

Sessions printemps 2023

Modélisation en Chimie Quantique

S. Humbel & D. Hagebaum-Reignier

Version Mars 2023

Table des matières

1	Diffusion, RMN et modélisation	2
1.1	Objectifs et Outils	2
1.2	Concepts: DOSY et Relation de Stoke-Einstein	3
1.3	Déroulement	3
1.4	Conseils et Compte rendu	4
2	Equilibre chimique, Boltzmann	5
2.1	Objectifs	5
2.2	Contexte Chimique de ce TP	5
2.3	Concepts: distribution de Boltzmann	6
2.4	Conseils et Compte rendu	6

Avant les sessions

L'ensemble des sessions de travail pratique se fait sur le site

<https://chemcompute.org/>. 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.

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 trinôme, 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

le compte rendu sera annoté par le correcteur. Sa qualité dépendra notamment de la précision de l'introduction et de la conclusion. Le raisonnement que vous y développez est cohérent avec les chiffres obtenus, et bien expliqué (efficacement).

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. Et 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°)

Avant de rendre votre compte rendu, vous nommerez le fichier pdf :
VOS_NOMS_TP_n.pdf et vous le déposerez sur la plateforme pédagogique de l'UCAD (<https://fad.fst.ucad.sn/>, cours 3PHY2201), dans l'espace dédié "Compte-rendus de TP". Vous pouvez joindre, si le travail s'y prête, un fichier de tableur.

TP 1

Diffusion, RMN et modélisation

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

1.1 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.¹

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 quelques documents sont déposés.^[2] Les détails pour installer le script python sont dans <http://www.hulis.free.fr/Ellipsoid/ellipsoid.shtml>

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).

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/minillanim/ellipsoid/blob/master/ellipsoid.py>

1.2 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. [3]

Relation de Stoke-Einstein

Le coefficient de diffusion est relié au rayon hydrodynamique (r_H) via la relation de Stoke-Einstein (1.1). On comparera r_H aux rayons d'un ellipsoïde contenant la molécule. [4]

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta r_H} \quad (1.1)$$

Cette relation est basée sur les lois du mouvement brownien, et sur la loi de Stokes, qui intervient au dénominateur. [5] Dans la relation (1.1), la constante de Boltzmann (k_B) est en 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 (η) 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 D_2O qui est utilisé ici $\eta_{\text{D}_2\text{O}} = 1.051 \text{ cP} = 1.051 \cdot 10^{-3} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

1.3 Déroulement

Vous étudierez les molécules de l'article de S. Viel et S. Caldarelli : méthanol, éthanol, propanol, et valine dans D_2O . Vous vous intéresserez également à la molécule KETO présentée à droite dans la figure 1.1.

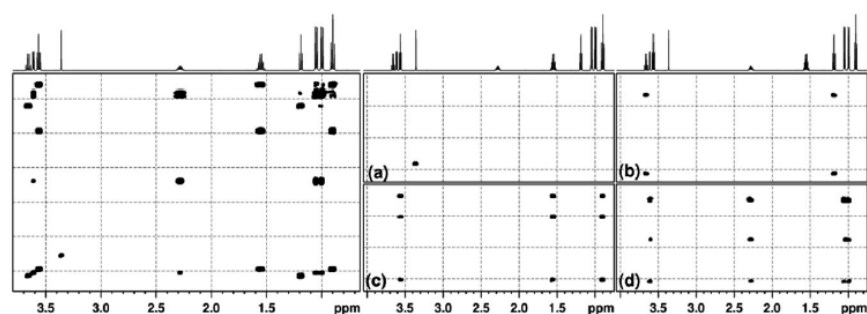


Fig. 2 [Left] TOCSY spectrum of a mixture of methanol, ethanol, propanol, and valine. [Right] Sub TOCSY spectra from the 3D Hadamard-encoded DOSY-TOCSY experiment on the same mixture at (a) 1.32, (b) 1.05, (c) 0.89, and (d) 0.63 $\times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, corresponding to methanol, ethanol, propanol, and valine, respectively. These D values equalled within $\pm 2\%$ those determined by conventional DOSY experiments. The 1D ^1H spectrum is shown at the top.

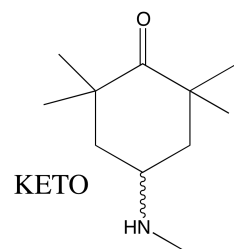
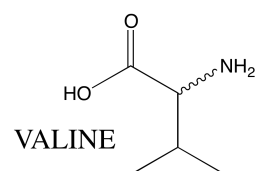


FIGURE 1.1 – Extrait de l'article de Viel et Caldarelli [2] Traduction sommaire de la légende : spectre TOCSY d'un mélange méthanol, éthanol, propanol, et valine dans D_2O . Exploitation par un algorithme "Hadamard DOSY-TOCSY" dans D_2O .

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.

TABLE 1.1 – 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_2O), 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.)

Molecule	D
Methanol	1.32
Ethanol	1.05
Propanol	0.89
Valine	0.63

- Analyse des résultats expérimentaux : Pour chaque molécule, avec la formule de Stokes-Einstein que vous programmerez dans un tableur, vous commencerez 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 \AA , 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). ^[6]
- 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 de diffusion théorique, à comparer aux valeurs expérimentales (voir Tableau 1.1).

1.4 Conseils et Compte rendu

Les calculs sont fait 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.

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

TP 2

Equilibre chimique, Boltzmann

2.1 Objectifs

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

2.2 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 venue d'une thèse¹ 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 2.1).

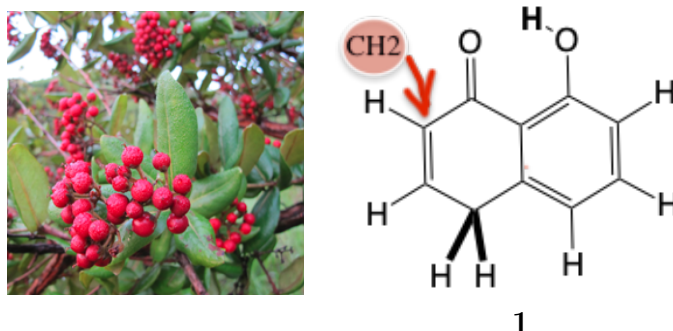


FIGURE 2.1 – Psorospermum, et motifs moléculaires apparentés à la vismione présente dans l'écorce de ce buisson.

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 2.1 **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.

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 2.2 en nous servant de la distribution de Boltzmann.

1. Thèse de Nicolas Wasser, Stasbourg 2018

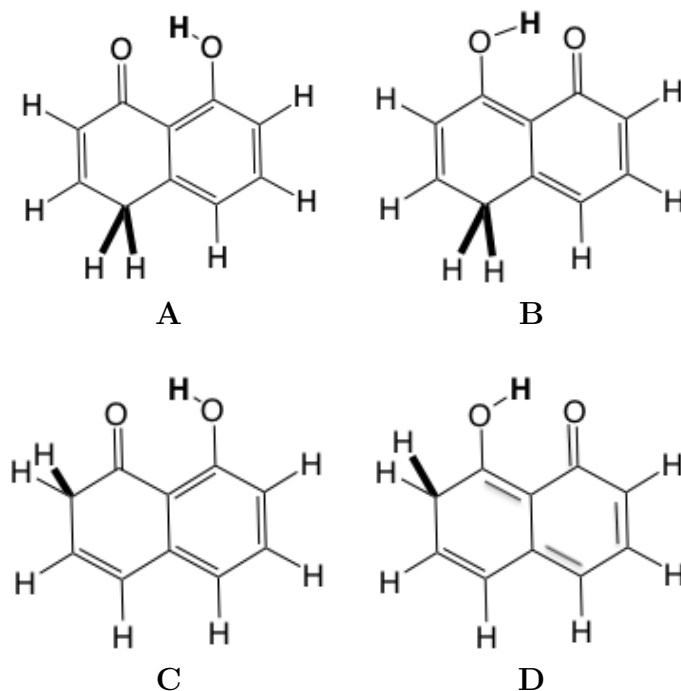


FIGURE 2.2 – 4 isomères de la molécule 1

2.3 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 (2.1) rappelle cette statistique pour N particules distribuées dans les conformations : n_i est la proportion (%) de molécules dans la conformation i .^[2,3]

$$n_i = \frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{\frac{-E_i}{k_B T}}}{Z(T)} \quad (2.1)$$

avec la fonction de partition :

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

2.4 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 6 processeurs sur COMET 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.

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 ($1.38 \cdot 10^{-23} J.K^{-1}$) et la température T est en K.