

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

Sorties graphiques

Lignes de contour

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)

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?rev=1431075703

Last update: **2015/05/08 11:01**

