

# MASTER Modélisation MSPP (M2) Fascicule de TP de modélisation en Chimie Quantique partie ChemCompute.org - Humbel

Y. Carissan, S. Humbel & D. Hagebaum-Reignier

Version Novembre 2024

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Molécule d'hydrogène H<sub>2</sub> (M1)</b>	<b>2</b>
1.1	Objectifs . . . . .	2
1.2	Concepts . . . . .	2
1.3	Courbe de dissociation : sur ordinateur . . . . .	3
1.4	Que se passe-t-il à longue distance ? Papier et crayon . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Modélisation en chimie (M2 : 1- Diffusion)</b>	<b>6</b>
2.1	Objectifs et Outils . . . . .	6
2.2	Concepts: DOSY et Relation de Stoke-Einstein . . . . .	7
2.3	Déroulement . . . . .	7
2.4	Conseils et Compte rendu . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Modélisation en chimie (M2: 2- Boltzmann<sub>1</sub>)</b>	<b>10</b>
3.1	Objectifs . . . . .	10
3.2	Contexte Chimique de ce TP . . . . .	10
3.3	Concepts: distribution de Boltzmann . . . . .	11
3.4	Conseils et Compte rendu . . . . .	12

## Avant les sessions

L'ensemble des sessions de travaux pratiques se fait :

- soit directement sur le site <https://chemcompute.org/>. Dans ce cas, vous devez vous y connecter avec votre identifiant UCAD.  
Faites cette démarche dès que possible pour que le responsable de cette plateforme ait le temps d'arranger d'éventuels dysfonctionnements concernant votre compte.
- soit à l'aide du programme <https://hulis.free.fr> que vous pouvez télécharger sur votre ordinateur (version java) ou utiliser directement dans un navigateur (version mobile).

Pour chaque session, vous aurez préparé les contenus en ayant lu l'énoncé de la session, et serez capable d'en faire un rapide résumé oral, en quelques phrases.

## Compte rendu

Votre compte rendu sera par binôme, et le plus court possible (2-3 pages). Vous pouvez vous inspirer de ce modèle (anglophone) :

[http://www.hulis.free.fr/download/Report\\_NAME1\\_NAME2.docx](http://www.hulis.free.fr/download/Report_NAME1_NAME2.docx)

La note tiendra compte du fait que le compte rendu contient une introduction et une conclusion de qualité, et du fait que le raisonnement que vous y développez est cohérent avec les chiffres obtenus.

On souhaite que les résultats soient donnés dans un/des tableau/x, chaque tableau ayant un numéro et une légende. De même pour les figures.

On précise qu'en chimie quantique

- les énergies sont soit des énergies absolues, soit des énergies relatives, auquel cas, on en précisera la référence. Les unités sont différentes selon le cas

**Energies absolues** en Hartree, avec 5 décimales

**Energies relatives** en kJ/mol, 1 décimale 1 Hartree = 2625.5 kJ/mol

- les distances sont en Å, avec 3 décimales (exemple 1.123Å). Et 1 Å =  $10^{-10}$  m
- les angles sont donnés en degrés ° avec 1 décimale (exemple 59.9°)

# TP 1

## Molécule d'hydrogène $H_2$ (M1)

### 1.1 Objectifs

Étudier la molécule de  $H_2$  à l'équilibre et à la dissociation dans le cadre de la méthode Hartree-Fock : calculer les termes qui contribuent à l'énergie de la molécule à plusieurs distances et construire les courbes correspondantes. Pas de correction thermodynamique (pas de ZPE, etc).

### 1.2 Concepts

1. **LCAO.** Les orbitales moléculaires sont construites en LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) : elles sont une combinaison linéaire des orbitales atomiques, ici des  $1s$  (puisque on utilise des fonctions gaussiennes, les orbitales moléculaires sont donc des combinaisons linéaires entre les fonctions de type  $1s$  centrées sur chaque atome). En partant de deux orbitales atomiques, on génère deux orbitales moléculaires. Dans l'état fondamental seule l'orbitale à plus basse énergie est occupée.
2. **Contributions énergétiques.** La molécule de  $H_2$  est constituée de deux noyaux (chargés positivement) et de deux électrons (chargés négativement). Son énergie totale est la somme des termes de potentiels ( $\hat{V}_{N/N} + \hat{V}_{e-/N} + \hat{V}_{e-/e-}$ ) et du terme cinétique des électrons ( $\hat{T}_e$ ).<sup>1</sup> On tracera les courbes de ces contributions à l'énergie de  $H_2$  en fonction de la distance  $R$  entre les deux atomes.
3. **Qualités de la méthode Hartree-Fock.** La méthode Hartree-Fock utilise un déterminant de Slater. Donc sa fonction d'onde est antisymétrique par l'échange de 2 électrons. Elle respecte ainsi le principe de Pauli.
4. **Défaut de Hartree-Fock.** Puisqu'elle n'a qu'un seul déterminant, la fonction d'onde Hartree-Fock surestime l'importance des termes ioniques. Ce n'est pas gênant pour les propriétés des molécules à proximité de la géométrie d'équilibre. C'est d'ailleurs pour cela que l'on a pu l'utiliser dans la plupart des TP. Cependant ce défaut s'exprime lorsque la molécule est déformée loin de sa géométrie d'équilibre.

---

1. Dans l'approximation des noyaux fixes (Born-Oppenheimer) :  $\hat{T}_N = 0$

Les courbes permettront de mieux comprendre comment ce défaut de la méthode (termes ioniques surestimés) se traduit dans les chiffres.

Au cours de ce TP, on utilisera la base minimale (STO-3G). On gardera la symétrie  $D_{4h}$ .

**Valeurs de référence.** Les valeurs de référence pour la molécule de  $H_2$  sont les suivantes :

- distance d'équilibre :  $r_e = 0.741 \text{ \AA}$  (valeur expérimentale) ;
- énergie de dissociation : 455.0 kJ/mol (valeur calculée à un très haut niveau de calcul).<sup>2</sup>

On rappelle que  $1.00000 \text{ Hartree} = 2625.5 \text{ kJ/mol}$ .

**Prérequis.** Utilisation d'un programme de calcul, savoir éditer un fichier de texte, utiliser un tableur, savoir développer un déterminant de Slater.

## 1.3 Courbe de dissociation : sur ordinateur

Tracer la courbe de dissociation de  $H_2$ . Pour obtenir cette courbe, on fera une série de calculs au niveau HF STO-3G, autour de la géométrie d'équilibre (0.65, 0.70 et 0.75 Å, par exemple) et une seconde série en doublant la distance (1.5, 3.0 et 6.0 Å). Comme indiqué dans l'exemple, on utilisera la symétrie  $D_{4h}$ . Dans Chemcompute, pour préserver la symétrie et modifier la géométrie, il faut le faire dans le panneau "3D Panel" avant de transférer à l'étape suivante "Next" : dans "3D Panel", la case "Advanced Option" permet de modifier précisément la géométrie "Manually alter coordinates". On pensera à resymétriser chaque fois.

Exemple de fichier d'entrée :

<pre>!! filename=HH_75pm ! GAMESS Calculation input file \$CONTRL   SCFTYP=RHF MAXIT=200 RUNTYP=ENERGY   COORD=UNIQUE MULT=1 ICHARG=0 \$END \$SYSTEM TIMLIM=2879 MWORDS=250 \$END \$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 \$END \$SCF DIRSCF=.T. \$END \$GUESS GUESS=HUCKEL \$END \$DATA   Distance 0.75 Angs   Dnh 4    H 1.0 0.00 0.00 -0.375 \$END</pre>	<p>Titre Groupe de sym ... ligne vide un seul atome est donné, le second sera construit</p>
---	---

2. Molecular Electronic-Structure Theory T. Helgaker, P. Jorgensen, J. Olsen Wiley et Sons (2000)

L'Energie totale est la somme des 3 termes potentiels :  $\hat{V}_{N/N} + \hat{V}_{e^-/N} + \hat{V}_{e^-/e^-}$  et du terme cinétique :  $\hat{T}_e$ . On trouve ces valeurs près des mots **ENERGY COMPONENTS** dans l'onglet du fichier ouput. Pour chaque calcul on copie/collera dans le tableur : le numéro du job, la distance, l'énergie totale ("électronique") et les 4 contributions recherchées.

**Dissociation homolytique de  $H_2$**  Un bon calcul de la dissociation de  $H_2$  devrait conduire à 2 atomes d'hydrogène séparés,  $H\bullet$ . Pour connaître les valeurs des énergies que l'on devrait avoir, il faut calculer les termes précédents pour un atome d'hydrogène, et multiplier par 2.

Pour calculer  $H\bullet$  pensez à modifier le méthode RHF en ROHF pour permettre d'avoir un électron célibataire, et ajustez la multiplicité de spin.

### Exploiter les résultats

- La somme des 4 contributions (ou tout simplement l'"Electronic Energy") à proximité du minimum vous permet de situer le minimum de l'énergie (en vous servant de l'approximation harmonique). Vous estimerez ainsi la distance d'équilibre. Vous pouvez la comparer à la valeur de référence.
- L'énergie de dissociation pourra être évaluée en se servant de la valeur à la distance d'équilibre ainsi qu'une valeur à grande distance (6 Å ou même 100 Å). On la compare à la valeur expérimentale donnée plus haut.
- Pour l'analyse individuelle des évolutions des contributions à l'énergie totale de la molécule quand la distance varie, tracez les graphiques correspondant, étudiez la tendance à longue distance de chacun et la comparer à la dissociation (correcte) de 2  $H\bullet$ . Par exemple la répulsion nucléaire doit tendre vers zéro quand la distance tend vers l'infini.

## 1.4 Que se passe-t-il à longue distance ? Papier et crayon

La courbe de dissociation nous donne une valeur surestimée de l'énergie de dissociation. L'énergie de  $H_2$  à longue distance est trop haute car le terme bielectronique ne tend pas vers zéro, alors qu'il le devrait (notez bien que les énergies totales sont négatives). On veut comprendre la raison de ce comportement, et comprendre les valeurs des chiffres que l'on obtient.

Soit  $H_2$  :  $H_a-H_b$  et la base d'OA de type  $1s$   $\{a, b\}$  centrée sur les atomes. On construit avec cette base les orbitales  $\sigma$  et  $\sigma^*$  (liantes et anti-liantes), orthogonales, décrivant la molécule  $H_a-H_b$ .

$$\begin{cases} \sigma = \frac{1}{\sqrt{2}}(a + b) \\ \sigma^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(a - b) \end{cases} \quad (\text{en considérant que les orbitales } a \text{ et } b \text{ sont orthonormées}) \quad (1.1)$$

1. Dessinez le diagramme des orbitales  $\sigma$  et  $\sigma^*$ , avec l'allure de ces orbitales moléculaires.
2. Développez la fonction d'onde  $\Psi_{HF} = |\sigma\bar{\sigma}|$  pour faire apparaître les déterminants :  $|a\bar{a}|$ ,  $|b\bar{b}|$ ,  $|a\bar{b}|$  et  $|b\bar{a}|$ .

Les termes  $|a\bar{a}|$  et  $|b\bar{b}|$  sont appelés termes ioniques. Ils décrivent le cas où les deux électrons sont proches d'un même noyau. Les termes  $|a\bar{b}|$  et  $|b\bar{a}|$  sont les termes covalentes.

À la géométrie d'équilibre, les deux noyaux sont rapprochés (et les électrons aussi, en moyenne). La probabilité pour que les deux électrons soient localisés sur un même noyau n'est pas nulle. Il est donc acceptable d'avoir des termes ioniques.

À longue distance en revanche, on dissocie vers deux atomes d'hydrogène. Dans la méthode Hartree-Fock, les termes ioniques auront le même poids ( $\frac{1}{4} + \frac{1}{4} = \frac{1}{2}$ ) sur toute la courbe de dissociation. Réfléchissez si cette description est valable à longue distance, et quel impact les termes ioniques ont sur l'énergie globale.

Vous devrez guider votre analyse par le calcul de  $H_2$  à  $100\text{\AA}$ , de  $H\bullet$  et de  $H^-$ . Par exemple quelle est la relation entre le terme de répulsion bielectronique dans  $H^-$  et dans  $H_2$  à  $100\text{\AA}$ ? Et entre les termes d'attraction électron/Noyau de  $H\bullet$ , de  $H^-$  et de  $H_2$  à  $100\text{\AA}$ ? Quid des termes d'énergie cinétique?

# TP 2

## Modélisation en chimie (M2 : 1- Diffusion)

*Ce TP est dédié au Prof. Stefano Caldarelli, parti le 06 novembre 2018*

### 2.1 Objectifs et Outils

On peut relier le coefficient de diffusion ( $D$ ) d'une molécule, obtenu par RMN (DOSY-like), à la géométrie de cette molécule. Les équations de diffusion (Stokes-Einstein) considèrent que la molécule qui diffuse peut être assimilée à une sphère de rayon  $r_H$ .

Dans notre séance, les molécules seront définies et optimisées avec les outils qu'offre ChemCompute, c'est-à-dire des interfaces de calcul et le logiciel GAMESS. On choisira de faire des calculs DFT avec la méthode B3LYP et la base 3-21G.<sup>1</sup>

Plutôt que des sphères, on considère que les molécules sont des ellipsoïdes. Un programme python "ellipsoid" permet d'évaluer les rayons ( $r_a < r_b < r_c$ ), par ordre croissant, de l'ellipsoïde contenant la molécule. Le bord de l'ellipsoïde modélisé passe par le centre des atomes.

On pourra considérer que l'ellipsoïde diffuse par sa petite section, tel un sous-marin dans l'océan. La section efficace est alors le disque ellipsoïdal de surface  $S_{ellips} = \pi \cdot r_a \cdot r_b$ .



Par analogie avec un disque rond dans lequel  $S_{disq} = \pi \cdot r_H^2$ , on pourra considérer le rayon équivalent  $\widetilde{r}_H = \sqrt{r_a \cdot r_b}$  (moyenne géométrique de  $r_a$  et  $r_b$ ).

Sur [http://www.hulis.free.fr/download/TP\\_DOSY.html](http://www.hulis.free.fr/download/TP_DOSY.html) quelques documents sont déposés.<sup>[2]</sup> Les détails pour installer le script python sont dans <http://www.hulis.free.fr/Ellipsoid/ellipsoid.shtml>

---

1. En général on utilise des bases sensiblement plus grandes que 3-21G, comme la base 6-31G(d) ou des bases encore meilleures. On pourrait tester le coût (et le gain en précision) en refaisant une des molécule avec cette base. On noterait alors le temps de calculs pour se rendre compte du coût additionnel, et on comparerait les résultats numériques.

2. Nous avons adapté le code python issu de <https://github.com/minillininim/ellipsoid/blob/master/ellipsoid.py>



## A noter

Vous êtes autonome sur ce TP : ce document vous donne simplement un cadre de travail. Notez qu’au niveau B3LYP/3-21G l’optimisation de la valine prend environ 3 minutes, mais celle de la molécule KETO nécessite 20 minutes (sur un processeur).

## 2.2 Concepts : DOSY et Relation de Stoke-Einstein

La technique de la RMN (Résonance Magnétique Nucleaire) peut permettre d’obtenir expérimentalement le coefficient de diffusion  $D$  d’une molécule dans un milieu. La technique s’appelle la DOSY (Diffusion-ordered spectroscopy), et nous en récupérerons simplement les résultats. Pour plus d’information, on pourrait se reporter à l’article de S. Viel et S. Caldarelli sur lequel est basé ce TP. <sup>[3]</sup>

### Relation de Stoke-Einstein

Le coefficient de diffusion est relié au rayon hydrodynamique ( $r_H$ ) via la relation de Stoke-Einstein (2.1). On comparera  $r_H$  aux rayons d’un ellipsoïde contenant la molécule. <sup>[4]</sup>

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta r_H} \quad (2.1)$$

Cette relation est basée sur les lois du mouvement brownien, et sur la loi de Stokes, qui intervient au dénominateur. <sup>[5]</sup> Dans la relation (2.1), la constante de Boltzmann ( $k_B$ ) est en  $\text{J.K}^{-1}$  :  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{J.K}^{-1}$

La température est de 300 K, et le rayon hydrodynamique ( $r_H$ ) en mètre.

Attention, la viscosité ( $\eta$ ) devrait être en  $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ , mais elle est souvent donnée en Poise (P) ou centipoise (cP) :  $1 \text{ P} = 0.1 \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . Ainsi, elle vaut dans le solvant  $\text{D}_2\text{O}$  qui est utilisé ici  $\eta_{\text{D}_2\text{O}} = 1.051 \text{ cP} = 1.051 \cdot 10^{-3} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .

## 2.3 Déroulement

Vous étudierez les molécules de l’article de S. Viel et S. Caldarelli : méthanol, éthanol, propanol, et valine dans  $\text{D}_2\text{O}$ . Vous vous intéresserez également à la molécule KETO présentée à droite dans la figure 2.1.

- Analyse des résultats expérimentaux : Pour chaque molécule, avec la formule de Stokes-Einstein que vous programmerez dans un tableur, vous com-

---

3. S. Viel, S. Caldarelli *Chem. Commun.*, **2008**, 2013

4. ellipsoid.py donne les 3 rayons  $\{a, b, c\}$  d’un ellipsoïde contenant les centres des atomes  $a < b < c$ .

5. La loi de Stokes évalue la force de frottement d’un fluide sur une sphère de rayon  $r_H$  se déplaçant à une certaine vitesse.

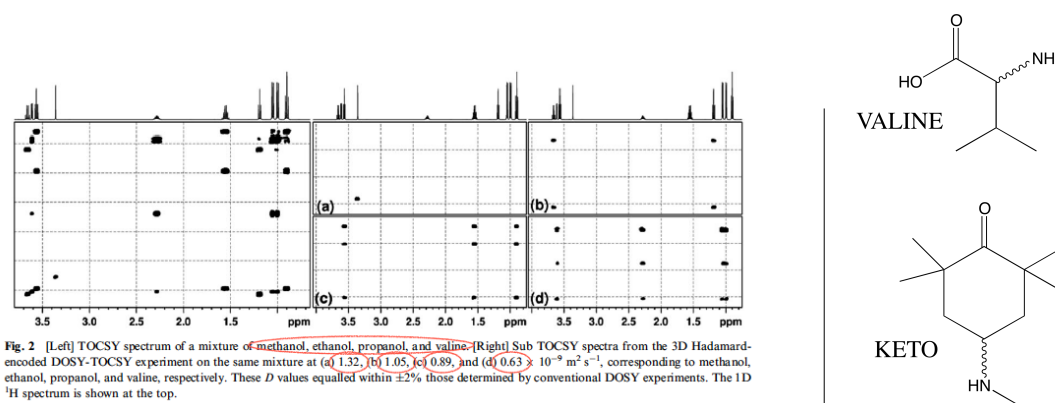


FIGURE 2.1 – Extrait de l'article de Viel et Caldarelli <sup>[2]</sup> Traduction sommaire de la légende : spectre TOCSY d'un mélange méthanol, éthanol, propanol, et valine dans D<sub>2</sub>O. Exploitation par un algorithme "Hadamard DOSY-TOCSY" dans D<sub>2</sub>O.

TABLE 2.1 – Coefficients de diffusion ( $D$ ) (unité  $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) de quelques molécules. Ces valeurs sont obtenues dans l'eau deutérée (D<sub>2</sub>O), à 300K. On prendra  $\eta_{\text{D}_2\text{O}} = 1.051 \text{ cP}$  (cf K.R. Harris et al J. Chem. Eng. Data **2004**, 49, 1064.)

Molécule	$D$
Methanol	1.32
Ethanol	1.05
Propanol	0.89
Valine	0.63

mencerez par traduire le coefficient de diffusion expérimental en un rayon hydrodynamique expérimental.

- Calcul des ellipsoïdes : vous optimiserez la géométrie des molécules, et vous calculerez les rayons des axes de son ellipsoïde (avec ellipsoid.py).
- Analyse critique du calcul : Notez que ce programme ne tient pas compte du rayon des atomes. Par exemple les atomes H ont un rayon de 0.5 Å, dont il faudrait tenir compte. Comment doit-on corriger les valeurs données par ellipsoid.py ?
- Modélisation de la diffusion : Vous chercherez ensuite à trouver un bon modèle permettant de modéliser la diffusion. En vous guidant sur le rayon expérimental et les résultats des 3 axes de l'ellipsoïde, cherchez à relier une formulation du rayon théorique à un mode de diffusion. Par exemple on peut considérer que les molécules diffusent selon le plus grand axe de l'ellipsoïde (comme un sous-marin dans la mer). <sup>[6]</sup>
- Quand vous aurez décidé d'une façon de calculer  $r_H$ , commune aux 3 molécules, la formule de Stokes-Einstein vous permettra d'évaluer le coefficient

6. Dans ce mode de diffusion, c'est la petite section de l'ellipsoïde qui compte  $s_{\text{ell}} = \pi \cdot a \cdot b$ . On peut alors concevoir une sphère modèle de rayon  $\tilde{r}_H = \sqrt{a \cdot b}$ . Dans le même esprit on peut penser utiliser le volume de l'ellipsoïde  $V_{\text{ell}} = \frac{4}{3} \pi \cdot a \cdot b \cdot c$  et le rattacher à un mode de diffusion.

de diffusion théorique, à comparer aux valeurs expérimentales (voir Tableau [2.1](#)).

## 2.4 Conseils et Compte rendu

Les calculs sont faits avec GAMESS sur ChemCompute. Votre compte rendu permettra de discuter des défauts et avantages de l'approximation ellipsoïdale comme modèle de la forme des molécules étudiées. Sans forcément rentrer dans les détails, vous pourrez imaginer mettre en oeuvre des concepts vus dans les TP précédents (Boltzmann). Vous devez envoyer aussi votre fichier de tableur (.xlsx ou .ods). Exercice rapide : En se rappelant que l'unité du Joule est  $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$ , retrouvez l'unité de  $D$ , le coefficient de diffusion.

# TP 3

## Modélisation en chimie (M2 : 2- Boltzmann<sub>1</sub>)

### 3.1 Objectifs

Modéliser les abondances relatives de différentes structures chimiques avec des calculs quantiques, et la statistique de Boltzmann.

### 3.2 Contexte Chimique de ce TP

On s'intéresse à un motif moléculaire particulier (**1**), contenant à la fois une fonction cétone ( $C=O$ ) et une fonction alcool ( $C-OH$ ). Ce type de motif se retrouve dans de très nombreuses molécules. L'idée de ce TP est venu d'une thèse<sup>1</sup> à propos de molécules actives contre la leishmanie et s'appuyant en partie sur une médication traditionnelle du Cameroun (avec de l'écorce d'une plante, Figure 3.1).

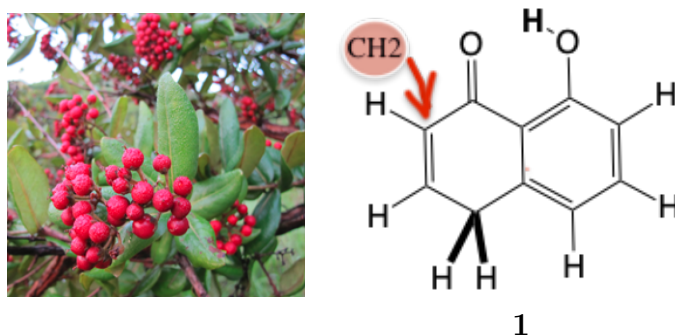


FIGURE 3.1 – Psorospermum, et motifs moléculaires apparentés à la vismione présente dans l'écorce de ce buisson.

On veut étudier l'influence ...

- de la **position du motif  $CH_2$**  du cycle de gauche. Il peut se positionner en opposition de la cétone (qui est la fonction  $C=O$ ) (Figure 3.1 **1**) ou sur le carbone immédiatement voisin de la cétone.
- celle de la **position de l'hydrogène de l'alcool** qui peut se repositionner sur l'autre oxygène.

---

1. Thèse de Nicolas Wasser, Stasbourg 2018

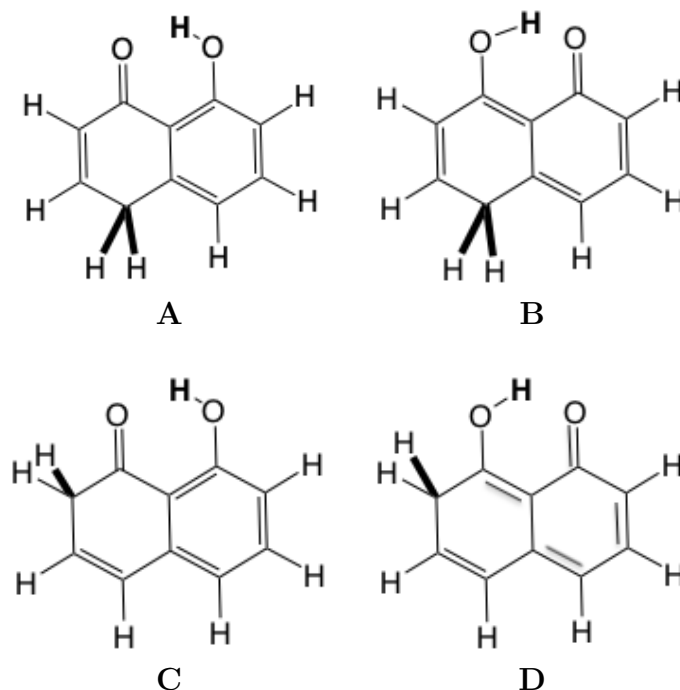


FIGURE 3.2 – 4 isomères de la molécule 1

Des mesures expérimentales permettraient de mieux connaître l'arrangement des atomes, mais nous pouvons l'étudier *in silico*, c'est le but de notre session. Nous étudierions les proportions des 4 molécules possibles, **A**, **B**, **C**, **D** décrites dans la figure 3.2 en nous servant de la distribution de Boltzmann.

### 3.3 Concepts : distribution de Boltzmann

La statistique de Maxwell-Boltzmann peut être utilisée pour connaître les populations de chaque conformation (micro-état, compte tenu de son énergie ( $E_i$ ) et de sa dégénérescence ( $g_i$ )).

L'équation (3.1) rappelle cette statistique pour N particules distribuées dans les conformations :  $n_i$  est la proportion (%) de molécules dans la conformation  $i$ .<sup>[2, 3]</sup>

$$n_i = \frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{\frac{-E_i}{k_B T}}}{Z(T)} \quad (3.1)$$

avec la fonction de partition :

$$Z(T) = \sum_j^{\text{conformations}} g_j e^{\frac{-E_j}{k_B T}}$$

2. On parle aussi de probabilité d'être dans la conformation  $i$ .

3. Attention,  $E_i$  doit être en Joules, et non en kJ/mol. Le nombre d'Avogadro vaut  $6.02 \cdot 10^{23}$ .  $k_B$  est la constante de Boltzmann ( $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ) et la température T est en K.

### 3.4 Conseils et Compte rendu

Les calculs avec GAMESS (sur ChemCompute) seront à faire au niveau B3LYP 6-31G(d). Chaque molécule prend environ 30 minutes de temps de calcul à ce niveau. En utilisant 8 processeurs sur Bridges2 ils ne durent que 5 minutes.

Votre compte rendu sera court, il expliquera clairement ce qui a été fait, et il permettra de donner les probabilités d'avoir la forme A, B C et D, en supposant que la distribution de Boltzmann soit valide.

Pour l'interprétation des résultats Les distances C-C pourront être mesurées et étayer une hypothèse selon laquelle le phenol très aromatique.

*Votre fichier de tableur (type excel .xlsx ou .ods) doit impérativement être joint à votre envoi.*