

## TP 3

# Surface d'énergie potentielle

### 3.1 Déroulé

Cette session démarre avec 1h en salle de TD pour discuter des éléments du fascicule de (TD et Concepts) : TD2 Ex 6, TD3 Ex 10 et TD4 Ex 13, 14 et 16-1 et 16-2. L'exercice 16-4 sera à rendre avec le compte rendu de la semaine suivante.

### 3.2 Objectifs

- notion de surface d'énergie potentielle (PES : Potential Energy Surface),
- analyse conformationnelle de molécules.
- détermination d'états de transition impliqués dans des isomérisations
- gel de coordonnées dans une optimisation de géométrie

### 3.3 Concepts

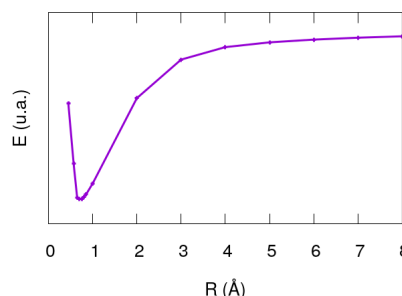
#### 3.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Les molécules vibrent, tournent sur elle même et se déplacent. Mais les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, au point qu'on peut négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer, ou "à noyaux fixes" : le mouvement des électrons est découplé de celui des noyaux, et à une géométrie donnée, définie par la position de chaque noyau, nous pouvons évaluer l'énergie d'une molécule en résolvant l'équation de Schrödinger pour les électrons (ou une approximation de cette équation). Les noyaux sont fixes. Dans ce cas l'énergie cinétique des noyaux ( $\hat{T}_N$ ) est négligée. <sup>(a)</sup>

#### 3.3.2 La PES

L'énergie d'une molécule constituée de N atomes est une fonction décrite dans un espace à 3N-6 dimensions. <sup>(b)</sup> Cette fonction est une surface d'énergie potentielle. On définit deux objets utiles :

- Le Gradient est la dérivée première de l'énergie par rapport à la position des atomes, c'est un vecteur dans cet espace à 3N-6 dimensions.
- Le Hessien est la dérivée seconde de l'énergie par rapport à la position des atomes. C'est une matrice dans ce même espace.



Courbe de dissociation de H<sub>2</sub>. 'E' en u.a. (unité atomique, ou Hartree) est l'énergie et 'R' la distance H-H en Å.

La molécule de H<sub>2</sub> possède un seul degré de liberté interne, donc un seul paramètre géométrique suffit pour en construire la courbe de dissociation. On calcule l'énergie (E) pour plusieurs valeurs

(a). L'hamiltonien devient alors :  $\hat{H} = \hat{\mathcal{T}}_N + \hat{T}_e + V_{N/N} + V_{N/e} + V_{e/e}$

(b). Pour une molécule linéaire, cette dimensionnalité se réduit à 3N-5.

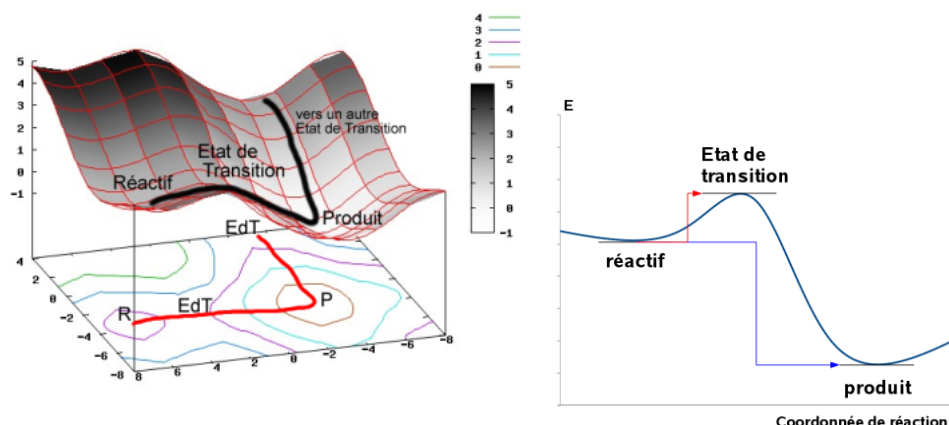


FIGURE 3.1 – Image d’une surface d’énergie potentielle générique. À droite, chemin réactionnel le long de la coordonnée de réaction. Source : unisciel. Au lieu de EdT on utilise en général les initiales anglaises TS, pour Transition State.

de R (Figure dans 3.3.2).<sup>(c)</sup> Le minimum de cette courbe correspond à la distance d’équilibre de  $H_2$ . C’est un point stationnaire car le gradient est nul.

Lorsqu’il y a un second paramètre géométrique, on parle de Surface d’Energie Potentielle (PES) : voir Figure 3.1. Durant une transformation, les réactifs se transforment en produits en se déplaçant sur la PES. La coordonnée de réaction (ou chemin de réaction) est la combinaison des paramètres géométriques qui définissent la trajectoire d’énergie minimale qui conduit des réactifs aux produits, Figure 3.1. Dans une PES, ils existent des points d’intérêts : les points stationnaires (ici, par point, on identifie une structure moléculaire, c’est-à-dire une géométrie bien définie). Les points stationnaires sont les structures pour lesquelles le Gradient est nul. Il y a deux types de points stationnaires qui nous intéressent :

- Les minima : Ces structures identifient les réactifs, les produits et les intermédiaires de réactions, qui sont des espèces observables (en principe) ; pour un minimum, les valeurs propres du Hessien sont toutes positives.
- Les états de transition : Un état de transition (TS, pour Transition State) est un maximum selon la coordonnée de réaction et un minimum selon les autres degrés de liberté internes. Les valeurs propres du Hessien d’un état de transition sont toutes positives, sauf une. Dans Chem-Compute on demande "Saddle Point Search" ce qui écrit dans le fichier input les commandes spécifiques à ce type de calcul :

```
$CONTRL RUNTYP=SADPOINT $END
$STATPT IHREP=0 HSEND=.TRUE. HESS=CALC $END
```

L’optimisation de la géométrie (d’un minimum ou d’un état de transition) puis le calcul des valeurs propres du hessien dans la géométrie obtenue est la procédure qui permet de localiser puis de caractériser les points stationnaires. Si toutes les valeurs propres du hessien sont positives nous avons un minimum ; si une unique valeur propre du est négative, nous identifions un état de transition. Nous aurons une fréquence imaginaire dont le déplacement indique le chemin de réaction. Le calcul des fréquences nous permet aussi d’accéder à la valeur de l’énergie de point zéro (ZPE=zero point energy) et aux corrections thermiques pour évaluer l’énergie interne à 0 K.

(c). Nous l’étudierons plus en détail dans le TP 9.

## 3.4 Barrières de rotation

Dans ce TP, nous étudierons des changements conformationnels. Nous construirons une portion de la PES de molécules, et nous optimiserons les points stationnaires pour évaluer les barrières (de rotation ou d'activation) : différence d'énergie  $E^\# = E_{TS} - E_{min}$ .

### 3.4.1 L'analyse conformationnelle de l'éthane.

La courbe dans la Figure 3.2 montre la dépendance de l'énergie interne à 0K avec l'angle dièdre qui permet de faire tourner un groupe  $\text{CH}_3$  par rapport à l'autre pour l'éthane. Analysez cette courbe (position des extremas, périodicité).

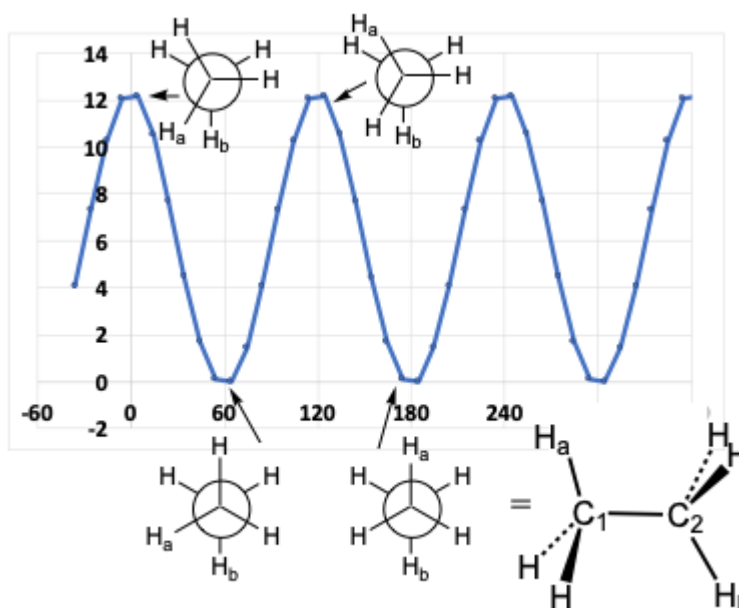


FIGURE 3.2 – Courbe l'énergie interne (kJ/mol) en fonction de l'angle diedre  $\text{H}_a\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_b$  la molécule d'éthane. Les conformations stables sont les référence de l'énergie relative. On les trouve aux angles diedres  $\text{H}_a\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_b=60^\circ, 180^\circ$ , etc Les conformations "éclipsées" sont à  $0^\circ, 120^\circ$  et  $240^\circ$ .

### 3.4.2 Rotation pour la molécule de $\text{H}_2\text{O}_2$

Nous allons obtenir cette courbe pour la molécule d'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Tous les calculs seront effectués au niveau HF/6-31g(d) et en symétrie  $C_1$  <sup>(d)</sup> De la même façon que l'éthane, la molécule  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut adopter différentes conformations (Figure 3.3), mais les angles et les énergies sont différents. <sup>(e)</sup> Pour tracer l'effet de la variation de D sur l'énergie, on force D à prendre une valeur (contrainte) et on optimise toutes les autres coordonnées. <sup>(f)</sup> Vous prendrez quelques valeurs de D :  $0^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 150^\circ$  et  $180^\circ$ , et avec les 7 énergies obtenues, vous tracerez qualitativement la courbe  $E=f(D)$ . Conseil : quand un calcul a réussi, on modifie son fichier input pour n'avoir qu'à modifier le nouvel angle dièdre. On essaye de n'être jamais trop loin de la valeur de consigne : (si vous mettez une contrainte à  $D=180^\circ$ , on part d'une géométrie avec  $D=150^\circ$  par exemple).

A ce stade, vous n'utiliserez pour tracer la courbe que la valeur de l'énergie Hartree-Fock (électronique, incluant la répulsion des noyaux), affichée directement dans ChemCompute.

(d). HF indique la méthode de calcul Hartree-Fock, et 6-31g(d) est un acronyme qui permet d'associer à chaque atome des fonctions gaussiennes pour construire ses orbitales.

(e) . On aura par exemple un minimum pour  $D=116.7^\circ$ .

(f). Voir dans le site web le menu sur les optimisations contraintes.

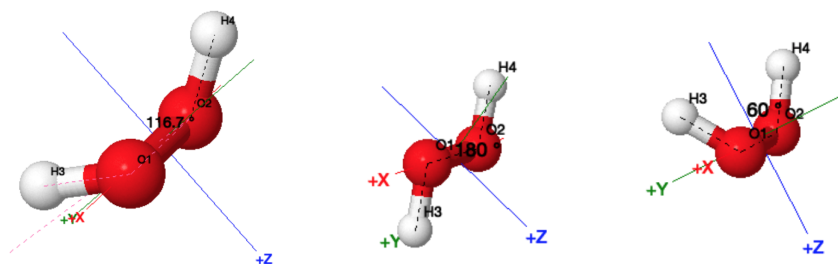


FIGURE 3.3 – Molécule de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . L'angle dièdre  $D=(3,1,2,4)$  est la coordonnée qui nous intéresse.

Quand la courbe est tracée, vous devrez ré-optimiser les points stationnaires, cette fois sans contrainte. Les minima et état de transition qui vous intéressent donneront les barrières de rotation. Maintenant on doit tenir compte des paramètres thermodynamiques que les calculs de Hessiens permettent. Vous donnerez la (les) barrière(s) de rotation en kJ/mol, en tenant compte de la 'Zéro Point Energy'.

Remarque : dans la molécule de  $\text{H}_2\text{O}_2$  les quatre atomes ne sont en général pas coplanaires. La molécule peut être de symétrie  $C_2$ ,  $C_{2h}$  ou encore  $C_{2v}$ . Il est plus simple de travailler sans aucune symétrie, donc en  $C_1$ . Pour faciliter les calculs des énergies relatives, copiez les valeurs des énergies absolues des points stationnaires dans un tableur "Excel". Réserver une colonne pour le numéro de job.

### 3.5 Consignes de rédaction

Ce rapport est à rendre avec le TP4 de la semaine suivante. Vous essayerez de ne garder que l'essentiel. Les énergies *relatives* seront en kJ/mol <sup>(a)</sup>, et bien que les chiffres affichés soient précis, les courbes peuvent être qualitatives.

La discussion doit se baser sur les valeurs présentées et doit contenir :

- une description très brève des géométries des points stationnaires (structures décalées, éclipsées, etc.) et de leurs valeurs énergétiques; Pour le cas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , réfléchissez et discutez du fait que deux états de transition ont été trouvés pour cette rotation. Quel état de transition (donc quelle rotation) sera plus facile à basse température ?
- Vous pourrez comparer les courbes des 2 molécules pour leurs ressemblances et leurs différences. On pourra justifier que la répulsion de paires libres est plus importante qu'entre paires liées.

### 3.6 À retenir

**Concepts :**

- Approximation de Born-Oppenheimer
- Surface d'énergie potentielle
- Coordonnée de réaction

**Techniques :**

- optimisation contrainte
- optimisation d'un état de transition

(a). On choisit en général comme énergie de référence (c'est à dire le 0.0 kJ/mol), l'énergie de la conformation la plus basse en énergie, et on convertit de Hartree en kJ/mol : 1 Hartree=2625.5 kJ/mol.

### **3.6.1 Compte rendu**

Avec votre compte rendu vous rendrez l'exercice 6.

Dans le compte rendu vous devrez faire quelques rappels à des thèmes que vous avez vu au cours de vos années à l'Université (et avant) : VSEPR, diagrammes d'OM, symétrie, énergie d'une orbitale, répulsion/attraction de charge électriques, etc. Pour la forme, reportez vous au mémo sur les comptes rendus dans le site web de documentation.