

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه ارومیه  
وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

۲-۱۸۸

دانشکده علوم  
گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد گرایش شیمی فیزیک  
با عنوان :

مطالعه کوانتوم مکانیکی واکنش های شیمیایی با  
استفاده از سطوح انرژی پتانسیل دو کمینه ای

015802 ارائه دهنده : علی تراشی

استاد راهنما : جناب آقای دکتر هدایت راحمی

استاد مشاور : سرکار خانم دکتر سپیده بانی سعید

تابستان ۱۳۸۰

۳۹۰۷۴

پایان نامه آقای علی تراشی

به تاریخ ۸۰/۷/۱۱

مورد پذیرش هیات محترم داوران با رتبه عالی و نمره ۱۹ نمره قرار گرفت.

استاد راهنما و رئیس هیات داوران

۱. جناب آقای دکتر هدایت راحمی

استاد مشاور

۲. سرکار خانم دکتر سپیده بانو سعید

داور خارجی

۳. جناب آقای دکتر فرامرز طیاری

داور داخلی

۴. جناب آقای دکتر شهریار آشوری

نماینده تحصیلات تکمیلی

۵. جناب آقای دکتر محمد طالبیان

اهلیم ۵:

پدر بزرگوارم،

مادر عزیزم،

همسر گرامی ام و

فرزند عزیزم

## تشکر و قدر دانی:

حمد و سپاس فراوان خداوند متعال را ، که به آدمی قدرت تفکر و اندیشه در پدیده های هستی عطا فرمود و وی را قادر ساخت که با تفحص در جهان آفرینش در آن کشف و بر علم انسان ها بیفزاید.

از استاد گرانقدر جناب آقای دکتر هدایت راحمی که راهنمایی های این پایان نامه را بر عهده داشته و در طول انجام کار همواره از کمک های ارزنده علمی ایشان برخوردار بوده ام و سهم زیادی در رشد علمی و فکری اینجانب داشته اند ، صمیمانه تشکر و قدر دانی می نمایم.

از زحمات استاد محترم سر کار خانم دکتر سپیده بانی سعید که مشاوره این پایان نامه را برعهده داشتند و در طی انجام تحقیق از راهنمایی های ارزشمند ایشان بهره مند شده ام بسیار سپاسگزارم.

از کلیه اساتید ارجمند که اوقات گرانمایه خود را صرف مطالعه و بررسی این پایان نامه خواهند نمود پیشاپیش تشکر و قدر دانی می نمایم.

از کلیه اساتید گروه شیمی ، فیزیک و ریاضی که اینجانب را راهنمایی نموده و در تکمیل این پایان نامه همکاری داشته اند تشکر می نمایم.

از بخش کامپیوتر دانشکده علوم به خاطر همکاری های صمیمانه شان سپاسگزارم. از کلیه دوستان و عزیزانی که تسهیلات لازم جهت ادامه تحصیل بنده فراهم نمودند ، کمال تشکر و قدردانی می نمایم.

| عنوان          | صفحه   |
|----------------|--------|
| چکیده .....    | یازده  |
| Abstract ..... | دوازده |

### فصل اوّل : مقدمه و تاریخچه

|                            |   |
|----------------------------|---|
| ۱-۱- مقدمه .....           | ۱ |
| ۲-۱- تعریف حالت گذار ..... | ۶ |
| ۳-۱- فمتو شیمی .....       | ۷ |
| ۴-۱- فرصت های جدید .....   | ۸ |
| ۵-۱- نکات مهم .....        | ۸ |

### فصل دوّم : نظریه

|   |    |
|---|----|
| ۱-۲- نظریه .....  | ۱۱ |
| ۲-۲- محاسبهٔ عناصر ماتریس انرژی جنبشی، $HK_{jk}$ .....                  | ۱۸ |
| ۳-۲- تابع پتانسیل تکه به تکه .....                                      | ۲۱ |
| ۱-۳-۲- تابع پتانسیل تکه به تکه، با سد پتانسیل کمینه دار به فرم I .....  | ۲۴ |
| ۲-۳-۲- تابع پتانسیل تکه به تکه، با سد پتانسیل بیشینه دار .....          | ۲۴ |
| ۳-۳-۲- تابع پتانسیل تکه به تکه، با سد پتانسیل کمینه دار به فرم II ..... | ۲۵ |
| ۴-۲- محاسبهٔ عناصر ماتریس انرژی پتانسیل، $HU_{jk}$ .....                | ۲۹ |
| ۵-۲- قطری کردن ماتریس، $H_{jk}$ .....                                   | ۳۱ |
| ۶-۲- ممان جهش احتمال جهش و شدت جذب نسبی زیر قرمز .....                  | ۳۴ |
| ۷-۲- تونل زنی .....   | ۳۴ |

فصل سوم : محاسبات شکل ها و جدول ها

- ۳-۱- نحوه شماره گذاری و کمیت های بکار رفته در برنامه های رایانه ای ..... ۳۹
- ۳-۲- نمودارهای نوسانگر هماهنگ ..... ۴۲
- ۳-۳- نتایج حاصله برای پتانسیل تکه به تکه با سد پتانسیل کمینه دار ، شکل (۲-۲) ..... ۴۳
- ۳-۴- نتایج حاصله برای پتانسیل تکه به تکه با سد پتانسیل بیشینه دار ، شکل (۳-۲) ..... ۵۸
- ۳-۵- نتایج حاصله برای پتانسیل تکه به تکه با سد پتانسیل کمینه دار ، شکل (۴-۲) ..... ۷۳

فصل چهارم : نتیجه گیری

- ۴-۱- سطوح انرژی پتانسیل ..... ۸۷
- ۴-۲- کمپلکس فعال ..... ۸۸
- ۴-۳- انرژی فعال سازی ..... ۹۰
- ۴-۴- برنامه های رایانه ای ..... ۹۰

ضمیمه ..... ۹۳

ضمیمه الف - برنامه رایانه ای شماره یک به زبان *Qbasic* ..... ۹۵

ضمیمه ب - برنامه رایانه ای شماره دو به زبان *Qbasic* ..... ۱۱۷

ضمیمه ج - برنامه رایانه ای شماره سه به زبان *Qbasic* ..... ۱۳۹

منابع ..... ۱۴۲

## فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱): اولین PES و مسیر محاسبات برای واکنش  $H + H_2$  ..... ۴
- شکل (۲-۱): نمودارهای مسیر واکنش در انواع متفاوت واکنش‌های بطورکلی نشاندار بوسیله سه جسم  $A$ ،  $B$  و  $C$  که نشان دهنده اتم یا ملکول اند ..... ۶
- شکل (۳-۱): مقیاس‌های زمانی و وسعت پدیده‌های فوق‌العاده سریع در تغییرات فیزیکی، شیمیایی و زیستی ..... ۹
- شکل (۱-۲): ورقه پتانسیل برای واکنش (۱-۲) بعضی از انتقالات ارتعاشی که تابع قواعد انتخاب می‌باشند در شکل نشان داده شده است ..... ۱۱
- شکل (۲-۲): تابع پتانسیل از ترکیب دو تابع مورس با یک تابع نوسانگر هماهنگ ساده تشکیل شده بطوریکه سد پتانسیل دارای کمینه است ..... ۲۱
- شکل (۳-۲): تابع پتانسیل از ترکیب دو تابع مورس با یک تابع نوسانگر هماهنگ ساده ساخته شده بطوریکه سد پتانسیل دارای بیشینه است ..... ۲۱
- شکل (۴-۲): تابع پتانسیل از ترکیب دو تابع مورس و سه تابع نوسانگر هماهنگ ساده تشکیل شده و امکان تغییر متغیرهای  $U_{min}$  و  $U_{max}$  در نظر گرفته شده است ..... ۲۲
- شکل (۵-۲): نمایش فرآیند تونل زنی، در واقع آنچه که رسم شده قسمت حقیقی تابع موج می‌باشد ..... ۳۵
- شکل (۱-۲-۳): نمودارهای اولین هشت تابع موجی نوسانگر هماهنگ با توجه به برنامه‌های یک و دو ..... ۴۲
- شکل (۱-۳-۳): نمودار PES و سطوح انرژی در مقابل  $\xi$ ،  $U_{min} = 0$  و  $y = 0.1 C_{NC}$  ..... ۴۳
- شکل (۲-۳-۳): نمودارهای توابع موجی اولین پانزده سطح انرژی با متغیرهای تعریف شده در شکل (۱-۳-۳) ..... ۴۳
- شکل (۳-۳-۳): نمودارهای PES، سطوح انرژی و توابع موجی با متغیرهای تعریف شده در شکل (۱-۳-۳) ..... ۴۵
- شکل (۴-۳-۳): نمودار PES، سطوح انرژی و احتمال یافت  $(\psi\psi^*)$  با متغیرهای تعریف شده در شکل (۱-۳-۳) ..... ۴۶
- شکل (۵-۳-۳): طیف ارتعاشی پیش‌بینی شده با توجه به پتانسیل شکل (۱-۳-۳) ..... ۴۶
- شکل (۶-۳-۳): نمودار PES و سطوح انرژی در مقابل  $\xi$ ،  $U_{min} = 0.1 C_{NC}$  و  $y = 0.3 C_{NC}$  ..... ۴۷
- شکل (۷-۳-۳): نمودارهای PES، سطوح انرژی و توابع موجی با متغیرهای تعریف شده در شکل (۶-۳-۳) ..... ۴۷
- شکل (۸-۳-۳): نمودار PES، سطوح انرژی و احتمال یافت  $(\psi\psi^*)$  با متغیرهای تعریف شده در شکل (۶-۳-۳) ..... ۴۸
- شکل (۹-۳-۳): طیف ارتعاشی پیش‌بینی شده با توجه به پتانسیل شکل (۶-۳-۳) ..... ۴۹
- شکل (۱۰-۳-۳): نمودار PES و سطوح انرژی در مقابل  $\xi$ ،  $U_{min} = 0.5 C_{NC}$  و  $y = 0.7 C_{NC}$  ..... ۵۰
- شکل (۱۱-۳-۳): نمودارهای PES، سطوح انرژی و توابع موجی با متغیرهای تعریف شده در شکل (۱۰-۳-۳) ..... ۵۰
- شکل (۱۲-۳-۳): نمودار PES، سطوح انرژی و احتمال یافت  $(\psi\psi^*)$  با متغیرهای تعریف شده در شکل (۱۰-۳-۳) ..... ۵۱
- شکل (۱۳-۳-۳): طیف ارتعاشی پیش‌بینی شده با توجه به پتانسیل شکل (۱۰-۳-۳) ..... ۵۲
- شکل (۱۴-۳-۳): نمودار PES و سطوح انرژی در مقابل  $\xi$ ،  $U_{min} = 0.8 C_{NC}$  و  $y = C_{NC}$  ..... ۵۳
- شکل (۱۵-۳-۳): نمودارهای PES، سطوح انرژی و توابع موجی با متغیرهای تعریف شده در شکل (۱۴-۳-۳) ..... ۵۳



## فهرست شکل ها

- شکل (۱۶-۳-۳): نمودار  $PES$  ، سطوح انرژی و احتمال یافت  $(\psi\psi^*)$  با متغیر های تعریف شده در شکل (۱۴-۳-۳). ۵۵
- شکل (۱۷-۳-۳): طیف ارتعاشی پیش بینی شده با توجه به پتانسیل شکل (۱۵-۳). ۵۷
- شکل (۱-۴-۳): نمودار  $PES$  و سطوح انرژی در مقابل  $\xi$  ،  $U_{max} = 0.1 C_{NC}$  و  $y = 0$  . ۵۸
- شکل (۲-۴-۳): نمودارهای توابع موجی اولین پانزده سطح انرژی با متغیر های تعریف شده در شکل (۱-۴-۳). ۵۸
- شکل (۳-۴-۳): نمودارهای  $PES$  ، سطوح انرژی و توابع موجی با متغیر های تعریف شده در شکل (۱-۴-۳). ۶۰
- شکل (۴-۴-۳): نمودار  $PES$  ، سطوح انرژی و احتمال یافت  $(\psi\psi^*)$  با متغیر های تعریف شده در شکل (۱-۴-۳). ۶۱
- شکل (۵-۴-۳): طیف ارتعاشی پیش بینی شده با توجه به پتانسیل شکل (۱-۴-۳). ۶۱
- شکل (۶-۴-۳): نمودار  $PES$  و سطوح انرژی در مقابل  $\xi$  ،  $U_{max} = 0.3 C_{NC}$  و  $y = 0.1 C_{NC}$  . ۶۲
- شکل (۷-۴-۳): نمودارهای  $PES$  ، سطوح انرژی و توابع موجی با متغیر های تعریف شده در شکل (۶-۴-۳). ۶۲
- شکل (۸-۴-۳): نمودار  $PES$  ، سطوح انرژی و احتمال یافت  $(\psi\psi^*)$  با متغیر های تعریف شده در شکل (۶-۴-۳). ۶۳
- شکل (۹-۴-۳): طیف ارتعاشی پیش بینی شده با توجه به پتانسیل شکل (۶-۴-۳). ۶۴
- شکل (۱۰-۴-۳): نمودار  $PES$  و سطوح انرژی در مقابل  $\xi$  ،  $U_{max} = 0.7 C_{NC}$  و  $y = 0.5 C_{NC}$  . ۶۵
- شکل (۱۱-۴-۳): نمودارهای  $PES$  ، سطوح انرژی و توابع موجی با متغیر های تعریف شده در شکل (۱۰-۴-۳). ۶۵
- شکل (۱۲-۴-۳): نمودار  $PES$  ، سطوح انرژی و احتمال یافت  $(\psi\psi^*)$  با متغیر های تعریف شده در شکل (۱۰-۴-۳). ۶۶
- شکل (۱۳-۴-۳): طیف ارتعاشی پیش بینی شده با توجه به پتانسیل شکل (۱۰-۴-۳). ۶۸
- شکل (۱۴-۴-۳): نمودار  $PES$  و سطوح انرژی در مقابل  $\xi$  ،  $U_{max} = C_{NC}$  و  $y = 0.8 C_{NC}$  . ۶۹
- شکل (۱۵-۴-۳): نمودارهای  $PES$  ، سطوح انرژی و توابع موجی با متغیر های تعریف شده در شکل (۱۴-۴-۳). ۶۹
- شکل (۱۶-۴-۳): نمودار  $PES$  ، سطوح انرژی و احتمال یافت  $(\psi\psi^*)$  با متغیر های تعریف شده در شکل (۱۴-۴-۳). ۷۱
- شکل (۱۷-۴-۳): طیف ارتعاشی پیش بینی شده با توجه به پتانسیل شکل (۱۴-۴-۳). ۷۲
- شکل (۱-۵-۳): نمودار  $PES$  و سطوح انرژی در مقابل  $\xi$  ،  $U_{max} = 0.1 C_{NC}$  و  $U_{min} = 0$  . ۷۳
- شکل (۲-۵-۳): نمودارهای توابع موجی اولین پانزده سطح انرژی با متغیر های تعریف شده در شکل (۱-۵-۳). ۷۳
- شکل (۳-۵-۳): نمودارهای  $PES$  ، سطوح انرژی و توابع موجی با متغیر های تعریف شده در شکل (۱-۵-۳). ۷۵
- شکل (۴-۵-۳): نمودار  $PES$  ، سطوح انرژی و احتمال یافت  $(\psi\psi^*)$  با متغیر های تعریف شده در شکل (۱-۵-۳). ۷۶
- شکل (۵-۵-۳): طیف ارتعاشی پیش بینی شده با توجه به پتانسیل شکل (۱-۵-۳). ۷۶
- شکل (۶-۵-۳): نمودار  $PES$  و سطوح انرژی در مقابل  $\xi$  ،  $U_{max} = 0.3 C_{NC}$  و  $U_{min} = 0.1 C_{NC}$  . ۷۷
- شکل (۷-۵-۳): نمودارهای  $PES$  ، سطوح انرژی و توابع موجی با متغیر های تعریف شده در شکل (۶-۵-۳). ۷۷
- شکل (۸-۵-۳): نمودار  $PES$  ، سطوح انرژی و احتمال یافت  $(\psi\psi^*)$  با متغیر های تعریف شده در شکل (۶-۵-۳). ۷۸
- شکل (۹-۵-۳): طیف ارتعاشی پیش بینی شده با توجه به پتانسیل شکل (۶-۵-۳). ۷۹
- شکل (۱۰-۵-۳): نمودار  $PES$  و سطوح انرژی در مقابل  $\xi$  ،  $U_{max} = 0.7 C_{NC}$  و  $U_{min} = 0.5 C_{NC}$  . ۸۰
- شکل (۱۱-۵-۳): نمودارهای  $PES$  ، سطوح انرژی و توابع موجی با متغیر های تعریف شده در شکل (۱۰-۵-۳). ۸۰

## فهرست شکل ها

- شکل (۱۲-۵-۳): نمودار PES ، سطوح انرژی و احتمال یافت  $(\psi\psi^*)$  با متغیر های تعریف شده در شکل (۱۰-۵-۳). ۸۱.
- شکل (۱۳-۵-۳): طیف ارتعاشی پیش بینی شده با توجه به پتانسیل شکل (۱۰-۵-۳) ..... ۸۲
- شکل (۱۴-۵-۳): نمودار PES و سطوح انرژی در مقابل  $\xi$  ،  $U_{\max} = C_{NC}$  و  $U_{\min} = 0.8 C_{NC}$  ..... ۸۳
- شکل (۱۵-۵-۳): نمودارهای PES ، سطوح انرژی و توابع موجی با متغیر های تعریف شده در شکل (۱۴-۵-۳) ۸۳
- شکل (۱۶-۵-۳): نمودار PES ، سطوح انرژی و احتمال یافت  $(\psi\psi^*)$  با متغیر های تعریف شده در شکل (۱۴-۵-۳) ۸۴
- شکل (۱۷-۵-۳): طیف ارتعاشی پیش بینی شده با توجه به پتانسیل شکل (۱۴-۵-۳) ..... ۸۶
- شکل (۱-۴): نقشه کرانه مربوط به سطح انرژی پتانسیل واکنش  $H + H_2$  به ازای  $\theta = 180^\circ$  . این نمودار بجای صفر از  $R_{ab} = R_{bc} = 0.5A^\circ$  شروع می شود ..... ۸۹

## فهرست جداول

- جدول (۱-۲): عناصر غیر صفر ماتریس  $HK_{jk}$  ..... ۲۰
- جدول (۱-۳): اختصارات استفاده شده در ترسیم نمودارها ..... ۳۹
- جدول (۲-۱-۳): عناصر غیر صفر ماتریس انرژی جنبشی با توجه به هریک از برنامه های ضمیمه الف و ب ..... ۴۰
- جدول (۳-۱-۳): ضرایب چند جمله ای های هریت تا  $n = 20$  ..... ۴۱

نتایج محاسبه  $\bar{v}_{i,j}$ ،  $R_{i,j}$ ،  $A_{i,j}$  و  $I_{i,j}$  از برنامه شماره ۱ برای  $I_{i,j}$  بزرگتر از ۰،۰۱:

- جدول (۱-۳-۳): با توجه به داده های شماره ۱ ..... ۴۶
- جدول (۲-۳-۳): با توجه به داده های شماره ۲ ..... ۴۹
- جدول (۳-۳-۳): با توجه به داده های شماره ۳ ..... ۵۲
- جدول (۴-۳-۳): با توجه به داده های شماره ۴ ..... ۵۷
- جدول (۱-۴-۳): با توجه به داده های شماره ۵ ..... ۶۱
- جدول (۲-۴-۳): با توجه به داده های شماره ۶ ..... ۶۳
- جدول (۳-۴-۳): با توجه به داده های شماره ۷ ..... ۶۸
- جدول (۴-۴-۳): با توجه به داده های شماره ۸ ..... ۷۲

نتایج محاسبه  $\bar{v}_{i,j}$ ،  $R_{i,j}$ ،  $A_{i,j}$  و  $I_{i,j}$  از برنامه شماره ۲ برای  $I_{i,j}$  بزرگتر از ۰،۰۱:

- جدول (۱-۵-۳): با توجه به داده های شماره ۱ و ۱ ..... ۷۶
- جدول (۲-۵-۳): با توجه به داده های شماره ۱ و ۲ ..... ۷۹
- جدول (۳-۵-۳): با توجه به داده های شماره ۱ و ۳ ..... ۸۲
- جدول (۴-۵-۳): با توجه به داده های شماره ۱ و ۴ ..... ۸۶

## مکانیک کوانتوم، دینامیک و مکانیسم واکنش های جانیشینی

مطالعه دینامیک و مکانیسم واکنش ها نقش مهمی در شیمی بازی می کند. در این پروژه مکانیک کوانتوم، دینامیک و مکانیسم واکنش های جانیشینی مطالعه شده است که در آن یک پیوند شیمیایی ضعیف،  $A-B$ ، از مولکول واکنش کننده شکسته می شود و پیوندی نسبتاً قویتر،  $B-C$ ، در جای دیگر تشکیل می گردد.



مکانیسم و دینامیک واکنش (۱)، که سطح انرژی پتانسیل آن یک چاه سه کمینه ای غیر متقارن یک بعدی (PES) می باشد توضیح داده شده است. تنها شیوه کششی پیوند مورد بحث مطرح می شود. کمپلکس حالت واسط مولکولی واقعی در نظر گرفته شده و PES آن بوسیله ترکیب دو تابع مورس و چندین تابع نوسانگر هماهنگ که رو به بالا یا پایین گذاشته می شود ساخته شده است. فقط سطوح انرژی ارتعاشی در نظر گرفته شده است. مولکول های مورد بحث با تابش فوتون های مادون قرمز یا از طریق برخوردها می توانند فعال (برانگیخته) شوند. دینامیک واکنش  $H_2 + H \rightarrow H + H_2$  توسط سه نوع تابع پتانسیل مورد مطالعه قرار گرفته و مطالعات نشان می دهد که تونل زنی در ترازهای قبل از تفکیک پیوند رخ می دهد. تابع موجی ترکیب خطی از  $n$  نوسانگر هماهنگ ساده، معادله (۲)، می باشد.  $\psi_j(\xi)$  تابع موجی و  $\phi_i(\xi)$  تابع موجی نوسانگر هماهنگ و مجموع شامل همه توابع نوسانگر است که در عمل محدود انتخاب می گردد.

$$\psi_j(\xi) = \sum_{i=1}^n c_{ij} \phi_i(\xi) \quad (2)$$

از روش وردشی، برای محاسبه مقادیر سطوح انرژی و بدست آوردن توابع ویژه استفاده شده است. همچنین ممان جهش نسبی،  $R_{ij}$  معادله (۳)، احتمال جهش،  $A_{ij}$  معادله (۴)، و شدت جذب نسبی،  $I_{ij}$  معادله (۵) محاسبه شده است. اینجا  $k$  ثابت بلتزمن و  $T$  دمای مطلق می باشد.

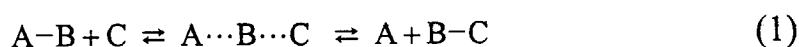
$$R_{ij} = \langle \psi_i | \xi | \psi_j \rangle \quad (3)$$

$$A_{ij} = E_{ij} |R_{ij}|^2; E_{ij} = E_j - E_i \quad (4)$$

$$I_{ij} = A_{ij} \exp\left(\frac{E_{i0}}{kT}\right) \quad (5)$$

## Quantum mechanics, dynamics and Mechanism of Displacement Reactions

The study of dynamics and mechanism of reactions play an important role in chemistry. In present work quantum mechanical study of an isolated single reaction is presented. In which a weak chemical bond of reacting molecule A-B is dissociate and a rather stronger bond somewhere else, B-C forms, reaction (1).



The proposed mechanism and dynamics for reaction (1), is presented with one dimensional unsymmetrical triple well potential energy surfaces, (PES). Only the stretch mode of the involved bond is considered. Transition complex being a real molecule and its PES is constructed by combing two morse type function and several harmonic oscillator potential energy functions which are put up and down For another approximation it is considered that the vibrational energy levels are the only available energy levels. Involved molecules can be activated (excited) with infrared photon irradiation or by collisions. The wavefunction is taken a liner combination of first n harmonic oscillator, and we used n to n=29 Eq(2).

$$\psi_j(\xi) = \sum_{i=1}^n c_{ij} \phi_i(\xi) \quad (2)$$

Variation method is used to calculate the values of energy levels and to construct Eigenfunctions, Eq(2). Also the relative transition moments,  $R_{ij}$ , Eq(3) relative transition probabilities,  $A_{ij}$ , Eq(4) and relative intensities,  $I_{ij}$ , Eq(5) are calculated.

$$R_{ij} = \langle \psi_i | \xi | \psi_j \rangle \quad (3)$$

$$A_{ij} = E_{ij} |R_{ij}|^2 ; E_{ij} = E_j - E_i \quad (4)$$

$$I_{ij} = A_{ij} \exp\left(\frac{E_{io}}{kT}\right) \quad (5)$$

Here,  $k$  is the boltzmann constant, and  $T$  is the absolute temperature.

فصل اوّل

مقدمہ و تاریخچه

## ۱-۱- مقدمه و تاریخچه

توصیف جدی میکروسکپی از سینتیک واکنش نیاز به مطالعه مفصل دینامیک مولکولی، تمرین پرخرج و صرف زمان دارد. روی هم رفته برای فهمیدن سینتیک واکنش فقط نیاز داریم چگونگی سینتیک ماده حد واسط را بفهمیم، اغلب کمپلکس واسط واکنش می کند تا محصول را تولید نموده، یا دوباره به واکنش کننده تفکیک شود. مطالعات آزمایشی و محاسباتی احتیاج به موشکافی دینامیک پیچیده واکنش ها دارد. مولکولهای واکنش دهنده و محصول می توانند انرژی های ارتعاشی متفاوت، زوایای جهت گیری متنوع و حالات کوانتومی داخلی مختلفی داشته باشند. آزمایش ها و نظریه های پیشرفته، چنین جنبه های میکروسکپی را مطالعه نموده و مستقیماً ساختمان و مدت زندگی حالات گذار واکنش را تحقیق می کنند و زمینه تحقیقاتی مهمی را پدید آورده اند.<sup>(۱)</sup> نظریه نقش ویژه ای را در دینامیک واکنش های شیمیایی بازی میکند و اغلب برای استخراج اطلاعات مفید از نتایج تجربی آگاهی از آن یک ضرورت است. اکنون در واکنشهای ساده فاز گازی نظریه دینامیک واکنش میتواند به تفصیل پیشگویی ها را با دقتی که با تجربه قابل مقایسه است فراهم کند<sup>(۲)</sup>، بهر حال نظریه تقریباً در اکثر مسائل پیچیده، نظیر واکنشهای مولکول های چند اتمی<sup>(۳)</sup> و واکنش ها در سطوح جامد<sup>(۴)</sup> و در محلول ها<sup>(۵)</sup> گسترده شده است. قبل از اینکه محاسبات معتبر ممکن شود زمینه نظری دینامیک واکنش ها منتظر نسل جدید از رایانه های سریع با ظرفیت های وسیع حافظه بود. این دلیلی است که چرا حوزه دینامیک واکنش کوانتومی بطور بی سابقه در حال پیشرفت است. محاسبات کوانتومی دینامیک واکنش نتایج صریحی فراهم می کنند و برای امتحان صحت بیشتر نظریه های تقریبی می توانند مورد استفاده قرار بگیرند. با پیشرفت های نظری اخیر قادر هستیم بدون تقریب های دینامیکی محاسبات واکنشها انجام گردند.

مطالعه مکانیسم واکنش نقش مهمی را در شیمی بازی می کند. بوسیله درک جزئیات مسیرها و اثرات ساختمانی واکنش ها، شیمیدان ها نه تنها یاد می گیرند چگونه آنها را کنترل کنند تا محصولات جالب بدست آورند بلکه همچنین علم شیمی جدیدی را کشف و اختراع می کند. اکثر مکانیسم های شیمی به فهم اثرات ساختمانی و انرژی های مربوط به واکنش پذیری<sup>(۶)</sup> اختصاص دارد. می خواهیم مکانیک کوانتوم، دینامیک و مکانیسم واکنش های جانشینی را مطالعه کنیم. ثابت سرعت واکنش طبق رابطه زیر با دما تغییر می کند: