

Quatrième Atelier: Charges atomiques, moment dipolaire et surface du potentiel électrostatique

Les charges partielles, portées par les atomes au sein d'une molécule, sont assez importantes en chimie, elles peuvent servir à l'étude de la polarité moléculaire, à la réactivité chimique et à la modélisation des interactions intermoléculaires. L'estimation de cette grandeur par Gaussian peut se faire de plusieurs manières. Les charges dites de Mulliken sont fournies par défaut, lors de la réalisation de n'importe quel calcul quanto-chimique. Cependant, ce type de charges est assez grossier, il n'est utilisé que pour des raisons de simplicité, il est également le plus ancien des modes de description de charges. L'approche d'analyse de population naturelle NBO fournit une estimation plus rigoureuse des charge partielles, elle est surtout utilisée lors d'une étude préliminaire de réactivité chimique. L'évaluation des charges partielles par cette approche se fait à travers un calcul de population électronique. En plus de ces deux techniques de calcul des charges figure une autre classe de méthodes, basée sur le fit du potentiel électrostatique entourant la molécule, telles que l'approche de Merz-Singh-Kollman MK, de Chirlian-Francl CHELP, ainsi que celle de Breneman-Wiberg CHELPG. Ces trois dernières méthodes sont surtout utilisées pour l'estimation des charges partielles utilisées pour mener des calculs de mécanique moléculaire.



Fig1. Charges partielles et moment dipolaire de la molécule d'eau.

Fig2. Charges partielles et surface de potentiel électrostatique de la molécule d'eau.

En plus des charges partielles d'une molécule, le moment dipolaire et la surface du potentiel électrostatique PES sont des données extrêmement importantes pour les chimistes. Si le moment dipolaire est une grandeur bien connue tant pour l'origine physique que pour les applications chimiques, la surface PES est relativement moins connue pour les chimistes; cette grandeur peut renseigner sur la répartition globale de la densité électronique au sein d'une molécule, elle indique les zones riches et pauvres en densité électronique, grâce à une échelle de couleurs. La figure 1 montre une représentation des charges partielles et du moment dipolaire de la molécule d'eau, la figure 2 indique la surface PES de la même molécule.

Mot-clé : Les charges partielles de Mulliken sont fournies par défaut, alors que les charges évaluées suivant les approches de Merz-Singh-Kollman, de Chirlian-Francl, Breneman-Wiberg et NBO doivent passer par un calcul de population via le mot-clé **POP**. Les options respectives des quatre approches de calcul de charges sont **MK**, **CHELP**, **CHELPG** et **NBO**.

opt freq b3lyp/6-31g geom=connectivity pop=mk

Dans cet exemple les charges de Merz Kollman sont calculées, au niveau B3LYP/6-31G, après avoir effectué une optimisation de géométrie et un calcul de fréquences.

Remarque 1: La qualité des charges de Mulliken dépend fortement de la base de calcul utilisée ; en règle générale plus la base est étendue plus la description est mauvaise et inversement.

Remarque 2: Etant donné que le moment dipolaire est une grandeur qui découle directement des charges atomiques, cette grandeur change d'une approche à l'autre.

Exemple d'application :

1- Charges partielles, moment dipolaire et PES de l'acide formique

L'ion formiate est une entité emblématique, pour laquelle un phénomène quantique peut récurer, appelé *electron leakage*, se manifeste. Ce phénomène affecte les charges partielles de cette entité et peut engendrer une charge négative sur l'hydrogène lié directement au carbone. Dans le but d'examiner les charges partielles de cet ion, une optimisation de géométrie accompagnée d'un calcul de fréquences seront réalisés au niveau B3YP/6-31+G(d,p). Les charges partielles seront calculées par la suite via les approches MK, NBO, CHELP et CHELPG. Les valeurs du moment dipolaire, qui en découle des différentes approches, doivent être comparées.

Préparation du fichier d'entrée

a- Via l'interface graphique du GaussView

La préparation du fichier input avec GaussView est simple, elle est similaire à celle réalisée précédemment, dont l'optimisation été accompagnée par le calcul de fréquences. Le mot-clé relatif au calcul de charge doit être écrit dans le champ dédié au mot-clé additionnel. D'autre part il faut prendre garde de la valeur de la charge, car il s'agit d'un anion.

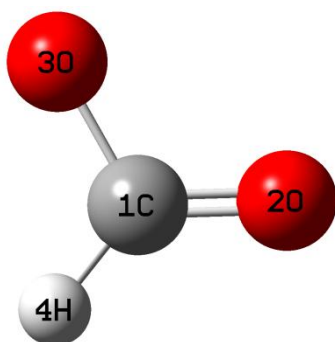


Fig3. L'ion formiate.

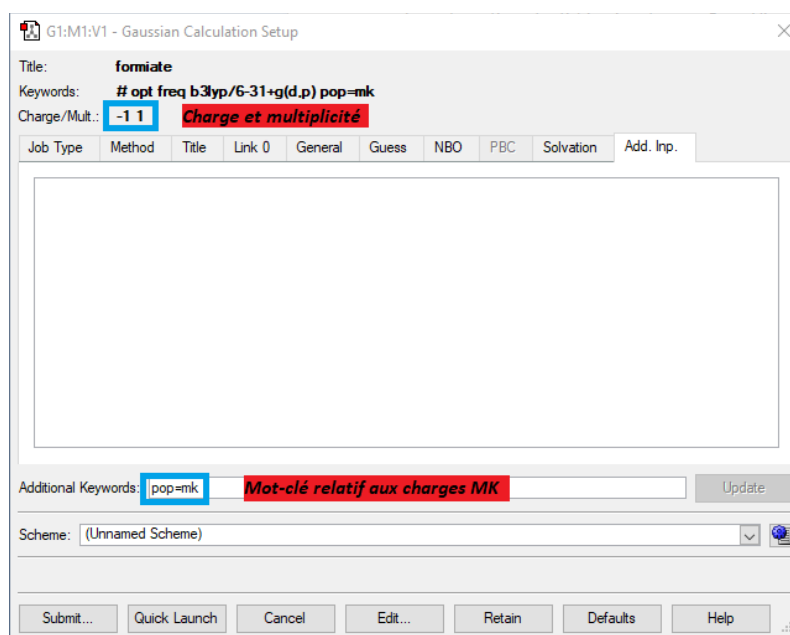


Fig4. Préparation du fichier input relatif au calcul des charges partielles de l'ion formiate, via l'interface de GaussView.

Une fois le fichier input préparé et sauvegardé le premier calcul peut être lancé. La géométrie optimale, obtenue dans le premier calcul, sera utilisée dans les calculs SP suivants, seul le mot-clé POP=OPTION changera.

b- Avec un éditeur de texte

Lors de préparation du fichier input on doit juste préciser la charge et la multiplicité ainsi que le mot-clé relatif aux calculs des charges partielles.

Lecture du fichier output

Lorsque le premier calcul s'achève avec succès, on s'assure que toutes les fréquences de vibrations sont réelles, afin de confirmer que le point stationnaire obtenu est un minimum. Par la suite les fichiers outputs peuvent être explorés soit via l'interface graphique du GaussView, soit avec un éditeur de texte.

a- En utilisant le logiciel GaussView

Tous les calculs menés évaluent les charges de Mulliken, les charges estimées avec les autres approches seront visualisées lorsque le fichier output correspondant est ouvert. La visualisation des charges se fait en cliquant sur l'icône Results du menu principal, puis sur Charge Distribution. La fenêtre de dialogue qui apparaît donnera la possibilité de visualiser les charges partielles, ainsi que le moment dipolaire relatif aux charges de Mulliken.

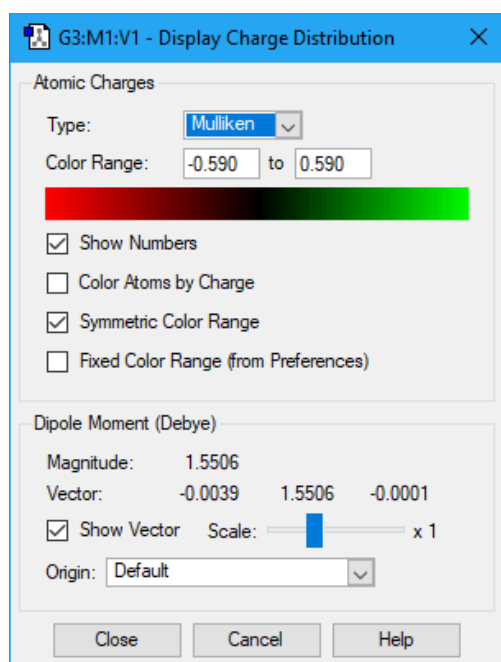


Fig5. Fenêtre permettant la visualisation des charges partielles et du vecteur du moment dipolaire.

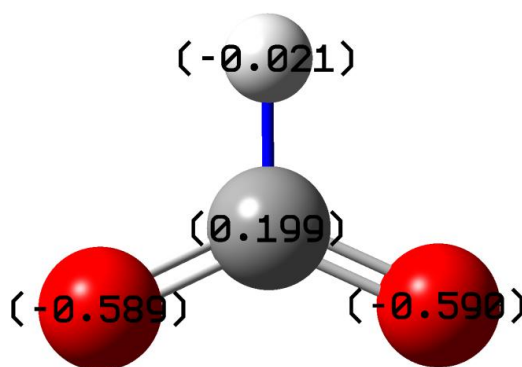


Fig6. Charges partielles de Mulliken et vecteur du moment dipolaire de l'ion formiate.

La figure 5 montre la fenêtre de dialogue citée plus haut, l'icône Type permet de préciser le genre des charges partielles à visualiser, la visualisation n'aura lieu que lorsque l'icône Show Numbers est activée. Pour visualiser le vecteur du moment dipolaire l'icône Show Vector, en bas de la fenêtre, doit

être sélectionnée. Les charges partielles de Mulliken ainsi que le vecteur du moment dipolaire, relatif aux mêmes charges, sont présentés dans la figure 6.

La surface de potentiel électrostatique PES ne peut être visualisée qu'en exploitant le fichier scratch, il est donc fortement recommandé de le conserver après le calcul. Une fois qu'on l'ouvre avec GaussView, on doit cliquer sur l'icone Results puis sur Surfaces/Contours. La fenêtre de dialogue qui apparaisse mène à la construction de la surface PES. On clique sur l'icone Cube Actions puis sur New Cube. Dans la nouvelle fenêtre qui apparaisse on sélectionne Total Density, ensuite sur la fenêtre précédente on clique sur Surface Actions et on sélectionne New Surface. Enfin et pour pouvoir visualiser la surface PES on doit cliquer de nouveau sur Surface Actions puis sur New Surface et sur la nouvelle fenêtre qui apparaisse on sélectionne ESP.

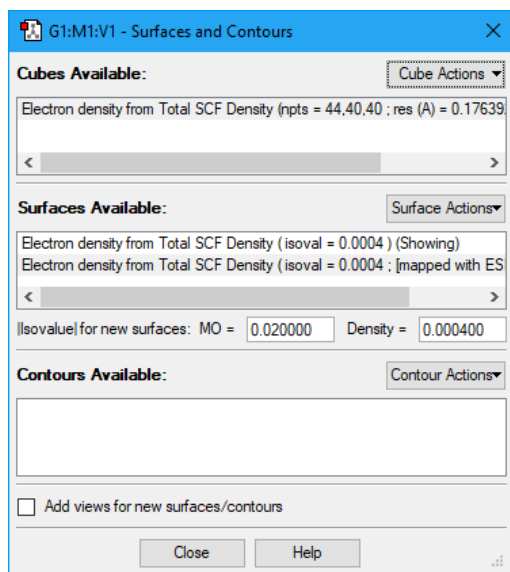


Fig7. Surfaces and Countours, fenêtre permettant la création de la surface PES.

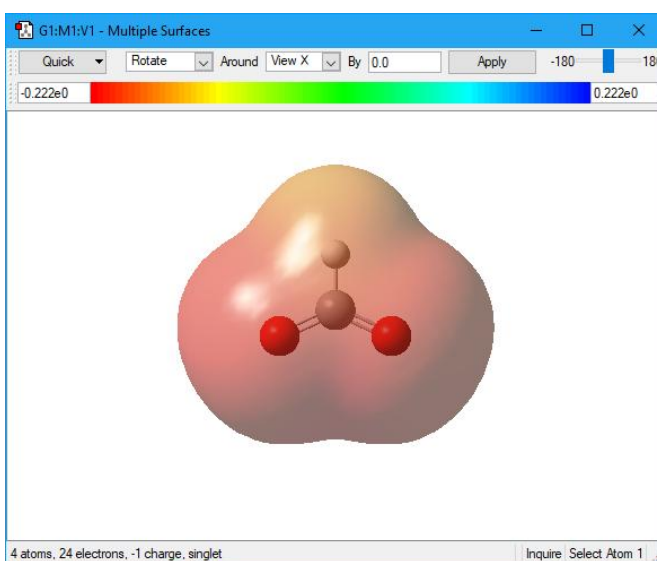


Fig8. Fenêtre permettant la visualisation de la surface PES.

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

Les données relatives aux charges partielles sont situées vers la fin du fichier output. Les charges de Mulliken sont repérées par l'en-tête Mulliken atomic charges, les charges de type MK, CHELP et CHELPG sont repérées par l'en-tête Electrostatic Properties Using The SCF Density, alors que les charges de type NBO se trouve en dessous de l'en-tête Natural Population, comme le montre les figures ci-après.

```

Mulliken atomic charges: *****
      1
  1  C   0.199307      Electrostatic Properties Using The SCF Density
  2  O  -0.588963
  3  O  -0.589552      *****
  4  H  -0.020792

```

Fig9. Charges partielles de Mulliken.

Fig10. L'en-tête marquant le début de l'impression des propriétés électrostatiques, dans le fichier output.

Atom	No	Natural Charge	Natural Population			
			Core	Valence	Rydberg	Total
C	1	0.59564	1.99979	3.33055	0.07402	5.40436
O	2	-0.80321	1.99980	6.78497	0.01844	8.80321
O	3	-0.80374	1.99980	6.78551	0.01843	8.80374
H	4	0.01132	0.00000	0.98174	0.00694	0.98868

Fig11. La partie contenant les charges de type NBO dans le fichier output.

Résultats relatifs à l'exemple d'application

Les valeurs des charges partielles, situées sur les atomes de l'ion formiate, ainsi que les moments dipolaires obtenus avec les cinq approches sont rassemblées dans le tableau suivant.

	Mulliken	MK	CHELP	CHELPG	NBO
C (unité e)	0.199307	0.870107	1.226875	0.958886	0.59564
O (unité e)	-0.588963	-0.832205	-0.943137	-0.862265	-0.80321
O (unité e)	-0.589552	-0.833383	-0.943192	-0.862522	-0.80374
H (unité e)	-0.020792	-0.204519	-0.340546	-0.234100	0.01132
Dipôle (Debye)	1.5506	1.5820	1.3991	1.5707	1.5356

Tab1. Les charges partielles de l'ion formiate et sont moment dipolaire évalués avec différentes approches.

D'après les données du tableau on constate que les charges partielles, portées par les atomes de l'ion formiate, varient d'une approche à l'autre. Les charges évaluées par des approches autres que celles de Mulliken sont proches. Concernant la charge de l'atome d'hydrogène, seule l'approche NBO conduit à une valeur légèrement positive, le reste des méthodes fournissent des valeurs négatives. Seule la charge située sur l'atome de carbone et évaluée par l'approche CHELP est supérieure à l'unité, ceci peut être dû à un artefact de calcul. Les moments dipolaires calculés suivant les cinq approches fluctuent au alentour de 1.5 Debye.

Exercice d'application

Le pyrrole ou azole est un hétérocycle à cinq chaînons, contenant un atome d'azote et deux liaisons doubles. En supposant que l'étude des charges partielles donne une indication sur le site d'une éventuelle protonation, réaliser les taches suivantes et répondez aux questions.

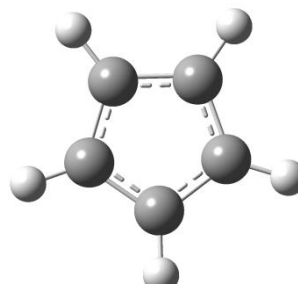
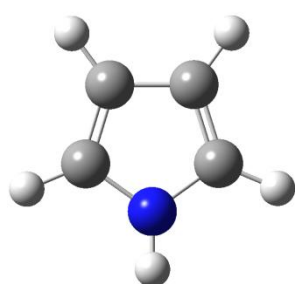


Fig12. La molécule du pyrrole. **Fig13.** L'anion cyclopentadienyl.

1. Optimiser la molécule du pyrrole, au niveau HF/6-31G, et effectuer un calcul de fréquences.
2. D'après les charges de Mulliken, lequel des atomes porte la charge partielle la plus négative ?
Ce résultat est-il logique ?
3. Le moment dipolaire expérimental du pyrrole est de l'ordre de 1.767 Debye, comparer la valeur obtenue par voie de calcul avec cette valeur et commenter.
4. Refaire le même calcul pour l'anion cyclopentadienyl et répondez aux mêmes questions.
Sachant que le moment dipolaire de l'anion est nul. Commenter.
5. Que peut-on dire sur la fiabilité de l'approche concernant la prédiction des sites de protonation ?