

4

Master de Chimie, Spécialité Chimie Informatique
Examen de l'UE "Calculs Quantiques", Session de Janvier 2009
Durée 2h sans documents

Ne seront considérées comme correctes que les réponses justifiées

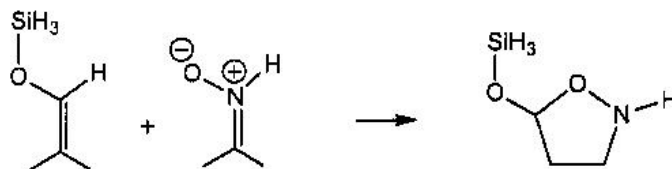
I] L'étude de la réaction d'addition de Br^+ sur du cyclohexène $\text{Br}^+ + \text{C}_6\text{H}_{10} \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}]^+$ a été faite (*J. Am. Chem. Soc.* 120, 2578, 1998) par des calculs de type Hartree-Fock et des calculs de type DFT-B3LYP.

1) (4 points) On trouve dans la publication les renseignements suivants : « Pour minimiser les efforts de calcul, des pseudopotentiels ont été utilisés pour décrire le cœur des atomes de carbone de même que pour le cœur de l'atome de brome (dans le cas du brome, $Z_{\text{Br}} = 35$, les couches de cœur sont les couches 1s, 2s, 2p, 3s, 3p et 3d). Les couches de valence des atomes de carbone et d'hydrogène sont décrites par une base de fonction contractées double- ζ , et les couches de valence de l'atome de brome par une base de fonction contractées quadruple- ζ ». Indiquer le nombre *total* de fonctions de base contractées pour les deux systèmes C_6H_{10} et $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}]^+$.

2) (2 points) On ajoute une fonction de polarisation sur tous les atomes. Quel type de fonction de polarisation ajoute-t-on sur les atomes de carbone et de brome, quel type ajoute-t-on sur les atomes d'hydrogène?

3) (2 points) Pour l'énergie de réaction les calculs Hartree-Fock donnent une valeur de l'exothermicité de $-93.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, les calculs DFT - B3LYP donnent une valeur de $-123.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Quelle peut-être l'origine de cette différence?

II] La réaction de cycloaddition 1,3 dipolaire de nitroène avec un silyl vinyl ether a été étudiée récemment par des calculs théoriques (*J. Org. Chem.* 63, 1064, 1998; *J. Comput. Chem.* 27, 157, 2005)



Une étude systématique des effets de base et de méthode de calcul sur la valeur de l'énergie d'activation (et dans certains cas, de l'énergie libre d'activation) a été menée. Le Tableau ci-dessous résume les résultats obtenus. On considère que le calcul CCSD(T)/6-311+G**//MP2/6-311+G** donne la valeur de référence.

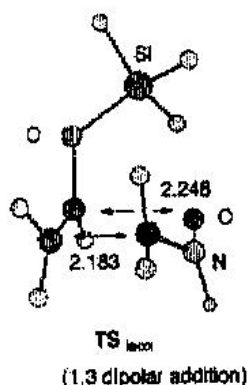
Type de Calcul	ΔE^\ddagger (kcal mol ⁻¹)	ΔG^\ddagger (kcal mol ⁻¹)
HF/3-21G//HF/3-21G	4.9	
DFT-B3LYP/6-31G* // DFT-B3LYP/6-31G*	8.1	22.9
DFT-B3LYP/6-31+G* // DFT-B3LYP/6-31+G*	11.4	26.0
DFT-B3LYP/6-31+G* // DFT-B3LYP/6-31G*	11.6	-
DFT-B3LYP/6-311+G** // DFT-B3LYP/6-311+G**	12.0	26.7
DFT-B3LYP/6-311+G** // DFT-B3LYP/6-31G*	12.1	-
MP2/6-31G* // MP2/6-31G*	3.7	-
MP2/6-31+G* // MP2/6-31+G*	5.3	-
MP2/6-31+G* // MP2/6-31G*	5.4	-
MP2/6-311+G** // MP2/6-311+G**	4.1	-
MP2/6-311+G** // MP2/6-31G*	4.2	-
CCSD(T)/6-311+G** // MP2/6-31G*	7.7	

1) (3 points) Quel est la signification des acronymes utilisés dans la colonne "Type de calcul". Décrivez les différentes bases utilisées. Indiquer en particulier en quoi elles diffèrent les unes des autres.

2) (2 points) Quelle contribution supplémentaire les calculs DFT-B3LYP et MP2 apportent-ils par rapport au calcul HF.

3) (2 points) Ce tableau peut être utilisé pour choisir le type de calcul avec le meilleur "rapport qualité/coût" quand on veut étudier la réaction ci-dessous avec des systèmes plus gros. Sur la base des résultats du tableau indiquer – en commentant votre réponse- quel serait votre choix.

4) (3 points) Le dessin ci-dessous montre la géométrie de l'état de transition obtenue par un processus d'optimisation. Décrivez brièvement ce processus. Quel critère utilise-t-on pour être sûr que l'on a bien trouvé un état de transition?



5) (2 points) Dans le tableau sont également indiquées –quand elles ont été calculées- les valeurs des énergies libres d'activation. Pourquoi les énergies d'activation ΔE^\ddagger sont-elles nettement plus faibles que les énergies libres de Gibbs d'activation ΔG^\ddagger ?