

TP Structure électronique n° 1 : atomes et molécules diatomiques

Dans ce TP, on utilisera les codes Gaussian, Avogadro et/ou Molden.

I. Prise en main « informatique » : les détails pratiques

- se « logger » (taper son login)
- entrer son mot de passe
- ouvrir un « terminal » en cliquant sur l'icône appropriée

Quelques autres commandes linux :

- « ls » pour voir le contenu d'un répertoire
- « cd .. » pour revenir en arrière dans l'arborescence
- « rm nom_d'un_fichier » pour effacer un fichier d'un répertoire
- « rm dir nom_d'un_repertoire » pour effacer un répertoire vide
- « vi » pour lancer l'éditeur de texte
- « pwd » pour voir où l'on se trouve dans l'arborescence

II. Calculs avec Gaussian

Le code Gaussian s'exécute de la façon suivante :

"g16 <fichier.com >fichier.log &". On peut aussi construire les fichiers de données directement à partir des interfaces d'Avogadro ou de Molden.

Le fichier de données "fichier.com" a la structure suivante :

```
%Chk=Kr.chk  
#P RHF/STO-3G POP=FULL GFINPUT IOP(6/7=3)
```

mon premier calcul de chimie quantique

```
0 1  
Kr
```

quelques explications :

- « Kr.chk » : fichier contenant les informations sur les orbitales de Kr. A utiliser avec Avogadro.
- « STO-3G » : base d'orbitales atomiques choisie
- « RHF » : la méthode pour le calcul de l'énergie : Hartree-Fock

- « POP=FULL » : une analyse complète de la population électronique (charges) est demandée
- « GFINPUT IOP(6/7=3) » : permet de visualiser les résultats par Molden ensuite
- « 0 1 » : charge et multiplicité de spin du système
- « Kr » : description des atomes présents et coordonnées (fourni par Molden) : une ligne par atome

Etude d'orbitales atomiques avec Gaussian

1. Recopier l'exemple de fichier de données ci-dessus et l'adapter au calcul Hartree-Fock de He.
2. Lancer le calcul de l'état électronique fondamental de He avec Gaussian.
3. Visualiser les orbitales obtenues avec Avogadro ou Molden. Si Avogadro est utilisé, il faut d'abord convertir le fichier fichier.chk avant d'ouvrir le fichier.log.
"formchk -3 fichier.chk fichier.fchk"
Attention les fichiers .fchk et .log doivent porter le même nom.
4. Faire de même avec Ne et F. Retrouver le label des orbitales et leur classement en énergie. Que pouvez-vous constater ?

III. Construire et visualiser une molécule dans l'espace avec Molden

- Avec "Zmat editeur", construire la molécule H₂. On ajoute chaque atome avec la commande "add line".
- Sauver le fichier de la molécule H₂ au format « xyz »
- Constater le résultat en éditant le fichier sauvé par l'éditeur « gedit »
- Recommencer mais au format « Gaussian »

III. Construire et visualiser une molécule dans l'espace avec Avogadro

- Dessiner la molécule H₂.
- Regarder le résultat avec "Editeur de coordonnées cartésiennes" dans "Construire".
- Ouvrir l'extension "Gaussian" en sélectionnant le format "Z-matrix" puis "Z-matrix (compact)".

Les molécules diatomiques avec Gaussian

1. A partir d'Avogadro ou de Molden, effectuer un calcul simple d'énergie sur l'hydrogène moléculaire H₂, dans son état fondamental, en base STO-3G, par la méthode Hartree-Fock. On prendra volontairement une distance internucléaire trop élevée : 1 Å.
2. Une analyse de population et des orbitales moléculaires est également demandée.
3. Optimiser la géométrie et effectuer un calcul de fréquences en ajoutant *opt freq* à la première ligne du fichier de données Gaussian. Comparer les résultats à ceux de la base de données NIST.

4. Faire de même avec MP2 et B3LYP à la place de HF. Que constatez-vous ?
5. Tracer les courbes d'énergie potentielles de l'état $^1\Sigma_g^+$ de la molécule H_2 à l'aide des méthodes HF, MP2 et B3LYP avec les bases STO-3G et 6-31G** (6-31(d,p)). Utiliser au choix les logiciels excel, gnuplot ou autre pour tracer les courbes. Commentaires ?
6. En fonction du temps restant, faire de même pour N_2 et LiH.

Le compte-rendu doit fournir les éléments suivants :

Description de la méthode et explication de son choix.

Analyse des résultats qualitative et quantitative.

Comparaison avec d'autres résultats publiés (articles scientifiques, bases de données, ...)

Bibliographie