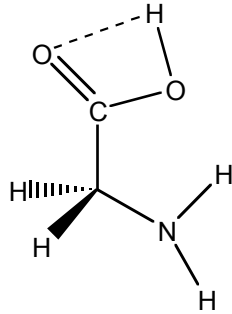
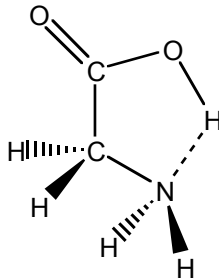


## 1. Utilisation de modèle continu de solvation.

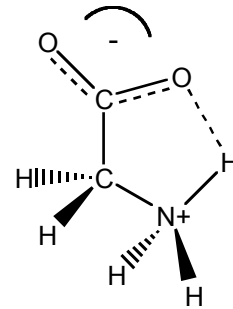
Dans cet exercice, nous utiliserons la méthode “polarized continuum model” (PCM) pour traiter les systèmes en solution. Nous considérerons trois isomères de la glycine (figure ci-dessous), en phase gazeuse et dans l’eau.



Isomère A



Isomère B



Zwitter ion

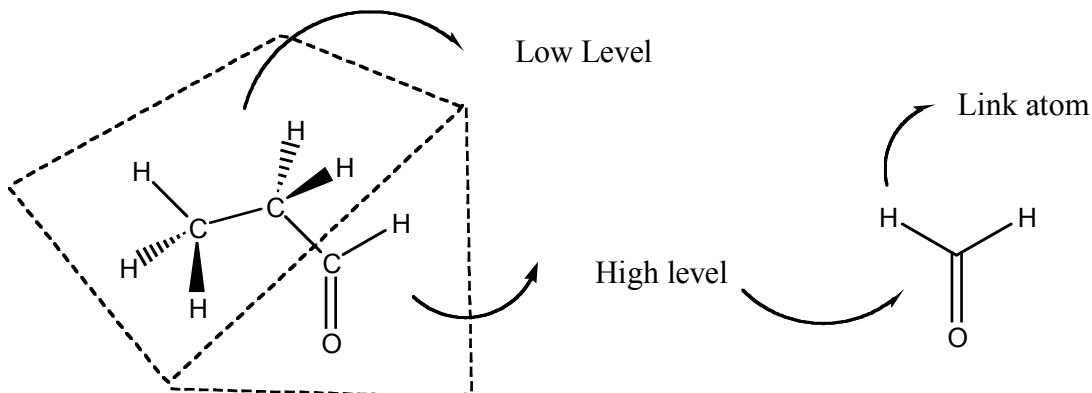
- Optimiser les trois isomères de la glycine en phase gazeuse en utilisant la méthode semi-empirique AM1 afin d’obtenir des structures initiales. Utiliser les coordonnées cartésiennes ci-dessous comme point de départ.

Isomère A:			Isomère B:			Zwitter ion:					
C	0.584	-0.141	0.036	C	0.629	-0.086	0.000	C	-0.743	0.066	0.000
O	1.557	-0.845	-0.239	O	1.679	-0.734	0.000	O	-1.799	-0.585	0.000
O	0.797	1.201	0.135	O	0.813	1.260	0.000	O	-0.550	1.313	0.000
H	1.723	1.402	-0.077	H	-0.040	1.719	0.000	H	1.391	1.064	0.000
C	-0.828	-0.582	0.341	C	-0.748	-0.729	0.000	C	0.590	-0.808	0.000
H	-0.917	-1.664	0.029	H	-0.774	-1.399	-0.909	H	0.593	-1.449	0.918
H	-0.927	-0.534	1.468	H	-0.774	-1.399	0.909	H	0.594	-1.449	-0.916
N	-1.831	0.172	-0.364	N	-1.834	0.211	-0.000	N	1.777	0.081	0.000
H	-2.743	-0.068	-0.029	H	-2.397	0.142	-0.820	H	2.346	-0.054	0.830
H	-1.681	1.157	-0.270	H	-2.398	0.141	0.820	H	2.345	-0.054	-0.831

- Optimiser les trois isomères de la glycine en phase gazeuse en utilisant la méthode HF/6-31G(d).
- Optimiser les trois isomères de la glycine en phase solvatée en utilisant la méthode HF/6-31G(d) et le modèle continu PCM avec l’eau comme solvant. Que constatez-vous?
- Optimiser les trois isomères de la glycine en phase gazeuse et solvatée en utilisant la méthode B3LYP/6-31G(d). Comparer avec les résultats Hartree-Fock.
- Afin d’obtenir des énergies relatives plus précises, re-calculer les énergies aux géométries précédemment obtenues en phase solvatée avec B3LYP/6-31++G(d,p) en utilisant la commande scf=tight. Calculer les énergies relatives des isomères.

## 2. Utilisation de ONIOM.

Cet exercice propose d'utiliser ONIOM pour calculer différentes parties d'une molécule à différents niveaux de calcul. Nous allons considérer le calcul de la fréquence d'élongation de la liaison carbonyle dans le propanal.



Dans l'approche ONIOM à 2 couches, la molécule est divisée en deux parties: la région "active" (contenant the groupe carbonyle dans ce cas), et le reste de la molécule. Si nous nous intéressons à la longueur et à la fréquence de vibration de la liaison CO nous pouvons approximer l'énergie comme:

$$E^{\text{ONIOM}} = E^{\text{low level}}(\text{propanal}) + E^{\text{high level}}(\text{formaldéhyde}) - E^{\text{low level}}(\text{formaldéhyde})$$

Nous pouvons utiliser cette formule pour déterminer l'énergie de la structure optimisée et calculer les constantes de force.

- Calculer l'énergie et la fréquence de vibration de l'élongation CO en utilisant MP2/6-31G(d,p) sur le système modèle (formaldéhyde) et AM1 sur le reste. Utiliser les coordonnées cartésiennes ci-dessous comme structure de départ pour l'optimisation de géométrie.

C	0.932	0.453	0.000
O	1.356	-0.698	0.000
H	1.608	1.334	0.000
C	-0.575	0.773	0.000
H	-0.819	1.340	-0.874
H	-0.819	1.340	0.874
C	-1.378	-0.541	0.000
H	-2.425	-0.319	0.014
H	-1.145	-1.102	-0.881
H	-1.124	-1.115	0.867

- Calculer l'énergie et la fréquence de vibration de l'élongation CO en utilisant MP2/6-31G(d,p) sur le système modèle et HF/3-21G sur le reste.
- Calculer l'énergie et la fréquence de vibration de l'élongation CO en utilisant un calcul ONIOM à trois couches: MP2/6-31G(d,p) sur le formaldéhyde, HF/6-31G(d,p) pour le système intermédiaire incluant le groupe CH<sub>2</sub>, et HF/3-21G pour le propanal.
- Calculer l'énergie et la fréquence de vibration de l'élongation CO en utilisant MP2/6-31G(d,p) sur le système complet, ce calcul servant de référence.
- Compléter le tableau suivant et commenter.

***Longueurs de liaison CO optimisés et fréquences de vibration harmonique.***

	$d_{CO} / \text{Å}$	Fréquence CO / $\text{cm}^{-1}$
Expérimental	1.210 <sup>a</sup>	1743.0 <sup>b</sup>
MP2/6-31G(d,p)		
ONIOM(MP2/6-31G(d,p):HF/6-31G(d,p):HF/3-21G)		
ONIOM(MP2/6-31G(d,p):HF/3-21G)		
ONIOM(MP2/6-31G(d,p):AM1)		

<sup>a</sup>Kuchitsu (ed.), Landolt-Bornstein: Group II: Atomic and Molecular Physics Volume 21: Structure Data of Free Polyatomic Molecules, Springer-Verlag, Berlin, 1992.

<sup>b</sup>Guirgis, Drew, Gounev, and Durig, Conformational Stability and Vibrational Assignment of Propanal, Spectrochimica Acta Part A. 1998, vol. 54., pp. 123-143.