

Outils pour la recherche : le calcul quantique

Energie et Surface

Denis HAGEBAUM-REIGNIER & Stéphane HUMBEL

Department de Chimie
Aix-Marseille

October 3, 2024

plan

1. **Présentation UE + AMETICE**
2. **Coordonnée et énergie**
3. **Matrices et Valeur/Vecteurs propres**

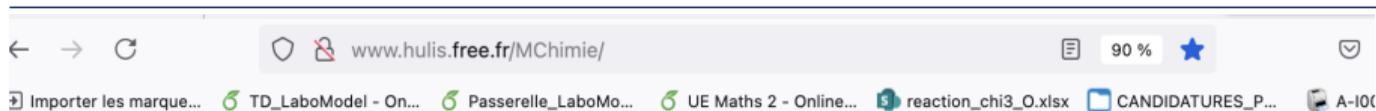
Présentation UE

Outils pour la recherche :

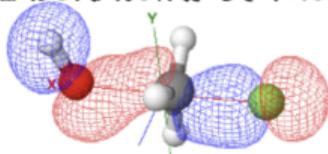
2x 2h SH découverte d'outils

2x 2h DHR Projet appliqué

- AMETICE en cours
- www.HuLiS.free.fr/Licences
- <https://biomodel.uah.es/en/DIY/JSME/draw.en.htm>
- <https://molview.org/>
- NIST <https://webbook.nist.gov/chemistry/>



LABORATOIRE DE MODÉLISATION



OUTILS

- ChemCompute
- GAMESS/Optimiser
- GAMESS/Contrainte
- GAMESS/Hessien-vibration
- GAMESS/Thermo
- Compte rendus**

INTRODUCTION

Ce site contient les sujets et l'aide de base pour les TP de l'UE de Laboratoire de modélisation

Le [Fascicule de TD \(de concepts\)^{\(1\)}](#) a été distribué en cours.

Navigation

On navigue ici avec la barre latérale à droite) pour les rappels de syntaxe, de concepts de thermodynamique et d'outils spécifiques. La barre de menu (en haut) donne les sujets de chaque TP.

Sauf situation exceptionnelle la note de TP sera pour moitié la note du dernier TP (TP 10, fait en autonomie) et de (la moyenne des 3 compte-rendus de TP de chacun des trois thèmes

HOME / DASHBOARD

Logged in as: Stéphane HUMBEL

Job Limits: researcher : 1 cores on Jetstream2 (6 hrs) / 32 cores or 1 GPU on Bridges2 and Expanse (48 hrs)

CPU-hours used: 1149.5099999999986 / 5000

CPU-hours locked: 0.20000000000004547 (due to running jobs)

[Request more CPU-hours or Cores](#)

[Log out](#) | [Change password](#) | [Update Profile](#) | [Verify Email](#)

Prev 1 2 3 ... 19 20 Next

Include Jobs Shared with Me

Search:

Public	Job	Run Time (hr:min)	Status	Result	User	Program	Date
<input type="checkbox"/>	871929 acetone OPTIMIZE + HESSIAN 3-21G B3LYP Cs neutral singlet (from job 871909)	00:01	COMPLETE	Error	humbel	GAMESS bridges2 8 core	Sep 3, 2024 6:44 PM
<input type="checkbox"/>	871924	00:02	COMPLETE		humbel	GAMESS	Sep 3, 2024 6:43 PM

Energy Units: a.u.

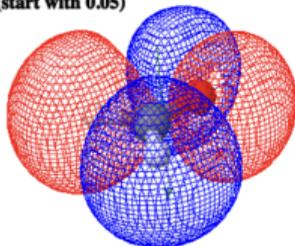
Electronic Energy = -114.44119 a.u.

MO 8/18

Energy = -0.265 a.u.

Symmetry = B1

Use the slider to adjust cutoff (start with 0.05)



Label Atoms Label Partial Charges

JSmol

Visualizations

Orbitals

a.u.

Vib

c

10) 0.1043 A1	20.56
9) -0.0387 B2	17.46
8) -0.265 B1	0.02
7) -0.3957 B2	0.07
6) -0.4459 A1	0.12
5) -0.4919 B1	32.01
4) -0.6339 A1	1197.21
3) -1.0572 A1	1279.35

MO Cutoff



Solid

Mesh

Do More Calculations

Calcul

Dipole Moment

Bon

Electrostatic Potential

Electr

UV-Vis

T

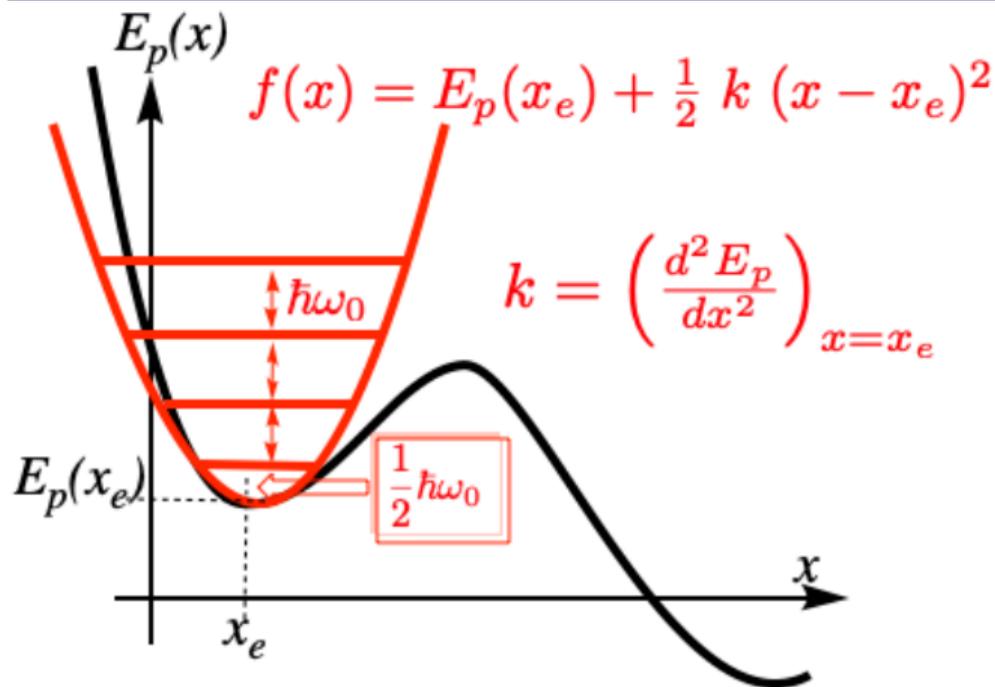
IR

P

Animate Minimization

Write ST

Coordonnée et énergie



Généralités

- Géométrie x . (d'équilibre x_e)
- Energie ($E_p(x)$)
- Gradient $\frac{dE_p}{dx}$
- Hessien $\frac{d^2 E_p}{dx^2}$

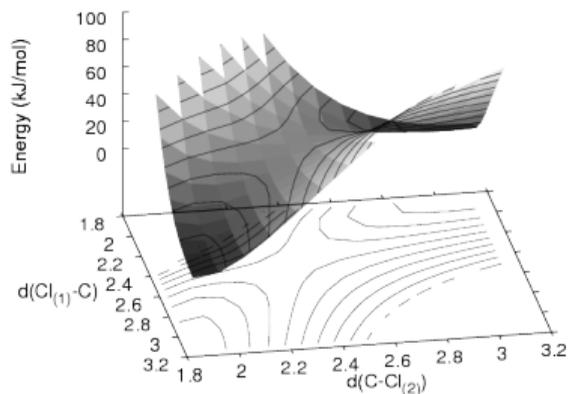
Approximation harmonique

- $f(x) = ax^2 + f(x_e)$
- Gradient = tangente
 $f'(x) = 2ax$
- Courbure = $f''(x) = 2a$

A 0K la molécule est dans l'état vibrationnel ($v = 0$).

$$\text{Zero Point Correction } ZPC = \frac{1}{2} \times \sum_{q_i}^{\text{coord}} \hbar\omega_0(i)$$

Coordonnées et énergie, à 2 dimensions



Aux points stationnaires :

- Gradient = $\vec{0}$
 - Min: toutes les dérivées secondes > 0
 - TS : 1 seule dérivée seconde < 0 (les autres > 0)
- Energie Interne $U_0 = E_p(x) + ZPC$

Molécule



- Energie $E_p(x_1, x_2)$

- Gradient $\begin{pmatrix} \frac{dE_p}{dx_1} \\ \frac{dE_p}{dx_2} \end{pmatrix}$

- Hessian $\begin{pmatrix} \frac{d^2E_p}{dx_1^2} & \frac{d^2E_p}{dx_1 dx_2} \\ \frac{d^2E_p}{dx_2 dx_1} & \frac{d^2E_p}{dx_2^2} \end{pmatrix}$

Matrices et valeurs propres

La matrice hessienne traduit des relations entre coordonnées de la base B et l'énergie, quand on dérive 2 fois l'énergie.

Matrice

$$\mathcal{M} \begin{matrix} (x_1) & (x_2) & \dots \\ x_1 & \begin{pmatrix} D_{11}^2 & D_{12}^2 \\ D_{21}^2 & D_{22}^2 \end{pmatrix} \\ x_2 & \\ \cdot & \end{matrix} \Bigg|_B$$

La diagonalisation propose une nouvelle base composée des vecteurs propres, ayant une valeur propre

$$\begin{matrix} (q_1) & (q_2) & \dots \\ q_1 & \begin{pmatrix} k_1 & 0 \\ 0 & k_2 \end{pmatrix} \\ q_2 & \\ \cdot & \end{matrix} \Bigg|_{B'}$$

- Molecule
- base d'objets : B Ce peuvent être des structures de Lewis, des orbitales, des coordonnées d'atomes $B = \{x_1, x_2, \dots, x_i, \dots\}$
- l'énergie dépend des coordonnées : $E(x_1, x_2, \dots)$
- Valeurs propres k_1, k_2
- Vecteurs propres $B' = \{q_1, q_2, \dots\}$
$$q_j = \sum_i^{coord} c_{ij} x_i$$
 combinaison des $\{x_i\}$ qui diag \mathcal{M}

Simulation de spectre IR : Benzaldehyde

La diagonalisation de la matrice hessienne conduits aux vibrations : q_i et

$$\nu_i = \frac{\omega_0(i)}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_i}{\mu}}$$

L'allure des spectres est OK (comparaison avec NIST)

Les spectres sont décalés vers le bleu (ν_i trop grands)

L'attribution est facile car q_i montre les déplacements d'atomes

