TP 5

Energies et modèle harmonique

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).

5.1 Objectifs

- Utiliser le modèle harmonique pour
 - évaluer la correction d'énergie de point zéro (ZPC)
 - mieux comprendre/caractériser les modes normaux de vibration.
- Comparer des énergies comparables (isomères de constitution).
- Simuler un spectre IR

5.2 Concepts

5.2.1 Approximation harmonique

Une Surface d'Energie Potentielle (SEP ou PES) peut être comprise via l'approximation harmonique (courbe rouge ci-contre).

La résolution de l'oscillateur harmonique (classique) permet de trouver la fréquence propre de l'oscillateur, selon une coordonnée particulière $(x) : \nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$. Ici μ est la masse réduite des $E_p(x_e)$ atomes mis-en-jeu dans la vibration.



A zéro K, les molécules sont dans le premier état de vibration (v = 0). Pour chaque degré de liberté, v = 0 est à une énergie de $\frac{1}{2}\hbar\omega_0$. On appelle ZPC, ZPE ou ZPVE la correction d'énergie de point zéro, demi-somme sur toutes les coordonnées (*i*) des contributions $\hbar\omega_0 : ZPC = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{coord} (\hbar\omega_0(i))$

zéro, demi-somme sur toutes les coordonnées (i) des contributions $\hbar\omega_0 : ZPC = \frac{1}{2} \sum_i (\hbar\omega_0(i))$ ZPC est ajoutée à l'énergie électronique pour obtenir l'énergie interne $U_0 : U_0 = E_{el} + ZPC$

L'expression de la fréquence propre (ν_0) montre la fréquence sera plus élevée pour des atomes légers (comme des hydrogènes), que pour des atomes lourds. Les fréquences qui concernent des hydrogènes se trouvent plutôt vers 3000 cm⁻¹ alors que les autres fréquences sont vers 1500cm⁻¹.

5.2.2 Comparer des énergies

On doit comparer des énergies comparables.

- Obtenue au même niveau de calcul (même méthode, même base)
- Corrigées (ou non) de la ZPC
- Ayant le même nombre d'atomes et le même nombre d'électron (sauf exception comme un calcul de Potentiel d'ionisation)

5.3 Déroulé du TP

5.3.1 Isomères du Propenol

Le propenol (C_3H_6O) a 9 isomères. Dessinez en 5.

Calculs au niveau HF/6-31G(d)

- Calculez les énergies internes de 3 isomères au choix parmi les 5 : Optimisez les et demandez un calcul thermodynamique en ayant soin de préciser que les fréquences sont analytiques (Cases à cocher "Advanced options" et "Analytic Derivative on FC").
- Classez ces isomères par énergie interne (U_0) croissante en Hartree.
- Convertissez ces chiffres en énergie relative (ΔU_0) et kJ/mol (avec l'acétone comme référence). 1 Hartree=2625.5kJ/mol.

Les énergies relatives des isomères sont-elles très différentes si on utilise E_{el} au lieu de U_0 ?

Notez que si vous oubliez la ZPC de l'un des isomères, vos énergies relatives sont très différentes.

Faites quelques erreurs

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 6-31G(d)).

Le job 623634 est un calcul de l'acétone. Utilisez ses données comme référence pour recalculer votre tableau. Commentez ce résultat (trouvez le niveau de calcul de ce job). Faites de même avec le job 871909.

5.3.2 Spectre IR du formaldéhyde

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). Certaines fonctions ont une fréquence caractéristique, qui permet l'identification de la molécule. Mieux, la fréquence peut être déplacée selon l'environnement. La vibration C=O par exemple est intense et vaut 1750 cm-1 dans le formaldhyde (gaz). Elle est décalée vers le rouge quand elle est conjuguée : 1730 cm-1 dans le benzaldehyde (gaz). ^(a)

Nous simulerons des spectres de composés carbonylés, et nous verrons que :

- les calculs permettent de trouver les fréquences de vibration, mais qu'on trouve des valeurs un peu trop hautes
- les décalages de raies du a des effets électroniques peuvent être plutot bien rendus
- le type de déplacement des atomes est facilement accessible, ce qui rend l'attribution de la vibration assez facile.
- les spectres simulés sont des versions simplifiées des spectres enregistrés (accessibles par exemple sur NIST.

Optimiser la Géométrie et calculer le spectre IR

- Sur chemcompute.org, avec le menu "Gamess">"Submit a job", construire la molécule de formaldehyde (H₂C=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)

⁽a). Voir les spectres IR dans le NIST

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

- 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 (ou +)
- 13. Time Limit : 1 hour
- 14. Advanced options : Analytic Derivative on force constant
- 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".

Résultats

En cliquant sur le numéro de job (lien) vous obtenez les outils de visualisation pour ce fichier. $^{(d)}$ 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.

Vérifiez en passant le nombre d'électrons de la molécule, ce qui vous donnera accés aux orbitales HOMO et LUMO. De même calculez 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. Selectionnez 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 diagrame 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).



⁽c). Toujours mettre ici description succinte mais précise

⁽d). Le fichier output peut aussi être téléchargé pour travailler avec d'autres outils. L'input aussi.

- Dans ce calcul nous avons non seulement demandé d'optimiser la géometrie 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. ^(e)
 - La géométrie obtenue correspond-elle à un minimum sur la surface d'énergie potentielle?
- Visualiser les fréquences IR, afficher le spectre IR.

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

5.3.3 Décalage de la fréquence de C = O

- Calculez les spectres IR du benzalde hyde au même niveau, et récuperez la fréquence de la vibration C = O.
- Le calcul de l'acétone que vous avez fait doit vous donner aussi le spectre IR. Récupérez la valeur de la vibration C = O.
- Comparez vos résultats aux valeurs expérimentales : par exemple en phase liquide : Formaldehyde (1750 cm⁻¹), Acetone (1735 cm⁻¹), Benzaldehyde (1730 cm⁻¹) Comparez notamment les écarts de fréquence obtenus par le calcul aux écarts obtenus expérimentalement. Vos isomères de la 1ere partie peuvent vous donnez d'autres exemples.

5.4 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

5.4.1 Compte rendu

Avec votre compte rendu vous rendrez l'exercice 2 du fascicule de TD.

Le compte rendu est commun avec le TP7.

Vous pourrez 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.

 $[\]left(e\right)$. GAMESS donne les fréquences des 3N déplacements, qui incluent 3 translations et 3 rotations.