





MASTER Modélisation MSPP (M2)

Fascicule de TP de modélisation en Chimie Quantique

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

Version Novembre 2023

Table des matières

1	Molécule d'hydrogène H_2	2
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
2	Méthode de Hückel et perturbations	6
2.1	Objectifs	6
2.2	Concepts	6
2.3	Orbitales moléculaires du formaldéhyde $H_2C=O$	7
2.4	Orbitales moléculaires de l'acroléine $H_2C=CH-CHO$	8
3	Méthode de Hartree-Fock avec 	10
3.1	Objectifs	10
3.2	Concepts	10
3.3	Utilisation de 	10

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

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

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).¹ 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).²

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 σ et σ^* (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 σ et σ^* , 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 Å, 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 Å ? Et entre les termes d'attraction électron/Noyau de $H\bullet$, de H^- et de H_2 à 100 Å ? Quid des termes d'énergie cinétique ?

TP 2

Méthode de Hückel et perturbations

2.1 Objectifs

Le but de ce TP est d'appliquer la méthode des perturbations dans le cadre de la méthode de Hückel et de comparer les résultats avec un calcul "exact" à l'aide du logiciel Hulis  (<http://www.hulis.free.fr/>).

Dans la première partie, on construit les orbitales moléculaires approchées à l'ordre 1 de la molécule de formaldéhyde à partir de celles de l'éthylène. La perturbation correspond essentiellement à une modification de l'intégrale de coulombienne (le paramètre $\alpha = H_{ii}$).

Dans la seconde partie, on applique la méthode des perturbations pour construire les orbitales moléculaires de la molécule d'acroléine, à partir de celles de deux fragments, l'éthylène et le formaldéhyde. La perturbation correspond à une interaction entre les orbitales de ces fragments.

2.2 Concepts

- Méthode de Hückel
- Perturbation au premier ordre de niveaux non dégénérés

On rappelle l'expression des énergies corrigées à l'ordre 1 et à l'ordre 2 :

1. Correction à l'ordre 1 :

$$\epsilon_n^{(1)} = \langle \varphi_n^0 | \hat{W} | \varphi_n^0 \rangle \quad (2.1)$$

où les $|\varphi_n^0\rangle$ sont les solutions non perturbées.

L'énergie corrigée à l'ordre 1 du niveau d'énergie E_n s'écrit alors :

$$E_n \simeq E_n^0 + \epsilon_n^{(1)} \quad (2.2)$$

2. Correction à l'ordre 2 :

$$\epsilon_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\left| \langle \varphi_m^0 | \hat{W} | \varphi_n^0 \rangle \right|^2}{E_n^0 - E_m^0} \quad (2.3)$$

L'énergie corrigée à l'ordre 2 du niveau d'énergie E_n s'écrit alors :

$$E_n \simeq E_n^0 + \epsilon_n^{(1)} + \epsilon_n^{(2)} \quad (2.4)$$

La fonction d'onde corrigée à l'ordre 1 s'écrit :

$$|\varphi_n\rangle \simeq |\varphi_n^0\rangle + |\varphi_n^{(1)}\rangle = |\varphi_n^0\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \varphi_m^0 | \hat{W} | \varphi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} |\varphi_m^0\rangle \quad (2.5)$$

2.3 Orbitales moléculaires du formaldéhyde

On se propose de déterminer les énergies et orbitales moléculaires de la molécule de formaldéhyde ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$) à partir de celles de l'éthylène par la méthode des perturbations, dans le cadre de la théorie de Hückel. Ces deux molécules sont représentées sur la Figure 2.1.

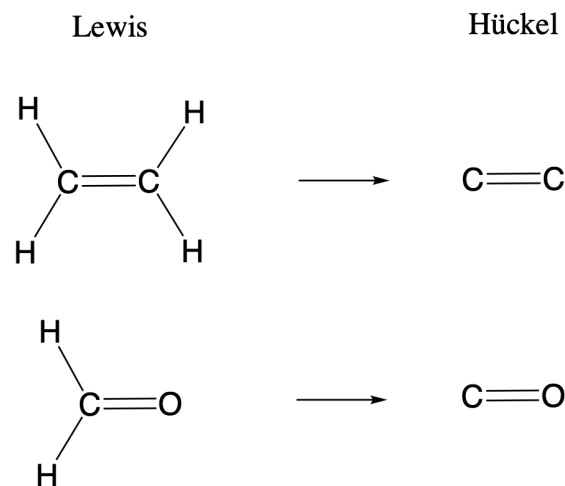


FIGURE 2.1 – Molécules d'éthylène et de formaldéhyde en représentations de Lewis et Hückel

1. Écrire la matrice représentative de \hat{H} pour l'éthylène et le formaldéhyde en fonction des intégrales coulombiennes et de résonance. Pour l'atome d'oxygène, on notera l'intégrale coulombienne α_O et l'intégrale de résonance $\beta_{\text{C}=\text{O}}$. D'après le logiciel Hulis, quelles sont les valeurs de ces intégrales en fonction α et β ?
2. A l'aide du logiciel Hulis, reporter dans un tableau les orbitales et niveaux d'énergie correspondants de ces deux molécules.
3. Proposer une matrice représentative de la perturbation \hat{W} définie comme suit :

$$\hat{H}_{\text{H}_2\text{CO}} = \hat{H}_{\text{C}_2\text{H}_4} + \hat{W}$$

4. Calculer les énergies corrigées au premier et second ordre pour chacune des orbitales.
5. Calculer les orbitales corrigées au premier ordre.
6. Comparer les résultats des questions 4 et 5 aux valeurs exactes trouvées dans la question 2 et commenter vos résultats.

2.4 Orbitales moléculaires de l'acroléine

On se propose dans cette partie de déterminer les orbitales de la molécule d'acroléine à partir de l'interaction des orbitales de deux fragments, l'éthylène et le formaldéhyde, par une approche perturbative.

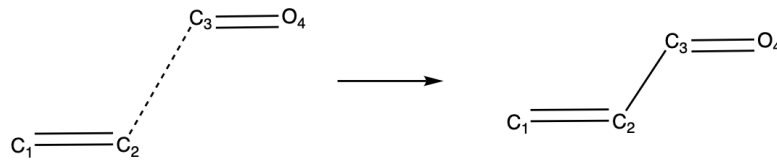


FIGURE 2.2 – Molécule d'acroléine formée à partir de deux fragments : éthylène et formaldéhyde

Les orbitales moléculaires de ces deux molécules sont :

$$\begin{array}{ll}
 \Psi_A = 0.54 p_3 + 0.84 p_4 & \epsilon_A = \alpha + 1.65\beta \\
 \Psi_B = 0.84 p_3 - 0.54 p_4 & \epsilon_B = \alpha - 0.68\beta \\
 \Psi_C = 0.71 p_1 + 0.71 p_2 & \epsilon_C = \alpha + \beta \\
 \Psi_D = 0.71 p_1 - 0.71 p_2 & \epsilon_D = \alpha - \beta
 \end{array}$$

où p_1 est l'orbitale $2p$ perpendiculaire au plan du carbone 1, p_2 celle du carbone 2 etc... (cf. Figure 2.2)

1. Ecrire la matrice représentative de l'opérateur hamiltonien dans la base des orbitales Ψ_A , Ψ_B , Ψ_C et Ψ_D , lorsque les fragments sont à l'infini l'un de l'autre (on la notera \mathbf{H}^0), puis lorsque l'acroléine a été formée (on la notera \mathbf{H}). En déduire la matrice représentative \mathbf{W} de la perturbation dans cette base.

Aide : on se rappellera que les éléments H_{ij} de \mathbf{H} s'écrivent $\langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle$. Par exemple, $\langle \Psi_A | \hat{H} | \Psi_A \rangle = \epsilon_A$ par définition et $\langle \Psi_A | \hat{H} | \Psi_B \rangle = 0$ car Ψ_A et Ψ_B sont vecteurs propres de \hat{H} .

2. Calculer les termes $\langle \Psi_i | \hat{W} | \Psi_i \rangle$. Que pensez-vous de la correction à l'énergie au premier ordre ?
3. Déterminer les énergies corrigées à l'ordre 2 des deux énergies les plus basses des fragments en utilisant les relations 2.3 et 2.4.
4. On note $\{\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4\}$ les orbitales moléculaires de l'acroléine. Celles-ci peuvent être construites à partir des orbitales des fragments (éthylène et formaldéhyde) par perturbations réciproques de leurs orbitales.

- (a) Identifier les orbitales de référence de l'acroléine $\{\Psi_1^0, \Psi_2^0, \Psi_3^0, \Psi_4^0\}$, correspondant aux deux fragments éthylène et formaldéhyde à l'infini l'un de l'autre. Parmi celles-ci, quelles sont les orbitales d'énergies les plus basses ?
 - (b) En utilisant la relation 2.5, déterminer les deux orbitales occupées de l'acroléine à partir d'une correction à l'ordre 1 des orbitales les plus basses des fragments. On prendra soin de les normer.
5. A l'aide du logiciel Hulis, reporter les expressions des orbitales occupées de l'acroléine. Comparer avec les orbitales de la question précédente et commenter.
 6. A l'aide du logiciel Hulis, reporter les charges des atomes 3 et 4 dans le formaldéhyde, et dans l'acroléine. Déterminer les charges de ces mêmes atomes dans l'acroléine à partir des orbitales approchées de la question 4b et commenter vos résultats.

TP 3

Méthode de Hartree-Fock avec

3.1 Objectifs

Le but de ce TP est de manipuler à l'aide du programme de calcul de chimie quantique Psi4 (en python) les concepts sous-jacents de la méthode de Hartree-Fock (HF) et d'utiliser cette méthode pour déterminer la géométrie la plus stable de la molécule de H_2O .

3.2 Concepts


Les concepts qui seront revus dans ce TP sont les suivants :

- Notation de Dirac
- Base de fonctions gaussiennes
- Matrice de recouvrement
- Orthogonalisation d'une matrice
- Matrice densité
- Matrices des opérateurs coulombiens et d'échange
- Matrice de Fock
- Procédure itérative pour faire converger l'énergie HF (SCF en anglais pour "Self-Consistent-Field")


3.3 Utilisation de

Pour ce TP, vous utiliserez un "carnet de notes" (notebook en anglais) Jupyter sur la plateforme :

<http://chemcompute.org>

Sous l'onglet , sélectionner "Use Psi4 or Jupyterhub". Créer un nouveau répertoire "TP HF" et importez le fichier `TP_HF_etudiant.ipynb`.

Ce notebook servira à la fois :

- à réaliser vos calculs dans des cellules de calcul, dans lesquelles les instructions en langage python seront interprétées. Les résultats des calculs apparaîtront lorsque vous cliquez sur le bouton "Exécuter" ( Exécuter)

- à tracer des graphes à partir de vos résultats de calcul
- à rédiger votre compte-rendu dans des cellules de texte, à la suite de vos cellules de calcul.

Toutes les commandes de psi4 en python pour vos calculs HF sont explicitées dans le notebook, vous n'avez pas à connaître la syntaxe de Psi4 (que l'on peut retrouver ici : <https://psicode.org/psi4manual/master/scf.html>).

Pensez à enregistrer régulièrement vos résultats (CTRL S) pour éviter la perte de vos données lorsque la connexion à ChemCompute est interrompue.