

# TP 3

## Surface d'énergie potentielle

### 3.1 Objectifs

Dans ce TP nous étudions la notion de surface d'énergie potentielle (PES : Potential Energy Surface), pour l'analyse conformationnelle de plusieurs molécules. Le but est de déterminer les états de transition impliqués dans des isomérisations et d'évaluer les énergies nécessaires pour qu'elles aient lieu.

### 3.2 Concepts

#### 3.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Les molécules vibrent, tournent sur elle même et se déplacent. Les spectres IR par exemple présentent les signatures des modes de vibration (bending, stretching, etc), résultats de déplacements relatifs des noyaux dans une molécule, laissant immobile son centre de gravité (modes de vibration internes).<sup>(a)</sup> 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, dite "à noyaux fixes".

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, le mouvement des électrons est découplé de celui des noyaux : pour une molécule dans une géométrie donnée, définie par la position de chaque noyau, nous pouvons évaluer son énergie interne en résolvant l'équation de Schrödinger "à noyaux fixes" (ou une approximation de cette équation). Dans ce cas le terme d'énergie cinétique des noyaux ( $\hat{T}_N$ ) est négligée.<sup>(b)</sup>

#### 3.2.2 La PES

L'énergie d'une molécule constituée de N atomes est une fonction décrite dans un espace à 3N-6 dimensions.<sup>(c)</sup> Cette fonction est une (hyper-)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.

La molécule de H<sub>2</sub> possède un seul degré de liberté interne, donc un seul paramètre géométrique suffit pour en construire la surface d'énergie potentielle. On construit la courbe de dissociation d'une molécule isolée de H<sub>2</sub>, définie simplement par la distance entre les deux atomes d'hydrogène R, en calculant l'énergie (E) pour plusieurs valeurs de R (Figure 3.1).<sup>(d)</sup> Le minimum de cette

---

(a). De plus, dans les phases liquides et gazeuses, les molécules se déplacent librement dans l'espace (translations et rotations).

(b). Il reste dans l'hamiltonien l'énergie cinétique de chaque électron, et les termes d'interaction :  $\hat{H} = \cancel{\hat{T}_N} + \hat{T}_e + V_{N/N} + V_{N/e} + V_{e/e}$

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

(d). Nous étudierons plus en détail dans le TP 9.

courbe correspond à la distance d'équilibre de  $H_2$ . C'est un point stationnaire car le gradient est nul.

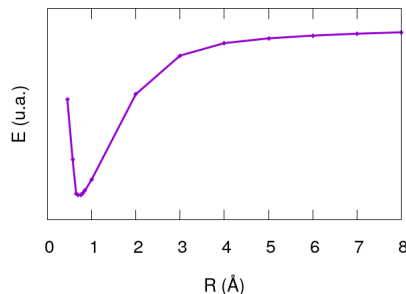


FIGURE 3.1 – Courbe de dissociation de  $H_2$ . 'E' en u.a.(unité atomique, ou Hartree) est l'énergie et 'R' la distance H-H en Å.

Dans ce TP, nous étudierons des changements conformationnels. Durant une transformation, les réactifs se transforment en les produits en se déplaçant sur la surface d'énergie potentielle. 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 3.2.

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 (EdT ou 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. La différence d'énergie entre celle de l'état de transition et celle du minimum définit la barrière de réaction.

L'optimisation (d'un minimum ou d'un état de transition) est la procédure qui permet d'identifier les états stationnaires. Pour vérifier leur nature, un calcul de fréquences est effectué, ce qui nécessite le calcul du Hessien. Si le Hessien est défini strictement positif, alors toutes les fréquences sont positives et nous avons un minimum ; si une valeur du Hessien est négative, nous obtenons une fréquence imaginaire et nous avons identifié un état de transition. Le calcul des fréquences nous permette aussi d'accéder à la valeur de l'énergie de point zéro (ZPE=zero point energy) et aux corrections thermiques pour évaluer l'enthalpie et l'énergie libre de Gibbs de la molécule calculée.

### 3.3 Barrières de rotation

Dans ce TP, nous construirons une portion de la PES relaxée de molécules, et nous optimiserons les points stationnaires pour évaluer les barrières de rotation. Nous allons illustrer la procédure pour la molécule  $H_2O_2$ . Vous utiliserez la même stratégie pour l'éthane.

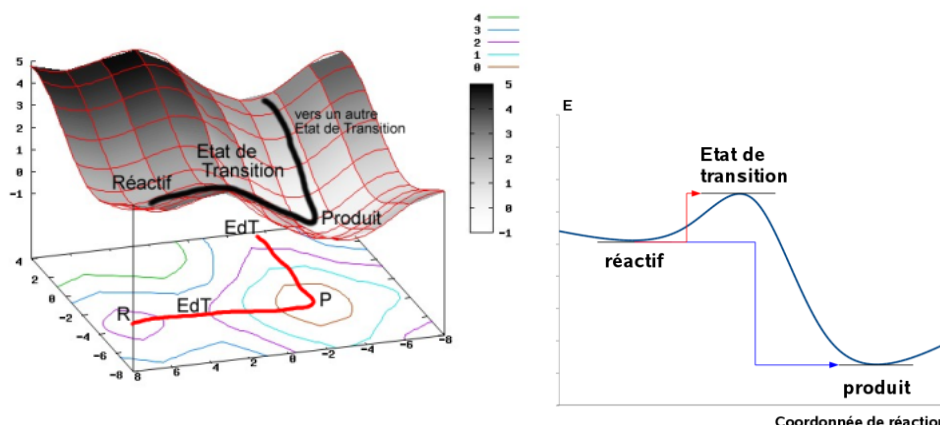


FIGURE 3.2 – Image d’une surface d’énergie potentielle générique. À droite, l’image selon la coordonnée de réaction. Source : unisciel.

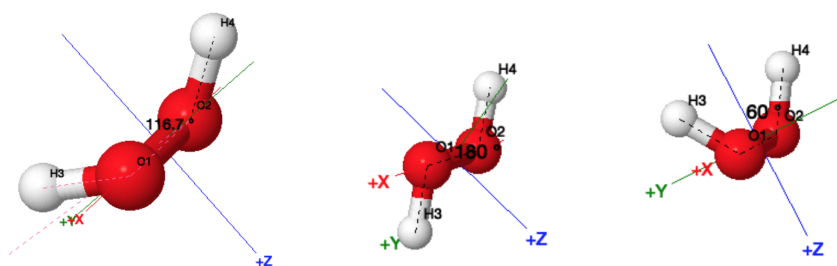


FIGURE 3.3 – Molécule de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . L’angle dièdre  $D=(3,1,2,4)$  est la coordonnée qui nous intéresse.

Tous les calculs seront effectués au niveau HF/6-31g(d) et en symétrie  $C_1$  <sup>(e)</sup>

### 3.3.1 La molécule de $\text{H}_2\text{O}_2$

L’eau oxygénée peut adopter différentes conformations. On a un minimum pour  $D=116.7^\circ$  (Figure 3.3). Vous devez explorer l’effet de la variation de  $D$  sur l’énergie. On peut forcer une coordonnée à prendre des valeurs contraintes. <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 tracerez la courbe  $E=f(D)$ . Conseil : quand un calcul a réussi, récupérez son fichier input pour n’avoir qu’à modifier le nouvel angle dièdre. Vous pouvez changer la géométrie de départ pour ne pas être trop loin de la valeur de consigne : (si vous mettez une consigne de  $D=180^\circ$ , il vaut mieux ne pas partir d’une géométrie avec  $D=0^\circ$ ). A ce stade vous n’utiliserez que la valeur de l’énergie interne, affichée directement dans ChemCompute.

Quand la courbe est tracée, vous pourrez optimiser sans contrainte les minima et état de transition qui vous intéressent pour accéder aux barrières de rotation. A ce stade 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’. Vous devrez donner la variation d’enthalpie  $\Delta H$ , et la variation d’énergie libre  $\Delta G$ .

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

(e) . 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.

(f). Voir le menu sur les optimisation contraintes.

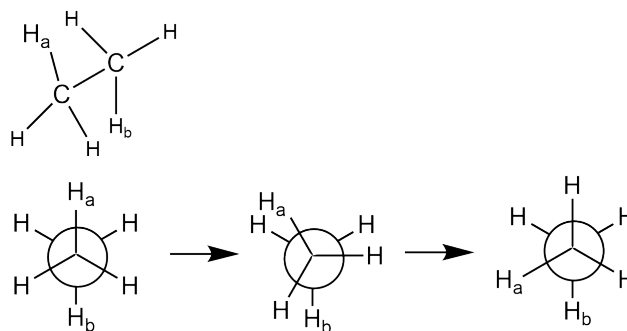


FIGURE 3.4 – Conformations possibles de la molécule d'éthane.

symétrie, donc en  $C_1$ . Mais vous pourrez préciser ce point dans le compte rendu. Vous pourrez aussi discuter de la variation de la distance O-O, en prenant suffisamment de décimales (c'est à dire si vous travaillez sur des mesures en picomètre). Pour faciliter les calculs des énergies relatives, copiez les valeurs des énergies absolues des points stationnaires dans une feuille de calcul numérique. Reserver une colonne pour le numéro de job.

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

Dans cette deuxième partie du TP, vous ferez un travail analogue sur les conformations de l'éthane. Les conformations de l'éthane, sont représentées dans la Figure 3.4. Il sera nécessaire d'effectuer un seul calcul de minimum et quelques points pour des dièdres compris entre  $0^\circ$  et  $60^\circ$ , par exemple à  $15^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ . Car les autres point se déduisent de ceux là. Pour faciliter les calculs des énergies relatives, copiez les valeurs des énergies absolues des points stationnaires dans un deuxième onglet de votre feuille de calcul numérique. Avec des calculs de hessien, vous pourrez donner la barrière de rotation dans l'éthane.

## 3.4 Consignes de rédaction

Dans le rapport une brève introduction indiquera le but du TP, le niveau de calcul et le logiciel utilisé pour faire les calculs. Vous pouvez séparer le rapport en deux parties : la première dédiée à  $H_2O_2$  et la deuxième dédiée à l'éthane. Les résultats, référencés dans le texte, sont présentés sous la forme de graphique et de tableau : les courbes des rotations doivent être reportées, ainsi que des tableaux qui contiennent les informations essentielles pour les points stationnaires. Ces informations concernent les paramètres géométriques qui vous semblent pertinents, ainsi que les énergies *relatives* en kJ/mol.

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

- une description des structures des points stationnaires (structures décalées, éclipsées, etc.) et de leurs valeurs énergétiques ; Pour le cas de  $H_2O_2$ , réfléchissez et discutez du fait que deux états de transition ont été trouvés pour cette rotation. Quel mouvement de rotation sera le plus facile ?
- Vous pourrez comparer les courbes des 2 molécules pour leurs ressemblances et leurs différences. On pourra justifier que la répulsion de paires libre est plus importante qu'entre paires liantes.

---

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 converti de Hartree en kJ/mol : 1 Hartree=2625.5 kJ/mol.

## 3.5 À retenir

### Concepts :

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

### Techniques :

- optimisation contrainte – scan
- optimisation d'un état de transition