

Deuxième Atelier : Optimisation de géométrie (Geometry optimization)

A l'échelle microscopique, une entité chimique peut avoir plusieurs structures géométriques à l'équilibre. Ces structures peuvent être des isomères ou des conformères. La stabilité relative de ces entités dépend directement de l'énergie totale, qui à son tour dépend de la position des atomes dans l'espace.

Une optimisation de géométrie consiste en une recherche de points stationnaires dans l'espace configurationnel, représenté par un air similaire à des reliefs montagneux, dit surface d'énergie potentielle PES. D'une manière générale, une PES indique l'évolution de l'énergie d'un édifice chimique (molécule, ion, radicale ...etc.) par rapport aux positions possibles des noyaux atomiques.

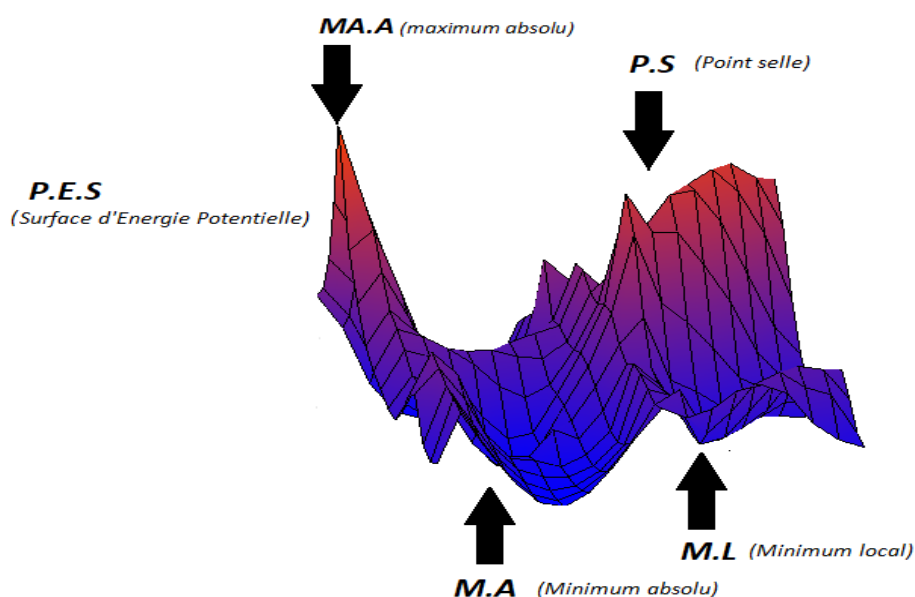


Fig19. Points caractéristiques d'une surface d'énergie potentielle PES.

Sur une surface d'énergie potentielle le point le plus bas correspond à la structure la plus stable, dite minimum absolu. Tout autre minimum possède une structure moins stable, il est dénommé minimum local. L'ensemble des minima représente des structures stables relatives à des conformations ou des isomères différents, ayant des probabilités d'existences différentes. Le sommet du relief est un maximum dans toutes les directions de la surface, il correspond à un maximum absolu ou point selle de premier ordre. Le dernier type de points stationnaires rencontré sur une PES est dit point selle d'ordre deux, se dernier est défini comme étant un minimum dans une direction de la PES et un maximum dans l'autre. Cette structure chimique correspond à une structure de transition connectant deux structures relatives à des états stationnaires. Pour un point stationnaire donné la première dérivée de l'énergie est nulle, cette grandeur, appelée par les physiciens gradient de l'énergie potentielle, représente le négatif de la force, ceci implique que dans un point stationnaire l'ensemble des forces est nul. D'un point de vue technique, tous les calculs d'optimisation de géométrie, qui se terminent normalement, aboutissent à un point stationnaire, mais la nature de ce dernier doit être déterminée. L'identification de la nature des différents points stationnaires se fait à travers un calcul de fréquence, ce type de job sera abordé plus loin.

Lors d'une optimisation de géométrie, la structure optimale dépendra fortement de la structure de départ. Le long du processus de calcul, l'algorithme procède à une recherche de points successifs le long de la surface PES. Pour chaque point de son parcours le programme calcul l'énergie ainsi que le gradient afin d'identifier la direction du prochain point ainsi que son éloignement. Le calcul du gradient de l'énergie indique dans quelle direction de la PES l'énergie décroît rapidement en évaluant la raideur de la pente.

Mot-clé : Lorsqu'on désire réaliser une optimisation de géométrie vers un minimum, le mot-clé **OPT** doit être utilisé.

opt mp2/6-31+g(d,p) guess=read geom=allcheck

Dans le cas où on est à la recherche d'un état excité, le mot-clé **opt** peut être également utilisé, cependant son emploi est relativement délicat, et doit être utilisé avec précautions.

opt cis/6-31+g(d,p) guess=read geom=allcheck

Critères de convergences d'une optimisation de géométrie:

Bien que l'énergie optimale soit l'une des cibles principales d'une optimisation de géométrie, les valeurs de l'énergie correspondantes aux derniers points d'une optimisation n'ont aucun intérêt pratique. La convergence d'un calcul d'optimisation de géométrie est atteinte lorsque les critères suivants sont vérifiés et réunis :

- Les forces sont nulles (inférieures à un seuil dit cutoff prédéfini par le logiciel).
- La moyenne quadratique (the root-mean-square) des forces est nulle.
- Le déplacement estimé pour le prochain point soit très faible (inférieur au cutoff prédéfini par Gaussian).
- La moyenne quadratique du prochain déplacement doit être inférieure au seuil prédéfini par Gaussian.

Remarque 1: Pour certaines molécules, en particulier celles possédant des géométries plus ou moins complexes, la localisation du minimum absolu s'avère une tâche délicate. En partant de plusieurs structures de départ différentes, l'optimisation peut conduire à des structures optimales différentes. Dans ce cas une première étape consiste à identifier la nature du point stationnaire via un calcul de fréquence. Lors de la deuxième étape et lorsque toutes les structures obtenues sont des minima, la comparaison des énergies des minima obtenus indiquera lequel est supposé absolu.

Remarque 2: Lorsqu'un système moléculaire possède plusieurs minima, leurs populations relatives peuvent être exprimées suivant la statistique Boltzmann. Si par exemple, m1 et m2 sont deux minima correspondant à deux conformations différentes, ayant les populations P1 et P2 à l'équilibre, le rapport de ces dernières est exprimé par :

$$P2/P1 = \exp [(E2-E1)/RT]$$

E1 et E2 étant les énergies des deux structures optimales, R la constante des gaz parfait et T la température absolue.

Remarque 3: Pour certaines situations on doit effectuer une optimisation partielle. Dans ce cas, une partie des coordonnées sera optimisée et le reste des coordonnées sera maintenu comme constant. Le mot-clé employé est **POPT**. Les coordonnées constantes et variables sont précisées à la fin du fichier input.

popt mp2/6-31+g(d,p)

Un exemple de la fin d'un fichier input est donné ci-après. Il faut noter que la dernière ligne du fichier doit être une ligne blanche ou vide.

Variables:
B1 0.96
B2 1.24

Constants:
A 120.0

Exemple d'application :

1- Optimisation des conformères de l'acide formique.

Deux calculs d'optimisation de géométrie seront réalisés pour la molécule de l'acide formique, au niveau MP2/STO-3G. Cet acide est le plus simple des acides carboxyliques, il ne possède qu'un seul atome de carbone. En partant de deux structures de départ différentes, on constatera que les structures optimales obtenues sont différentes.

Préparation des fichiers d'entrées

a- En utilisant GaussView :

- 1- En utilisant GaussView, deux fichiers inputs correspondant à deux géométries de départ différentes sont préparés.

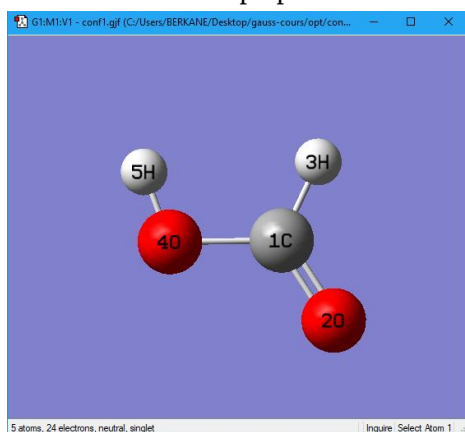


Fig20. Première géométrie de départ, prise pour la molécule de l'acide formique.

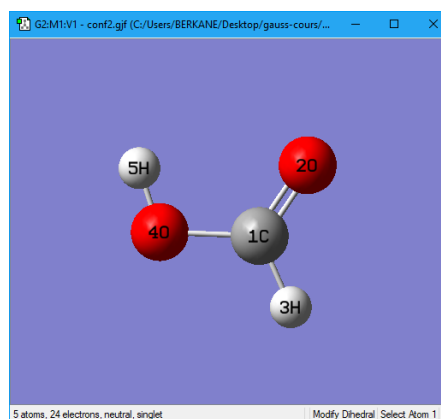


Fig21. Deuxième géométrie de départ, prise pour la molécule de l'acide formique.

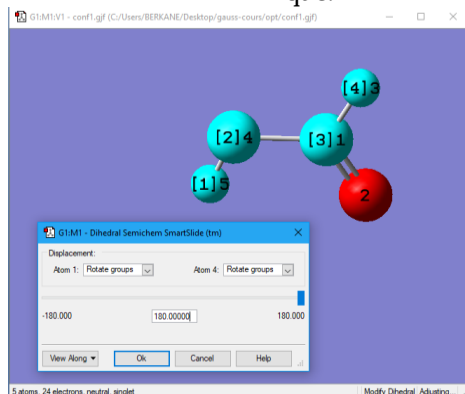


Fig22. Fenêtre permettant la modification de l'angle dièdre.

Fig23. Fenêtre permettant l'introduction des détails du calcul d'optimisation.

Pour pouvoir préparer la deuxième structure, on peut partir de la première, et faire une rotation de 180° autour de la liaison C1-O4, comme le montre la figure 22. Ainsi l'angle dièdre H5O4C1H3 passera de 0° à 180°.

- 2- Etant donnée qu'on désire réaliser deux optimisations de géométrie au niveau MP2/STO-3G ceci doit être précisé, de même que pour la charge ainsi que la multiplicité qui sont de l'ordre de 0 et 1 respectivement.
- 3- Après avoir précisé les caractéristiques des calculs et sauvegardé les fichiers inputs, les calculs peuvent être lancés.

b- Préparation directe via un éditeur de texte :

- 1- Connaissant les géométries des deux conformations, on peut préparer les deux fichiers d'entrées, de la même façon que pour les calculs SP déjà réalisés. Seul le mot-clé **OPT** doit être placé avant le niveau de calcul dans la ligne dite route-section.

```
%chk=C:\Users\BERKANE\Desktop\gauss-cours\opt\conf1.chk
# opt mp2/sto-3g

acide formique premiere conformation

0 1
C
O          1          B1
H          1          B2      2          A1
O          1          B3      2          A2      3          D1      0
H          4          B4      1          A3      2          D2      0

B1          1.22731700
B2          1.11045737
B3          1.43000000
B4          0.96000000
A1          122.22491839
A2          122.22491841
A3          109.50000006
D1          179.99762133
D2          179.99890000
```

Fig24. Fichier input relatif à la première optimisation de géométrie.

```
%chk=C:\Users\BERKANE\Desktop\gauss-cours\opt\conf2.chk
# opt mp2/sto-3g

acide formique deuxieme conformation

0 1
C
O          1          B1
H          1          B2      2          A1
O          1          B3      2          A2      3          D1      0
H          4          B4      1          A3      2          D2      0

B1          1.22731700
B2          1.11045737
B3          1.43000000
B4          0.96000000
A1          122.22491839
A2          122.22491841
A3          109.50000006
D1          179.99762133
D2          0.00100000
```

Fig25. Fichier input relatif à la seconde optimisation de géométrie.

- 2- Une fois que les fichiers d'entrées sont préparés et sauvegardés, les calculs peuvent être lancés de la même façon que pour l'application précédente.

- 3- Dans le cas où on travaille sous Windows, le fichier input peut être préparé directement sur l'interface du Gaussian.

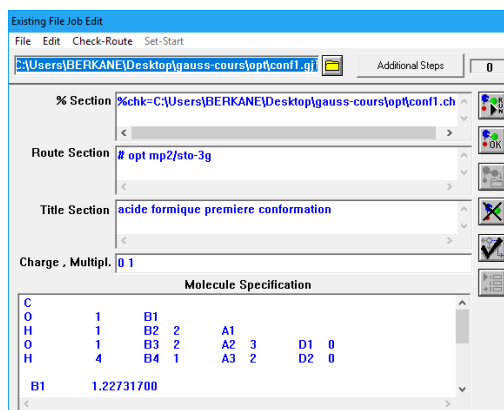


Fig26. Préparation du fichier input via l'interface graphique du Gaussian.

Lecture du fichier de sortie (output file)

Les géométries optimales ainsi que les énergies correspondantes peuvent être récupérées soit directement en utilisant GaussView ou Molden, soit en explorant les fichiers textes relatifs aux résultats.

a- En utilisant un logiciel de visualisation de structures chimiques

En utilisant le logiciel GaussView ou Molden, la géométrie optimale est connue une fois le fichier de sortie est ouvert. Les longueurs des liaisons, les angles et les angles dièdres sont directement lus par des simples clics de la souris. Les valeurs des énergies sont extraites de la même façon que pour l'application précédente.

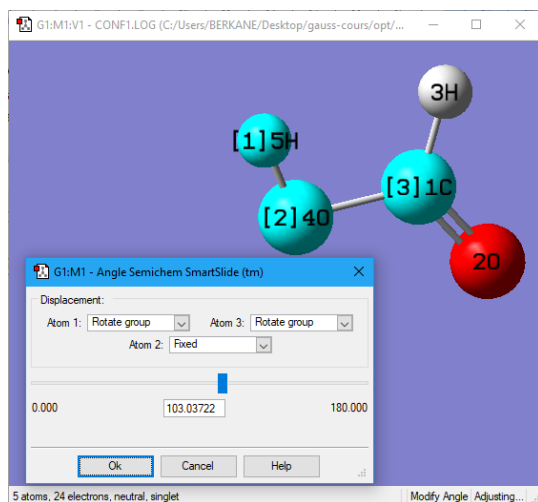


Fig27. Lecture des coordonnées optimales.

acide formique premiere conformation		
File Name	CONF1	
File Type	.log	
Calculation Type	FOPT	
Calculation Method	RMP2-FC	
Basis Set	STO-3G	
Charge	0	
Spin	Singlet	
E(MP2)	-186.37283438	a.u.
RMS Gradient Norm	0.00002192	a.u.
Imaginary Freq		
Dipole Moment	2.9989	Debye
Point Group	C1	
Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 9.0 seconds		

Fig28. Récapitulatif de l'optimisation.

b- En exploitant le fichier output avec un éditeur de texte

Pour les utilisateurs expérimentés du Gaussian, l'exploration de l'output, sous forme texte, peut être directe, elle peut même livrer des données très utiles et non accessibles à travers l'interface du

GaussView. Les figures suivantes montrent quelques extraits importants imprimés dans le fichier résultats.

```

-----
Cartesian Forces:  Max      0.000890799 RMS      0.000351545
GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad
Berny optimization.
Using GEDIIS/GDIIS optimizer.
Internal Forces:  Max      0.000680070 RMS      0.000348526
Search for a local minimum.
Step number      4 out of a maximum of      20
All quantities printed in internal units (Hartrees-Bohrs-Radians)

```

Fig29. Deux en-têtes caractéristiques du fichier output, sous forme texte, relatif à une optimisation de géométrie.

Une optimisation de géométrie peut servir à la recherche d'un minimum ou d'un maximum, elle peut passer par plusieurs étapes, le nombre de ces étapes dépendra essentiellement de la structure de départ. La figure 29 montre la ligne de séparation entre deux étapes successives, elle affiche également le type d'optimisation.

Dans chaque étape, ou point de l'optimisation, on peut lire les déplacements réalisés comme le montre la figure suivante.

Variable	Old X	-DE/DX	Delta X (Linear)	Delta X (Quad)	Delta X (Total)	New X
R1	2.36663	-0.00001	0.00011	-0.00092	-0.00080	2.36582
R2	2.12927	0.00010	0.00014	-0.00136	-0.00122	2.12805
R3	2.68229	-0.00037	0.00012	-0.00093	-0.00082	2.68147
R4	1.91804	-0.00031	0.00034	-0.00379	-0.00345	1.91459
A1	2.11845	0.00015	0.00008	-0.00009	-0.00001	2.11854
A2	2.11845	0.00012	0.00017	-0.00061	-0.00044	2.11778
A3	1.98160	-0.00026	-0.00025	0.00140	-0.00012	1.98148
A4	1.79734	0.00020	0.00082	-0.00502	-0.00419	1.79315
D1	3.13721	0.00068	0.00019	0.04728	0.04737	-3.09860
D2	0.00385	-0.00060	-0.00016	-0.04179	-0.04186	-0.03801

Fig30. Détails relatifs à l'évolution de l'optimisation, imprimés dans le fichier output.

Pour chaque étape d'une optimisation, et juste avant la ligne de séparation marquant la fin de l'étape, on peut lire les valeurs des quatre critères de convergences ainsi que le résultat du test sur ces critères.

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000680	0.000450	NO
RMS Force	0.000349	0.000300	NO
Maximum Displacement	0.049884	0.001800	NO
RMS Displacement	0.018423	0.001200	NO
Predicted change in Energy=-2.867379D-05			
Grad			

Fig31. Impression des critères de convergences de l'optimisation.

Dans la dernière étape d'une optimisation, on peut connaître les coordonnées relatives à la géométrie optimale, on peut lire également les données relatives à la convergence du processus d'optimisation.

Variable	Old X	-DE/DX	Delta X (Linear)	Delta X (Quad)	Delta X (Total)	New X
R1	2.36655	-0.00003	0.00000	-0.00002	-0.00002	2.36653
R2	2.12966	-0.00002	-0.00001	-0.00005	-0.00005	2.12961
R3	2.68119	0.00005	0.00001	0.00009	0.00010	2.68129
R4	1.91739	-0.00003	0.00001	-0.00004	-0.00003	1.91736
A1	2.18406	-0.00003	-0.00001	-0.00014	-0.00017	2.18389
A2	2.11905	-0.00001	-0.00001	-0.00003	-0.00004	2.11899
A3	1.98008	0.00004	0.00002	0.00018	0.00020	1.98027
A4	1.79834	0.00000	-0.00001	-0.00002	-0.00004	1.79830
D1	3.14157	0.00000	-0.00006	0.00009	0.00003	3.14158
D2	0.00003	0.00000	0.00005	-0.00009	-0.00004	-0.00001

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000025	0.000008	YES
RMS Force	0.000025	0.000008	YES
Maximum Displacement	0.000217	0.001800	YES
RMS Displacement	0.000115	0.001200	YES

Predicted change in Energy=-9.583621D-09

Optimization completed.
-- Stationary point found.

Fig32. Forme générale du fichier output, lorsque l'optimisation est achevée.

Le résumé imprimé à la fin du fichier résultats est très important, il nous renseigne sur l'énergie relative à la géométrie optimale, des coordonnées des atomes, du moment dipolaire ainsi que la symétrie du système étudié.

1 1 UNPC-BERKANE-HP FOpt RMP2-FC STO-3G C1H2O2 BERKANE 26-Jul-2018 0
opt mp2/sto-3g acide formique premiere conformation 0,1 C,-0.01493
54229,-0.0000224319,0.0006058869 O,-0.0056423425,0.0000099198,1.252894
567 H,0.9018295149,0.0000147178,-0.6548292014 O,-1.0210605065,-0.00003
61956,-0.7298727086 H,-0.9185689359,-0.0000400781,1.8361200059 Versi
on=IA32W-G09RevA.02 State=1-A HF=-186.2056128 MP2=-186.3728344 RMSD=6.
495e-009 RMSF=2.192e-005 Dipole=0.3696128,-0.0000092,-0.9428184 PG=C01
[X(C1H2O2)] @

Fig33. Résumé du calcul relatif à l'optimisation.

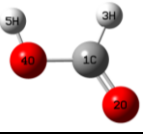
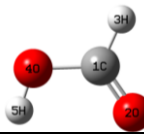
Résultats relatifs à l'exemple d'application

	Premier calcul C1	Deuxième calcul C2
Longueurs de liaisons (Å)		
1C-4O	1.43	1.43
1C-3H	1.11	1.11
1C=2O	1.23	1.23
4O-5H	0.96	0.96
Angles (°)		
3H-1C-2O	122.22	122.22
5H-4O-1C	109.50	109.50
Angle dièdre (°)		
3H-1C-4O-5H	0°	180°

Tab5. Géométries de départ prises pour les deux calculs.

Étant donné que l'on désire réaliser deux optimisations de géométrie pour l'acide formique, en partant de deux conformations différentes, les structures optimales retrouvées ne sont pas forcément identiques. Autrement dit les points stationnaires rencontrés sur la surface PES ne sont pas forcément

les mêmes. Le tableau 5 compare les structures de départ prises pour les deux calculs. La seule différence entre les deux géométries initiales concerne la valeur de l'angle dièdre 3H-1C-4O-5H, cette valeur est de l'ordre de 0° pour la première conformation et de 180° pour la seconde.

	Premier calcul C1	Deuxième calcul C2
Géométrie optimale		
Longueurs de liaisons (Å)		
1C-4O	1.41883	1.41033
1C-3H	1.12697	1.11992
1C=2O	1.25232	1.25550
4O-5H	1.01464	1.01888
Angles (°)		
3H-1C-2O	125.13746	127.12488
5H-4O-1C	103.03722	101.83181
Angle dièdre (°)		
3H-1C-4O-5H	0.00189	-179.99937

Tab6. Géométries optimales issues des deux calculs.

D'après les données du tableau 6 on constate que les géométries des deux structures ont changées par rapport à celles de départ. Les longueurs de liaisons sont presque identiques, alors que les angles sont sensiblement différents.

	Premier calcul C1	Deuxième calcul C2
Vérification des critères de convergence		
Nombre d'étapes	6	6
Nombre de critères vérifiés par étape	Etape1 : 0 Etape2 : 0 Etape3 : 0 Etape4 : 0 Etape5 : 0 Etape6 : 4	Etape1 : 0 Etape2 : 0 Etape3 : 0 Etape4 : 1 (RMS Force) Etape5 : 0 Etape6 : 4
Comparaison de quelques grandeurs issues des deux calculs		
Energie optimale (u.a)	-186.37283438	-186.38102159
Moment dipolaire (debye)	2.9989	0.6392
Groupe de symétrie	C1	C1
Charge de l'hydrogène acide (Mulliken)	0.190	0.195
Charge de l'oxygène doublement lié (Mulliken)	-0.217	-0.239

Tab7. Récapitulatif des deux calculs.

D'après les résultats issus des deux calculs on remarque que la deuxième conformation est la plus stable, l'écart d'énergie étant de l'ordre de 5.14 kcal/mol [$\Delta E(u.a) * 627.503$]. Le moment dipolaire le plus important est obtenu pour la première conformation. Si on s'intéresse à la population des deux conformations à la température ambiante, le rapport P1/P2 des populations des conformations 1 et 2, respectivement, est évalué comme suit :

$$P1/P2 = \exp[5.14/1.987*298.15]$$

$$P1/P2=8.67*10^{-3}$$

Ce qui indique que la première conformation est la moins abondante. Tous ces résultats sont en parfaite accord avec ce que prédit l'intuition du bon chimiste.

2- Optimisation de l'eau à l'état excité.

La deuxième application proposée concerne l'optimisation de la molécule d'eau dans un état excité. D'un point de vue physico-chimique un état excité résulte d'un saut d'un ou plusieurs électrons d'une orbitale, atomique ou moléculaire, vers une autre. La spectroscopie UV-visible traite de tels phénomènes et peut délivrer des informations précises relatives à un système chimique donné. Contrairement aux optimisations des états fondamentaux, les optimisations des états excités sont plus difficiles à traiter et nécessitent un certain savoir faire. L'exemple choisi est simple, il est relatif à la molécule d'eau dans un état excité. Le calcul est réalisé en deux étapes ; dans un premier temps l'état excité est localisé par un calcul SCP, la méthode utilisée est dite CIS (pour interaction de configuration singulières, en anglais : Configuration-Interaction-Singles). Par la suite une optimisation de géométrie est menée en partant du premier point pour lequel le calcul SCP est déjà réalisé.

Préparation du fichier d'entrée

a- En utilisant GaussView :

- 1- Après avoir dessiné la molécule d'eau sur l'interface graphique du GaussView, le type de job energy est choisi afin de réaliser le calcul SCP.

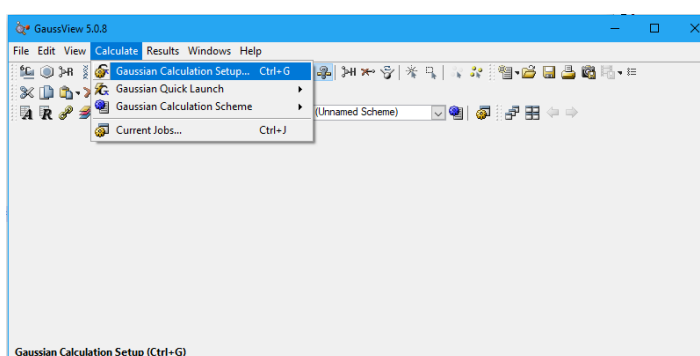


Fig34. L'icone Calculate du menu principal de GaussView.

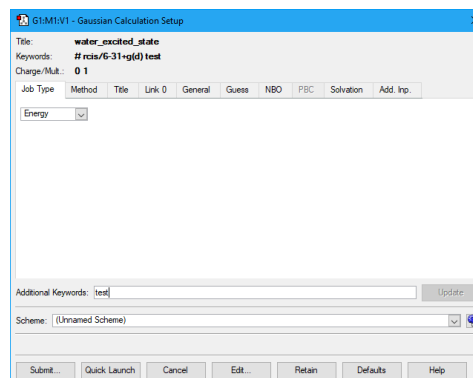


Fig35. Sélection d'un SPC, comme type de job.

- 2- Dans le menu Method, le niveau de calcul CIS/6-31+G(d) est sélectionné.
- 3- Les détails relatifs au second calcul, relatifs à l'optimisation et au calcul de fréquences, sont introduits dans l'aire associée au menu Add Inp, dont l'abréviation signifie input additionnel.

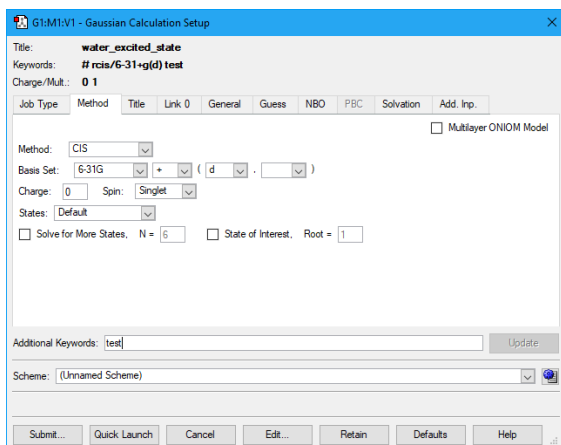


Fig36. Sélection de la méthode de calcul.

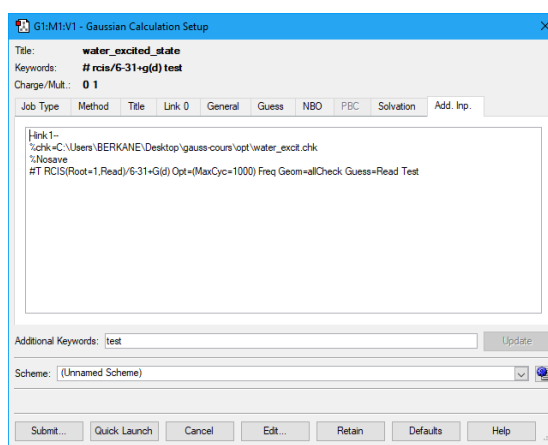


Fig37. Introduction de l'input additionnel.

4- Le fichier input doit être enregistré, et le calcul peut être lancé.

b- Préparation directe via un éditeur de texte :

En utilisant un éditeur de texte le fichier d'entrée peut être facilement préparé, à condition que la géométrie approchée de l'état fondamental de la molécule soit bien connue, et le format du fichier input soit strictement respecté.

```
%chk=C:\Users\BERKANE\Desktop\gauss-cours\opt\water_excit.chk
#T RCIS/6-31+G(D) Test

water_excited_state

0 1
O
H          1          B1
H          1          B2      2          A1

      B1          0.96000000
      B2          0.96000000
      A1          109.50000006

--link1--
%chk=C:\Users\BERKANE\Desktop\gauss-cours\opt\water_excit.chk
%nosave
#T RCIS(Root=1,Read)/6-31+G(d) Opt=(MaxCyc=1000) Freq Geom=allCheck Guess=Read Test
```

Fig38. Fichier input relatif à l'optimisation.

Une ligne vide séparera les deux parties relatives aux deux calculs, une autre doit obligatoirement figurer à la fin du fichier input, sinon le calcul se terminera par erreur.

Quelques mots-clés spécifiques ont été employés dans ce calcul, leur signification est évoquée succinctement:

#T: le fichier de sortie est rétréci, et ne contiendra que les informations essentielles.

Test: supprime la création automatique des fichiers d'archivage.

--link1--: sépare des jobs successifs dans un même calcul.

Nosave: supprime le fichier scratch du premier job à la fin du calcul.

Root=1: mot-clé employé lorsque la méthode CIS est utilisée, il indique que le premier état excité représente l'état auquel on s'intéresse.

Read: lire le premier jeu de fonctions d'états, pour le calcul CIS, à partir du fichier scratch.

Opt: effectue une optimisation de géométrie.

Maxcyc: mot-clé utilisé lorsque des problèmes de convergences surgissent, il indique le nombre maximum d'itérations dans chaque optimisation.

Freq: effectue un calcul de fréquences.

Geom=allcheck: indique que toutes les informations nécessaires à ce calcul, tels que le niveau de calcul, la géométrie de la molécule, la charge et la multiplicité sont extraits du fichier scratch.

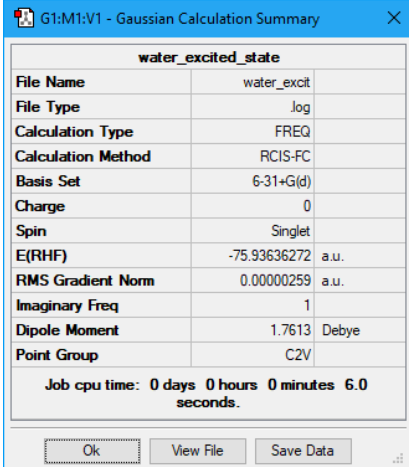
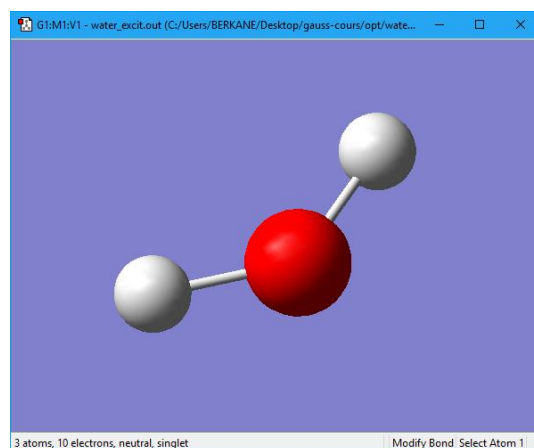
Guess=read: ce mot-clé accompagne souvent le mot-clé précédent, il indique que le premier guess utilisé provient du fichier scratch.

Lecture du fichier de sortie

Les résultats issus du calcul peuvent être examinés directement en épluchant le fichier texte ou en utilisant le logiciel GaussView. Ce dernier présente quelques avantages tels que la visualisation directe de la géométrie, des orbitales moléculaires ou encore des spectres UV-Visible et IR.

a- En utilisant GaussView

Afin de pouvoir accéder aux résultats relatifs à l'optimisation, la première étape consiste à ouvrir le fichier de sortie avec GaussView, d'une manière similaire à n'importe quel calcul mené avec Gaussian.



water_excited_state		
File Name	water_excit	
File Type	.log	
Calculation Type	FREQ	
Calculation Method	RCIS-FC	
Basis Set	6-31+G(d)	
Charge	0	
Spin	Singlet	
E(RHF)	-75.93636272	a.u.
RMS Gradient Norm	0.00000259	a.u.
Imaginary Freq	1	
Dipole Moment	1.7613	Debye
Point Group	C2V	
Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 6.0 seconds.		

Fig39. Géométrie optimale retrouvée pour l'état excité. **Fig40.** Récapitulatif du calcul.

A titre d'exemple les figures 39, 40, 41 et 42 montrent la structure optimale, le résumé relatif au calcul (type de calcul, méthode de calcul, base, charge et multiplicité, énergie, moyenne quadratique, nombre de fréquences imaginaire, moment dipolaire, groupe de symétrie), la répartition des orbitales moléculaires avec leurs énergies ainsi que le spectre UV-Visible. Toutefois, il faut noter que l'étude relative aux orbitales moléculaires et au calcul de fréquences nécessite un traitement plus attentif. Ce type de calculs sera abordé plus loin.

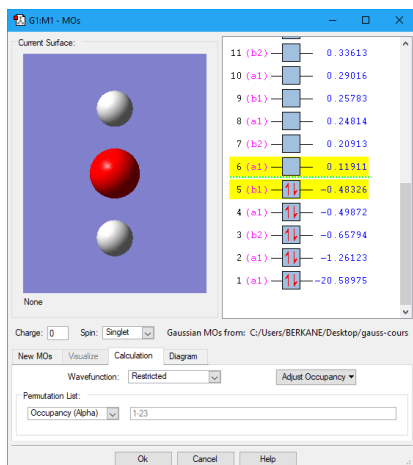


Fig41. Orbitales moléculaires.

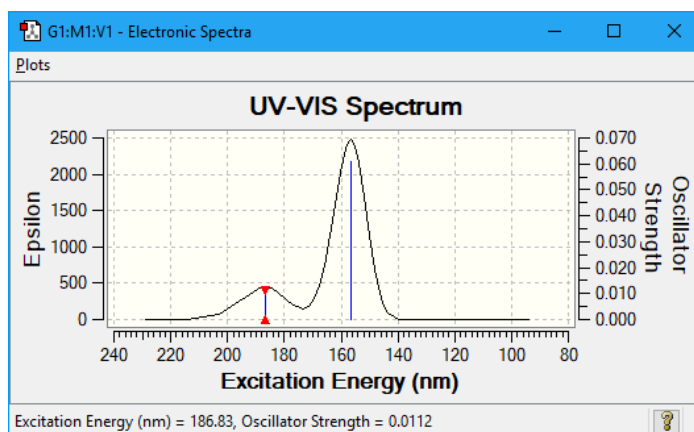


Fig42. Spectre UV-Visible, visualisé avec GaussView.

b- En exploitant le fichier output avec un éditeur de texte

Bien que l'exploration des résultats, issus de l'optimisation, par GaussView soit très représentative et relativement facile, la lecture du fichier de sortie peut révéler quelques détails non accessibles par l'interface du GaussView, d'où la nécessité de faire un petit aperçu sur le output sous forme texte.

Les résultats du premier job, relatif au calcul SPC, se situent au début de l'output. Un aperçu de cette partie est présenté dans la figure suivante.

```
%chk=C:\Users\BERKANE\Desktop\gauss-cours\opt\water_excit.chk
-----
#T RCIS/6-31+G(D) Test
-----
.....
.....
.....
Début du calcul CIS

*****
Excited states from <AA,BB:AA,BB> singles matrix:
*****

.....
.....
Fin du calcul CIS

1|1|UNPC-BERKANE-HP|SP|RCIS-FC|6-31+G(d)|H2O1|BERKANE|27-Jul-2018|0||#
T RCIS/6-31+G(D) Test||water_excited_state||0,1|O|H,1,0.96|H,1,0.96,2,
109.50000006||Version=IA32W-G09RevA.02|State=1-A1|HF=-76.0171126|MP2=-
76.2092198|RMSD=9.992e-009|PG=C02V [C2(O1),SGV(H2)]||@
```

Fig43. Extrait du fichier output, relatif au calcul CIS.

La deuxième partie contenant les informations liées au processus d'optimisation se situe juste après. La structure du point stationnaire obtenu représente l'une des informations les plus importantes obtenues. La géométrie du point stationnaire peut être localisée vers la fin de l'output, elle ressemble au contenu de la figure 44.

Standard orientation:						
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)			
			X	Y	Z	
1	8	0	0.000000	0.000000	0.087998	
2	1	0	0.000000	1.061347	-0.351991	
3	1	0	0.000000	-1.061347	-0.351991	

Fig44. Géométrie du point stationnaire localisé.

Les détails relatifs aux excitations sont également situés vers la fin de l'output, elles ressemblent au contenu de la figure suivante. Les zones A, B, C, D et E représentent, respectivement, l'excitation de l'orbitale 5 à 6, la multiplicité de spin, la symétrie de l'état excité, l'énergie de l'excitation et les coefficients de la fonction d'onde pour chaque excitation.

```

Excitation energies and oscillator strengths:

Excited State  1:  Singlet-B1  6.6864 eV  185.43 nm  f=0.0116  <S**2>=0.000
  5 -> 6  A  -0.68869
  5 -> 10  -0.13481
This state for optimization and/or second-order correction.
Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

Excited State  2:  Singlet-A1  8.0035 eV  154.91 nm  f=0.0640  <S**2>=0.000
  4 -> 6  -0.68727

Excited State  3:  Singlet-A2  9.1383 eV  135.68 nm  f=0.0000  <S**2>=0.000
  5 -> 7  E  0.60589
  5 -> 11  0.34579
  5 -> 13  -0.10658
  
```

Fig45. Détails relatifs aux excitations.

Résultats relatifs à l'exemple d'application

L'objectif de cette application est de donner un exemple simple relatif à l'optimisation d'un état excité. Les études détaillées relatives aux excitations électroniques ne seront pas abordées à ce niveau. Lorsque le calcul se termine normalement, les résultats issus de la simulation peuvent être récupérés. Sur la figure suivante on peut observer le spectre UV-Visible récupéré via GaussView.

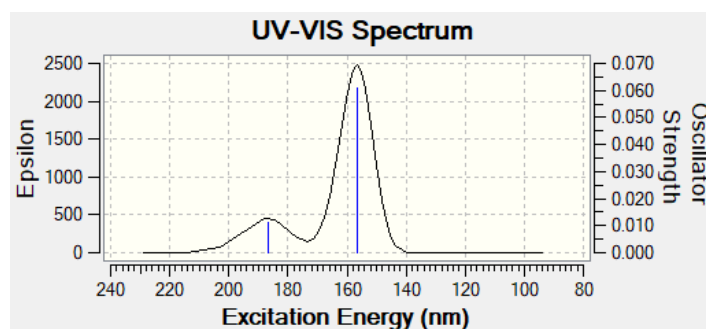


Fig46. Spectre UV-Visible simulé.

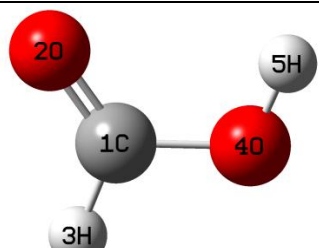
En explorant le fichier output, les informations liées aux excitations sont extraites, elles sont rassemblées dans le tableau suivant.

Excitation	Position (nm)	Symétrie	Energie d'excitation (eV)
1	186.83	B1	6.6363
2	156.61	A1	7.9167
3	135.92	A2	9.1220

Tab8. Détails relatifs aux excitations.

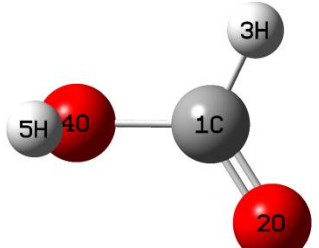
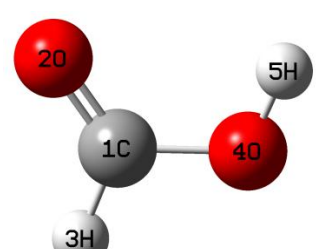
Exercice d'application N°1

D'après la base de données NIST, l'acide formique ou méthanoïque, dans son état fondamental, possède la géométrie expérimentale détaillée dans le tableau ci-après.

Géométrie	Coordonnées	Liens interatomiques				valeurs
		Atome1	Atome2	Atome3	Atome4	
	CO	1	2			1.202
	CO	1	4			1.343
	CH	1	3			1.097
	OH	4	5			0.972
	OCO	2	1	4		124.9
	HCO	2	1	3		124.1
	HOC	1	4	5		106.3
	OCOH	2	1	4	5	0.00

Tab9. Géométrie expérimentale de l'acide formique.

Afin d'observer l'efficacité des calculs menés avec Gaussian, deux calculs d'optimisation de géométrie doivent être réalisés, en partant de deux structures de départ différentes. Ces calculs seront réalisés au niveau DFT/B3LYP/6-31G.

Géométrie	Coordonnées	Liens interatomiques				valeurs
		Atome1	Atome2	Atome3	Atome4	
	CO	1	2			1.23
	CO	1	4			1.43
	CH	1	3			1.11
	OH	4	5			0.96
	OCO	2	1	4		122.22
	HCO	2	1	3		122.22
	HOC	1	4	5		109.50
	OCOH	2	1	4	5	90.00
	CO	1	2			1.23
	CO	1	4			1.43
	CH	1	3			1.11
	OH	4	5			0.96
	OCO	2	1	4		122.22
	HCO	2	1	3		122.22
	HOC	1	4	5		109.50
	OCOH	2	1	4	5	0.00

Tab10. Géométries de départ prises pour les deux calculs d'optimisation.

- 1- Comparez les structures optimales obtenues avec les deux calculs. Commenter.
- 2- Les énergies optimales relatives aux deux calculs sont-elles différentes ?
- 3- Comparez les résultats obtenus avec les données expérimentales. Commenter.
- 4- En examinant les fichiers output des deux calculs, comparer les nombres d'étapes parcourus le long de chaque optimisation ainsi que les durées des calculs. Commenter.