

Surface d'énergie potentielle

Historique

Eyring et Polanyi ont publié en 1931 l'article [On Simple Gas Reactions](#) dans lequel ils décrivent les trajets des atomes dans la réaction $H_2 + H \rightarrow H + H_2$ (échange d'atomes). Ces travaux aboutiront au développement des notions de [complexe activé](#) (activated complex) ou [état de transition](#) (transition state).

Représentation graphique

L'article "[On a New Method of Drawing the Potential Energy Surface](#)" (Shin Sato, J. Chem. Phys. 23, 592, 1955) présente une simplification relativement facile à mettre en oeuvre dans le cas où les 3 atomes d'hydrogène sont alignés.

Des expressions analytiques sont proposées pour un état d'énergie liant et un état d'énergie non-liant :

- $E_{\text{bond}} = D_e [\exp(-2\beta(r-r_e)) - 2\exp(-\beta(r-r_e))]$
- $E_{\text{ant}} = \frac{D_e}{2} [\exp(-2\beta(r-r_e)) + 2\exp(-\beta(r-r_e))]$

r_e est la distance interatomique d'équilibre de H_2 , D_e la profondeur du puits de potentiel et β un paramètre pour ajuster sa largeur (voir le [Potentiel de Morse](#), et l'approximation harmonique).

Pour 2 atomes d'hydrogène A et B, une approximation est :

- $E_{\text{bond}} = \frac{Q_{AB} + \alpha_{AB}}{1 + S^2_{AB}} = \frac{Q_{AB} + \alpha_{AB}}{1 + k}$
- $E_{\text{ant}} = \frac{Q_{AB} - \alpha_{AB}}{1 - S^2_{AB}} = \frac{Q_{AB} - \alpha_{AB}}{1 - k}$

Où $k = S^2_{AB}$ et Q_{AB} , α_{AB} et S_{AB} sont respectivement les intégrales de coulomb, d'échange et de recouvrement, toutes fonctions de la distance r_{AB} entre les atomes A et B.

La solution proposée par Sato pour 3 atomes A, B, C, avec l'hypothèse $S^2_{AB} = S^2_{BC} = S^2_{CA} = k$ est :

- $E = \frac{1}{1+k} \{ Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA} - \sqrt{\frac{2}{1} [(\alpha_{AB} - \alpha_{BC})^2 + (\alpha_{BC} - \alpha_{CA})^2 + (\alpha_{CA} - \alpha_{AB})^2]} \}$

On obtient facilement Q_{AB} et α_{AB} :

- $Q_{AB} = ((1+k)E_{\text{bond}} + (1-k)E_{\text{ant}}) / 2$
- $\alpha_{AB} = ((1+k)E_{\text{bond}} - (1-k)E_{\text{ant}}) / 2$

Sato présente des PES avec l'hypothèse $k = 0.18$ pour des distances jusque 0.5 nm.

Programme

PES-contour-01.py

```
#!/usr/bin/env python
# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Tracés de lignes de niveau ou isolignes
Application : Potentiel Energy Surface de la réaction
H + H2 --> H2 + H
"""
# ref :
http://bulldog2.redlands.edu/facultyfolder/deweerd/tutorials/Tutorial-ContourPlot.pdf

import matplotlib.pyplot as plt # directive d'importation standard de Matplotlib
import numpy as np # directive d'importation standard de numpy
from mpl_toolkits.mplot3d import Axes3D # Axes3D

def Ebond(rAB):
    return D_e * (np.exp(-2.*beta*(rAB-r_e)) - 2.*np.exp(-beta*(rAB-r_e)))
def Eant(rAB):
    return 0.5 * D_e * (np.exp(-2.*beta*(rAB-r_e)) + 2.*np.exp(-beta*(rAB-r_e)))
def Q(rAB):
    return 0.5 * ((1.+k)*Ebond(rAB) + (1.-k)*Eant(rAB))
def a(rAB):
    return 0.5 * ((1.+k)*Ebond(rAB) - (1.-k)*Eant(rAB))

beta=19.3E-3 # pm-1
r_e=74.1 # pm
D_e = .76 # E-18 J
k=0.18
rmin=10.
rmax=400.
num=100
x_ld = np.linspace(rmin,rmax, num)
print x_ld.shape, x_ld.dtype, x_ld.ndim
y_ld = np.linspace(rmin,rmax, num)
print y_ld.shape, y_ld.dtype, y_ld.ndim
X, Y = np.meshgrid(x_ld, y_ld)
print X.shape, X.dtype, X.ndim, Y.shape, Y.dtype, Y.ndim
E=(Q(X)+Q(Y)+Q(X+Y)-np.sqrt(2.*( a(X)-a(Y) )**2.+(a(Y)-a(X+Y) )**2.+(a(X+Y)-a(X) )**2.)))/(1.+k)
print np.min(E) #valeur minimale de E
```

```
fig = plt.figure(figsize=(12, 12), dpi=80)
ax = fig.add_subplot(111)
# cf.
http://stackoverflow.com/questions/7965743/how-can-i-set-the-aspect-ratio-in-matplotlib
ax.set_aspect("equal")
levels = np.linspace(-1.7, 1.0, 53)
CS1 = plt.contour(X, Y, E, levels, colors='k')
plt.clabel(CS1, colors = 'k', fmt = '%2.2f', fontsize=14)
CS2 = plt.contourf(X, Y, E, levels)
#plt.colorbar(CS2) # visualisation éventuelle de l'échelle de couleur

plt.title('Isolignes')
plt.xlabel('x (pm)')
plt.ylabel('y (pm)')

fig = plt.figure(2, figsize=(15, 15) )
ax = Axes3D(fig)
ax.plot_surface(X,Y,E, rstride=1,cstride=1 ,cmap=plt.cm.jet)
ax.set_xlabel('X')
ax.set_ylabel('Y')
ax.set_zlabel('E')
plt.show()
```

Avec les paramètres essayés, la valeur minimale de E est environ -1.603

Sorties graphiques

Lignes de contour



Surface 3D



Références

- http://staff.um.edu.mt/jgri1/teaching/che2372/notes/10_st/04/v_surfaces.html
- [exemple de figure dans un article](#)
- <http://www.wag.caltech.edu/home/jsu/Summary/GroundStateExamples.html> (réaction H₂ + H)
- http://fr.wikipedia.org/wiki/Surface_d%27%C3%A9nergie_potentielle
- http://en.wikipedia.org/wiki/Potential_energy_surface
- <http://www.personal.psu.edu/jba/publications/articles/23.pdf> (HF + H -> H₂ + F)

- [On a New Method of Drawing the Potential Energy Surface](#), Shin Sato, J. Chem. Phys. 23, 592 (1955)
- [Introduction to potential energy surfaces and graphical interpretation](#), Ralph Jaquet (2002)
- [QUANTENMECHANISCHE DEUTUNG DES VORGANGS DER AKTIVIERUNG](#) F. London Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie. Volume 35, Issue 9, pages 552-555, September 1929
- [Computational Chemistry Universitu Minesota](#), vidéos,...
- W H Miller, Recent Advances in Quantum Mechanical Reactive Scattering Theory, Including Comparison of Recent Experiments with Rigorous Calculations of State-to-State Cross Sections for the H/D+H₂→H₂/HD+H Reactions, Annual Review of Physical Chemistry, Vol. 41: 245-281 (Volume publication date October 1990) DOI: 10.1146/annurev.pc.41.100190.001333
- Peterson, Kirk A., Woon, David E., Dunning, Thom H. , Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. IV. The classical barrier height of the H+H₂→H₂+H reaction, Journal of Chemical Physics. 5/15/1994, Vol. 100 Issue 10, p7410

Voir aussi :

- <http://chemistry.stackexchange.com/questions/47665/ballistic-behavior-of-molecules-on-potential-energy-surfaces>
- <http://chemistry.stackexchange.com/questions/50253/compute-minimum-energy-paths-from-arbitrary-positions-on-the-potential-energy-su>
- [Let Students Derive, by Themselves, Two-Dimensional Atomic and Molecular Quantum Chemistry from Scratch](#), Yingbin Ge, J. Chem. Educ., 2016, 93 (12), pp 2033-2039 DOI: 10.1021/acs.jchemed.6b00572

From: <https://dvillers.umons.ac.be/wiki/> - **Didier Villers, UMONS - wiki**

Permanent link: https://dvillers.umons.ac.be/wiki/teaching:progappchim:matplotlib_gallery:potentiel_energy_surface

Last update: **2020/12/07 17:22**

