مجله شیمی کوانتومی و اسپکتروسکوپی
۱:۳ (۱۳۹۰) ۵۳ -۸٤
Journal of Quantum Chemistry and Spectroscopy (JQCS)

محاسبه ثابت سرعت گرمایی برای فاز گازی واکنش:
$CH_3O_2+O_3 \rightarrow CH_4O+2O_2$

ایمان خسروی*، شفیع کیوان
دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قشم، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، قشم، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۶/۱۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۸/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۹/۱۴

چکیده

ثابت سرعت واکنش CH۳O۲+O۳→CH۳O+۲O۲ بین دماهای ۲۹۸/۱۵ تا ۲۷۷۳/۱۵ کلوین و فشار ۱ اتمسفر، در فاز گازی با نظریه حالت گذار بررسی شده است. مواد واکنش‌دهنده، فرآورده‌ها و حدواسط با سه روش HF، MP۲ و B۳LYP و ۶ مجموعه پایه با استفاده از برنامه GAUSSIAN۰۳ بهینه شده‌اند.

همچنین اثر تونل زنی مکانیک کوانتومی در ثابت سرعت لحاظ شده است. ثابت سرعت به‌دست آمده، در سطح محاسباتی B۳LYP/cc-pDVZ با داده‌های تجربی موجود مطابقت خوبی را نشان داده است. بر اساس نتایج بدست آمده ثابت سرعت بین دمای ۲۹۸/۱۵ تا ۲۷۷۳/۱۵ به‌صورت زیر با دما تغییر می کند: $k(T)=(۳.۶۶۱۸\times۱۰^{-۳۱})T^{۵.۸۹۹۹}\exp(-۴۷۳.۸۰۲/T)$ cm۳.molecule-۱.s-۱

اثر بازدارندگی NO بر روی واکنش CH۳O۲+O۳→ P نیز بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهند که مولکول NO مطابق واکنش زیر، رادیکال CH۳O۲ را از بین می‌برد: CH۳O۲+NO→CH۳O+NO۲ در واقع، NO نقش یک بازدارنده را بازی می کند.

واژه‌های کلیدی: اوزون، رادیکال متیل پروکسی، Ab initio، بازدارنده، ثابت سرعت.

*__عهده دار مکاتبات:__ ایمان خسروی
__نشانی:__ قشم- دانشگاه آزاد اسلامی- گروه شیمی- صندوق پستی: ۷۹۵۱۵/۱۳۹۳
__تلفن:__ ۰۹۱۶۳۴۴۸۲۱۷ __پست الکترونیکی:__ ImanKhosravi59@yahoo.com

۱. مقدمه

رادیکال هیدروکسیل(OH) یکی از مهمترین واکنش‌دهنده‌های فضاشیمیایی در هواکره است. رادیکال هیدروکسیل بوسیله‌ی واکنش‌های مولکول‌های آب با اوزون تشکیل می‌شود و به سرعت، با مقدار ناچیزی از مولکول‌های گازی محیط واکنش می‌دهد. چنین واکنش‌هایی، واکنش‌های شیمیایی زنجیره‌ای در اتمسفر را آغاز می‌کنند. اتم هیدروژن جدا شده بوسیله رادیکال OH نقش مهمی در تخریب انواع ترکیب‌های آلی فرار (VOCs) در اتمسفر دارد[۱]. ترکیب‌های آلی فرار(VOCs) در اتمسفر حاصل فعالیت موجودات زنده‌اند، که آلکان‌ها طبقه مهمی از آنها هستند. آلکان‌ها از سوخت‌های بنزینی و گازوئیلی وسائل نقلیه و هم چنین تبخیر حلال‌های آلکانی در اتمسفر رها می‌شوند[۱].

در مجاورت نور خورشید یک آلکان با هیدروکسیل واکنش می‌دهد و یک هیدروژن از آلکان جدا می‌شود و فرآورده، رادیکال آلکیل و آب است[۵-۲]:

$$RH+OH\rightarrow O+H_2O \qquad (۱)$$

سپس رادیکال آلکیل (O) بدست آمده با O_2 تا تشکیل پروکسیل (ROO) واکنش می‌دهد. طی بررسی اکسیداسیون متان که شامل رادیکال‌ها، یون‌ها و مولکول‌های گوناگون است، رادیکالی به نام میتل پروکسی($CH_3\dot{O}_2$)وجود دارد، که نقش مهمی در واکنش‌های حدواسط در شیمی اتمسفری ایفا می‌کند. این ترکیب، رادیکالی فعال است که مسئول تشکیل اوزون در نواحی شهری استرادیکال‌های آلی پروکسی (RO_2) (R یک گروه آلکیل یا آسیل است)، در تولید اوزون در تروپوسفر از طریق برهم‌کنش با گونه‌های نیتروژن فعال اهمیت دارند[۱۰-۶ و۴-۳].

$$RO_2+NO\rightarrow RO+NO_2 \qquad (۲)$$

$$RO+O_2\rightarrow R'CHO+HO_2 \qquad (۳)$$

$$HO_2+NO\rightarrow HO+NO_2 \qquad (۴)$$

$$NO_2+h\upsilon\rightarrow NO+O_2 \qquad (۵)$$

$$O+O_2\rightarrow O_3 \qquad (۶)$$

تحت شرایطی از مقادیر کم NO_X، ($x=۲،۱$) برای نمونه در تروپوسفر، واکنش رادیکال‌های HO_2 می‌تواند، باعث کاهش عمده‌ای درO_3 شود[۱۱و۳] .

$$HO_2+O_3\rightarrow HO+2O_2 \qquad (۷)$$

بنابراین، بسته به میزانNO_x، رادیکال پروکسی یک منبع تولید، یا عاملی برای از بین رفتنO_3 است. واکنش متیل پروکسی با اوزون برای نخستین بار توسط Simonaitis و Heicklen مورد بررسی قرار گرفته است و فرآورده‌هایی شبیه به فرآورده‌های واکنش (۷) به دست آمده است[۱۳-۱۲و۳]:

$$CH_3O_2+O_3\rightarrow CH_3O+2O_2 \qquad (۸)$$

۲. روش محاسباتی

تمام داده‌ها با استفاده از برنامهGAUSSIANO۳ به‌دست آمده است. ساختار واکنش‌دهنده‌ها، فرآورده‌ها و حالت گذار (TS) بطور کامل در روش‌هایHF،MP۲ و B۳LYP و با ۶ مجموعه‌پایه-۶ ۳۱+G(d)و ۳۱++G(d,P)-۶ و۳۱۱+G(d)-۶ و ۳۱۱++G(d,P)-۶ و ang-cc-pVDZ بهینه شده‌اند. هم چنین برای رادیکال‌ها از توابع موج نامحدود با لایه باز(Unrestricted Open-Shell Wave functions) استفاده شده است.

۳. نتایج و بحث

بررسی‌های انجام شده در این پروژه شامل ۶ مرحله به شرح زیر است:

۱- مطالعه و بررسی واکنش‌های اکسایش متان

۲- بهینه‌سازی ساختارهای مواد واکنش‌دهنده و فرآورده در واکنش$CH_3O_2+O_3\rightarrow CH_3\dot{O}+2O_2$

۳- تعیین، بهینه سازی و بررسی ساختار حالت گذرا

۴- محاسبه خطای انطباق مجموعه پایه (BSSE)

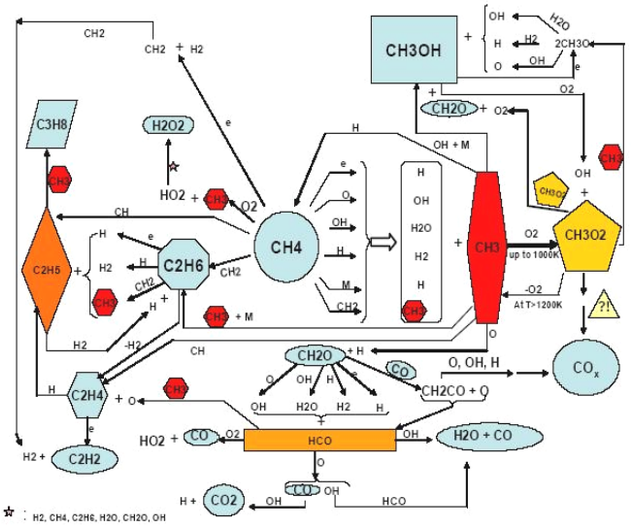
۵- بررسی ثابت سرعت واکنش$CH_3O_2+O_3\rightarrow CH_3\dot{O}+2O_2$ با استفاده از نظریه‌ی حالت گذار (TST)، با در نظر گرفتن اثر تونل‌زنی مکانیک کوانتومی

۶- بررسی اثر بازدارندگی مولکول‌هایNO، بر روی واکنش $CH_3O_2+O_3\rightarrow P$

۳-۱. مطالعه و بررسی واکنش‌های اکسایش متان

در اینجا واکنش اکسایش متان در جهتی بررسی شده است که به رادیکال متیل پروکسی(CH_3O_2) هدایت می‌شود.

علت عمده‌ی مطالعه واکنش‌های متان، بررسی مسیرهای گوناگون و تولید مواد مفید از مواد اولیه غیرمفید یا کم‌کاربرد است. در نمودار زیر تعدادی از مسیرهای گوناگون اکسایش متان نشان داده شده است.



شکل ۱- نمودار نمایش مکانیسم شیمیایی اکسیداسیون متان.

همانگونه که نشان داده شده است، رادیکال متیل پروکسی یکی از فرآورده‌های واکنش اکسایش متان و ماده اولیه برای تشکیل بسیاری از مواد مفید و کاربردی در صنعت است.

رادیکال متیل پروکسی براساس واکنش‌های زیر حاصل می شود[۲۰-۱۴و۳]:

$$CH_4+O_2 \rightarrow CH_3O_2+H \quad (۹)$$

$$\dot{C}H_3+O_2 \rightarrow CH_3O_2 \quad (۱۰)$$

یکی از مسیرهای اکسایش متان، هدایت متان به سوی رادیکال متیل($\dot{C}H_3$) است، که در واکنش‌های زیر نشان داده شده است[۲۳-۲۰و۳]:

$$CH_4+OH \rightarrow (۱۲)CH_4+OH\text{-}H_2O \rightarrow CH_3+H_2O\text{-}H_2O(۱۱)$$

$$CH_3+H_2O \quad (۱۲)$$

$$CH_4+XO \rightarrow CH_3+HOX \quad (X=F, Cl, Br) \quad (۱۳)$$

$$CH_4+NO \rightarrow CH_3+HNO \quad (۱۴)$$

$$CH_4+NO_2 \rightarrow CH_3+HNO_2 \quad (۱۵)$$

$$CH_4+ONO \rightarrow CH_3+trans\text{-}HONO \quad (۱۶)$$

$$CH_4+O \rightarrow CH_3+OH \quad (۱۷)$$

$$CH_4+CH_2 \rightarrow CH_3+CH_3 \quad (۱۸)$$

$$CH_4+H \rightarrow CH_3+H_2 \quad (۱۹)$$

این واکنش‌ها از مکانیسم‌های گوناگون (بعنوان نمونه، از طریق واکنش‌های جانشینی، واکنش‌های رادیکالی و غیره)، واکنش متان را به سوی رادیکال متیل پیش می‌برند.

سپس رادیکال متیل در واکنش با O_2 به سوی رادیکال متیل پروکسی پیش می‌رود[۳]:

$$\dot{C}H_3+O_2 \rightarrow CH_3O_2$$

واکنش رادیکال متیل با مولکول اکسیژن در احتراق و تخریب متان در تروپوسفر و استراتوسفر اهمیت دارد. این واکنش سه مولکولی در محدوده‌ی دمایی و فشاری، با انرژی فعال سازی نزدیک به صفر به‌دست می‌آید[۱۹].

$$\dot{C}H_3+O_2+M \rightarrow CH_3O_2$$

متعاقب آن رادیکال متیل پروکسی، با خود واکنشی یا واکنش با گونه‌های اتمسفری، مانند O_3، NO، NO_2، SO_2 موضوع‌های جالب سینتیکی را بوجود می‌آورند[۱۸-۱۶].

رادیکال‌های پروکسی حدواسط‌های مهمی، در بسیاری از واکنشها در نور شیمی، پرتو شیمی، شیمی اتمسفری و احتراق هستند. به دلیل افزایش در تولید وتبدیل انرژی و نتایج کاربرد رادیکال‌های پروکسی، نیاز شدید به طراحی مکانیسم‌ها و ثابت سرعت دقیق برای واکنش‌های رادیکالی از این نوع افزایش می‌یابد[۴].

همانگونه که بیان شد، این فرآیندها به طور عمده با حمله‌ی رادیکال هیدروکسیل آغاز می‌شوند. به‌عنوان نمونه، یک اتم هیدروژن جدا می‌شود، و رادیکال آلکیل تشکیل می‌شود و متعاقب آن مولکول اکسیژن افزایش می‌یابد. رادیکال‌های آلکیل پروکسی عموماً واکنش‌پذیری کم‌تری نسبت به مولکول‌های لایه بسته، نشان می‌دهند و سپس، با خودشان و با دیگر گونه‌های رادیکالی واکنش می‌دهند[۲۴و۵].

۳-۲. بهینه‌سازی ساختارهای مواد واکنش‌دهنده و فرآورده در واکنش $CH_2O_2+O_2 \rightarrow CH_2O+2O_2$

همانگونه که در شکل۲ الف دیده می‌شود، مولکول اکسیژن دارای تقارن $D_{\infty h}$ است، که بسته به شرایط محیطی، هم اوزون تولید می‌کند و هم از اوزون تولید می‌شود[۱۵].

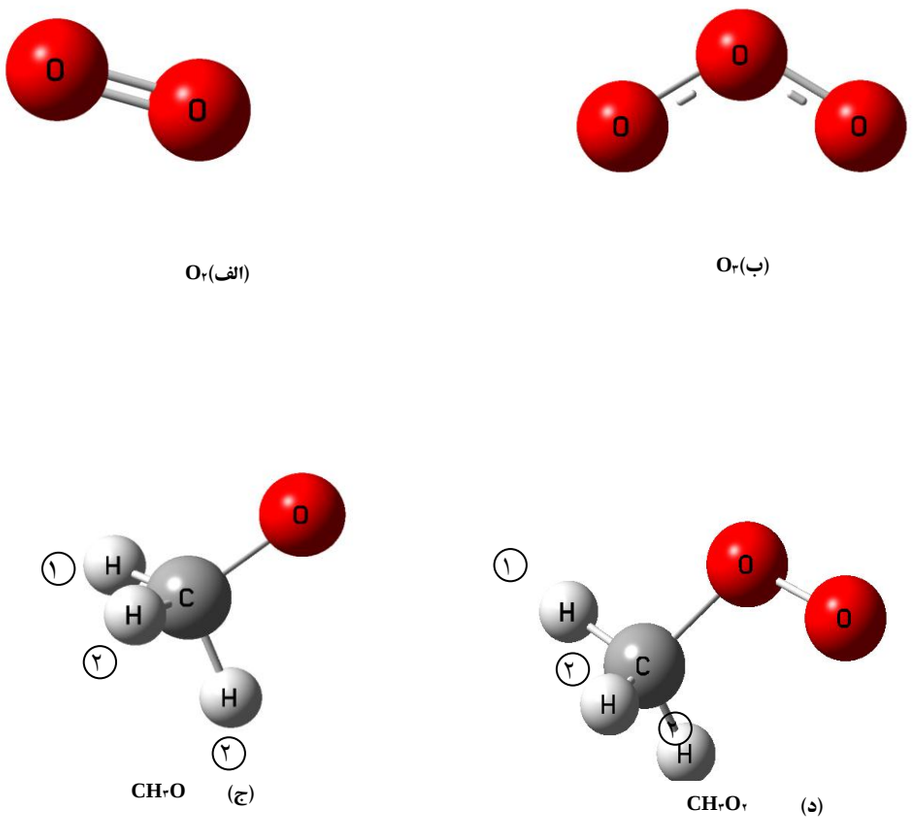
$$O_2+O \rightarrow CH_2O_2$$

$$2O_3 \rightarrow 3O_2$$

ساختار اوزون براساس مدارک و شواهد تجربی از طیف بینی ریزموج، با تقارن C_{2v} (شبیه مولکول آب)، فاصله‌ی O-O، ۱۲۵/۱ پیکومتر و زاویه‌ی O-O-O، ۱۱۶/۷۸ درجه دارد. اتم مرکزی با هیبریداسیون sp^2، با یک جفت الکترون تشکیل شده است، هم چنین اوزون یک مولکول قطبی با گشتاور دو قطبی۰/۵۳۳۷D است[۲۵]. رادیکال متوکسی دارای تقارن C_s است(شکل۲ ج). این مولکول حدواسطی ارزنده برای تولید الکل‌ها و آلدهیدها و بسیاری از مواد صنعتی پرکاربرد است[۲۶].

رادیکال متیل پروکسی همانند متوکسی دارای تقارن C_sاست(شکل۲ د). همچنین این رادیکال یک هسته دوست ضعیف است، زیرا در اکسیژن خود یک الکترون کم دارد.

ساختارهای بهینه شده مواد اولیه (O_2, CH_2O_2) و فرآورده‌ها (CH_2O,O_2)در جدول‌های (۱)، (۲) و (۳) خلاصه شده‌اند و با داده-های تجربی موجود مقایسه شده‌اند[۲۶].



شکل ۲- شمایی از مواد اولیه و فرآورده‌ها. (الف) مولکول اکسیژن (O_2)، (ب) مولکول اوزون (O_2)، (ج) رادیکال متوکسی (CH_2O)، (د) رادیکال متیل پروکسی (CH_2O_2).

جدول۱ - مشخصات ساختارهای بهینه شده مواد اولیه و فرآورده‌ها در روش HF.

گونه و مختصات	HF						داده تجربی
	6-31+G(d)	6-31++G(p,d)	6-311+G(d)	6-311++G(p,d)	cc-pVDZ	Aug-cc-pVDZ	
O۲							
r(OO)	۱/۱۶۹۱	۱/۱۶۹۱	۱/۱۵۸۳	۱/۱۵۸۳	۱/۱۵۹۱	۱/۱۶۲۴	۱/۲۰۷۵
O۳							
r(OO)	۱/۲۰۳۵	۱/۲۰۳۵	۱/۱۹۴۱	۱/۱۹۴۱	۱/۱۹۶۷	۱/۱۹۶۵	۱/۲۵۱
θ(OOO)	۱۱۹/۱۸۷۹	۱۱۹/۱۸۷۹	۱۱۹/۳۹۸۷	۱۱۹/۳۹۸۷	۱۱۸/۹۹۴۳	۱۱۸/۹۶۴۱	۱۱۶/۷۸
CH۳O							
r(CO)							
r(CH۱)	۱/۳۸۳۵	۱/۳۸۳۷	۱/۳۷۸۵	۱/۳۷۹۹	۱/۳۷۸۷	۱/۳۸۳۹	
r(CH۲)	۱/۰۸۸۰	۱/۰۸۸۶	۱/۰۸۸۵	۱/۰۸۹۴	۱/۰۹۵۷	۱/۰۹۴۴	
θ(H۱CO)	۱/۰۸۵۰	۱/۰۸۵۶	۱/۰۸۵۱	۱/۰۸۶۳	۱/۰۹۳۴	۱/۰۹۱۴	
θ(H۲CO)	۱۰۵/۹۸۱۱	۱۰۵/۹۹۵۰	۱۰۶/۱۵۳۵	۱۰۶/۰۶۹۸	۱۰۶/۰۲۳۲	۱۰۵/۹۵۳۵	
	۱۱۱/۳۱۷۸	۱۱۱/۳۸۴۹۹	۱۱۱/۴۹۲۷	۱۱۱/۵۰۸۵	۱۱۱/۸۸۲۹	۱۱۱/۴۳۱۳	
CH۳O۲							
r(OO)							
r(CO)	۱/۲۹۹۷	۱/۲۹۹۶	۱/۲۹۰۱	۱/۲۹۰۱	۱/۲۸۹۹	۱/۲۹۲۴	
r(CH۱)	۱/۴۱۷۸	۱/۴۱۸۳	۱/۴۱۴۹	۱/۴۱۴۹	۱/۴۱۶۵	۱/۴۲۰۸	
r(CH۲)	۱/۰۷۹۹	۱/۰۸۰۵	۱/۰۷۹۵	۱/۰۷۹۵	۱/۰۸۰۷	۱/۰۸۶۲	
θ(COO)	۱/۰۸۰۸	۱/۰۸۱۵	۱/۰۸۱۰	۱/۰۸۱۰	۱/۰۸۲۳	۱/۰۸۷۱	
θ(H۱CO)	۱۱۱/۱۶۴۳	۱۱۱/۱۹۵۱	۱۱۱/۵۶۹۰	۱۱۱/۵۶۹۰	۱۱۱/۵۹۶۷	۱۱۱/۰۲۵۰	
θ(H۲CO)	۱۰۵/۴۵۴۲	۱۰۵/۴۷۱۲	۱۰۵/۶۲۲۰	۱۰۵/۶۲۲۰	۱۰۵/۶۰۰۶	۱۰۵/۶۶۰۱	
	۱۰۹/۸۶۲۹	۱۰۹/۹۰۳۲	۱۰۹/۹۸۳۵	۱۰۹/۹۸۳۵	۱۰۹/۹۶۹۷	۱۰۹/۸۰۶۹	

* طول پیوندها بر حسب Å و زاویه ها بر حسب درجه گزارش شده است. [۱۵، ۲۵]

جدول۲- مشخصات ساختارهای بهینه شده مواد اولیه و فرآورده‌ها در روش MP۲.

گونه و مختصه	MP۲				داده تجربی
	6-31+G(d)	6-31++G(p,d)	6-311+G(d)	cc-pVDZ	
O۲					
r(OO)	۱/۲۴۶۴	۱/۲۴۶۴	۱/۲۲۳۶	۱/۲۳۲۱	۱/۲۰۷۵
O۳					
r(OO)	۱/۳۰۰۶	۱/۳۰۰۶	۱/۲۸۱۹	۱/۲۸۹۳	۱/۲۵۱
θ(OOO)	۱۱۶/۴۹۳۶	۱۱۶/۴۹۳۶	۱۱۷/۰۶۰۶	۱۱۶/۶۲۸۷	۱۱۶/۷۸

ادامه جدول ۲.

CH۳O					
r(CO)	۱/۳۹۰۳				
r(CH۱)	۱/۱۰۱۵	۱/۳۸۸۸	۱/۳۷۸۵	۱/۳۷۸۸	
r(CH۲)	۱/۰۹۵۶	۱/۰۹۷۱	۱/۰۸۸۱	۱/۱۱۰۹	
θ(H۱CO)	۱۰۴/۶۲۵۶	۱/۰۹۱۲	۱/۰۸۵۱	۱/۱۰۶۴	
θ(H۲CO)	۱۱۱/۹۳۷۳	۱۰۴/۶۲۲۳	۱۰۶/۱۵۳۵	۱۰۵/۰۵۰۵	
		۱۱۲/۱۱۱۰	۱۱۱/۴۹۲۷	۱۱۳/۱۵۰۱	
CH۳O۲					
r(OO)					
r(CO)	۱/۳۱۲۰	۱/۳۱۲۴	۱/۲۹۴۸	۱/۳۰۱۷	
r(CH۱)	۱/۴۵۷۴	۱/۴۵۵۴	۱/۴۴۷۲	۱/۴۴۴۹	
r(CH۲)	۱/۰۸۹۳	۱/۰۸۵۴	۱/۰۸۷۹	۱/۰۹۸۳	
θ(COO)	۱/۰۸۹۵	۱/۰۸۵۷	۱/۰۸۸۷	۱/۰۹۹۲	
θ(H۱CO)	۱۱۰/۵۴۲۹	۱۱۰/۴۸۳۶	۱۱۱/۱۲۳۹	۱۱۰/۲۸۴۳	
θ(H۲CO)	۱۰۴/۷۷۷۲	۱۰۴/۸۷۴۹	۱۰۵/۱۹۱۲	۱۰۵/۵۵۷۷	
	۱۰۸/۵۷۲۷	۱۰۸/۶۵۰۹	۱۰۸/۸۴۷۹	۱۰۹/۳۸۹۳	

* طول پیوندها بر حسب Å و زاویه ها بر حسب درجه گزارش شده است.[۱۵، ۲۵]

جدول۳- مشخصات ساختارهای بهینه شده مواد اولیه و فرآورده‌ها در روشB۳LYP.

گونه‌ومختصه	B۳LYP						داده تجربی
	6-31+G(d)	6-31++G(p,d)	6-311+G(d)	6-311++G(p,d)	cc-pVDZ	Aug-cc-pVDZ	
O۲							
r(OO)	۱/۲۱۵۲	۱/۲۱۵۲	۱/۲۰۵۷	۱/۲۰۵۷	۱/۲۰۸۶	۱/۲۰۸۵	۱/۲۰۷۵
O۳							
r(OO)	۱/۲۶۳۴	۱/۲۶۳۴	۱/۲۵۶۲	۱/۲۵۶۲	۱/۲۵۹۷	۱/۲۵۶۵	۱/۲۵۱
θ(OOO)	۱۱۸/۱۳۸۶	۱۱۸/۱۳۸۶	۱۱۸/۴۶۱۷	۱۱۸/۴۶۱۷	۱۱۷/۹۸۴۸	۱۱۸/۰۷۱۴	۱۱۶/۷۸
CH۳O							
r(CO)							
r(CH۱)	۱/۳۷۱۰	۱/۳۷۰۹	۱/۳۶۴۴	۱/۳۶۶۰	۱/۳۶۳۵	۱/۳۶۸۳	
r(CH۲)	۱/۱۱۱۰	۱/۱۱۰۵	۱/۱۰۹۲	۱/۱۰۹۹	۱/۱۱۸۸	۱/۱۱۵۹	
θ(H۱CO)	۱/۱۰۲۲	۱/۱۰۱۵	۱/۰۹۹۷	۱/۱۰۰۲	۱/۱۱۱۷	۱/۱۰۶۲	
θ(H۲CO)	۱۰۵/۱۰۵۳	۱۰۵/۱۴۷۰	۱۰۵/۳۵۴۴	۱۰۵/۲۲۶۲	۱۰۵/۲۷۶۶	۱۰۵/۰۹۰۱	
	۱۱۳/۰۰۵۲	۱۱۳/۱۳۳۹	۱۱۳/۱۴۰۵	۱۱۳/۲۲۲۲	۱۱۴/۰۵۰۳	۱۱۳/۱۵۳۲	
CH۳O۲					۱/۳۱۷۴		

ادامه جدول ۳.

r(OO)	۱/۳۲۳۳	۱/۳۲۳۳	۱/۳۱۷۷	۱/۳۱۷۵	۱/۴۴۷۰	۱/۳۱۷۰	
r(CO)	۱/۴۵۰۶	۱/۴۵۱۳	۱/۴۴۷۹	۱/۴۴۹۹	۱/۰۹۸۵	۱/۴۴۹۰	
r(CH۱)	۱/۰۹۱۹	۱/۰۹۱۲	۱/۰۸۸۹	۱/۰۸۹۲	۱/۰۹۹۹	۱/۰۸۹۰	
r(CH۲)	۱/۰۹۲۵	۱/۰۹۱۹	۱/۰۸۹۸	۱/۰۹۰۲	۱۱۰/۸۳۷۰	۱/۰۹۰۰	
θ(COO)	۱۱۱/۳۰۸۸	۱۱۱/۳۰۳۴	۱۱۱/۶۴۶۷	۱۱۱/۶۸۵۲	۱۰۵/۵۹۹۱	۱۱۱/۱۹۹۹	
θ(H۱CO)	۱۰۵/۲۱۹۲	۱۰۵/۳۰۰۱	۱۰۵/۳۶۹۴	۱۰۵/۳۶۸۲	۱۰۹/۲۶۴۰	۱۰۵/۴۹۹۹	
θ(H۲CO)	۱۰۸/۹۳۰۲	۱۰۸/۹۷۸۹	۱۰۹/۰۱۸۰	۱۰۸/۹۹۸۵		۱۰۹/۰۰۰۰	

* طول پیوندها بر حسب Åو زاویه ها بر حسب درجه گزارش شده است.[۱۵، ۲۵].

همانگونه که ملاحظه می‌شود، روش B۳LYP، ساختارهای بهتری نسبت به روش‌های HF و MP۲ در مقایسه با داده‌های تجربی برای دو مولکول $O_۲$ و $O_۳$ پیش بینی می کند.

فرکانس‌ها بر حسب ($cm^{-۱}$) و انرژی نقطه صفر (ZPE) بر حسب ($kcal.mol^{-۱}$) برای هر یک از مواد اولیه و فرآورده‌ها در جدولهای (۴)، (۵) و (۶) نشان داده شده‌اند. (ضریب‌های مقیاس مربوط به هر سطح محاسباتی در فرکانس‌ها و انرژی‌ها لحاظ شده است[۳۴-۲۷].

جدول٤- فرکانس‌ها و انرژی نقطه صفر (ZPE) برای هر یک از مواد اولیه و فرآورده‌ها در روش HF.

گونه‌ها	HF					
	6-31+G(d)	6-31++G(p,d)	6-311+G(d)	6-311++G(p,d)	cc-pVDZ	Aug-cc-pVDZ
O۲						
فرکانس	۱۷۷۶/۷۸۲۳	۱۷۸۶/۶۶۴	۱۷۹۳/۴۷	۱۸۰۳/۳۹	۱۸۱۳/۷۳۱	۱۸۰۲/۰۷۹
ZPE	۲/۵۲۳	۲/۵۲۳	۲/۵۳۲	۲/۵۳۲	۲/۶۲۸	۲/۶۱۰
O۳						
فرکانس‌ها	۷۶۲/۰۲۸۸	۶۶۲/۷۲۷۱	۷۸۶/۰۲۵۷	۷۶۰/۳۷۳۲	۷۸۷/۸۵۳۲	۷۹۲/۷۰۴۷
	۱۲۸۲/۷۵۶	۱۱۰۱/۹۱۶	۱۲۷۳/۲۱۸	۱۲۸۰/۲۶	۱۲۹۳/۱۶۶	۱۲۹۷/۴۰۲
	۱۳۷۸/۹۳۷	۱۱۳۶/۴۹۹	۱۳۹۱/۰۶۳	۱۳۹۸/۷۵۷	۱۳۹۲/۶۳۸	۱۴۰۴/۳۵۳
ZPE	۴/۰۹۶	۴/۰۹۶	۴/۸۷۲	۴/۸۷۲	۵/۰۳۳	۵/۰۶۲
CH۳O						
فرکانس‌ها	۷۱۹/۰۷۸۸	۷۱۹/۸۰۴۸	۷۲۳/۹۰۰۱	۷۲۹/۴۱۳۸	۷۳۹/۷۶۸۱	۷۲۲/۳۵۸
	۹۹۱/۴۲۹۲	۹۹۰/۲۹۳۲	۹۹۷/۳۶۹۱	۹۹۳/۳۴۴۴	۹۸۶/۹۳۹۳	۹۸۳/۸۸۴۴
	۱۰۸۴/۲۰۶	۱۰۸۵/۶۴۸	۱۰۹۱/۸۸۲	۱۰۹۰/۵۰۵	۱۰۸۸/۹۸۳	۱۰۸۲/۸۲۱
	۱۴۱۷/۹۹۴	۱۴۱۰/۴۵۱	۱۴۱۸/۰۸۶	۱۴۱۱/۲۲۱	۱۳۹۱/۵۳۶	۱۳۹۰/۵۱۶
	۱۴۲۶/۰۷۹	۱۴۱۴/۳۷۳	۱۴۲۶/۱۴۶	۱۴۱۴/۵۷۶	۱۳۹۵/۹۳۷	۱۳۹۳/۲۴۸
	۱۴۹۰/۳۵۲	۱۴۸۳/۷۴۷	۱۴۹۱/۷۳۴	۱۴۸۵/۲۲۲	۱۴۶۹/۳۹۵	۱۴۶۴/۶۲۶
	۲۸۶۱/۷۶۳	۲۸۵۴/۴۱۱	۲۸۵۵/۱۶۵	۲۸۵۳/۱۷۹	۲۸۵۷/۹۴۹	۲۸۶۲/۳۴۲
	۲۹۲۲/۲۳۹	۲۹۱۷/۷۱۹	۲۹۱۲/۹۷۹	۲۹۱۱/۶۹۹	۲۹۲۵/۷۵۳	۲۹۲۸/۱۳۲
	۲۹۴۰/۶۲۹	۲۹۳۵/۷۲۸	۲۹۳۱/۲۵۶	۲۹۲۹/۸۴۷	۲۹۴۱/۸۵۲	۲۹۴۷/۴۶۲

ادامه جدول ٤.

ZPE	۲۲/۵۱۲	۲۲/۳۲۹	۲۲/۳۸۱	۲۲/۲۱۶	۲۲/۸۹۲	۲۲/۸۵۴
CH_3O_2						
	۱۶۶/۷۹۵۳	۱۶۰/۳۲۸۷	۱۶۹/۵۴۰۸	۱۶۴/۰۰۷۹	۱۶۵/۴۳۱۵	۱۶۳/۶۰۷۷
فرکانس‌ها	۴۸۰/۹۶۳۲	۴۸۲/۷۸۵۵	۴۸۷/۰۳۳۶	۴۸۷/۸۵۴۴	۴۸۷/۹۲۴۴	۴۸۸/۹۹۰۵
	۹۵۱/۸۴۱۳	۹۵۴/۱۰۳۳	۹۶۰/۶۴۶۲	۹۶۲/۲۰۵۶	۹۵۸/۲۴۲۵	۹۵۵/۴۳۷۹
	۱۱۴۸/۲۰۱	۱۱۴۴/۸۴۷	۱۱۵۵/۵۰۸	۱۱۴۸/۵۱۳	۱۱۳۶/۸۴۲	۱۱۳۸/۵۹۴
	۱۱۵۱/۳۹۵	۱۱۵۶/۶۶۲	۱۱۶۸/۲۲۳	۱۱۷۲/۶۸۸	۱۱۵۱/۳۲۶	۱۱۶۰/۴۶۵
	۱۲۰۵/۰۹	۱۲۰۴/۸۹۷	۱۲۱۷/۶۸۱	۱۲۱۴/۵۶۸	۱۱۹۷/۳۲۸	۱۲۰۴/۸۱۱
	۴۴۵/۱۷	۱۴۴۰/۷۲۹	۱۴۴۷/۷۳۲	۱۴۴۳/۰۸۲	۱۴۲۳/۵۶۶	۱۴۲۵/۶۰۶
	۱۴۶۲/۷۶	۱۴۵۳/۷۶۵	۱۴۶۴/۲۱۷	۱۴۵۴/۹۱۱	۱۴۳۴/۸۹۱	۱۴۳۶/۲۴۹
	۱۴۷۵/۶۰۱	۱۴۶۸/۶۵۸	۱۴۷۷/۴۷۵	۱۴۶۹/۹۸۶	۱۴۴۹/۹۷۹	۱۴۴۸/۸۸۱
	۲۹۱۵/۹۶۸	۲۹۰۷/۶۲۱	۲۹۰۸/۱۱۷	۲۹۰۵/۳۱۵	۲۹۱۴/۰۲۲	۲۹۱۶/۳۰۹
	۲۹۹۳/۸۸۳	۲۹۸۸/۳۹۳	۲۹۸۳/۴۷۴	۲۹۸۰/۷۷۲	۳۰۰۰/۰۳۸	۳۰۰۰/۹۶۱
	۳۰۰۶/۴۶۳	۳۰۰۱/۸۷۳	۳۰۰۰/۵۸۸	۲۹۹۸/۸۷۲	۳۰۱۹/۰۳۹	۳۰۱۳/۱۳۵
ZPE	۲۶/۱۳۳	۲۵/۹۳۴	۲۶/۰۴۰	۲۵/۸۴۵	۲۶/۵۷۴	۲۶/۵۸۸

جدول۵- فرکانس‌ها و انرژی نقطه صفر (ZPE) برای هر یک از مواد اولیه و فرآورده‌ها در روش MP۲.

گونه‌ها	MP۲			
	6-31+G(d)	6-31++G(p,d)	6-311+G(d)	cc-pVDZ
O_2				
فرکانس	۱۳۲۹/۵۴۴	۱۳۲۶/۷۲۴	۱۳۸۳/۴۸۱	۱۳۵۶/۱۱۲
ZPE	۱/۹۷۳	۱/۹۷۳	۲/۰۳۸	۱/۹۹۱
O_3				
	۶۸۳/۷۴۵۳	۶۸۲/۲۹۵۲	۷۱۲/۲۳۹۱	۷۰۵/۲۷۹۱
فرکانس‌ها	۱۰۹۵/۸۳۵	۱۰۹۳/۵۱۱	۱۱۰۵/۸۹۴	۱۱۰۶/۴۱۱
	۲۲۶۱/۳۵۱	۲۲۵۶/۵۵۵	۲۱۷۸/۵۲۷	۲۱۸۵/۲۸۹
ZPE	۵/۹۹۷	۵/۹۹۷	۵/۸۸۷	۵/۸۶۹
CH_3O				
	۷۷۷/۱۹۹۹	۷۷۵/۵۲۲۳	۷۶۰/۷۳۵	۷۸۵/۳۹۰۲
فرکانس‌ها	۹۳۴/۳۳۸۵	۹۲۶/۶۵۹۲	۱۰۴۸/۱۲	۹۳۰/۵۸۰۶
	۱۰۶۳/۳۴۷	۱۰۶۱/۸۹۸	۱۱۴۷/۴۴۲	۱۰۸۶/۳۹۳
	۱۳۷۲/۹۳۳	۱۳۶۲/۷۱۳	۱۴۹۰/۲۴۶	۱۳۳۵/۲۷۵
	۱۳۸۲/۳۵۲	۱۳۶۹/۴۶۵	۱۴۹۸/۷۱۵	۱۳۴۹/۷۵۳
	۱۴۷۶/۰۰۴	۱۴۷۳/۰۶۸	۱۵۶۷/۶۴۱	۱۴۵۸/۰۴۲
	۲۸۶۸/۹۷۳	۲۸۸۴/۵۹۹	۳۰۰۰/۴۵	۲۸۷۳/۵۸
	۲۹۵۳/۴۲۷	۲۹۷۲/۴۵۲	۳۰۶۱/۲۰۶	۲۹۵۷/۲۱
	۲۹۸۷/۹۳۲	۳۰۰۶/۴۲۷	۳۰۸۰/۴۱۳	۲۹۸۶/۱۴

ادامه جدول ۵.

ZPE	۲۳/۴۷۴	۲۳/۵۴۷	۲۴/۵۳۶	۲۳/۱۴۸
CH_3O_2				
فرکانس‌ها	۱۲۲/۰۱۸۴	۱۱۵/۶۲۱۱	۱۲۹/۰۵۲۱	۱۳۷/۲۸۰۴
	۴۷۳/۴۶۵۵	۴۷۱/۴۱۶۴	۴۸۶/۷۵۲۲	۴۸۶/۹۹۱۶
	۸۹۲/۱۲۸	۸۹۲/۳۴۴۷	۹۱۳/۸۳۶۶	۹۲۳/۲۵۴۱
	۱۰۹۵/۲۸۶	۱۰۸۷/۸۲۵	۱۱۰۸/۲۴	۱۰۸۹/۹۳
	۱۱۴۲/۲۷۵	۱۱۳۷/۲۱۱	۱۱۵۷/۹۹	۱۱۴۴/۱۵۱
	۱۱۹۷/۸۰۲	۱۱۹۳/۹۱۳	۱۲۲۲/۰۸۹	۱۲۰۰/۵۰۹
	۱۴۰۶/۶۱۵	۱۴۰۱/۲۴۹	۱۴۱۶/۷۲۱	۱۳۸۷/۵۹۳
	۱۴۳۸/۱۷	۱۴۳۲/۶۲۹	۱۴۳۸/۰۶	۱۴۱۰/۹۸۳
	۱۴۵۰/۴۳۳	۱۴۴۷/۶۷	۱۴۴۹/۰۰۹	۱۴۲۱/۹۸۸
	۲۹۵۵/۶۵	۲۹۶۴/۹۷۲	۲۹۵۳/۹۴۴	۲۹۶۲/۴۱
	۳۰۶۸/۹۱۱	۳۰۸۲/۶۳۵	۳۰۶۴/۶۳۶	۳۰۷۶/۶۷۶
	۳۰۷۴/۷۱۴	۳۰۸۹/۶۰۲	۳۰۷۵/۷۶۸	۳۰۹۰/۲۲۳
ZPE	۲۷/۱۸۶	۲۷/۲۴۳	۲۷/۱۳۰	۲۶/۹۲۱

جدول۶- فرکانس‌ها و انرژی نقطه صفر (ZPE) برای هر یک از مواد اولیه و فرآورده‌ها در روش B۳LYP.

گونه‌ها	B۳LYP					
	6-31+G(d)	6-31++G(p,d)	6-311+G(d)	6-311++G(p,d)	cc-pVDZ	Aug-cc-pVDZ
O_2						
فرکانس	۱۵۷۵/۵۹۸	۱۵۸۲/۱۶۳	۱۵۷۷/۹۱۱	۱۵۷۹/۵۴۴	۱۵۷۹/۹۵۱	۱۵۹۶/۶۸۷
ZPE	۲/۲۹۹	۲/۲۵۴	۲/۲۶۴	۲/۲۸۳	۲/۲۸۳	۲/۳۰۳
O_3						
فرکانس‌ها	۷۰۳/۷۸۱	۷۰۶/۷۱۳۴	۷۲۱/۱۵۰۵	۷۲۱/۸۹۷	۷۲۰/۴۹۰۶	۷۲۵/۰۰۴۴
	۱۱۷۰/۱۷۷	۱۱۷۵/۰۵۲	۱۱۴۲/۸۰۸	۱۱۴۳/۹۹۱	۱۱۶۶/۷۶	۱۱۷۴/۶۵۴
	۱۲۰۶/۹۰۲	۱۲۱۱/۹۳	۱۲۰۳/۰۶۶	۱۲۰۴/۳۱۱	۱۲۱۶/۹۰۵	۱۲۲۴/۳۸۵
ZPE	۴/۴۹۵	۴/۴۰۸	۴/۴۰۲	۴/۴۳۸	۴/۴۳۲	۴/۵۰۵
CH_3O						
فرکانس‌ها	۶۹۳/۱۷۶۱	۶۸۱/۱۱۵۷	۶۷۳/۹۰۹۸	۶۷۲/۹۶۷	۷۱۰/۶۱۶۸	۶۵۴/۷۳۳۱
	۹۳۳/۷۵۷۵	۹۲۶/۹۴۸۸	۹۳۹/۵۸۳۳	۹۲۵/۶۲۴۲	۹۲۳/۹۳۹۴	۹۱۸/۲۱۹۶
	۱۰۷۰/۷۲۶	۱۰۷۱/۳۵۴	۱۰۷۳/۰۲۲	۱۰۶۵/۸۶۹	۱۰۸۳/۹۸۸	۱۰۷۰/۵۱۱
	۱۳۲۷/۸۹۶	۱۳۱۱/۹۴۸	۱۳۳۲/۰۲۶	۱۳۰۹/۲۹۹	۱۲۹۸/۶۷۹	۱۲۸۶/۰۰۲
	۱۳۳۵/۲۱۹	۱۳۲۲/۲۹۹	۱۳۳۶/۸۴۸	۱۳۱۹/۶۶۴	۱۲۹۹/۱۷۷	۱۲۹۲/۱۶۵
	۱۴۶۹/۹۵۷	۱۴۶۲/۵۱۸	۱۴۷۲/۲۳۸	۱۴۵۹/۵۷۹	۱۴۴۹/۱۴۲	۱۴۳۶/۱۲۱
	۲۸۰۰/۱۶۲	۲۸۰۳/۱۸	۲۷۹۸/۹۳۸	۲۷۹۲/۵۶۲	۲۷۹۷/۹۳۷	۲۸۰۴/۵۸۲
	۲۸۷۶/۱۵۹	۲۸۷۹/۰۹۴	۲۸۷۲/۵۳۳	۲۸۶۶/۶۷۵	۲۸۶۰/۶۸۴	۲۸۸۲/۸۲۷
	۲۹۱۵/۱۹۶	۲۹۲۱/۳	۲۹۱۴/۹۵۷	۲۹۰۹/۵۱۹	۲۹۰۰/۳۱۱	۲۹۳۰/۹۰۵
ZPE	۲۲/۵۰۶	۲۱/۹۱۷	۲۲/۱۲۶	۲۲/۱۵۲	۲۱/۸۸۲	۲۲/۰۳۴

ادامه جدول ٦.

CH_3O_2						
فرکانس‌ها	۱۳۲/۴۶۸۴	۱۲۶/۹۴۲۳	۱۳۶/۶۳۲۱	۱۲۷/۶۶۵۴	۱۳۲/۹۹۳۱	۱۲۸/۴۵۵۵
	۴۷۲/۰۴۸۷	۴۷۲/۶۳۴۵	۴۷۵/۴۲۴۳	۴۷۳/۹۳۳۴	۴۷۸/۶۴۲۵	۴۷۶/۳۱۶۹
	۸۸۲/۶۱۰۸	۸۸۲/۵۱۰۶	۸۸۳/۷۰۹	۸۷۹/۰۵۵۲	۸۹۱/۴۰۹۵	۸۸۲/۷۱۳۸
	۱۰۹۰/۲۹۱	۱۰۸۵/۸۳۸	۱۰۹۸/۸۷۶	۱۰۸۶/۲۸۲	۱۰۷۴/۴۷۶	۱۰۷۷/۹۱۶
	۱۱۱۲/۸۱۴	۱۱۱۳/۹۳۲	۱۱۱۲/۶۵۲	۱۱۱۰/۳۷۵	۱۱۱۸/۴۸۹	۱۱۱۵/۰۹۱
	۱۱۷۵/۸۰۹	۱۱۷۵/۴۴۸	۱۱۸۲/۱۸۲	۱۱۷۴/۷۷۸	۱۱۶۶/۸۹	۱۱۷۴/۸۲۱
	۱۳۹۷/۹۹۸	۱۳۹۲/۵۳۵	۱۴۰۴/۷۴۸	۱۳۹۴/۲۱	۱۳۷۲/۸۷۷	۱۳۷۱/۷۶۸
	۱۴۳۲/۲۲۸	۱۴۲۱/۶۶۶	۱۴۳۵/۵۷۵	۱۴۲۰/۲۴۷	۱۳۹۶/۳۲۹	۱۳۹۶/۷۸۳
	۱۴۴۱/۹۴۱	۱۴۳۲/۸۳۱	۱۴۴۵/۱۵۹	۱۴۳۱/۶۰۲	۱۴۰۸/۵۷۱	۱۴۰۷/۶۸۷
	۲۹۵۱/۶۶۶	۲۹۵۲/۶۶۷	۲۹۵۳/۶۱۹	۲۹۴۸/۴۱۶	۲۹۵۲/۷	۲۹۵۸/۴۷۱
	۳۰۴۲/۵۷۶	۳۰۴۷/۴۶۹	۳۰۴۳/۱۲۲	۳۰۳۶/۶۹۶	۳۰۴۸/۹۶۸	۳۰۵۴/۶۳۸
	۳۰۵۳/۷۴۴	۳۰۵۹/۰۹۶	۳۰۵۷/۴۷۱	۳۰۵۲/۱۵۹	۳۰۶۷/۱۲۶	۳۰۷۰/۷۲۶
ZPE	۲۶/۵۴۰	۲۵/۸۸۵	۲۶/۱۶۷	۲۶/۲۲۰	۲۵/۸۵۹	۲۶/۱۲۰

توابع تقسیم برای حرکت‌های انتقالی، ارتعاشی، چرخشی و الکترونی در جدول (۷)، (۸) و (۹) ارائه شده‌اند.

جدول۷- توابع تقسیم برای حرکت‌های انتقالی، ارتعاشی، چرخشی و الکترونی در روش HF.

گونه‌ها	HF					
	6-31+G(d)	6-31++G(p,d)	6-311+G(d)	6-311++G(p,d)	cc-pVDZ	Aug-cc-pVDZ
O_2						
تابع‌های تقسیم ارتعاشی	۰/۱۸۹۲۸۸	۰/۲۱۰۶۰۲	۰/۱۵۳۴۶۹	۰/۱۵۱۷۹۴	۰/۱۵۲۷۶۲	۰/۱۵۰۹۰۴
	۰/۰۵۹۵۶۹	۰/۰۷۰۳۳۵	۰/۰۴۶۳۸۹	۰/۰۴۵۶۰۴	۰/۰۴۴۲	۰/۰۴۳۷۴۹
	۰/۰۵۴۴۸۵	۰/۰۶۴۶۵۴	۰/۰۳۴۸۷۴	۰/۰۳۴۲۳۱	۰/۰۳۴۷۴۱	۰/۰۳۳۷۷
تابع تقسیم انتقالی	$۱/۳۱\times۱۰^{۷}$	$۱/۳۱\times۱۰^{۷}$	$۱/۳۱\times۱۰^{۷}$	$۱/۳۱\times۱۰^{۷}$	$۱/۳۱\times۱۰^{۷}$	$۱/۳۱\times۱۰^{۷}$
تابع تقسیم چرخشی	$۳/۲۲\times۱۰^{۳}$	$۳/۲۲\times۱۰^{۳}$	$۲/۷۰\times۱۰^{۳}$	$۲/۷۰\times۱۰^{۳}$	$۲/۷۲\times۱۰^{۳}$	$۲/۷۲\times۱۰^{۳}$
تابع تقسیم الکترونی	۱	۱	۱	۱	۱	۱
CH_2O_2		۱/۲۶۰۴۹				
تابع‌های تقسیم ارتعاشی	۱/۲۰۹۱۶۱	۰/۳۴۵۴۷۱	۱/۱۸۸۵۲۶	۱/۲۳۰۸۰۲	۱/۲۱۹۶۶	۱/۲۳۳۹۶۸
	۰/۳۴۷۳۴	۰/۱۰۱۰۰۲	۰/۳۴۱۲۰۱	۰/۳۴۰۳۸۴	۰/۳۴۰۳۱۴	۰/۳۳۹۲۵۷
	۰/۱۰۱۵۶۶	۰/۰۶۳۳۵۴	۰/۰۹۹۳۸۸	۰/۰۹۹۰۰۸	۰/۰۹۹۹۷۸	۰/۱۰۰۶۷۱
	۰/۰۶۲۹۹۲	۰/۰۶۱۵۵۹	۰/۰۶۱۷۳۲	۰/۰۶۲۷۹۱	۰/۰۶۴۶	۰/۰۶۴۳۲۵
	۰/۰۶۲۳۵۳	۰/۰۵۴۷۵۱	۰/۰۵۹۸۵۳	۰/۰۵۹۲۰۷	۰/۰۶۲۳۶۳	۰/۰۶۰۹۹۲
	۰/۰۵۴۷۲۶	۰/۰۳۰۹۲۶	۰/۰۵۳۰۷۸	۰/۰۵۳۴۸۱	۰/۰۵۵۷۶۷	۰/۰۵۴۷۶۳
	۰/۰۳۰۵۹۶	۰/۰۲۹۹۶۷	۰/۰۳۰۴۰۷	۰/۰۳۰۷۵۱	۰/۰۳۲۲۳۷	۰/۰۳۲۰۷۸
	۰/۰۲۹۳۲۲	۰/۰۲۸۹۰۷	۰/۰۲۹۲۱۹	۰/۰۲۹۸۸۴	۰/۰۳۱۳۶۶	۰/۰۳۱۲۶۳
	۰/۰۲۸۴۲۶	۰/۰۰۰۸۹۶	۰/۰۲۸۲۹۷	۰/۰۲۸۸۱۴	۰/۰۳۰۲۴۲	۰/۰۳۰۳۲۳
	۰/۰۰۰۸۷۸	۰/۰۰۰۷۳۷	۰/۰۰۰۸۹۵	۰/۰۰۰۹۰۱	۰/۰۰۰۸۸۲	۰/۰۰۰۸۷۸

ادامه جدول ۷.

	۰/۰۰۰۷۲۸ ۰/۰۰۰۷۰۶	۰/۰۰۰۷۱۴	۰/۰۰۰۷۴۶ ۰/۰۰۰۷۱۶	۰/۰۰۰۷۵۱ ۰/۰۰۰۷۱۹	۰/۰۰۰۷۱۷ ۰/۰۰۰۶۸۵	۰/۰۰۰۷۱۵ ۰/۰۰۰۶۹۵
تابع تقسیم انتقالی	۱/۲۷×۱۰^{۷}	۱/۲۷×۱۰^{۷}	۱/۲۷×۱۰^{۷}	۱/۲۷×۱۰^{۷}	۱/۲۷×۱۰^{۷}	۱/۲۷×۱۰^{۷}
تابع تقسیم چرخشی	۱/۰۸×۱۰^{۴}	۱/۰۸×۱۰^{۴}	۱/۰۷×۱۰^{۴}	۱/۰۷×۱۰^{۴}	۱/۰۸×۱۰^{۴}	۱/۰۸×۱۰^{۴}
تابع تقسیم الکترونی	۲	۲	۲	۲	۲	۲

جدول ۸ - توابع تقسیم برای حرکت‌های انتقالی، ارتعاشی، چرخشی و الکترونی در روش MP۲.

گونه‌ها	MP۲			
	6-31+G(d)	6-31++G(p,d)	6-311+G(d)	cc-pVDZ
O_3				
تابع‌های تقسیم ارتعاشی	۰/۱۹۹۳۶۷ ۰/۰۷۱۳۸۵ ۰/۰۰۴۲۶۴	۰/۲۰۰۱۲ ۰/۰۷۱۷۹۱ ۰/۰۰۴۳۱۳	۰/۱۸۵۲۰۷ ۰/۰۶۹۶۵۶ ۰/۰۰۵۲۰۷	۰/۱۸۸۵۵۸ ۰/۰۶۹۵۶۸ ۰/۰۰۵۱۲۳
تابع تقسیم انتقالی	۱/۳۱×۱۰^{۷}	۱/۳۱×۱۰^{۷}	۱/۳۱×۱۰^{۷}	۱/۳۱×۱۰^{۷}
تابع تقسیم چرخشی	۳/۲۲×۱۰^{۳}	۳/۵۵×۱۰^{۳}	۳/۳۹×۱۰^{۳}	۳/۴۵×۱۰^{۳}
تابع تقسیم الکترونی	۱	۱	۱	۱
CH_2O_2				
تابع‌های تقسیم ارتعاشی	۱/۵۳۷۶۲۱ ۰/۳۵۶۵۸۳ ۰/۱۲۰۵۲۴ ۰/۰۷۲۳۵۷ ۰/۰۶۸۴۹۲ ۰/۰۵۸۷۶ ۰/۰۳۴۲۹۳ ۰/۰۳۱۵۶۹ ۰/۰۳۰۸۳۶ ۰/۰۰۰۸۰۶ ۰/۰۰۰۶۴۷ ۰/۰۰۰۶۳	۱/۷۶۸۷۸۸ ۰/۳۵۷۲۵۳ ۰/۱۱۷۶۴۹ ۰/۰۷۲۷۹۳ ۰/۰۶۴۵۴۲ ۰/۰۵۶۲۳۱ ۰/۰۳۴۰۲۵ ۰/۰۳۱۵۳۸ ۰/۰۳۰۴۱۲ ۰/۰۰۰۷۸ ۰/۰۰۰۵۸۷ ۰/۰۰۰۵۷۸	۱/۵۷۹۶۸۶ ۰/۳۴۱۴۸۲ ۰/۱۱۱۵۵۲ ۰/۰۶۹۲۵۹ ۰/۰۶۱۳۶۱ ۰/۰۵۲۵۱۴ ۰/۰۳۲۷۷۵ ۰/۰۳۱۱۲۷ ۰/۰۳۰۳۱۳ ۰/۰۰۰۸۰۱ ۰/۰۰۰۶۱۴ ۰/۰۰۰۵۹۷	۱/۴۸۱۸۶۸ ۰/۳۴۱۲۴۳ ۰/۱۰۸۹۸۵ ۰/۰۷۲۴۲ ۰/۰۶۳۴۶۱ ۰/۰۵۵۳۳۸ ۰/۰۳۵۱۶۸ ۰/۰۳۳۲۳۳ ۰/۰۳۲۳۶ ۰/۰۰۰۷۸۵ ۰/۰۰۰۵۹۶ ۰/۰۰۰۵۷۷
تابع تقسیم انتقالی	۱/۲۷×۱۰^{۷}	۱/۲۷×۱۰^{۷}	۱/۲۷×۱۰^{۷}	۱/۲۷×۱۰^{۷}
تابع تقسیم چرخشی	۱/۱۳×۱۰^{۴}	۱/۱۳×۱۰^{۴}	۱/۱۱×۱۰^{۴}	۱/۱۲×۱۰^{۴}
تابع تقسیم الکترونی	۲	۲	۲	۲

جدول ۹- توابع تقسیم برای حرکت‌های انتقالی، ارتعاشی، چرخشی و الکترونی در روشB۳LYP.

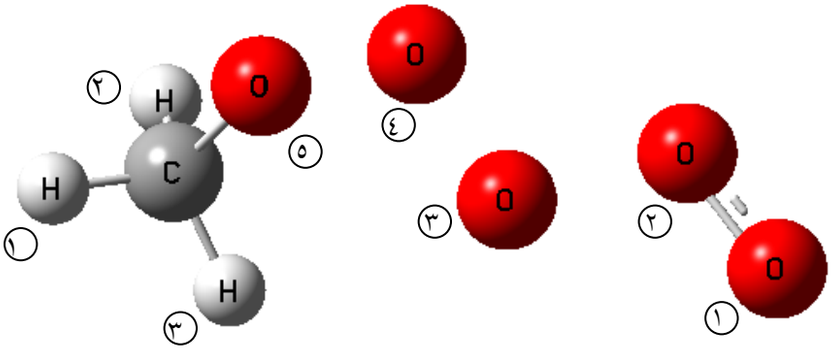
گونه‌ها	B۳LYP					
	6-31+G(d)	6-31++G(p,d)	6-311+G(d)	6-311++G(p,d)	cc-pVDZ	Aug-cc-pVDZ
O_3						
تابع‌های تقسیم ارتعاشی	۰/۱۸۹۲۸۸	۰/۱۸۷۸۶۲	۰/۱۸۱۰۱۳	۰/۱۸۰۶۶۷	۰/۱۸۱۳۲	۰/۱۷۹۲۳۲
	۰/۰۵۹۵۶۹	۰/۰۵۸۸۶۸	۰/۰۶۳۶۶۹	۰/۰۶۳۴۸۶	۰/۰۶۰۰۶۶	۰/۰۵۸۹۲۵
	۰/۰۵۴۴۸۵	۰/۰۵۳۸۲۴	۰/۰۵۴۹۹۵	۰/۰۵۴۸۲۹	۰/۰۵۳۱۷۸	۰/۰۵۲۲۲۲
تابع تقسیم انتقالی	$۱/۳۱\times۱۰^{۷}$	$۱/۳۱\times۱۰^{۷}$	$۱/۳۱\times۱۰^{۷}$	$۱/۳۱\times۱۰^{۷}$	$۱/۳۱\times۱۰^{۷}$	$۱/۳۱\times۱۰^{۷}$
تابع تقسیم چرخشی	$۳/۲۲\times۱۰^{۳}$	$۳/۲۲\times۱۰^{۳}$	$۳/۲۲\times۱۰^{۳}$	$۳/۲۲\times۱۰^{۳}$	$۳/۲۰\times۱۰^{۳}$	$۳/۱۷\times۱۰^{۳}$
تابع تقسیم الکترونی	۱	۱	۱	۱	۱	۱
CH_3O_2						
تابع‌های تقسیم ارتعاشی	۱/۵۳۷۶۲۱	۱/۶۰۶۷۷۶	۱/۴۸۹۱۵۴	۱/۵۹۷۳۹۳	۱/۵۳۱۳۴۸	۱/۵۸۷۲۵۷
	۰/۳۵۶۵۸۳	۰/۳۵۵۹۶۵	۰/۳۵۳۰۳۹	۰/۳۵۴۵۹۹	۰/۳۴۹۷۰۳	۰/۳۵۲۱۱
	۰/۱۲۰۵۲۴	۰/۱۲۰۵۵۴	۰/۱۲۰۱۹۶	۰/۱۲۱۵۹۳	۰/۱۱۷۹۲۲	۰/۱۲۰۴۹۴
	۰/۰۷۲۳۵۷	۰/۰۷۳۱۴۶	۰/۰۷۰۸۵۸	۰/۰۷۳۰۶۷	۰/۰۷۵۲۰۳	۰/۰۷۴۵۷۴
	۰/۰۶۸۴۹۲	۰/۰۶۸۳۰۵	۰/۰۶۸۵۱۹	۰/۰۶۸۹	۰/۰۶۷۵۵۱	۰/۰۶۸۱۱۳
	۰/۰۵۸۷۶	۰/۰۵۸۸۱۱	۰/۰۵۷۸۵۷	۰/۰۵۸۹۰۷	۰/۰۶۰۰۴۷	۰/۰۵۸۹۰۱
	۰/۰۳۴۲۹۳	۰/۰۳۴۷۴۹	۰/۰۳۳۷۳۸	۰/۰۳۴۶۰۹	۰/۰۳۶۴۴۲	۰/۰۳۶۵۴
	۰/۰۳۱۵۶۹	۰/۰۳۲۳۸۵	۰/۰۳۱۳۱۴	۰/۰۳۲۴۹۷	۰/۰۳۴۴۳۲	۰/۰۳۴۳۹۴
	۰/۰۳۰۸۳۶	۰/۰۳۱۵۲۲	۰/۰۳۰۵۹۷	۰/۰۳۱۶۱۶	۰/۰۳۳۴۲۷	۰/۰۳۳۴۹۹
	۰/۰۰۰۸۰۶	۰/۰۰۰۸۰۴	۰/۰۰۰۸۰۲	۰/۰۰۰۸۱۲	۰/۰۰۰۸۰۴	۰/۰۰۰۷۹۳
	۰/۰۰۰۶۴۷	۰/۰۰۰۶۳۹	۰/۰۰۰۶۴۶	۰/۰۰۰۶۵۶	۰/۰۰۰۶۳۷	۰/۰۰۰۶۲۹
	۰/۰۰۰۶۳	۰/۰۰۰۶۲۱	۰/۰۰۰۶۲۴	۰/۰۰۰۶۳۲	۰/۰۰۰۶۱	۰/۰۰۰۶۰۵
تابع تقسیم انتقالی	$۱/۲۷\times۱۰^{۷}$	$۱/۲۷\times۱۰^{۷}$	$۱/۲۷\times۱۰^{۷}$	$۱/۲۷\times۱۰^{۷}$	$۱/۲۷\times۱۰^{۷}$	$۱/۲۷\times۱۰^{۷}$
تابع تقسیم چرخشی	$۱/۱۴\times۱۰^{۴}$	$۱/۱۴\times۱۰^{۴}$	$۱/۱۴\times۱۰^{۴}$	$۱/۱۴\times۱۰^{۴}$	$۱/۱۴\times۱۰^{۴}$	$۱/۱۴\times۱۰^{۴}$
تابع تقسیم الکترونی	۲	۲	۲	۲	۲	۲

همانگونه که جدول‌های بالا نشان می‌دهند، مولکول اوزون با تقارن C۲v، دارای ساختار رزونانسی زیر است. و رادیکال متیل پروکسی و رادیکال متوکسی، همانطور که در شکل۲ نیز نشان داده شده است، دارای تقارن Cs هستند.

۳-۳. تعیین، بهینه سازی و بررسی ساختار حالت گذرا

در رابطه با مسایل سینتیکی، دانستن این مطلب که پیکربندی یک ساختار در تبدیل از نقطه‌ی حداقل انرژی به نقطه‌ی حداقل انرژی دیگر، چگونه تغییر می‌کند و به عبارتی این تغییرها از چه مسیری عبور می‌کنند، ضمن اینکه در این راستا چه مقدار تغییر در انرژی بوجود می‌آید، مهم است. برای تشخیص و تعیین حالت‌گذار، در مواردی که ساختار حالت‌گذار مشخص است و از شکل آن اطمینان داریم، بعد از بهینه کردن ساختار، انرژی و سایر دانسته‌های حالت گذار را به‌دست می‌آوریم و با مقایسه آنها با مقادیر انرژی نقاط حداقل، سدّ انرژی‌ها به راحتی قابل محاسبه هستند. اما همیشه مسئله به این سادگی نیست و ساختار حالت‌گذار را نمی‌توان به سادگی پیش‌بینی کرد.

بنابراین در اینجا برای بررسی مسیر واکنش‌ها، محاسبه‌های مختصه ذاتی واکنش (IRC) به‌کار می‌رود. در روش IRC از وجود حالت‌گذار حدس زده شده در مسیر ذاتی واکنش، اطمینان حاصل می‌شود، که با استفاده از ساختار حالت‌گذار، مسیر واکنش در هر دو جهت رفت و برگشت برای دستیابی به ساختارهای با انرژی حداقل بررسی می‌شود. چنانچه نتایج این محاسبه‌ها به واکنش-دهنده‌ها و فرآورده‌های مورد نظر برسد، اطمینان حاصل خواهد شد که مکانیسم پیشنهادی و ساختار حالت‌گذار حدسی، برای واکنش مورد نظر صادق است. ساختار حالت‌گذار در اینجا بهینه شده است که پارامترهای ساختاری، فرکانس‌ها، انرژی نقطه‌ی صفر (ZPE) و توابع تقسیم آن با روش‌های MP۲،HF و B۳LYP در جدول‌های زیر خلاصه شده‌اند.



شکل ۳- شمایی از ساختار حالت گذار. در این ساختار طول پیوند اکسیژن‌های ۱، ۲ و اکسیژن‌های ۳، ٤ در حال کم شدن است و پیوند اکسیژن‌های ۲، ۳ و اکسیژن‌های ٤، ٥ در حال تفکیک هستند، که نشان دهنده تشکیل دو مولکول اکسیژن و یک رادیکال متوکسی است.

جدول۱۰- مشخصات ساختار بهینه شده حالت‌گذار در روش HF.

گونه و مختصه	HF					
	6-31+G(d)	6-31++G(p,d)	6-311+G(d)	6-311++G(p,d)	cc-pVDZ	Aug-cc-pVDZ
TS						
r(O۱O۲)						
r(O۲O۳)						
r(O۳O۴)						
r(O۴O۵)						
r(CO۵)	۱/۲۸۴۴	۱/۲۸۴۴	۱/۲۷۵۵	۱/۲۷۵۵	۱/۲۷۹۰	۱/۲۷۶۰
r(CH۱)	۱/۳۶۰۴	۱/۳۶۰۳	۱/۳۵۰۰	۱/۳۵۰۰	۱/۳۵۹۸	۱/۳۵۵۳
r(CH۲)	۱/۴۰۶۴	۱/۴۰۶۵	۱/۳۹۶۸	۱/۳۹۶۹	۱/۴۰۷۵	۱/۴۰۱۳
r(CH۳)	۱/۳۵۶۵	۱/۳۵۶۴	۱/۳۴۶۵	۱/۳۴۶۴	۱/۳۵۲۸	۱/۳۵۰۹
θ(O۱O۲O۳)	۱/۴۱۵۳	۱/۴۱۵۸	۱/۴۱۲۶	۱/۴۱۴۱	۱/۴۱۳۲	۱/۴۱۷۴
θ(O۲O۳O۴)	۱/۰۸۰۲	۱/۰۸۰۷	۱/۰۷۹۶	۱/۰۸۰۸	۱/۰۸۷۰	۱/۰۸۶۱
θ(O۳O۴O۵)	۱/۰۸۱۱	۱/۰۸۱۷	۱/۰۸۱۱	۱/۰۸۲۴	۱/۰۸۸۷	۱/۰۸۷۲
θ(O۴O۵C)	۱/۰۸۰۹	۱/۰۸۱۶	۱/۰۸۱۰	۱/۰۸۲۳	۱/۰۸۸۶	۱/۰۸۷۱
θ(O۵CH۱)	۱۰۹/۶۱۲۳	۱۰۹/۶۱۱۲	۱۰۹/۹۵۷۴	۱۰۹/۶۹۱۲	۱۰۹/۴۱۵۱	۱۰۹/۳۶۹۷
θ(O۵CH۲)	۱۰۳/۶۴۷۸	۱۰۳/۶۵۹۰	۱۰۴/۰۱۳۰	۱۰۴/۰۲۳۷	۱۰۳/۶۰۸۱	۱۰۳/۴۲۵۲
θ(O۵CH۲)	۱۰۳/۷۴۵۲	۱۰۳/۷۴۶۰	۱۰۴/۲۰۰۵	۱۰۴/۲۰۶۱	۱۰۳/۷۳۱۳	۱۰۳/۷۴۹۵
	۱۰۹/۱۲۸۶	۱۰۹/۱۴۷۲	۱۰۹/۴۹۷۱	۱۰۹/۵۲۶۰	۱۰۹/۰۱۰۹	۱۰۸/۹۴۶۰
	۱۰۴/۵۳۰۸	۱۰۴/۵۵۲۷	۱۰۴/۷۱۵۵	۱۰۴/۶۸۰۹	۱۰۴/۶۸۶۷	۱۰۴/۷۵۳۵
	۱۱۰/۰۹۲۳	۱۱۰/۱۲۵۲	۱۱۰/۱۷۲۹	۱۱۰/۱۶۴۴	۱۱۰/۳۳۶۷	۱۱۰/۰۴۷۴
	۱۱۰/۵۸۹۷	۱۱۰/۵۹۷۰	۱۱۰/۶۶۱۱	۱۱۰/۶۲۱۳	۱۱۰/۶۹۷۹	۱۱۰/۵۷۵۸

* طول پیوندها بر حسب A° و زاویه ها بر حسب درجه گزارش شده است.

جدول۱۱- مشخصات ساختار بهینه شده حالت‌گذار در روش MP۲.

گونه و مختصه	MP۲			
	6-31+G(d)	6-31++G(p,d)	6-311+G(d)	cc-pVDZ
TS				
r(O۱O۲)	۱/۲۲۳۴	۱/۲۹۱۰	۱/۲۶۷۳	۱/۲۷۶۳
r(O۲O۳)	۱/۶۱۷۲	۱/۴۲۸۴	۱/۴۱۹۷	۱/۴۲۵۳
r(O۳O۴)	۱/۴۷۴۶	۱/۴۵۳۵	۱/۴۴۷۴	۱/۴۴۹۳
r(O۴O۵)	۱/۴۰۲۵	۱/۴۱۷۶	۱/۳۹۳۶	۱/۴۰۴۵
r(CO۵)	۱/۴۳۴۱	۱/۴۴۱۹	۱/۴۳۴۶	۱/۴۳۱۶
r(CH۱)	۱/۱۰۰۰	۱/۰۸۷۴	۱/۰۸۹۹	۱/۰۹۹۹
	۱/۱۰۱۵	۱/۰۸۷۵	۱/۰۹۰۵	۱/۱۰۱۳
	۱/۱۰۰۸	۱/۰۸۷۷	۱/۰۹۰۷	۱/۱۰۱۳

ادامه جدول ۱۱.

r(CH۲)	۱۰۹/۳۲۵۹	۱۰۹/۷۲۴۸	۱۱۰/۴۶۹۵	۱۰۹/۸۱۶۰
r(CH۳)	۱۰۰/۹۳۴۴	۱۰۱/۰۳۷۴	۱۰۱/۶۱۸۳	۱۰۱/۴۳۱۷
θ(O۱O۲O۳)	۱۰۲/۵۷۰۵	۱۰۱/۶۷۳۹	۱۰۲/۶۹۸۸	۱۰۱/۹۵۴۷
θ(O۲O۳O۴)	۱۰۸/۲۰۳۲	۱۰۷/۰۶۲۱	۱۰۷/۸۶۳۳	۱۰۶/۹۳۷۷
θ(O۳O۴O۵)	۱۰۳/۹۴۴۷	۱۰۳/۳۴۶۸	۱۰۳/۷۵۹۵	۱۰۴/۰۱۵۲
θ(O۴O۵C)	۱۱۰/۸۱۰۰	۱۱۰/۱۴۲۵	۱۱۰/۱۸۳۸	۱۱۰/۸۲۱۷
θ(O۵CH۱)	۱۱۰/۸۵۳۰	۱۱۰/۵۱۰۱	۱۱۰/۶۲۲۴	۱۱۰/۹۵۷۸
θ(O۵CH۲)				
θ(O۵CH۲)				

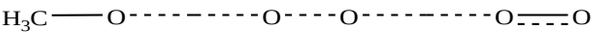
* طول پیوندها بر حسب A° و زاویه ها بر حسب درجه گزارش شده است.

جدول۱۲- مشخصات ساختار بهینه شده حالت‌گذار در روشB۳LYP .

گونه و مختصه	B۳LYP					
	6-31+G(d)	6-31++G(p,d)	6-311+G(d)	6-311++G(p,d)	cc-pVDZ	Aug-cc-pVDZ
TS						
r(O۱O۲)						
r(O۲O۳)						
r(O۳O۴)						
r(O۴O۵)						
r(CO۵)	۱/۲۳۶۵	۱/۲۳۶۵	۱/۲۱۷۷	۱/۲۱۷۸	۱/۲۲۳۴	۱/۲۲۷۳
r(CH۱)	۱/۵۸۶۴	۱/۵۸۶۲	۱/۶۲۸۶	۱/۶۲۸۲	۱/۶۱۷۲	۱/۵۸۸۸
r(CH۲)	۱/۴۸۱۴	۱/۴۸۱۵	۱/۴۷۰۸	۱/۴۷۱۰	۱/۴۷۴۶	۱/۴۷۳۷
r(CH۳)	۱/۴۰۲۱	۱/۴۰۲۰	۱/۴۰۱۶	۱/۴۰۱۲	۱/۴۰۲۱	۱/۳۹۷۹
θ(O۱O۲O۳)	۱/۴۳۹۸	۱/۴۴۰۵	۱/۴۳۶۱	۱/۴۳۸۱	۱/۴۳۴۱	۱/۴۴۰۱
θ(O۲O۳O۴)	۱/۰۹۳۳	۱/۰۹۲۶	۱/۰۹۰۶	۱/۰۹۰۸	۱/۱۰۰۰	۱/۰۹۶۸
θ(O۳O۴O۵)	۱/۰۹۳۶	۱/۰۹۳۰	۱/۰۹۱۰	۱/۰۹۱۴	۱/۱۰۱۵	۱/۰۹۷۲
θ(O۴O۵C)	۱/۰۹۳۲	۱/۰۹۲۶	۱/۰۹۰۵	۱/۰۹۰۹	۱/۱۰۰۸	۱/۰۹۶۸
θ(O۵CH۱)	۱۰۹/۲۰۵۶	۱۰۹/۲۰۷۸	۱۰۹/۸۲۳۸	۱۰۹/۸۲۰۷	۱۰۹/۳۲۵۹	۱۰۹/۲۶۲۷
θ(O۵CH۲)	۱۰۰/۸۲۷۶	۱۰۰/۸۳۷۴	۱۰۱/۰۰۳۳	۱۰۱/۰۱۳۱	۱۰۰/۹۳۴۴	۱۰۰/۷۳۰۴
θ(O۵CH۲)	۱۰۲/۹۸۵۳	۱۰۲/۹۷۴۲	۱۰۳/۳۰۴۶	۱۰۳/۳۱۳۳	۱۰۲/۵۷۰۵	۱۰۲/۹۶۱۵
	۱۰۸/۷۵۱۷	۱۰۸/۷۲۹۳	۱۰۸/۸۷۷۷	۱۰۸/۹۰۴۵	۱۰۸/۲۰۳۲	۱۰۸/۶۵۸۵
	۱۰۳/۵۷۱۵	۱۰۳/۶۵۲۹	۱۰۳/۷۷۷۸	۱۰۳/۷۶۵۸	۱۰۳/۹۴۴۷	۱۰۳/۷۶۷۰
	۱۱۰/۲۴۲۲	۱۱۰/۲۹۷۴	۱۱۰/۳۴۵۶	۱۱۰/۳۴۵۰	۱۱۰/۸۱۰۰	۱۱۰/۱۴۸۷
	۱۱۰/۶۳۳۶	۱۱۰/۶۵۷۸	۱۱۰/۷۱۲۸	۱۱۰/۶۶۳۴	۱۱۰/۸۵۳۰	۱۱۰/۵۷۵۳

* طول پیوندها بر حسب A° و زاویه ها بر حسب درجه گزارش شده است.

این جدول‌ها ساختاری بی‌تقارن (C_1) را برای مولکول حدواسط پیش‌بینی می‌کنند، که در آن دو پیوند در حال شکسته شدن و یک پیوند در حال تشکیل شدن است.



که در مرحله بعد، به فرآورده‌هایی پایدارتر از مواد اولیه تبدیل می‌شوند.

جدول۱۳- فرکانس‌ها و انرژی نقطه صفر (ZPE) برای حالت‌گذار در روش HF.

گونه‌ها	HF					
	6-31+G(d)	6-31++G(p,d)	6-311+G(d)	6-311++G(p,d)	cc-pVDZ	Aug-cc-pVDZ
TS						
فرکانس‌ها	-۵۳/۷۸۶	-۵۴/۴۳۷۷	-۵۵/۶۲۱۴	-۵۵/۹۹۵۴	-۶۰/۳۴۷۶	-۶۰/۴۶۴۳
	۱۰۸/۰۴۶۷	۱۰۸/۹۷۴۸	۱۱۰/۰۰۵	۱۱۰/۹۸۰۵	۱۱۰/۱۵۳۳	۱۱۱/۸۱۱۱
	۱۵۰/۷۹۷۹	۱۵۱/۶۶۴۵	۱۵۶/۳۱۶۱	۱۵۷/۳۱۴۵	۱۵۲/۰۷۵۱	۱۵۶/۷۷۵۳
	۱۸۵/۴۷۲۱	۱۸۴/۰۴۵	۱۸۸/۰۳۳۱	۱۸۶/۵۶۲۱	۱۸۲/۸۶۳۸	۱۸۳/۶۲۶۴
	۳۷۳/۵۸۹۷	۳۷۵/۷۶۳۲	۳۸۲/۷۲۸۲	۳۸۴/۷۶۸۷	۳۷۹/۶۸۴۴	۳۸۶/۸۳۲۱
	۴۰۱/۶۹۴۵	۴۰۳/۳۳۴۲	۴۱۰/۹۱۴۷	۴۱۲/۱۹۱	۴۰۶/۷۹۳۱	۴۱۲/۶۰۵۲
	۵۰۳/۹۵۴۲	۵۰۶/۵۵۴	۵۱۳/۸۳۵۳	۵۱۵/۹۶۷۳	۵۰۹/۷۳۹۳	۵۱۶/۶۵۱۱
	۶۵۸/۳۷۴۸	۶۶۲/۰۳۵۵	۶۷۶/۱۴۰۲	۶۷۹/۷۷۰۲	۶۷۵/۱۵۷۴	۶۸۳/۰۶۲۲
	۹۴۱/۲۴۳۲	۹۴۴/۳۲۸۸	۹۵۴/۰۹۹۴	۹۵۶/۵۰۱۳	۹۳۹/۷۵۹۷	۹۴۸/۱۱۸۵
	۹۹۱/۱۷۴۳	۹۹۶/۵۵۳۶	۱۰۱۸/۴۰۳	۱۰۲۳/۶۹۶	۹۷۱/۹۲۳۲	۹۹۸/۷۵۹۵
	۱۰۲۶/۷۱۸	۱۰۳۱/۷۴۸	۱۰۵۲/۳۱۳	۱۰۵۷/۳۴۲	۱۰۱۸/۵۵۶	۱۰۴۰/۴۶۱
	۱۰۸۹/۲۴۱	۱۰۹۵/۱۶۴	۱۱۰۷/۵۰۷	۱۱۱۳/۳۷۲	۱۰۸۱/۴۸۷	۱۱۰۷/۴۴۱
	۱۱۰۷/۵۶۷	۱۱۱۲/۹۴۳	۱۱۲۷/۶۲۳	۱۱۳۳/۱۱	۱۱۰۶/۲۹۶	۱۱۲۰/۰۶۲
	۱۱۶۰/۷۷۵	۱۱۵۹/۵۷۴	۱۱۶۹/۰۲	۱۱۶۳/۹۶۴	۱۱۵۰/۹۷۷	۱۱۵۳/۹۶
	۱۲۰۶/۹۳۹	۱۲۰۷/۰۰۷	۱۲۱۸/۲۶۵	۱۲۱۵/۲۵	۱۲۰۱/۳۷۶	۱۲۰۵/۳۸
	۱۴۴۳/۳۹۹	۱۴۳۸/۶۸۸	۱۴۴۴/۷۸۲	۱۴۴۰/۶۸۲	۱۴۲۰/۲۱۳	۱۴۲۳/۶۸۶
	۱۴۵۹/۳۷۹	۱۴۵۰/۷۷	۱۴۶۰/۶۱۶	۱۴۵۲/۲۰۰	۱۴۳۰/۵۱۳	۱۴۳۴/۱۹۱
	۱۴۸۳/۹۴۳	۱۴۷۸/۰۵۳	۱۴۸۵/۸۶۳	۱۴۷۹/۷۳۱	۱۴۵۹/۱۹۴	۱۴۵۸/۲۵۳
	۲۹۱۵/۳۵۵	۲۹۰۷/۲۹۹	۲۹۰۸/۰۰۴	۲۹۰۵/۳۱۲	۲۹۱۵/۹۸۹	۲۹۱۵/۹۳۸
	۲۹۹۳/۱۴۸	۲۹۸۷/۷۷۵	۲۹۸۳/۴۱۸	۲۹۸۰/۸۴۵	۳۰۰۲/۹۶۴	۲۹۹۸/۹۸۴
	۳۰۰۵/۹۰۷	۳۰۰۱/۶۸۸	۳۰۰۰/۴۵۸	۲۹۹۸/۷۶۳	۳۰۲۱/۷۰۲	۳۰۱۳/۵۸۶
ZPE	۳۲/۹۵۳	۳۲/۷۶۷	۳۲/۹۹۹	۳۲/۸۱۸	۳۳/۵۲۸	۳۳/۷۱۲

*** فرکانس‌ها بر حسب (cm^{-1}) و انرژی نقطه صفر (ZPE) بر حسب ($kcal.mol^{-1}$) گزارش شده‌اند. (ضریب‌های مقیاس مربوط به سطح محاسباتی در فرکانس‌ها و انرژی‌ها لحاظ شده است.)**

جدول۱٤- فرکانس‌ها و انرژی نقطه صفر (ZPE) برای حالت‌گذار در روش MP۲.

گونه‌ها	MP۲			
	6-31+G(d)	6-31++G(p,d)	6-311+G(d)	cc-pVDZ
TS				
فرکانس‌ها	-۱۰۲/۸۸۷	-۷۵/۲۸۹۷	-۷۴/۷۷۸	-۷۶/۴۵۹۴
	۹۳/۱۶۵۰۱	۱۰۴/۲۷۸	۱۰۰/۱۰۳	۹۸/۱۸۳۸۷
	۱۵۶/۶۵۲۸	۱۴۵/۹۹۲۷	۱۳۸/۲۴۰۴	۱۴۶/۸۵۴۱
	۲۰۳/۸۰۰۷	۱۹۲/۱۱۱۵	۱۸۵/۴۶۵۹	۱۸۸/۲۳۳۶
	۳۴۰/۴۰۶۲	۳۴۸/۸۱۵۴	۳۳۵/۴۲۴۶	۳۴۱/۱۹۵
	۴۰۱/۶۶۲۹	۴۱۳/۲۵۰۵	۴۰۱/۴۴۹۵	۴۰۲/۱۹۳
	۴۴۹/۴۸۹۶	۵۲۰/۵۱۱۸	۵۰۳/۵۶۲۱	۵۰۲/۸۶۶
	۷۱۸/۷۳۵۷	۶۴۶/۴۲۰۶	۶۳۱/۶۱۷۵	۶۳۸/۶۳۳۵
	۸۴۷/۳۷۲۵	۹۲۱/۹۰۴۳	۸۷۷/۲۵۸۵	۸۷۸/۶۴۷۵
	۹۴۴/۷۶۹۲	۱۰۲۳/۶۶۵	۹۷۹/۶۱۸۴	۹۸۷/۹۵۳۱
	۱۱۰۴/۳۳۹	۱۱۳۷/۱۸۴	۱۱۱۵/۳۸۱	۱۰۹۲/۶۱۴
	۱۱۲۷/۳۱	۱۱۹۱/۷۹۳	۱۱۳۷/۸۲۹	۱۱۲۳/۱۶
	۱۱۷۲/۷۶۱	۱۲۲۱/۷۰۶	۱۱۷۳/۰۳۸	۱۱۵۸/۱۷۸
	۱۲۱۹/۴۲۷	۱۴۸۶/۹۸۲	۱۴۱۳/۵۹۲	۱۳۸۱/۶۵۱
	۱۴۰۰/۰۶۳	۱۵۱۵/۱۳۱	۱۴۳۲/۲۶۹	۱۴۰۱/۰۵
	۱۴۲۹/۲۰۶	۱۵۵۳/۹۲۷	۱۴۶۱/۴۸۴	۱۴۳۹/۴۵۳
	۱۴۷۰/۲۴۷	۱۷۱۰/۲۱۴	۱۴۶۴/۰۹	۱۶۰۱/۵۷۲
	۲۴۰۲/۰۳۷	۲۴۵۸/۳۱۱	۲۰۷۴/۸۵۴	۲۲۱۷/۲۶
	۲۹۲۸/۷۵۵	۳۱۳۲/۲۷۳	۲۹۳۷/۲۶۵	۲۹۴۵/۷۳۶
	۳۰۲۴/۲۴۳	۳۲۴۷/۴۱۶	۳۰۳۹/۱۶۳	۳۰۵۰/۲۳۳
	۳۰۴۴/۵۵	۳۲۵۸/۰۸۲	۳۰۵۳/۴۲۷	۳۰۷۰/۵۷۶
ZPE	۳۶/۳۳۰	۳۶/۷۰۹	۳۶/۰۲۷	۳۶/۲۲۴

*** فرکانس‌ها بر حسب (cm^{-1}) و انرژی نقطه صفر (ZPE) بر حسب ($kcal.mol^{-1}$)گزارش شده‌اند. (ضریب‌های مقیاس مربوط به سطح محاسباتی در فرکانس‌ها وانرژی‌ها لحاظ شده است.)**

جدول۱۵- فرکانس‌ها و انرژی نقطه صفر (ZPE) برای حالت‌گذار در روشB۳LYP.

گونه‌ها	B۳LYP					
	6-31+G(d)	6-31++G(p,d)	6-311+G(d)	6-311++G(p,d)	cc-pVDZ	Aug-cc-pVDZ
TS						
فرکانس‌ها	-۱۳۲/۹۸۹	-۱۳۳/۳۶۱	-۱۴۳/۷۰۴	-۱۴۳/۵۸۱	-۱۴۰/۴۵۷	-۱۳۶/۶۹۴
	۳۲/۰۷۳۳۱	۳۱/۳۷۴۸۳	۳۶/۲۳۷۳۶	۳۶/۱۰۷۷۸	۳۴/۸۴۵۸	۲۹/۲۹۲۹۳
	۱۳۹/۲۸۱۱	۱۳۹/۷۸	۱۳۴/۳۴۴۷	۱۳۴/۵۴۶۷	۱۳۹/۱۸۶	۱۴۲/۷۱۹۲
	۱۴۶/۴۰۱۴	۱۴۶/۸۱۶۱	۱۴۶/۶۸۰۵	۱۴۶/۷۱۱۱	۱۵۴/۱۳۰۳	۱۴۶/۳۲۵۶
	۲۱۳/۸۹۳۱	۲۱۳/۵۲۴۹	۲۰۶/۲۴۱۴	۲۰۵/۷۶۸۳	۲۱۴/۳۱۵۵	۲۱۳/۹۷۶۵

ادامه جدول ۱۵.

	۲۹۱/۸۰۰۲	۲۹۲/۸۶۴۱	۲۴۱/۰۴۷۷	۲۴۱/۷۱۵۷	۲۷۷/۹۲۸۸	۲۹۰/۸۶۷
	۴۲۳/۱۰۱۳	۴۲۴/۱۵۱۸	۴۰۸/۴۴۶۳	۴۰۸/۰۶۱۷	۴۱۹/۶۳۲۳	۴۲۵/۸۶۸
	۴۸۵/۸۱۹۷	۴۸۷/۸۳۶۹	۴۸۴/۴۳۸	۴۸۴/۹۸۰۱	۴۸۹/۰۹۶۳	۴۹۶/۰۹۵۸
	۵۷۶/۱۲۲۶	۵۷۸/۰۵۴۱	۵۵۱/۱۲۳۹	۵۵۱/۲۲۸۳	۵۷۷/۸۲۷۱	۵۸۳/۱۳۴۶
	۷۹۴/۷۶۹۱	۷۹۷/۹۱۳	۷۷۶/۷۶۲۴	۷۷۷/۵۲۲۸	۷۹۳/۸۳۶۹	۸۰۲/۹۸۸
	۹۲۰/۱۹۸۴	۹۲۱/۰۴۲۴	۹۱۷/۶۳۲۵	۹۱۴/۲۸۸۸	۹۳۲/۰۲۹۶	۹۲۴/۲۷۱۶
	۹۶۹/۷۱۷	۹۷۲/۴۱۴۹	۹۶۵/۲۰۲۸	۹۶۴/۲۸۲۹	۹۷۵/۹۰۴۵	۹۷۸/۴۴۴۲
	۱۱۲۷/۷۶۵	۱۱۲۴/۶۵۴	۱۱۳۵/۶۴۱	۱۱۲۵/۴۵۷	۱۱۱۴/۶۱۶	۱۱۱۵/۹۱۹
	۱۱۶۲/۱۷۹	۱۱۵۹/۹۴۵	۱۱۷۲/۱۳۶	۱۱۶۳/۲۹۹	۱۱۵۶/۹۲۳	۱۱۵۵/۴۱۹
	۱۳۳۱/۴	۱۳۳۶/۷۰۶	۱۳۶۶/۶۳۲	۱۳۶۷/۳۸۸	۱۳۷۲/۸۶۹	۱۳۵۵/۱۱
	۱۴۰۲/۴۵۲	۱۳۹۶/۰۲۷	۱۴۰۷/۶۴۵	۱۳۹۷/۱۶۱	۱۳۷۶/۵۵۵	۱۳۷۴/۱۲۴
	۱۴۲۸/۳۴۴	۱۴۱۷/۲۵۳	۱۴۳۱/۳۳۶	۱۴۱۵/۷۸۴	۱۳۹۰/۶۲۹	۱۳۹۳/۱۶۳
	۱۴۶۰/۲۳۲	۱۴۵۲/۰۵۸	۱۴۶۳/۶۳۲	۱۴۵۱/۲۵۳	۱۴۲۹/۴۳	۱۴۲۶/۶۹۹
	۲۹۴۲/۱۷۹	۲۹۴۳/۷۰۴	۲۹۴۳/۴۰۵	۲۹۳۸/۵۲	۲۹۴۱/۹۷۲	۲۹۵۱/۷۶۷
	۳۰۲۸/۳۱۷	۳۰۳۳/۶۶۶	۳۰۲۸/۱۶۱	۳۰۲۱/۹۸۳	۳۰۳۱/۴۸۸	۳۰۴۳/۷۰۵
	۳۰۳۷/۴۰۳	۳۰۴۳/۰۹۹	۳۰۳۸/۸۶۵	۳۰۳۳/۹۶۸	۳۰۵۰/۲۲۷	۳۰۵۴/۶۲۱
ZPE	۳۱/۹۷۹	۳۱/۲۲۸	۳۱/۳۷۳	۳۱/۴۹۰	۳۱/۲۳۴	۳۱/۵۹۵

* فرکانس‌ها بر حسب (cm^{-1}) و انرژی نقطه صفر (ZPE) بر حسب ($kcal.mol^{-1}$) گزارش شده‌اند. (ضریب‌های مقیاس مربوط به سطح محاسباتی در فرکانس‌ها و انرژی‌ها لحاظ شده است.)

جدول۱۶- توابع تقسیم برای حرکت‌های انتقالی، ارتعاشی، چرخشی و الکترونی در روش HF.

گونه‌ها	HF					
	6-31+G(d)	6-31++G(p,d)	6-311+G(d)	6-311++G(p,d)	cc-Pvdz	Aug-cc-Pvdz
TS						
تابع‌های تقسیم ارتعاشی	−۳/۸۴	−۳/۷۹	−۳/۷۱	−۳/۶۹	−۳/۴۲	−۳/۴۱
	۱/۹۰	۱/۸۸	۱/۸۶	۱/۸۴	۱/۸۶	۱/۸۳
	۱/۳۴	۱/۳۴	۱/۲۹	۱/۲۹	۱/۳۳	۱/۲۹
	۱/۰۸	۱/۰۹	۱/۰۶	۱/۰۷	۱/۱۰	۱/۰۹
	$۴/۸۶\times۱۰^{-۱}$	$۴/۸۲\times۱۰^{-۱}$	$۴/۷۱\times۱۰^{-۱}$	$۴/۶۸\times۱۰^{-۱}$	$۴/۷۶\times۱۰^{-۱}$	$۴/۶۵\times۱۰^{-۱}$
	$۴/۴۳\times۱۰^{-۱}$	$۴/۴۱\times۱۰^{-۱}$	$۴/۳۰\times۱۰^{-۱}$	$۴/۲۸\times۱۰^{-۱}$	$۴/۳۶\times۱۰^{-۱}$	$۴/۲۸\times۱۰^{-۱}$
	$۳/۲۵\times۱۰^{-۱}$	$۳/۲۲\times۱۰^{-۱}$	$۳/۱۶\times۱۰^{-۱}$	$۳/۱۴\times۱۰^{-۱}$	$۳/۲۰\times۱۰^{-۱}$	$۳/۱۳\times۱۰^{-۱}$
	$۲/۱۳\times۱۰^{-۱}$	$۲/۱۱\times۱۰^{-۱}$	$۲/۰۳\times۱۰^{-۱}$	$۲/۰۱\times۱۰^{-۱}$	$۲/۰۴\times۱۰^{-۱}$	$۲/۰۰\times۱۰^{-۱}$
	$۱/۰۴\times۱۰^{-۱}$	$۱/۰۳\times۱۰^{-۱}$	$۱/۰۱\times۱۰^{-۱}$	$۱/۰۰\times۱۰^{-۱}$	$۱/۰۵\times۱۰^{-۱}$	$۱/۰۳\times۱۰^{-۱}$
	$۹/۲۲\times۱۰^{-۲}$	$۹/۱۰\times۱۰^{-۲}$	$۸/۶۳\times۱۰^{-۲}$	$۸/۵۱\times۱۰^{-۲}$	$۹/۶۷\times۱۰^{-۲}$	$۹/۰۵\times۱۰^{-۲}$
	$۸/۴۵\times۱۰^{-۲}$	$۸/۳۵\times۱۰^{-۲}$	$۷/۹۴\times۱۰^{-۲}$	$۷/۸۴\times۱۰^{-۲}$	$۸/۶۲\times۱۰^{-۲}$	$۸/۱۷\times۱۰^{-۲}$
	$۷/۲۵\times۱۰^{-۲}$	$۷/۱۵\times۱۰^{-۲}$	$۶/۹۴\times۱۰^{-۲}$	$۶/۸۴\times۱۰^{-۲}$	$۷/۳۹\times۱۰^{-۲}$	$۶/۹۴\times۱۰^{-۲}$
	$۶/۹۴\times۱۰^{-۲}$	$۶/۸۵\times۱۰^{-۲}$	$۶/۶۱\times۱۰^{-۲}$	$۶/۵۲\times۱۰^{-۲}$	$۶/۹۶\times۱۰^{-۲}$	$۶/۷۳\times۱۰^{-۲}$
	$۶/۰۹\times۱۰^{-۲}$	$۶/۱۱\times۱۰^{-۲}$	$۵/۹۷\times۱۰^{-۲}$	$۶/۰۵\times۱۰^{-۲}$	$۶/۲۴\times۱۰^{-۲}$	$۶/۲۰\times۱۰^{-۲}$

ادامه جدول۱۶.

	۵/۴۵×۱۰$^{-۱}$	۵/۴۵×۱۰$^{-۱}$	۵/۳۰×۱۰$^{-۱}$	۵/۳۴×۱۰$^{-۱}$	۵/۵۲×۱۰$^{-۱}$	۵/۴۷×۱۰$^{-۱}$
	۳/۰۷×۱۰$^{-۲}$	۳/۱۱×۱۰$^{-۲}$	۳/۰۶×۱۰$^{-۲}$	۳/۰۹×۱۰$^{-۲}$	۳/۲۵×۱۰$^{-۲}$	۳/۲۲×۱۰$^{-۲}$
	۲/۹۶×۱۰$^{-۲}$	۳/۰۲×۱۰$^{-۲}$	۲/۹۵×۱۰$^{-۲}$	۳/۰۱×۱۰$^{-۲}$	۳/۱۷×۱۰$^{-۲}$	۳/۱۴×۱۰$^{-۲}$
	۲/۷۹×۱۰$^{-۲}$	۲/۸۳×۱۰$^{-۲}$	۲/۷۷×۱۰$^{-۲}$	۲/۸۱×۱۰$^{-۲}$	۲/۹۶×۱۰$^{-۲}$	۲/۹۶×۱۰$^{-۲}$
	۸/۸۰×۱۰$^{-۴}$	۸/۹۷×۱۰$^{-۴}$	۸/۹۵×۱۰$^{-۴}$	۹/۰۱×۱۰$^{-۴}$	۸/۷۸×۱۰$^{-۴}$	۸/۷۸×۱۰$^{-۴}$
	۷/۲۹×۱۰$^{-۴}$	۷/۳۹×۱۰$^{-۴}$	۷/۴۶×۱۰$^{-۴}$	۷/۵۱×۱۰$^{-۴}$	۷/۱۲×۱۰$^{-۴}$	۷/۱۹×۱۰$^{-۴}$
	۷/۰۷×۱۰$^{-۴}$	۷/۱۴×۱۰$^{-۴}$	۷/۱۶×۱۰$^{-۴}$	۷/۱۹×۱۰$^{-۴}$	۶/۸۱×۱۰$^{-۴}$	۶/۹۴×۱۰$^{-۴}$
تابع تقسیم انتقالی	۳/۶۴×۱۰^{۷}	۳/۶۴×۱۰^{۷}	۳/۶۴×۱۰^{۷}	۳/۶۴×۱۰^{۷}	۳/۶۴×۱۰^{۷}	۳/۶۴×۱۰^{۷}
تابع تقسیم چرخشی	۱/۳۴×۱۰^{۵}	۱/۳۴×۱۰^{۵}	۱/۳۳×۱۰^{۵}	۱/۳۳×۱۰^{۵}	۱/۳۳×۱۰^{۵}	۱/۳۲×۱۰^{۵}
تابع تقسیم الکترونی	۲	۲	۲	۲	۲	۲

جدول۱۷- توابع تقسیم برای حرکت‌های انتقالی، ارتعاشی، چرخشی و الکترونی در روش MP۲.

گونه‌ها	MP۲			
	6-31+G(d)	6-31++G(p,d)	6-311+G(d)	cc-pVDZ
TS				
تابع‌های تقسیم ارتعاشی	-۱/۹۹	-۲/۹۱	-۲/۷۶	-۲/۶۹
	۲/۲۱	۲/۰۹	۲/۰۵	۲/۰۹
	۱/۲۹	۱/۴۸	۱/۴۷	۱/۳۸
	۹/۷۷×۱۰$^{-۱}$	۱/۱۱	۱/۰۸	۱/۰۶
	۵/۴۵×۱۰$^{-۱}$	۵/۷۰×۱۰$^{-۱}$	۵/۵۵×۱۰$^{-۱}$	۵/۴۴×۱۰$^{-۱}$
	۴/۴۳×۱۰$^{-۱}$	۴/۶۲×۱۰$^{-۱}$	۴/۴۳×۱۰$^{-۱}$	۴/۴۲×۱۰$^{-۱}$
	۳/۸۲×۱۰$^{-۱}$	۳/۳۸×۱۰$^{-۱}$	۳/۲۵×۱۰$^{-۱}$	۳/۲۶×۱۰$^{-۱}$
	۱/۸۲×۱۰$^{-۱}$	۲/۴۳×۱۰$^{-۱}$	۲/۲۹×۱۰$^{-۱}$	۲/۲۴×۱۰$^{-۱}$
	۱/۳۲×۱۰$^{-۱}$	۱/۲۵×۱۰$^{-۱}$	۱/۲۲×۱۰$^{-۱}$	۱/۲۲×۱۰$^{-۱}$
	۱/۰۳×۱۰$^{-۱}$	۹/۸۷×۱۰$^{-۲}$	۹/۴۹×۱۰$^{-۲}$	۹/۲۹×۱۰$^{-۲}$
	۶/۹۹×۱۰$^{-۲}$	۷/۶۰×۱۰$^{-۲}$	۶/۸۱×۱۰$^{-۲}$	۷/۱۹×۱۰$^{-۲}$
	۶/۶۱×۱۰$^{-۲}$	۶/۷۱×۱۰$^{-۲}$	۶/۴۴×۱۰$^{-۲}$	۶/۶۸×۱۰$^{-۲}$
	۵/۹۲×۱۰$^{-۲}$	۶/۲۶×۱۰$^{-۲}$	۵/۹۲×۱۰$^{-۲}$	۶/۱۳×۱۰$^{-۲}$
	۵/۲۹×۱۰$^{-۲}$	۳/۴۲×۱۰$^{-۲}$	۳/۳۰×۱۰$^{-۲}$	۳/۵۷×۱۰$^{-۲}$
	۳/۴۱×۱۰$^{-۲}$	۳/۲۱×۱۰$^{-۲}$	۳/۱۶×۱۰$^{-۲}$	۳/۴۰×۱۰$^{-۲}$
	۳/۱۸×۱۰$^{-۲}$	۲/۹۴×۱۰$^{-۲}$	۲/۹۴×۱۰$^{-۲}$	۳/۱۰×۱۰$^{-۲}$
	۲/۸۸×۱۰$^{-۲}$	۲/۰۶×۱۰$^{-۲}$	۲/۹۲×۱۰$^{-۲}$	۲/۱۰×۱۰$^{-۲}$
	۳/۰۴×۱۰$^{-۳}$	۳/۷۶×۱۰$^{-۳}$	۶/۶۹×۱۰$^{-۳}$	۴/۷۴×۱۰$^{-۳}$
	۸/۵۲×۱۰$^{-۴}$	۸/۱۴×۱۰$^{-۴}$	۸/۳۴×۱۰$^{-۴}$	۸/۱۷×۱۰$^{-۴}$
	۶/۷۶×۱۰$^{-۴}$	۶/۲۷×۱۰$^{-۴}$	۶/۵۲×۱۰$^{-۴}$	۶/۳۵×۱۰$^{-۴}$
	۶/۴۴×۱۰$^{-۴}$	۶/۱۲×۱۰$^{-۴}$	۶/۳۰×۱۰$^{-۴}$	۶/۰۵×۱۰$^{-۴}$

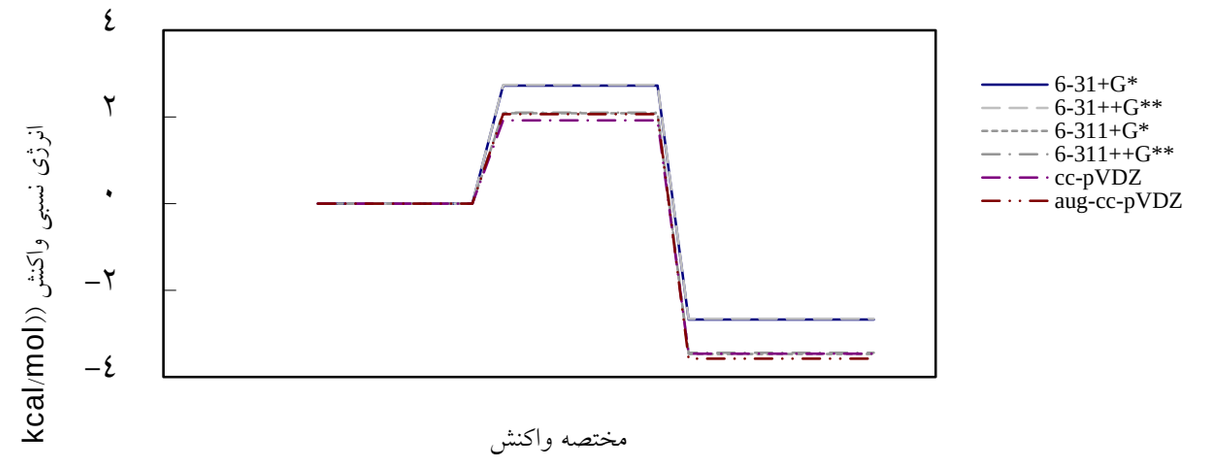
ادامه جدول۱۷.

تابع تقسیم انتقالی	۳/۶۴×۱۰^۷	۳/۶۴×۱۰^۷	۳/۶۴×۱۰^۷	۳/۶۴×۱۰^۷
تابع تقسیم چرخشی	۱/۵۱×۱۰^۵	۱/۶۵×۱۰^۵	۱/۴۲×۱۰^۵	۱/۴۱×۱۰^۵
تابع تقسیم الکترونی	۲	۲	۲	۲

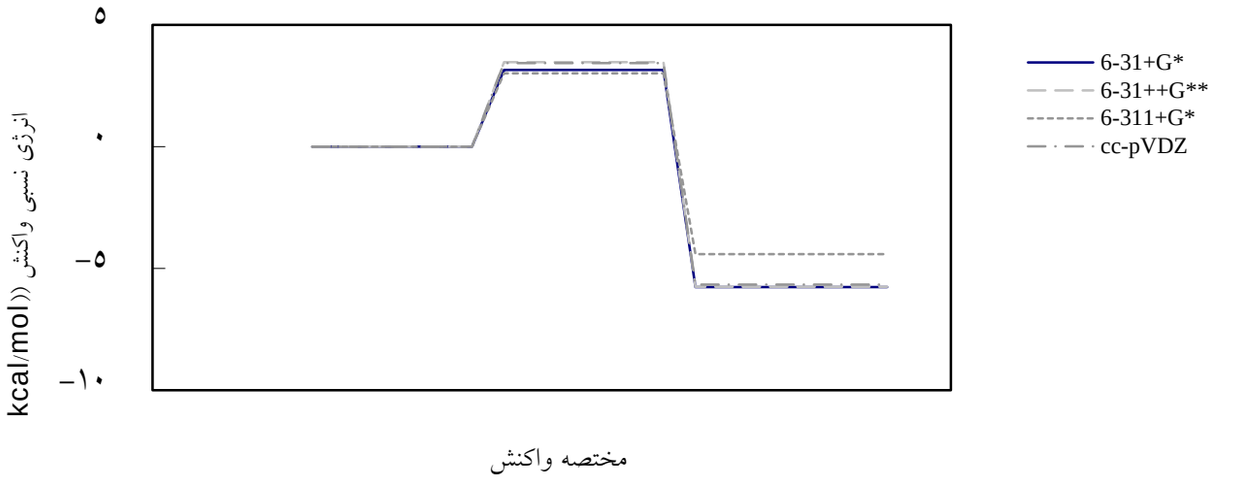
جدول۱۸- توابع تقسیم برای حرکت‌های انتقالی، ارتعاشی، چرخشی و الکترونی در روشB۳LYP.

گونه‌ها	B۳LYP					
	6-31+G(d)	6-31++G(p,d)	6-311+G(d)	6-311++G(p,d)	cc-pVDZ	Aug-cc-pVDZ
TS						
تابع‌های تقسیم ارتعاشی	−۱/۵۳	−۱/۵۳	−۱/۴۱	−۱/۴۱	−۱/۴۵	−۱/۴۹
	۶/۴۵	۶/۶۰	۵/۷۱	۵/۷۳	۵/۹۴	۷/۰۷
	۱/۴۶	۱/۴۵	۱/۵۲	۱/۵۱	۱/۴۶	۱/۴۲
	۱/۳۹	۱/۳۴	۱/۳۸	۱/۳۸	۱/۳۱	۱/۳۹
	۹/۲۷×۱۰^-۱	۹/۲۹×۱۰^-۱	۹/۶۴×۱۰^-۱	۹/۶۷×۱۰^-۱	۹/۲۵×۱۰^-۱	۹/۲۶×۱۰^-۱
	۶/۵۵×۱۰^-۱	۶/۵۲×۱۰^-۱	۸/۳۱×۱۰^-۱	۸/۱۰×۱۰^-۱	۶/۹۲×۱۰^-۱	۶/۵۷×۱۰^-۱
	۴/۱۴×۱۰^-۱	۴/۱۳×۱۰^-۱	۴/۳۴×۱۰^-۱	۴/۳۴×۱۰^-۱	۴/۱۸×۱۰^-۱	۴/۱۰×۱۰^-۱
	۳/۴۲×۱۰^-۱	۳/۴۰×۱۰^-۱	۳/۴۴×۱۰^-۱	۳/۴۳×۱۰^-۱	۳/۳۹×۱۰^-۱	۳/۳۲×۱۰^-۱
	۲/۶۵×۱۰^-۱	۲/۶۴×۱۰^-۱	۲/۸۴×۱۰^-۱	۲/۸۴×۱۰^-۱	۲/۶۴×۱۰^-۱	۲/۶۰×۱۰^-۱
	۱/۵۰×۱۰^-۱	۱/۴۹×۱۰^-۱	۱/۵۷×۱۰^-۱	۱/۵۷×۱۰^-۱	۱/۵۰×۱۰^-۱	۱/۴۷×۱۰^-۱
	۱/۱۰×۱۰^-۱	۱/۱۰×۱۰^-۱	۱/۱۱×۱۰^-۱	۱/۱۱×۱۰^-۱	۱/۰۷×۱۰^-۱	۱/۰۹×۱۰^-۱
	۹/۷۲×۱۰^-۲	۹/۶۶×۱۰^-۲	۹/۸۳×۱۰^-۲	۹/۸۵×۱۰^-۲	۹/۵۷×۱۰^-۲	۹/۵۱×۱۰^-۲
	۶/۶۰×۱۰^-۲	۶/۶۵×۱۰^-۲	۶/۴۸×۱۰^-۲	۶/۶۴×۱۰^-۲	۶/۸۲×۱۰^-۲	۶/۸۰×۱۰^-۲
	۶/۰۷×۱۰^-۲	۶/۱۱×۱۰^-۲	۵/۹۳×۱۰^-۲	۶/۰۶×۱۰^-۲	۶/۱۵×۱۰^-۲	۶/۱۷×۱۰^-۲
	۴/۰۳×۱۰^-۲	۳/۹۳×۱۰^-۲	۳/۷۰×۱۰^-۲	۳/۶۹×۱۰^-۲	۳/۶۴×۱۰^-۲	۳/۸۰×۱۰^-۲
	۳/۳۹×۱۰^-۲	۳/۴۵×۱۰^-۲	۳/۳۵×۱۰^-۲	۳/۴۴×۱۰^-۲	۳/۶۱×۱۰^-۲	۳/۶۳×۱۰^-۲
	۳/۱۹×۱۰^-۲	۳/۲۷×۱۰^-۲	۳/۱۶×۱۰^-۲	۳/۲۸×۱۰^-۲	۳/۴۹×۱۰^-۲	۳/۴۷×۱۰^-۲
	۲/۹۵×۱۰^-۲	۳/۰۱×۱۰^-۲	۲/۹۳×۱۰^-۲	۳/۰۱×۱۰^-۲	۳/۱۸×۱۰^-۲	۳/۲۰×۱۰^-۲
	۸/۲۴×۱۰^-۴	۸/۲۱×۱۰^-۴	۸/۲۲×۱۰^-۴	۸/۳۲×۱۰^-۴	۸/۲۵×۱۰^-۴	۸/۰۶×۱۰^-۴
	۶/۷۰×۱۰^-۴	۶/۶۱×۱۰^-۴	۶/۷۰×۱۰^-۴	۶/۸۰×۱۰^-۴	۶/۶۵×۱۰^-۴	۶/۴۵×۱۰^-۴
	۶/۵۵×۱۰^-۴	۶/۴۶×۱۰^-۴	۶/۵۳×۱۰^-۴	۶/۶۱×۱۰^-۴	۶/۳۵×۱۰^-۴	۶/۲۹×۱۰^-۴
تابع تقسیم انتقالی	۳/۶۴×۱۰^۷	۳/۶۴×۱۰^۷	۳/۶۴×۱۰^۷	۳/۶۴×۱۰^۷	۳/۶۴×۱۰^۷	۳/۶۴×۱۰^۷
تابع تقسیم چرخشی	۱/۵۱×۱۰^۵	۱/۵۱×۱۰^۵	۱/۵۱×۱۰^۵	۱/۵۱×۱۰^۵	۱/۵۱×۱۰^۵	۱/۵۱×۱۰^۵
تابع تقسیم الکترونی	۲	۲	۲	۲	۲	۲

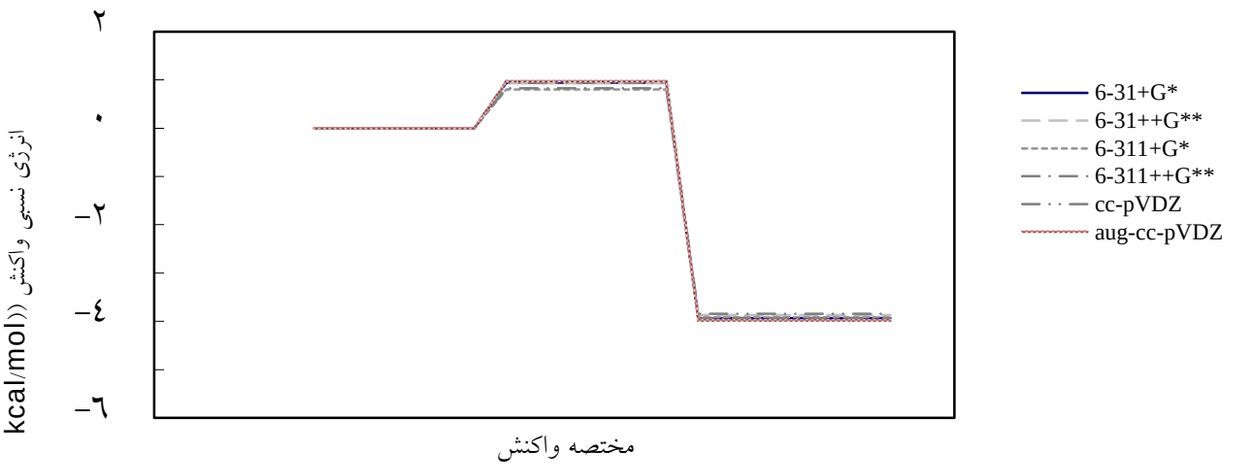
هم چنین در شکل‌های (۴)، (۵) و (۶) انرژی نسبی واکنش در تمام سطح‌های محاسباتی، برای واکنش‌دهنده‌ها، فرآورده‌ها و ساختار حالت‌گذار نشان داده شده است.



شکل ٤- انرژی نسبی برای مواد اولیه، فرآورده و حالت گذار در روش HF.



شکل ٥-انرژی نسبی برای مواد اولیه، فرآورده و حالت گذار در روش MP2.



شکل ٦- انرژی نسبی برای مواد اولیه، فرآورده و حالت گذار در روش B3LYP.

به منظور تأیید ساختار حالت‌گذار محاسبه‌های IRC انجام شده است. محاسبه‌های IRC، از ساختار بهینه شده‌ی حالت‌گذار آغاز و در دو مسیر رفت و برگشت واکنش پیش رفته است تا به حداقل قبل و بعد از ساختار حالت‌گذار برسد. در مسیر رفت و برگشت واکنش ۹۵ نقطه مشاهده شده است که مواد اولیه، حالت‌گذار و فرآورده‌ها را به هم مربوط می‌کنند.

۳-٤. خطای انطباق مجموعه پایه (BSSE)

فهم اصل BSSE مشکل نیست. بطوریکه وقتی محاسبه روی یک مولکول انجام می‌شود، انرژی بدست آمده با آن مجموعه پایه محدود شده است و در واقع انرژی بطور کامل بدست نیامده است. اگر یک محاسبه روی مولکول A، از کمپلکس A...B انجام شود و از توابع پایه‌ی هر دو مولکول با هم استفاده شود، انرژی حاصل شده از زمانی که مولکول A به تنهایی محاسبه شود، کمتر است.

$$[E(A)]_{AB} \leq [E(A)]_A$$

بنابراین، چگالی الکترون اطراف هر هسته می‌تواند با توابعی که به مرکزیت هسته دیگر است، توصیف شود. برای برطرف کردن این نقص بویز- برناردی روش تصحیح Counterpoise را پیشنهاد دادند.

در اینجا خطای انطباق مجموعه پایه در ۱۵ سطح محاسباتی، محاسبه شده است، که نتایج آن در جدول۱۹خلاصه شده است.[۳۵ -۳۷]

$$E_{int} = E(AB,r_c) - E(A,r_e) - E(B,r_e) \qquad (م۱)$$

$$E_{int} = E(AB,r_c)^{AB} - E(A,r_e)^{AB} - E(B,r_e)^{AB} \qquad (م۲)$$

$$E_{int,cp} = E(AB,r_c)^{AB} - E(A,r_c)^{AB} - E(B,r_c)^{AB} + E_{def} \qquad (م۳)$$

$$E_{def} = [E(A,r_c) - E(A,r_e)] + [E(B,r_c) - E(B,r_e)] \qquad (م۴)$$

جدول۱۹- خطای انطباق مجموعه پایه در ۱۵ سطح محاسباتی.

سطح محاسباتی	$E^{\circ}_{Complexation}$	$E^{CP}_{Complexation}$	انرژی پیچیده شدن با تصحیح Counterpoise
HF			
6-31+G(d)	-۰/۰۱۸۱۷	-۰/۰۴۶۱۳	-۰/۰۲۷۹۵۶
6-31++G(p,d)	-۰/۰۱۸۲	۰/۰۰۰۵۹۶	۰/۰۱۸۷۹۸
6-311+G(d)	-۰/۰۱۷۵۲	۰/۰۰۱۹۷۸	۰/۰۱۹۴۹۷
6-311++G(p,d)	-۰/۰۱۷۴۸	۰/۰۰۱۶۱۹	۰/۰۱۹۱۰۳
cc-pVDZ	-۰/۰۱۸۶۷	۰/۰۰۱۴۳۳	۰/۰۲۰۱۰۲
Aug-cc-pVDZ	-۰/۰۱۴۸۲	۰/۰۰۲۸۱۳	۰/۰۱۷۶۳۷
MP2			
6-31+G(d)	۰/۰۳۱۸	۰/۰۲۸۳۲۲	-۰/۰۰۳۴۸
6-31++G(p,d)	۰/۰۱۸۶۳۸	۰/۰۳۸۳۲۹	۰/۰۱۹۶۹۱
6-311+G(d)	۰/۰۴۱۸۹۷	۰/۰۶۲۰۴۴	۰/۰۲۰۱۴۷
cc-pVDZ	۰/۰۳۸۶۲۳	۰/۰۵۹۳۲	۰/۰۲۰۶۹۷
B3LYP			
6-31+G(d)	-۰/۰۰۱۲۵	-۰/۰۴۰۴۶	-۰/۰۳۹۲۱
6-31++G(p,d)	-۰/۰۰۱۲۸	۰/۰۰۲۸۳۱	۰/۰۰۴۱۰۷
6-311+G(d)	$۵/۳\times۱۰^{-۵}$	-۰/۰۰۱۹۶	-۰/۰۰۲۰۲
6-311++G(p,d)	$۷/۹\times۱۰^{-۵}$	-۰/۰۰۲۱۳	-۰/۰۰۲۲۱
cc-pVDZ	۰/۰۰۷۰۱	-۰/۰۰۴۰۳	۰/۰۰۲۹۷۶
Aug-cc-pVDZ	۰/۰۰۰۷۸۲	۰/۰۰۲۵۹۷	۰/۰۰۱۸۱۵

۳-۵. بررسی ثابت سرعت واکنشبا استفاده از نظریه‌ی $CH_2O_2+O_2 \rightarrow CH_2O+2O_2$حالت گذار (TST)، با در نظر گرفتناثر تونل‌زنی مکانیک کوانتومی

در حالت کلی برای یک واکنش دو مولکولی مانند واکنش (۸) در فاز گازی داریم:

$$(CH_2O_2\text{-}O_2)^{\ddagger} CH_2O_2+O_2 \rightleftharpoons CH_2O+2O_2 \rightarrow \qquad (۲۰)$$

$$CH_2O_2+ O_2$$

غلظت کمپلکس‌فعال در حین واکنش با لحاظ کردن قانون اثر جرم برای تعادل نشان داده شده قابل محاسبه است و از این رو می‌توان نوشت:

$$K^{\ddagger}=[(CH_3O_2 - O_2)^{\ddagger}]/ [CH_3O_2][O_2] \quad (۵م)$$

در نتیجه داریم:

$$[(CH_3O_2\text{-}O_2)^{\ddagger}] =K^{\ddagger}[CH_3O_2][O_2] \quad (۶م)$$

طبق نظریه حالت‌گذار، سرعت یک واکنش شیمیایی متناسب است با تعداد کمپلکس فعالی که بتوانند در واحد زمان از سدّ انرژی پتانسیل سیستم عبور نماید. همچنین نظریه حالت‌گذار بر مبنای فرضیه تعادل بنا شده است و حالت‌گذار از کمپلکس‌هایی تشکیل شده است که قبلاً جزء واکنش‌دهنده‌ها یا فرآورده‌ها بوده‌اند.کمپلکس فعال زمانی به مولکول‌های فرآورده تفکیک می‌شود که ارتعاشی مناسب(O_S) با دامنه بزرگ در نظر گرفته شود تا این کمپلکس را شکسته و به سوی فرآورده هدایت کند. بنابراین، ثابت تعادلK را می‌توان مستقیماً براساس توابع تقسیم واختلاف انرژی حالت پایه CH_3O_2 و O_2 با جزء$(CH_3O_2\text{-}O_2)^{\ddagger}$ بیان کرد.

بنابراین خواهیم داشت:

$$\text{سرعت} = K_B T/h \; .q'_{(CH_3O_2\text{-}O_2)^{\ddagger}}/q_{(CH_3O_2)}\; q_{(O_2)} \; . \; e^{-E_a/RT}$$

$$[CH_3O_2][O_2] \quad (۷م)$$

همچنین از مقایسه این رابطه با قانون سرعت یک واکنش دو مولکولی، ثابت سرعت(k_2) به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$q_{(CH_3O_2)}\; q_{(O_2)} \; . \; e^{-E_a/RT} = K_2^{\ddagger} K_B T/h \; .q'_{(CH_3O_2\text{-}O_2)} \quad (۸م)$$

در اینجا با محاسبه‌ی پارامترهای مربوط به مواد اولیه، فرآورده‌ها و حالت‌گذار در محدوده‌ی دمایی ۲۹۸/۱۵ تا ۲۷۷۳/۱۵ کلوین ثابت سرعت واکنش ۸ محاسبه شده است. در جدول‌های ۲۰، ۲۱ و۲۲ ثابت‌های سرعت این واکنش با سه روش HF وMP۲ و B۳LYP خلاصه شده‌اند.

جدول۲۰- ثابت‌های سرعت واکنش ۸ در روش HF.

داده تجربی	HF						دما (K)
	Aug-cc-pVDZ	cc-pVDZ	6-311++G(p,d)	6-311+G(d)	6-31++G(p,d)	6-31+G(d)	
$۲/۴۶\times۱۰^{-۱۷}$	$۱/۱۵\times۱۰^{-۱۹}$	$۱/۹۸\times۱۰^{-۱۹}$	$۷/۹۶\times۱۰^{-۲۰}$	$۸/۸۳\times۱۰^{-۲۰}$	$۷/۱۷\times۱۰^{-۲۱}$	$۱/۳\times۱۰^{-۲۰}$	۲۹۸/۱۵
	$۱/۰۳\times۱۰^{-۱۸}$	$۱/۶۳\times۱۰^{-۱۸}$	$۷/۷۱\times۱۰^{-۱۹}$	$۸/۴۷\times۱۰^{-۱۹}$	$۱/۰۹\times۱۰^{-۱۹}$	$۱/۷۸\times۱۰^{-۱۹}$	۳۷۳/۱۵
	$۸/۴۵\times۱۰^{-۱۸}$	$۱/۲۵\times۱۰^{-۱۷}$	$۶/۷۱\times۱۰^{-۱۸}$	$۷/۳۲\times۱۰^{-۱۸}$	$۱/۳۶\times۱۰^{-۱۸}$	$۲/۰۷\times۱۰^{-۱۸}$	۴۷۳/۱۵
	$۴/۰۹\times۱۰^{-۱۷}$	$۱/۲۵\times۱۰^{-۱۷}$	$۳/۳۷\times۱۰^{-۱۷}$	$۳/۶۶\times۱۰^{-۱۷}$	$۸/۵۸\times۱۰^{-۱۸}$	$۱/۲۵\times۱۰^{-۱۷}$	۵۷۳/۱۵
	$۱/۴۴\times۱۰^{-۱۶}$	$۵/۸۱\times۱۰^{-۱۷}$	$۱/۲۲\times۱۰^{-۱۶}$	$۱/۳۲\times۱۰^{-۱۶}$	$۳/۶۲\times۱۰^{-۱۷}$	$۵/۱۳\times۱۰^{-۱۷}$	۶۷۳/۱۵
	$۴/۱\times۱۰^{-۱۶}$	$۱/۹۹\times۱۰^{-۱۶}$	$۳/۵۴\times۱۰^{-۱۶}$	$۳/۸۱\times۱۰^{-۱۶}$	$۱/۱۷\times۱۰^{-۱۶}$	$۱/۶۳\times۱۰^{-۱۶}$	۷۷۳/۱۵
	۱×۱۰^{-۱۵}	$۵/۵۶\times۱۰^{-۱۶}$	$۸/۷۷\times۱۰^{-۱۶}$	$۹/۴۴\times۱۰^{-۱۶}$	$۳/۱۵\times۱۰^{-۱۶}$	$۴/۳۳\times۱۰^{-۱۶}$	۸۷۳/۱۵
	$۲/۱۹\times۱۰^{-۱۵}$	$۱/۳۴\times۱۰^{-۱۵}$	$۱/۹۴\times۱۰^{-۱۵}$	$۲/۰۸\times۱۰^{-۱۵}$	$۷/۴۱\times۱۰^{-۱۶}$	$۱/۰۱\times۱۰^{-۱۵}$	۹۷۳/۱۵
	$۴/۳۹\times۱۰^{-۱۵}$	$۲/۸۹\times۱۰^{-۱۵}$	$۳/۹\times۱۰^{-۱۵}$	$۴/۱۹\times۱۰^{-۱۵}$	$۱/۵۷\times۱۰^{-۱۵}$	$۲/۱۲\times۱۰^{-۱۵}$	۱۰۷۳/۱۵
	$۸/۱۸\times۱۰^{-۱۵}$	$۵/۷۳\times۱۰^{-۱۵}$	$۷/۳۳\times۱۰^{-۱۵}$	$۷/۸۶\times۱۰^{-۱۵}$	$۳/۰۷\times۱۰^{-۱۵}$	$۴/۱۲\times۱۰^{-۱۵}$	۱۱۷۳/۱۵
	$۱/۴۴\times۱۰^{-۱۴}$	$۱/۰۶\times۱۰^{-۱۴}$	$۱/۳\times۱۰^{-۱۴}$	$۱/۳۹\times۱۰^{-۱۴}$	$۵/۶۱\times۱۰^{-۱۵}$	$۷/۵۱\times۱۰^{-۱۵}$	۱۲۷۳/۱۵
	$۲/۴۱\times۱۰^{-۱۴}$	$۱/۸۶\times۱۰^{-۱۴}$	$۲/۱۸\times۱۰^{-۱۴}$	$۲/۳۴\times۱۰^{-۱۴}$	$۹/۷۲\times۱۰^{-۱۵}$	$۱/۳\times۱۰^{-۱۴}$	۱۳۷۳/۱۵
	$۳/۸۹\times۱۰^{-۱۴}$	$۳/۱\times۱۰^{-۱۴}$	$۳/۵۳\times۱۰^{-۱۴}$	$۳/۷۸\times۱۰^{-۱۴}$	$۱/۶۱\times۱۰^{-۱۴}$	$۲/۱۴\times۱۰^{-۱۴}$	۱۴۷۳/۱۵

ادامه جدول۲۰.

	۴/۲۴×۱۰$^{-۱۴}$	۴/۹۶×۱۰$^{-۱۴}$	۳/۸۱×۱۰$^{-۱۴}$	۴/۰۵×۱۰$^{-۱۴}$	۱/۷۷×۱۰$^{-۱۴}$	۱/۳×۱۰$^{-۱۴}$	۱۵۷۳/۱۵
	۹/۱۳×۱۰$^{-۱۴}$	۵/۳۹×۱۰$^{-۱۴}$	۸/۳۴×۱۰$^{-۱۴}$	۸/۹۳×۱۰$^{-۱۴}$	۳/۹۳×۱۰$^{-۱۴}$	۵/۲۳×۱۰$^{-۱۴}$	۱۶۷۳/۱۵
	۱/۳۴×۱۰$^{-۱۳}$	۱/۷×۱۰$^{-۱۳}$	۱/۲۳×۱۰$^{-۱۳}$	۱/۳۲×۱۰$^{-۱۳}$	۵/۹۲×۱۰$^{-۱۴}$	۷/۸۲×۱۰$^{-۱۴}$	۱۷۷۳/۱۵
	۱/۹۳×۱۰$^{-۱۳}$	۲/۴۳×۱۰$^{-۱۳}$	۱/۷۷×۱۰$^{-۱۳}$	۱/۹×۱۰$^{-۱۳}$	۸/۶۴×۱۰$^{-۱۴}$	۱/۱۴×۱۰$^{-۱۳}$	۱۸۷۳/۱۵
	۲/۷۲×۱۰$^{-۱۳}$	۳/۴۲×۱۰$^{-۱۳}$	۲/۵×۱۰$^{-۱۳}$	۲/۶۷×۱۰$^{-۱۳}$	۱/۲۳×۱۰$^{-۱۳}$	۱/۶۳×۱۰$^{-۱۳}$	۱۹۷۳/۱۵
	۳/۷۵×۱۰$^{-۱۳}$	۴/۷۱×۱۰$^{-۱۳}$	۳/۴۶×۱۰$^{-۱۳}$	۳/۷×۱۰$^{-۱۳}$	۱/۷۳×۱۰$^{-۱۳}$	۲/۲۸×۱۰$^{-۱۳}$	۲۰۷۳/۱۵
	۵/۱×۱۰$^{-۱۳}$	۶/۴×۱۰$^{-۱۳}$	۴/۷۲×۱۰$^{-۱۳}$	۵/۰۴×۱۰$^{-۱۳}$	۲/۳۸×۱۰$^{-۱۳}$	۳/۱۳×۱۰$^{-۱۳}$	۲۱۷۳/۱۵
	۶/۸۴×۱۰$^{-۱۳}$	۸/۵۶×۱۰$^{-۱۳}$	۶/۳۳×۱۰$^{-۱۳}$	۶/۷۶×۱۰$^{-۱۳}$	۳/۲۲×۱۰$^{-۱۳}$	۴/۲۳×۱۰$^{-۱۳}$	۲۲۷۳/۱۵
	۹/۰۴×۱۰$^{-۱۳}$	۱/۱۳×۱۰$^{-۱۲}$	۸/۳۷×۱۰$^{-۱۳}$	۸/۹۴×۱۰$^{-۱۳}$	۴/۲۹×۱۰$^{-۱۳}$	۵/۶۴×۱۰$^{-۱۳}$	۲۳۷۳/۱۵
	۱/۱۸×۱۰$^{-۱۲}$	۱/۴۷×۱۰$^{-۱۲}$	۱/۰۹×۱۰$^{-۱۲}$	۱/۱۷×۱۰$^{-۱۲}$	۵/۶۵×۱۰$^{-۱۳}$	۷/۴۲×۱۰$^{-۱۳}$	۲۴۷۳/۱۵
	۱/۵۲×۱۰$^{-۱۲}$	۱/۹×۱۰$^{-۱۲}$	۱/۴۱×۱۰$^{-۱۲}$	۱/۵۱×۱۰$^{-۱۲}$	۷/۳۵×۱۰$^{-۱۳}$	۹/۶۵×۱۰$^{-۱۳}$	۲۵۷۳/۱۵
	۱/۹۵×۱۰$^{-۱۲}$	۲/۴۲×۱۰$^{-۱۲}$	۱/۸۱×۱۰$^{-۱۲}$	۱/۹۳×۱۰$^{-۱۲}$	۹/۴۶×۱۰$^{-۱۳}$	۱/۲۴×۱۰$^{-۱۲}$	۲۶۷۳/۱۵
	۲/۴۶×۱۰$^{-۱۲}$	۳/۰۶×۱۰$^{-۱۲}$	۲/۲۹×۱۰$^{-۱۲}$	۲/۴۵×۱۰$^{-۱۲}$	۱/۲۱×۱۰$^{-۱۲}$	۱/۵۸×۱۰$^{-۱۲}$	۲۷۷۳/۱۵

*واحد ثابت سرعت در اینجا بر حسب $cm^{۳}.molecule^{-۱}.s^{-۱}$ است. [۳۱، ۳۲].

جدول۲۱- ثابت‌های سرعت واکنش ۸ در روشMP۲.

داده تجربی	MP۲				دما
	cc-pVDZ	6-311+G(d)	6-31++G(p,d)	6-31+G(d)	(K)
۲/۴۶×۱۰$^{-۱۷}$	۸/۳۸×۱۰$^{-۲۳}$	۵/۵۹×۱۰$^{-۲۱}$	۱/۳×۱۰$^{-۲۱}$	۳/۱۲×۱۰$^{-۲۱}$	۲۹۸/۱۵
	۳/۰۶×۱۰$^{-۲۱}$	۹/۰۳×۱۰$^{-۲۰}$	۲/۸۷×۱۰$^{-۲۰}$	۵/۶۲×۱۰$^{-۲۰}$	۳۷۳/۱۵
	۷/۹۱×۱۰$^{-۲۰}$	۱/۱۹×۱۰$^{-۱۸}$	۴/۹×۱۰$^{-۱۹}$	۸/۰۹×۱۰$^{-۱۹}$	۴۷۳/۱۵
	۷/۸۳×۱۰$^{-۱۹}$	۷/۷۴×۱۰$^{-۱۸}$	۳/۷۶×۱۰$^{-۱۸}$	۵/۵۵×۱۰$^{-۱۸}$	۵۷۳/۱۵
	۴/۴۶×۱۰$^{-۱۸}$	۳/۳۲×۱۰$^{-۱۷}$	۱/۸×۱۰$^{-۱۷}$	۲/۴۲×۱۰$^{-۱۷}$	۶۷۳/۱۵
	۱/۷۸×۱۰$^{-۱۷}$	۱/۰۹×۱۰$^{-۱۶}$	۶/۴×۱۰$^{-۱۷}$	۸/۳×۱۰$^{-۱۷}$	۷۷۳/۱۵
	۵/۶×۱۰$^{-۱۷}$	۲/۹۵×۱۰$^{-۱۶}$	۱/۸۵×۱۰$^{-۱۶}$	۲/۲۹×۱۰$^{-۱۶}$	۸۷۳/۱۵
	۱/۴۸×۱۰$^{-۱۶}$	۶/۹۶×۱۰$^{-۱۶}$	۴/۵۷×۱۰$^{-۱۶}$	۵/۵×۱۰$^{-۱۶}$	۹۷۳/۱۵
	۳/۴۲×۱۰$^{-۱۶}$	۱/۴۸×۱۰$^{-۱۵}$	۱/۰۱×۱۰$^{-۱۵}$	۱/۱۸×۱۰$^{-۱۵}$	۱۰۷۳/۱۵

ادامه جدول۲۱.

	$۷/۱۷\times۱۰^{-۱۶}$	$۲/۹\times۱۰^{-۱۵}$	$۲/۰۴\times۱۰^{-۱۵}$	$۲/۳۴\times۱۰^{-۱۵}$	۱۱۷۳/۱۵
	$۱/۳۹\times۱۰^{-۱۵}$	$۵/۳۱\times۱۰^{-۱۵}$	$۳/۸۳\times۱۰^{-۱۵}$	$۴/۳۲\times۱۰^{-۱۵}$	۱۲۷۳/۱۵
	$۲/۵۲\times۱۰^{-۱۵}$	$۹/۲۱\times۱۰^{-۱۵}$	$۶/۷۹\times۱۰^{-۱۵}$	$۷/۵۴\times۱۰^{-۱۵}$	۱۳۷۳/۱۵
	$۴/۳۳\times۱۰^{-۱۵}$	$۱/۵۳\times۱۰^{-۱۴}$	$۱/۱۵\times۱۰^{-۱۴}$	$۱/۲۶\times۱۰^{-۱۴}$	۱۴۷۳/۱۵
	$۵/۱۶\times۱۰^{-۱۵}$	$۱/۷۱\times۱۰^{-۱۴}$	$۱/۳\times۱۰^{-۱۴}$	$۱/۴۲\times۱۰^{-۱۴}$	۱۵۷۳/۱۵
	$۹/۳۶\times۱۰^{-۱۵}$	$۳/۷۵\times۱۰^{-۱۴}$	$۲/۹\times۱۰^{-۱۴}$	$۳/۱۱\times۱۰^{-۱۴}$	۱۶۷۳/۱۵
	$۱/۴۵\times۱۰^{-۱۴}$	$۵/۶۲\times۱۰^{-۱۴}$	$۴/۳۹\times۱۰^{-۱۴}$	$۴/۶۸\times۱۰^{-۱۴}$	۱۷۷۳/۱۵
	$۲/۱۸\times۱۰^{-۱۴}$	$۸/۲۱\times۱۰^{-۱۴}$	$۶/۴۸\times۱۰^{-۱۴}$	$۶/۸۶\times۱۰^{-۱۴}$	۱۸۷۳/۱۵
	$۳/۷۴\times۱۰^{-۱۴}$	$۱/۱۷\times۱۰^{-۱۳}$	$۹/۳۴\times۱۰^{-۱۴}$	$۹/۸۳\times۱۰^{-۱۴}$	۱۹۷۳/۱۵
	$۵/۳۱\times۱۰^{-۱۴}$	$۱/۶۴\times۱۰^{-۱۳}$	$۱/۳۲\times۱۰^{-۱۳}$	$۱/۳۸\times۱۰^{-۱۳}$	۲۰۷۳/۱۵
	$۷/۴۱\times۱۰^{-۱۴}$	$۲/۲۶\times۱۰^{-۱۳}$	$۱/۸۳\times۱۰^{-۱۳}$	$۱/۹\times۱۰^{-۱۳}$	۲۱۷۳/۱۵
	$۱/۰۱\times۱۰^{-۱۳}$	$۳/۰۶\times۱۰^{-۱۳}$	$۲/۴۹\times۱۰^{-۱۳}$	$۲/۵۸\times۱۰^{-۱۳}$	۲۲۷۳/۱۵
	$۱/۳۷\times۱۰^{-۱۳}$	$۴/۰۸\times۱۰^{-۱۳}$	$۳/۳۴\times۱۰^{-۱۳}$	$۳/۴۵\times۱۰^{-۱۳}$	۲۳۷۳/۱۵
	$۱/۸۲\times۱۰^{-۱۳}$	۷×۱۰^{-۱۳}	$۴/۴۲\times۱۰^{-۱۳}$	$۴/۵۵\times۱۰^{-۱۳}$	۲۴۷۳/۱۵
	$۲/۳۹\times۱۰^{-۱۳}$	$۵/۹۳\times۱۰^{-۱۳}$	$۵/۷۹\times۱۰^{-۱۳}$	$۵/۹۳\times۱۰^{-۱۳}$	۲۵۷۳/۱۵
	$۳/۱\times۱۰^{-۱۳}$	$۹/۰۱\times۱۰^{-۱۳}$	$۷/۴۸\times۱۰^{-۱۳}$	$۷/۶۴\times۱۰^{-۱۳}$	۲۶۷۳/۱۵
	$۳/۹۷\times۱۰^{-۱۳}$	$۱/۱۵\times۱۰^{-۱۲}$	$۹/۵۷\times۱۰^{-۱۳}$	$۹/۷۴\times۱۰^{-۱۳}$	۲۷۷۳/۱۵

*واحد ثابت سرعت در اینجا بر حسب $cm^{۳}.molecule^{-۱}.s^{-۱}$ است. [۳۱، ۳۲].

جدول۲۲- ثابت‌های سرعت واکنش ۸ در روشB۳LYP.

دما (K)	B۳LYP						داده تجربی
	6-31+G(d)	6-31++G(p,d)	6-311+G(d)	6-311++G(p,d)	cc-pVDZ	Aug-cc-pVDZ	
۲۹۸/۱۵	$۳/۲۱\times۱۰^{-۱۷}$	$۳/۰۴\times۱۰^{-۱۷}$	$۵/۳۵\times۱۰^{-۱۷}$	$۴/۷۶\times۱۰^{-۱۷}$	$۲/۹۶\times۱۰^{-۱۷}$	$۳/۱۲\times۱۰^{-۱۷}$	$۲/۴۶\times۱۰^{-۱۷}$
۳۷۳/۱۵	$۱/۵۸\times۱۰^{-۱۶}$	$۱/۵۱\times۱۰^{-۱۶}$	$۲/۵\times۱۰^{-۱۶}$	$۲/۲۴\times۱۰^{-۱۶}$	$۱/۴۸\times۱۰^{-۱۶}$	$۱/۵۶\times۱۰^{-۱۶}$	
۴۷۳/۱۵	$۸/۱۱\times۱۰^{-۱۶}$	$۷/۷۴\times۱۰^{-۱۶}$	$۱/۲۲\times۱۰^{-۱۵}$	$۱/۱۱\times۱۰^{-۱۵}$	$۷/۶۷\times۱۰^{-۱۶}$	$۸/۱\times۱۰^{-۱۶}$	
۵۷۳/۱۵	$۲/۹۳\times۱۰^{-۱۵}$	$۲/۸۱\times۱۰^{-۱۵}$	$۴/۳۱\times۱۰^{-۱۵}$	$۳/۹۳\times۱۰^{-۱۵}$	$۲/۸\times۱۰^{-۱۵}$	$۲/۹۶\times۱۰^{-۱۵}$	
۶۷۳/۱۵	$۸/۵۰\times۱۰^{-۱۵}$	$۸/۱۴\times۱۰^{-۱۵}$	$۱/۲۲\times۱۰^{-۱۴}$	$۱/۱۲\times۱۰^{-۱۴}$	$۸/۱۳\times۱۰^{-۱۵}$	$۸/۶۱\times۱۰^{-۱۵}$	

ادامه جدول۲۲.

	$۲/۱۴\times۱۰^{-۱۴}$	$۲/۰۲\times۱۰^{-۱۴}$	$۲/۷۴\times۱۰^{-۱۴}$	$۲/۹۹\times۱۰^{-۱۴}$	$۲/۰۲\times۱۰^{-۱۴}$	$۲/۱۰\times۱۰^{-۱۴}$	۷۷۳/۱۵
	$۴/۷۱\times۱۰^{-۱۴}$	$۴/۴۴\times۱۰^{-۱۴}$	$۵/۹۸\times۱۰^{-۱۴}$	$۶/۵\times۱۰^{-۱۴}$	$۴/۴۴\times۱۰^{-۱۴}$	$۴/۶۲\times۱۰^{-۱۴}$	۸۷۳/۱۵
	$۹/۴۹\times۱۰^{-۱۴}$	$۸/۹۳\times۱۰^{-۱۴}$	$۱/۱۹\times۱۰^{-۱۳}$	$۱/۳\times۱۰^{-۱۳}$	$۸/۹۲\times۱۰^{-۱۴}$	$۹/۲۸\times۱۰^{-۱۴}$	۹۷۳/۱۵
	$۱/۷۸\times۱۰^{-۱۳}$	$۱/۶۷\times۱۰^{-۱۳}$	$۲/۲۲\times۱۰^{-۱۳}$	$۲/۴۱\times۱۰^{-۱۳}$	$۱/۶۷\times۱۰^{-۱۳}$	$۱/۷۳\times۱۰^{-۱۳}$	۱۰۷۳/۱۵
	$۳/۱۴\times۱۰^{-۱۳}$	$۲/۹۵\times۱۰^{-۱۳}$	$۳/۸۹\times۱۰^{-۱۳}$	$۴/۲۲\times۱۰^{-۱۳}$	$۲/۹۴\times۱۰^{-۱۳}$	$۲/۰۶\times۱۰^{-۱۳}$	۱۱۷۳/۱۵
	$۵/۲۸\times۱۰^{-۱۳}$	$۴/۹۶\times۱۰^{-۱۳}$	$۶/۵۱\times۱۰^{-۱۳}$	$۷/۰۵\times۱۰^{-۱۳}$	$۴/۹۴\times۱۰^{-۱۳}$	$۵/۱۳\times۱۰^{-۱۳}$	۱۲۷۳/۱۵
	$۸/۵۲\times۱۰^{-۱۳}$	۸×۱۰^{-۱۳}	$۱/۰۵\times۱۰^{-۱۲}$	$۱/۱۳\times۱۰^{-۱۲}$	$۷/۹۷\times۱۰^{-۱۳}$	$۸/۲۸\times۱۰^{-۱۳}$	۱۳۷۳/۱۵
	$۱/۳۳\times۱۰^{-۱۲}$	$۱/۲۵\times۱۰^{-۱۲}$	$۱/۶۳\times۱۰^{-۱۲}$	$۱/۷۶\times۱۰^{-۱۲}$	$۱/۲۴\times۱۰^{-۱۲}$	$۱/۲۸\times۱۰^{-۱۲}$	۱۴۷۳/۱۵
	$۱/۴۶\times۱۰^{-۱۲}$	$۱/۳۷\times۱۰^{-۱۲}$	$۱/۷۴\times۱۰^{-۱۲}$	$۱/۸۶\times۱۰^{-۱۲}$	$۱/۳۳\times۱۰^{-۱۲}$	$۱/۳۷\times۱۰^{-۱۲}$	۱۵۷۳/۱۵
	$۲/۹۵\times۱۰^{-۱۲}$	$۲/۳\times۱۰^{-۱۲}$	$۳/۶\times۱۰^{-۱۲}$	$۳/۸۸\times۱۰^{-۱۲}$	$۲/۷۶\times۱۰^{-۱۲}$	$۲/۸۶\times۱۰^{-۱۲}$	۱۶۷۳/۱۵
	$۴/۲۵\times۱۰^{-۱۲}$	$۳/۳۵\times۱۰^{-۱۲}$	$۵/۱۶\times۱۰^{-۱۲}$	$۵/۵۷\times۱۰^{-۱۲}$	$۳/۹۷\times۱۰^{-۱۲}$	$۴/۱۱\times۱۰^{-۱۲}$	۱۷۷۳/۱۵
	$۵/۹۸\times۱۰^{-۱۲}$	$۴/۷۶\times۱۰^{-۱۲}$	$۷/۲۵\times۱۰^{-۱۲}$	$۷/۸۳\times۱۰^{-۱۲}$	$۵/۵۹\times۱۰^{-۱۲}$	$۵/۸۰\times۱۰^{-۱۲}$	۱۸۷۳/۱۵
	$۸/۲۸\times۱۰^{-۱۲}$	$۷/۷۶\times۱۰^{-۱۲}$	۱×۱۰^{-۱۱}	$۱/۰۸\times۱۰^{-۱۱}$	$۷/۷۲\times۱۰^{-۱۲}$	$۸/۰۱\times۱۰^{-۱۲}$	۱۹۷۳/۱۵
	$۱/۱۳\times۱۰^{-۱۱}$	$۱/۰۶\times۱۰^{-۱۱}$	$۱/۳۶\times۱۰^{-۱۱}$	$۱/۴۷\times۱۰^{-۱۱}$	$۱/۰۵\times۱۰^{-۱۱}$	$۱/۰۹\times۱۰^{-۱۱}$	۲۰۷۳/۱۵
	$۱/۵۱\times۱۰^{-۱۱}$	$۱/۴۱\times۱۰^{-۱۱}$	$۱/۸۲\times۱۰^{-۱۱}$	$۱/۹۶\times۱۰^{-۱۱}$	$۱/۴۱\times۱۰^{-۱۱}$	$۱/۴۶\times۱۰^{-۱۱}$	۲۱۷۳/۱۵
	$۱/۹۹\times۱۰^{-۱۱}$	$۱/۸۷\times۱۰^{-۱۱}$	$۲/۴\times۱۰^{-۱۱}$	$۲/۵۹\times۱۰^{-۱۱}$	$۱/۸۶\times۱۰^{-۱۱}$	$۱/۹۳\times۱۰^{-۱۱}$	۲۲۷۳/۱۵
	$۲/۶\times۱۰^{-۱۱}$	$۲/۴۴\times۱۰^{-۱۱}$	$۳/۱۳\times۱۰^{-۱۱}$	$۳/۳۷\times۱۰^{-۱۱}$	$۲/۴۳\times۱۰^{-۱۱}$	$۲/۵۲\times۱۰^{-۱۱}$	۲۳۷۳/۱۵
	$۳/۳۶\times۱۰^{-۱۱}$	$۳/۱۵\times۱۰^{-۱۱}$	$۴/۰۴\times۱۰^{-۱۱}$	$۴/۳۵\times۱۰^{-۱۱}$	$۳/۱۳\times۱۰^{-۱۱}$	$۳/۲۵\times۱۰^{-۱۱}$	۲۴۷۳/۱۵
	$۴/۳\times۱۰^{-۱۱}$	$۴/۰۳\times۱۰^{-۱۱}$	$۵/۱۵\times۱۰^{-۱۱}$	$۵/۵۵\times۱۰^{-۱۱}$	۴×۱۰^{-۱۱}	$۴/۱۵\times۱۰^{-۱۱}$	۲۵۷۳/۱۵
	$۵/۴۴\times۱۰^{-۱۱}$	$۵/۰۹\times۱۰^{-۱۱}$	$۶/۵۱\times۱۰^{-۱۱}$	$۷/۰۲\times۱۰^{-۱۱}$	$۵/۰۷\times۱۰^{-۱۱}$	$۵/۲۵\times۱۰^{-۱۱}$	۲۶۷۳/۱۵
	$۶/۶۲\times۱۰^{-۱۱}$	$۶/۳۹\times۱۰^{-۱۱}$	$۸/۱۶\times۱۰^{-۱۱}$	$۸/۷۹\times۱۰^{-۱۱}$	$۶/۳۵\times۱۰^{-۱۱}$	$۶/۵۹\times۱۰^{-۱۱}$	۲۷۷۳/۱۵

*واحد ثابت سرعت در اینجا بر حسب $cm^{۳}.molecule^{-۱}.s^{-۱}$ است. [۳۱، ۳۲].

به‌طور تجربی مشخص شده است که بیشتر در واکنش‌ها، نمودار lnk برحسب۱/T یک خط راست است، بنابراین معادله‌ی آرنیوس را به صورت زیر نوآرایی می‌کنند[۳۸]:

$$Ln\ k = Ln\ A - E_a/RT \quad Ln\ K \qquad (۹م)$$

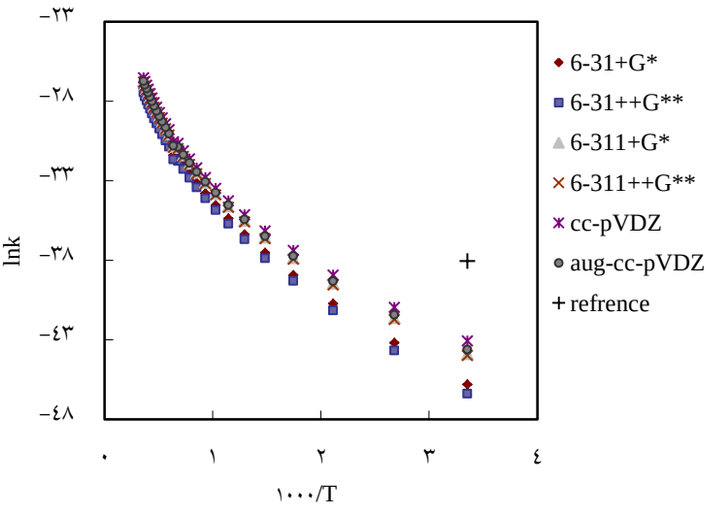
پارامترهای A و E_a که پارامترهای آرنیوس نامیده می‌شوند، به‌ترتیب از عرض از مبدأ و شیب خط نمودار به‌دست می‌آیند. وابستگی دمایی برخی از واکنش‌ها برای نمودار lnk برحسب۱/T یک خط راست نیست. با این حال، باز هم می‌توان یک انرژی فعال سازی به صورت زیر تعریف کرد:

$$E_a = RT^{۲}(d\ ln\ k/dT) \qquad (۱م)$$

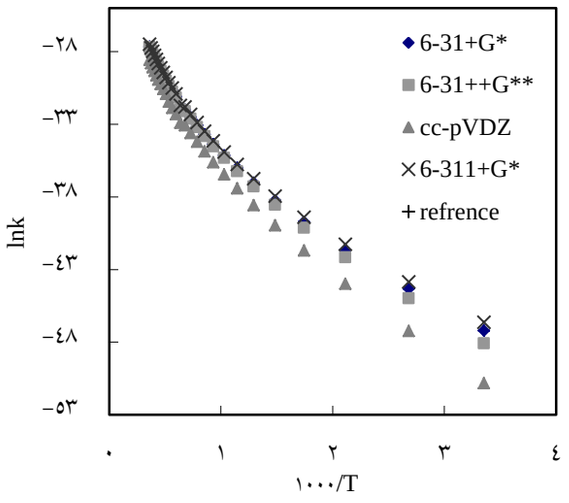
معادله‌ی ۱۰ از معادله‌ی ۹ کلی‌تر است، زیرا از آن نتیجه میشود که E_a باید از شیب (در دمای مورد نظر) نموداری از lnk برحسب ۱/T به‌دست آید، حتی اگر نمودار آرنیوس یک خط راست را ارائه ندهد. گاهی رفتار غیرآرنیوسی نشانه‌ی این است که تونل‌زنی مکانیک کوانتومی نقش به‌سزایی در واکنش ایفا می‌کند[۳۸]. هنگامی که دما به قدری کم در نظر گرفته شود، که تعداد بسیار کمی از مولکول‌های واکنش‌دهنده برسدّ انرژی فعال سازی غلبه کنند فرآیند غالب تونل‌زنی مکانیک کوانتومی است. نمودارهای lnk برحسب ۱/T برای واکنش ۸ در شکل‌های ۸، ۹ و ۱۰ با سه روش HF و MP۲ و B۳LYP رسم شده‌اند که با داده‌ی تجربی موجود در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین مقایسه شده‌اند. در اینجا اثر تونل-زنی نیز لحاظ شده است که از معادله زیر برای محاسبهٔ آن استفاده شده است.

$$Q_{tunneling} = ۱ - \frac{۱}{۲۴}\left[\frac{h\upsilon_s}{k_B T}\right]^{۲}\left[۱+\frac{k_B T}{E_a}\right] \qquad (۱۱م)$$

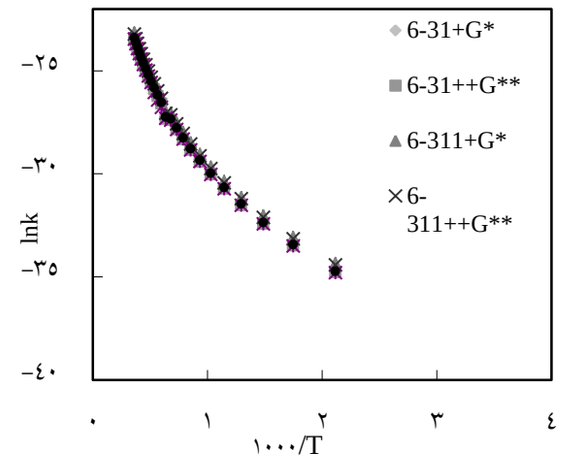
به‌طوری که υ_s، فرکانس منفی مربوط به حالت گذار است[۴۳ - ۳۹].



شکل ۸- ثابت سرعت در محدوده‌ی دمایی ۲۹۸/۱۵ تا ۲۷۷۳/۱۵ در روش HF.



شکل ۹- ثابت سرعت در محدوده‌ی دمایی ۲۹۸/۱۵ تا ۲۷۷۳/۱۵ در روش MP۲.



شکل ۱۰- ثابت سرعت در محدوده‌ی دمایی ۲۹۸/۱۵ تا ۲۷۷۳/۱۵ در روش B۳LYP.

همانگونه که نمودارهای بالا نشان می‌دهند، lnk برحسب1/T رفتاری غیرآرنیوسی دارد. با نگاهی کلی به واکنش ۸ ملاحظه می-شود که رادیکال CH_2O_2 با اینکه رادیکال و فعال است اما هسته دوستی ضعیف است (به دلیل کمبود الکترون در اکسیژن). در واکنش‌های اتمسفری که اوزون یکی از واکنش‌دهنده‌ها را تشکیل می‌دهد، اوزون با از دست دادن یک الکترون (در برابرhv یا گرما) و تبدیل شدن به یک رادیکال فعال، آغازگر واکنش‌ها می‌شود.

در دماهای پایین به‌ندرت این اتفاق می‌افتد و واکنش مسیر عادی خود را با مولکول اوزون پیش می‌برد. اما در دماهای بالا به دلیل راحت تر رادیکالی شدن اوزون، واکنش مسیر خود را در جهتی پیش میبرد که رادیکال اوزون نقش مؤثرتری دارد. بنابراین با افزایش دما واکنش مسیر خود را سریع‌تر از حالت عادی طی می-کند و هم انگونه که در نمودارهای بالا مشاهده می‌شود تأثیر دما به-گونه‌ای است که lnk برحسب1/T غیرخطی شده است و شکل غیرآرنیوسی به خود گرفته است. هم چنین اثر تونل‌زنی در دماهای پایین تأثیر بیشتری دارد و در دماهای بالا به دلیل افزایش تعداد مولکول‌های دارای انرژی لازم برای عبور از سدّ انرژی، اثر آن کاهش می‌یابد و کران آن به سوی یک میل می‌کند.

$$\lim_{T \to \infty} Q_{tunneling} = 1$$

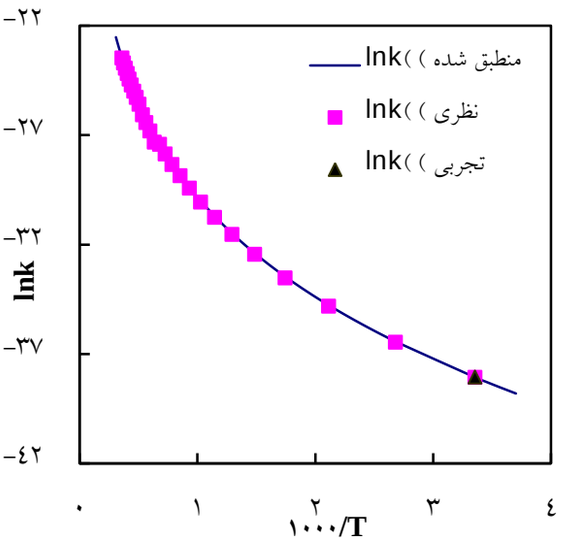
در اینجا با منطبق کردن ثابت‌های سرعت و انرژی فعال‌سازی در محدوده‌ی دمایی ۲۹۸/۱۵ تا ۲۷۷۳/۱۵ کلوین در معادله زیر، پارامترهای n و B در سطح محاسباتیB۳LYP/cc-pVDZ (بدلیل انطباق خوب با داده‌ی تجربی در ۲۹۸/۱۵) با نرم افزار SigmaPlot ۸/۰ محاسبه شده‌اند.

$$k(T) = B\, T^{n}\, e^{-E/RT} \qquad (۱۲م)$$

در جدول۲۳ و شکل۱۱ داده‌های بدست آمده از محاسبات نظری و هم چنین داده‌های منطبق شده ارائه شده است.

جدول۲۳- ثابت‌های سرعت نظری و منطبق شده.

k (نظری)	k(منطبق شده)
$۲/۹۶\times۱۰^{-۱۷}$	$۲/۹۶\times۱۰^{-۱۷}$
$۱/۴۸\times۱۰^{-۱۶}$	$۱/۵۳\times۱۰^{-۱۶}$
$۷/۶۷\times۱۰^{-۱۶}$	$۸/۱۵\times۱۰^{-۱۶}$
$۲/۸\times۱۰^{-۱۵}$	$۳/۰۱\times۱۰^{-۱۵}$
$۸/۱۳\times۱۰^{-۱۵}$	$۸/۷۸\times۱۰^{-۱۵}$
$۲/۰۲\times۱۰^{-۱۴}$	$۲/۱۷\times۱۰^{-۱۴}$
$۴/۴۴\times۱۰^{-۱۴}$	$۴/۷۸\times۱۰^{-۱۴}$
$۸/۹۳\times۱۰^{-۱۴}$	$۹/۵۹\times۱۰^{-۱۴}$
$۱/۶۷\times۱۰^{-۱۳}$	$۱/۷۸\times۱۰^{-۱۳}$
$۲/۹۵\times۱۰^{-۱۳}$	$۳/۱۴\times۱۰^{-۱۳}$
$۴/۹۶\times۱۰^{-۱۳}$	$۵/۲۵\times۱۰^{-۱۳}$
۸×۱۰^{-۱۳}	$۸/۴۳\times۱۰^{-۱۳}$
$۱/۲۵\times۱۰^{-۱۲}$	$۱/۳۰\times۱۰^{-۱۲}$
$۱/۳۷\times۱۰^{-۱۲}$	$۱/۹۶\times۱۰^{-۱۲}$
$۲/۳\times۱۰^{-۱۲}$	$۲/۸۷\times۱۰^{-۱۲}$
$۳/۳۵\times۱۰^{-۱۲}$	$۴/۱۲\times۱۰^{-۱۲}$
$۴/۷۶\times۱۰^{-۱۲}$	$۵/۷۷\times۱۰^{-۱۲}$
$۷/۷۶\times۱۰^{-۱۲}$	$۷/۹۵\times۱۰^{-۱۲}$
$۱/۰۶\times۱۰^{-۱۱}$	$۱/۰۷\times۱۰^{-۱۱}$
$۱/۴۱\times۱۰^{-۱۱}$	$۱/۴۳\times۱۰^{-۱۱}$
$۱/۸۷\times۱۰^{-۱۱}$	$۱/۸۹\times۱۰^{-۱۱}$
$۲/۴۴\times۱۰^{-۱۱}$	$۲/۴۶\times۱۰^{-۱۱}$
$۳/۱۵\times۱۰^{-۱۱}$	$۳/۱۶\times۱۰^{-۱۱}$
$۴/۰۳\times۱۰^{-۱۱}$	$۴/۰۳\times۱۰^{-۱۱}$
$۵/۰۹\times۱۰^{-۱۱}$	$۵/۰۷\times۱۰^{-۱۱}$
$۶/۳۹\times۱۰^{-۱۱}$	$۶/۳۴\times۱۰^{-۱۱}$



شکل ۱۱- ثابت سرعت داده‌های تجربی، نظری و منطبق شده.

در جدول۲۴ و معادله۱۳ پارامترهای سینتیکی منطبق شده برای k(T) از معادله۷ آورده شده است:

جدول۲۴- پارامترهای سینتیکی منطبق شده برای k(T) از معادله‌ی (۷).

K(۲۹۸/۱۵) ($cm^{۳}.molecule^{-۱}.s^{-۱}$)	E_a ($j.mol^{-۱}$)	B ($cm^{۳}.molecule^{-۱}.s^{-۱}$)	n
$۲/۹۶\times۱۰^{-۱۷}$	۳۹۳۹/۱۹	$۳/۶۶۱۸\times۱۰^{-۳۱}$	۵/۸۹۹۹

که معادله‌ای به صورت زیر بدست می آید:

$$k(T)=\left(۳/۶۶۱۸\times۱۰^{-۳۱}\right)T^{۵/۸۹۹۹}\exp\left(-۴۷۳/۸۰۲/T\right)\quad cm^{۳}.molecule^{-۱}.s^{-۱} \qquad (۱۳م)$$

۳-۶. بررسی اثر بازدارندگی مولکول NO، بر روی واکنش $CH_۳O_۲ + O_۳ \rightarrow P$

شیمی اتمسفری رادیکال‌های پروکسی شامل چندین واکنش رقابتی است که به توزیع مقدار ناچیز مربوط به سازنده‌های اتمسفری بستگی دارد[۸]. واکنش‌های رادیکال‌های آلکیل پروکسی با نیتریک اکسیدها، نقش اساسی در غلظت اوزون تروپوسفری دارد[۴۳-۳۸] . در حضور غلظت‌های بالای NO_x، رادیکال‌های $RO_۲$ عمدتاً با NO و $NO_۲$ واکنش می‌دهند[۴۴و۱۰ و ۸-۷] :

$$RO_۲ + NO \rightarrow RO + NO_۲ \qquad (۲۱)$$

$$\rightarrow RONO_۲ \qquad (۲۲)$$

$$RO_۲ + NO_۲ + M \rightarrow RO_۲NO_۲ + M \qquad (۲۳)$$

وجود اوزون در تروپوسفر با واکنش رادیکال $CH_۳O_۲$ و NO به واسطه واکنش‌های زیر ارتباط دارد[۴۵و۱۰-۶]:

$$CH_۳\dot{O}_۲ + NO \rightarrow CH_۳\dot{O} + NO_۲ \qquad (۲۴)$$

$$NO_۲ + h\upsilon(\lambda < ۳۸۰nm) \rightarrow NO + O \qquad (۲۵)$$

$$O + O_۲ \xrightarrow{M} O_۳ \qquad (۲۶)$$

هم چنین رادیکال $CH_۳O_۲$ در تروپوسفر در نتیجه واکنش‌های زیر مصرف می‌شود[۷-۶]:

$$CH_۳\dot{O}_۲ + NO_۲ \rightarrow CH_۳O_۲NO_۲ \qquad (۲۷)$$

$$CH_۳\dot{O}_۲ + HO_۲ \rightarrow CH_۳OOH + O_۲ \qquad (۲۸)$$

$$CH_۳\dot{O}_۲ + RO_۲ \rightarrow products \qquad (۲۹)$$

ثابت سرعت واکنش (۲۴) در محدوده‌ی دمایی ۱۹۹ تا ۴۲۹ کلوین به‌صورت زیر گزارش شده است[۶].

$$k(T)=\left\{\left(۲/۸\pm۰/۵\right)\times۱۰^{-۱۲}\exp\left(۲۸۵\pm۶۰\right)/T\right\}$$

محاسبه‌های انجام شده در سطح محاسباتی B۳LYP/cc-pVDZ که در جدول (۲۶) نشان داده شده است، نیز این موضوع را تأیید می‌کنند که مولکول NO در مجاورت $CH_۳O_۲$ واکنش را به سوی فرآورده‌های واکنش (۲۴) هدایت می‌کند، و از انجام واکنش (۸) جلوگیری می‌کند و اثر بازدارندگی را بر واکنش (۸) اعمال می‌کنند.

واکنش‌های زیر و ثابت سرعت آنها نشان می‌دهد که در صورت وجود این ترکیب‌ها در محیط، واکنش (۲۴) را به سوی دیگری جهت می‌دهند. واکنش‌های زیر از این جهت قابل بررسی‌اند که وجود آنها اثر بازدارندگی NO بر واکنش (۸) را از بین می‌برند و NO را در جایی دیگر مصرف می‌کنند و فرآورده‌هایی را به

وجود می‌آورند که مانع انجام واکنش (۸) نمی‌شوند [۴۶].

جدول ۲۵- واکنش‌های بازدانده مولکول NO.

واکنش	K(۲۹۸/۱۵)
$NO + N \rightarrow N_2 + O$	۱/۹۱×۱۰$^{-۱۱}$
$CH_3O + NO \rightarrow CH_3ONO$	۳/۶×۱۰$^{-۱۱}$
$NO + O \rightarrow NO_2$	۳/۰×۱۰$^{-۱۱}$
$NO + NO_2 \rightarrow N_2O_3$	۷/۹×۱۰$^{-۱۲}$

جدول۲۶. ثابت‌های سرعت واکنش (۲۱) در سطح محاسباتیB۳LYP/cc-pVDZ.

داده تجربی	B۳LYP/cc-pVDZ	دما(K)
۷/۷×۱۰$^{-۱۲}$	۱/۱۷×۱۰$^{-۱۳}$	۲۹۸/۱۵
	۳/۷۹×۱۰$^{-۱۳}$	۳۷۳/۱۵
	۱/۳×۱۰$^{-۱۲}$	۴۷۳/۱۵
	۳/۴۸×۱۰$^{-۱۲}$	۵۷۳/۱۵
	۷/۹۳×۱۰$^{-۱۲}$	۶۷۳/۱۵
	۱/۶۱×۱۰$^{-۱۱}$	۷۷۳/۱۵
	۲/۹۸×۱۰$^{-۱۱}$	۸۷۳/۱۵
	۵/۱۷×۱۰$^{-۱۱}$	۹۷۳/۱۵
	۸/۴۹×۱۰$^{-۱۱}$	۱۰۷۳/۱۵
	۱/۳۳×۱۰$^{-۱۰}$	۱۱۷۳/۱۵
	۲/۰۲×۱۰$^{-۱۰}$	۱۲۷۳/۱۵
	۲/۹۵×۱۰$^{-۱۰}$	۱۳۷۳/۱۵
	۴/۲۱×۱۰$^{-۱۰}$	۱۴۷۳/۱۵
	۴/۲۵×۱۰$^{-۱۰}$	۱۵۷۳/۱۵
	۸/۰۱×۱۰$^{-۱۰}$	۱۶۷۳/۱۵
	۱/۰۷×۱۰$^{-۹}$	۱۷۷۳/۱۵
	۱/۴۱×۱۰$^{-۹}$	۱۸۷۳/۱۵
	۱/۸۴×۱۰$^{-۹}$	۱۹۷۳/۱۵
	۲/۳۶×۱۰$^{-۹}$	۲۰۷۳/۱۵
	۲/۹۹×۱۰$^{-۹}$	۲۱۷۳/۱۵
	۳/۷۵×۱۰$^{-۹}$	۲۲۷۳/۱۵
	۴/۶۵×۱۰$^{-۹}$	۲۳۷۳/۱۵

	$۵/۷۳\times۱۰^{-۹}$	۲۴۷۳/۱۵
	$۶/۹۹\times۱۰^{-۹}$	۲۵۷۳/۱۵
	$۸/۴۷\times۱۰^{-۹}$	۲۶۷۳/۱۵
	$۱/۰۲\times۱۰^{-۸}$	۲۷۷۳/۱۵

*واحد ثابت سرعت در اینجا بر حسب $cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$ است. [۶].

۷. مراجع

[1] B.C. Garrett, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem.*, 83 (**1979**) 2921.
[2] T. Hashimoto, S. Iwata, *J. Phys. Chem. A*, 106 (**2002**) 2652.
[3] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85th ed, (**2005**).
[4] I.R. Slagle, D. Gutman, *J. Am. Chem. Soc*., 107 (**1985**) 5342.
[5] J.M. Anglada, S. Olivella, A. Sole, *J. Phys. Chem. A*, 110 (**2006**) 6073.
[6] A. Bacak, M.W. Bardwell, M.T. Raventos, C.J. Percival, G. Sanchez-Reyna, D.E. Shallcross, *J. Phys. Chem. A*, 108 (**2004**) 10681.
[7] P.W. Villalta, L.G. Huey, C.J. Howard, *J. Phys. Chem.*, 99 (**1995**) 12829.
[8] A. Lesar, M. Hodošček, E. Drougas, A.M. Kosmas, J. *Phys. Chem. A*, 110 (**2006**) 7898.
[9] K.W. Scholtens, B.M. Messer, Ch.D. Cappa, M.J. Elrod, *J. Phys. Chem. A*, 103 (**1999**) 4378.
[10] R. Slmonaitls, J. Helcklen, *J. Phys. Chem*., 78 (**1974**) 2417.
[11] R. Slmonaitls, J. Helcklen, *J. Phys. Chem*., 77 (**1973**) 1932.
[12] G.S. Tyndall, T.J. Wallington, J.C. Ball, *J. Phys. Chem. A*, 102 (**1998**) 2547.
[13] R. Slmonaitls, J. Helcklen, *J. Phys. Chem*. **79 (1975) 298**.
[14] H. R. Khakdaman, N. S. Matin, and R. Khodafarin, *J. Sci. Eng*., 14 (**2002**) 189.
[15] G.A. Bogdanchikov, A.V. Baklanov, D. H. parker, *Chem. Phys. Lett*. 385 (**2004**) 486.
[16] M.J. Pilling, M.J.C. Smith, *J. Phys. Chem*. 89 (**1985**) 4713.
[17] P. Ase, W. Bock, A. Snelson, *J. Phys. Chem*. 90 (**1986**) 2099.
[18] C.J. Hochanadel, J.A. Ghormley, J.W. Boyle, P.J. Ogren, *J. Phys. Chem*. 81 (**1977**) 3.
[19] R.X. Fernandes, K. Luther, J. Troe, *J. Phys. Chem. A*, 110 (**2006**) 4442.
[20] F. Louis, T.C. Allison, C.A. Gonzalez, J.P. Sawerysyn, *J. Phys. Chem. A*, 105 (**2001**) 4284.
[21] R.R. Friedl, W.B. DeMore, S.P. Sander, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, D.M. Golden , C.E. Kolb, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, R.F. Hampson, R.E. Huie, G.K. Moortgat, M.J. Molina, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, National Aeronautics and Space Administration (NASA)*|, (**2000**).
[22] W.B. DeMore, S.P. Sander, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, D.M. Golden , C.E. Kolb, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, M.J. Molina, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, National Aeronautics and Space Administration (NASA)*, **(1997)**.
[23] W.B. DeMore, S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.J. Kolb, M.J. Molina, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, Jet Propulsion Laboratory (JPL) Publication*, (**2006**).
[24] E. Henon , F. Bohr , A. Chakir , J. Brion , *Chem. Phys. Lett.* 264 (**1997**) 557.
[25] A.F. Jalbout, *J. Mole. Stru. (TheoChem)*, 617 (**2002**) 5.
[26] P.Y. Ayala, H.B. Schlegel, *J. Chem, Phys*., 107 (**1997**) 375.
[27] N.J. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 27 (**2006**) 1009.
[28] G. Rauhut, P. Pulay, *J. Phys. Chem*., 99 (**1995**) 3093.
[29] P.E. Peterson, M. Abu-Omar, T.W. Johnson, R. Parham, D. Goldin, C. Henry, A. Cook, K.M. Dunn, *J. Phys. Chem*., 99 (**1995**) 5927.
[30] M.P. Andersson and P. Uvdal, *J. Phys. Chem. A*, 109 (**2005**) 2937.
[31] P. Sinha, S.E. Boesch, C. Gu, R.A. Wheeler, A.K. Wilson, *J. Phys. Chem. A*, 108 (**2004**) 9213.
[32] P.L. Fast, J. Corchado, M.L. Sanchez, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, 103 (**1999**) 3139.
[33] National Institute of Standards and Technology (NIST). Computational Chemistry Comparison and Benchmark Data Base (CCCBDB). Available from: http://srdata.nist.gov/cccbdb/.
[34] A.P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem*. 100 (**1996**) 16502.

[35] A. Monari, G.L. Bendazzoli, S. Evangelisti, C. Angeli, N. Ben Amor, S. Borini, D. Maynau and E. Rossi, *J. Chem. Theory Comput*., 3 (**2007**) 477.
[36] J, Garza, J. Z. Ramı´rez, and R. Vargas, *J. Phys. Chem. A*, 109 (**2005**) 643.
[37] N.X. Wang, K. Venkatesh and A. K. Wilson, *J. Phys. Chem. A*, 110 (**2006**) 779.
[38] J.F. Schindler, P.A. Naranjo, D.A. Honaberger, C.H. Chang, J.R. Brainard, L.A. Vanderberg, C.J. Unkefer, *Biochemistry*, 38 (**1999**) 5772.
[39] Y. Tarchouna, M. Bahri, N. Jïdane, Z.B. Lakhdar, *J. Mole. Stru. (TheoChem)*, 758 (**2006**) 53.
[40] A.M. El-Nahas, T. Uchimatu, M.Sugie, K. Tokuhashi, A.Sekiya, *J. Mole. Stru. (TheoChem)*, 722 (**2005**) 9.
[41] H. Koussa, M. Bahri, N. Jaidane, Z. Ben Lakhdar, *J. Mole. Stru. (TheoChem)*, 770 (**2006**) 149.
[42] J.I. Steinfeld, J.S. Francisco, W.L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics*, Prentice Hall, (**1989**).
[43] P. Dunfield, R. Knowles, *A.E.M. Aug*. 61(**1995**) 3129.
[44] P.J. Stimac, J.R. Barker, *J. Phys. Chem. A*, 112 (**2008**) 2553.
[45] R. Slmonaitls, J. Helcklen, *J. Phys. Chem.*, 85 (**1981**) 2946.
[46] P. Atkins, J. de Paula, *Atkins'Physical Chemistry*, ۸th(ed), Oxford University, **(2006)**.