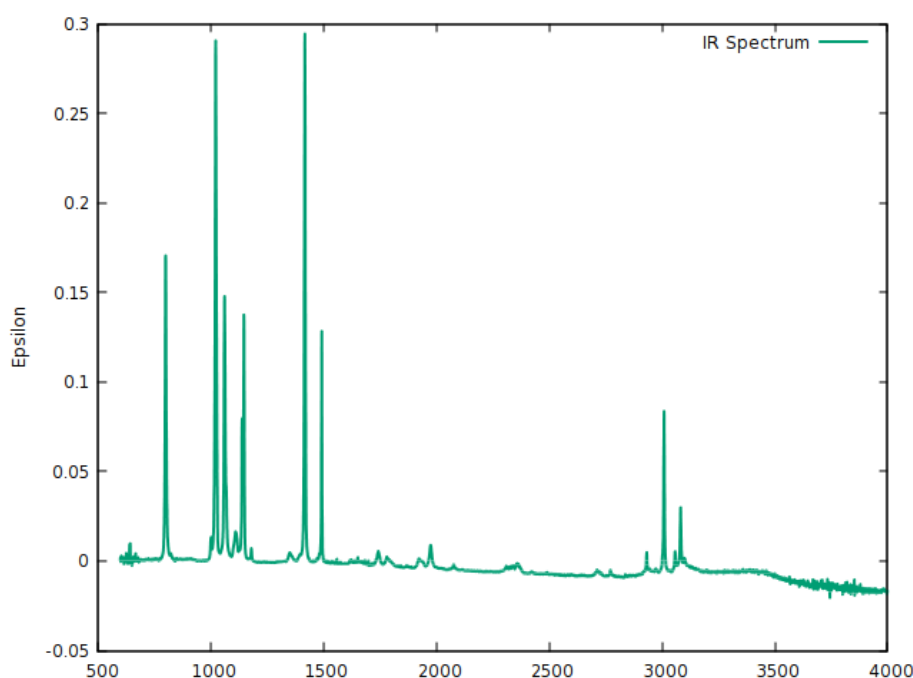


FIGURE 3.2 – Spectre IR expérimental

3.2 Spectre UV électronique de la pyrazine

1. Le spectre UV correspond à des excitations d'électron(s) sur des orbitales plus hautes en énergies. Pour mieux comprendre ces excitations vous pourrez prendre connaissance des OM de la molécule et donc visualiser les OM qui sont dans le fichier chk avec Agui :
 - Décompresser (gunzip file.chk.gz) et ouvrez dans Agui votre fichier de "chk" de gaussian.
 - Ensuite, vous pouvez visualiser les OM, par exemple comparer les natures des orbitales HOMO et HOMO-1 : sont elles vraiment les orbitales n- et n+ que l'on attend (cf TP UV expérimental de la Pyrazine.)
 - Vous pourrez lire les étiquettes de symétrie des OM dans le fichier log, près du mot "**Po-
pulation analysis**". Les OM occupées sont "Occupied" et les vacantes sont appelées "Virtuals".

3. On peut élargir les bandes à mi-hauteur avec le menu **properties** dans le spectre.

- Dessinez à la main (sur un coin de papier) les OM numéro 20 et 21. Où (à quel numéro) est l'orbitale n- évoquée dans le poly expérimental. Caractériser ces MO (σ , π , n, bonding, antibonding)
- 2. Calculer le spectre UV (à la géométrie de l'état fondamental) en utilisant la DFT dépendante du temps (avec l'option time dependent : sous menu **TD-SCF** dans Agui), au même niveau de DFT que précédemment.
- Il s'agit d'un calcul "TD-DFT" sur la structure moléculaire que vous avez déjà optimisée.

```
%nprocshared=2
%mem=3GB
%chk=pyrazine-td.chk
#p td=(nstates=6) b3lyp/6-31+g(d) symm=loose
```

suivent les informations sur la molécule (titre, charge spin et coordonnées),
et on fini par deux lignes blanches.

- Analyse du spectre UV :
Cherchez l'entrée suivante «Excitation energies » dans le fichier de sortie (.log) : "La notation 21 $\rightarrow$ 22 fait référence à une excitation de OM 21 à OM 22".
Caractérisez les excitations ('f' correspond à l'intensité de la transition ; quand f=0.000, il n'y a pas de transition).
- Certaines excitations sont silencieuses (f=0.00000) le produit direct $RI_{S_0} \otimes RI_{\mu} \otimes RI_{S_n}$ des Représentations Irréductibles des symétries des états S_0 et S_n avec celle(s) du moment dipolaire (μ_x, μ_y, μ_z) doit permettre de comprendre ces extinctions. Commentez. Comparer le spectre théorique avec le spectre UV expérimental (Figure 3.3), observez l'allure découpée de la 1ere bande, on l'attribue à la participation d'états vibrationnels. Rappel : Les caractères de $A \otimes B$ sont obtenus par la multiplication des caractères de A et de B pour chaque opération du groupe.⁴ Données : table des caractères du groupe de symétrie D_{2h} :

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	R_y	xz
B_{3g}	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	R_x	yz
A_u	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	T_z	
B_{2u}	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	T_y	
B_{3u}	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	T_x	

- Comparez le spectre théorique avec le spectre UV expérimental (Figure 3.3), observez l'allure découpée de la 1ere bande, on l'attribue à la participation d'états vibrationnels.

4. Ainsi on retrouve que A_g est l'élément neutre de $\otimes$

3.3 Spectre UV vibronique de la pyrazine

Le spectre expérimental (Figure 3.3) montre sur le premier massif, un couplage vibronique. La simulation de ce spectre vibronique se fait en trois étapes, et les trois étapes exigent que la molécule soit définie avec les atomes dans le même ordre.

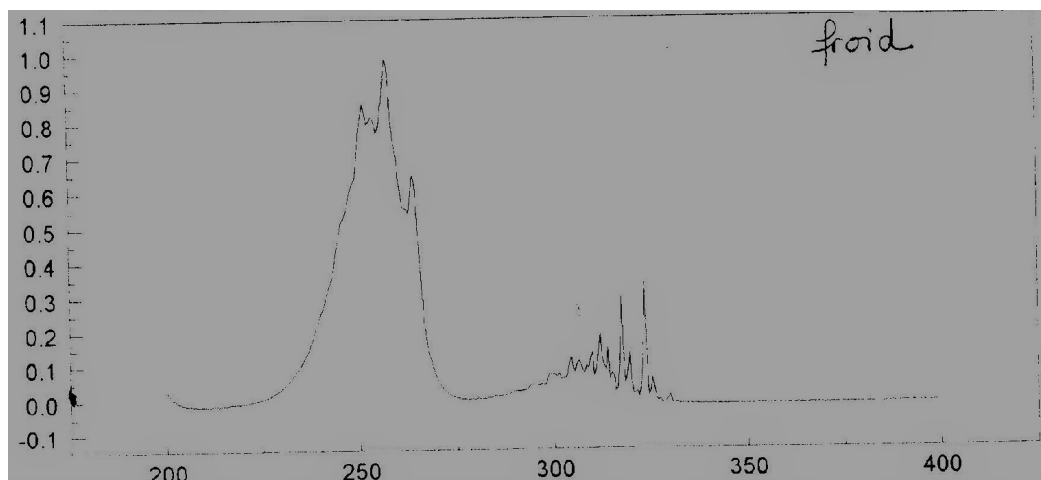


FIGURE 3.3 – Spectre UV expérimentale

1. Calcul des fréquences pour le premier état excité (S1) : la prise en compte des effets vibrationnels sur le spectre UV (couplage vibronique) demande d'optimiser la géométrie de S1. Cette étape longue a été faite au préalable et vous devez récupérer ce résultat pour pouvoir calculer le spectre de vibrations de S1 dans sa géométrie :

```
"cp /home/formation/CH800/data/pyrazine-s1.com ./pyrazine-s1.com"
```

On y retrouve les Mots-clés : TD=(nstates=6,root=1) {root désigne le numéro de l'état}

2. Calcul des fréquences pour l'état initial : (Etat fondamental). Pour que les atomes soient dans le même ordre on peut réoptimiser et faire le calcul des fréquences de S0 à partir du même fichier que pour S1 :

```
"cp /home/formation/CH800/data/pyrazine-s1.com ./pyrazine-s0.com"
```

Le fichier d'entrée pour cette étape doit être modifier : on retire ce qui fait référence à la TD-DFT puisqu'on veut le fondamental, et on réoptimise la géométrie. On continue de sauver les fréquences dans le fichier chk avec freq=(SaveNM).

3. Pour générer le spectre vibronique (pour le 1er massif), on utilise le fichier "pyrazine.com".

```
"cp /home/formation/CH800/data/pyrazine.com ./pyrazine.com"
```

Ce fichier contient toutes les options/mot-clefs et qui fait appel aux fichiers pyrazine-s0.chk.gz et pyrazine-s1.chk. Ces calculs doivent s'est (bien) terminés, et il faut respecter les noms des fichiers. Enfin, le second fichier (celui de S1) doit être décompressé avant de lancer le calcul ("**gunzip pyrazine-s1.chk.gz**").

Ce dernier calcul prendra environ 1 minute, et son résultat est à visualiser dans Agui (<results><vibronic>). Commentez la structure du premier massif (courbe "Final Spectrum").