

وزارت علوم، تحقیقات، و فناوری
دانشگاه صنعتی شاهرود

حوزه معاونت پژوهشی

گزارش پایانی طرح پژوهشی

عنوان طرح:

بررسی فرایند جفت شدن متان به کمک روش های مکانیک کوانتومی

شماره طرح: ۲۲۰۸

سال: ۱۳۸۳

ماه: خرداد

مجری: امیرحسین امین

همکار: سید مجید هاشمیان زاده

تأیید شده است
مهر و امضاء

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

این گزارش نتیجه طرح پژوهشی با عنوان

بررسی فرایند جفت شدن متان به کمک روش‌های مکانیک کوانتومی

می‌باشد که در تاریخ ۱۳۸۲/۴/۷ به تصویب شورای پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود
رسیده است.

۱	۱-۱ اهمیت طرح پژوهشی
۱	۲-۱ دلایل عدم موفقیت OCM در مقیاس تجاری
۲	۳-۱ مرور روش‌های تجربی و عملی
	بررسی روش‌های محاسبات کوانتومی
۹	۱-۲ منظور از محاسبات کامپیوتری در شیمی چیست؟
۹	۲-۲ ارزیابی مسیرها در یک واکنش شیمیایی
۱۰	۳-۲ انواع محاسبات
۱۰	۴-۲ تعیین انرژی برای هر وضعیت مولکولی
۱۰	۵-۲ بهینه‌سازی هندسه
۱۱	۶-۲ جستجوی حالت گذار
۱۱	۷-۲ حوزه‌ی روش‌های مکانیک کوانتومی
۱۲	۸-۲ اصل طرد
۱۳	۹-۲ توابع موج ساده شده
۱۳	۱۰-۲ توابع موج هارتری-فوک
۱۴	۱۱-۲ بسط محاسبه‌ی تابع موج
۱۴	۱-۱۱-۲ برهمکنش پیکربندی
۱۶	۲-۱۱-۲ نظریه‌ی اختلال میلر-پلست
۱۷	۳-۱۱-۲ نظریه‌ی تابع چگال
۱۷	۱-۳-۱۱-۲ اربیتال‌های کوهن-شم
۱۷	۱۲-۲ RHF و UHF

۱۸	۱۳-۲ هم‌گرایی SCF
۱۸	۱۴-۲ انتخاب یک مجموعه‌ی حالت پایه
۱۹	۱۵-۲ اضافه نمودن تابع پایه‌ی اضافی (EBF)
۱۹	۱۶-۲ بکار بردن یک مجموعه‌ی حالت پایه
۲۰	۱۷-۲ چندگانگی بار و اسپین
۲۰	۱۸-۲ معیارهای همگرایی
۲۰	۱۹-۲ UHF در برابر RHF
۲۱	۳۰-۲ تخمین اولیه‌ی ضریب‌های MO
	مطالعه‌ی فاز گازی
۲۲	۱-۳ مقدمه
۲۲	۲-۳ مطالعه‌ی سینتیک شیمیایی توسط روش از اساس
۲۳	۳-۳ واکنش فاز گازی
۲۵	۴-۳ جزئیات فایل ورودی و خروجی در برنامه‌ی گوسین
	نتایج
۴۸	۱-۴ مدل سطح
۵۱	۲-۴ بحث و نتیجه گیری
۵۴	مراجع

۱. اهمیت طرح پژوهشی

بحران انرژی فسیلی و به خصوص نفت خام باعث تلاش محققان در جایگزین کردن ماده‌ی دیگری به جای نفت شده است که بتواند به عنوان سوخت و مهم‌تر از آن به عنوان منبع تولید محصولات پتروشیمی ایفای نقش نماید. منابع عظیم گاز طبیعی که قادرند نیاز صدها سال جهان را برآورده سازند انتخاب مناسبی برای این جایگزینی به نظر می‌رسند.

گاز طبیعی شامل مقادیر زیادی متان است. متان بین ۸۳ تا ۹۷ درصد از حجم گاز طبیعی را تشکیل می‌دهد. بنابراین تبدیل متان به هیدروکربن‌های با ارزش‌تر به خصوص اتیلن، به عنوان ترکیب کلیدی محصولات پتروشیمی، جایگاه بسیار مهمی از لحاظ اقتصادی و علمی دارد. همچنین منابع عظیمی از گاز طبیعی در نقاط دوردستی قرار گرفته اند که انتقال از طریق شبکه‌ی خط لوله به مناطق مصرف را غیراقتصادی می‌سازد. از این رو سعی بر این است که گاز طبیعی و در مرحله اول متان به مواد با ارزش‌تری تبدیل گردد. یکی از روش‌های تبدیل متان به مواد با ارزش‌تر، زوج شدن اکسایشی متان^۱ (OCM) می‌باشد که در این فرایند متان و اکسیژن به عنوان مواد اولیه وارد راکتوری با دمایی در حدود ۸۰۰°C شده و در مجاورت یک کاتالیزور و در فشار یک اتمسفر به اتیلن و محصولات دیگر تبدیل می‌شوند.

۲. دلایل عدم موفقیت OCM در مقیاس تجاری

از بین روش‌های یاد شده به منظور تبدیل متان، زوج شدن اکسایشی متان در مجاورت کاتالیزورهای ناهمگن (OCM) یکی از محتمل‌ترین روش‌ها برای تبدیل متان حاصل از گاز طبیعی به اتیلن، به عنوان خوراک مجتمع‌های شیمیایی و یا سوخت مایع در جهت انتقال انرژی، به نظر می‌رسد. ولی دو عامل اساسی باعث عدم موفقیت این فرایند در ابعاد تجاری هستند:

الف- گزینش‌پذیری و راندمان پایین محصولات دو کربنه و بیشتر

افزایش گزینش‌پذیری و راندمان محصولات اساساً از طریق بهبود کاتالیزورها صورت می‌گیرد. بهینه‌سازی شرایط واکنش، طراحی راکتور، و عملیات نیز بر روی راندمان مؤثرند.

ب- عدم اطمینان از نتایج جدید تکنولوژیک و تحقیقاتی به منظور افزایش مقیاس این فرایند

عدم اطمینان تکنولوژیک به این علت است که تمام نتایج در دسترس که تاکنون منتشر شده‌اند در مقیاس آزمایشگاهی به دست آمده‌اند. با توجه به پیچیدگی فرایند OCM، افزایش مقیاس می‌تواند منجر به کاهش کارایی کاتالیزور این فرایند شود. علاوه بر این، شرایط دشوار واکنش (تولید گرمای زیاد)، نیاز به طراحی راکتورهای جدیدی دارد و تجارب موجود در

^۱ Oxidative Coupling of Methane

مورد سایر فرایندهای مشابه به صورت محدود قابل استفاده‌اند. توسعه و بهبود راکتور، به عواملی نظیر نوع راکتور، جنس آن، و روش کنترل دما بستگی دارد. با کمی دقت می‌توان دریافت که جنبه مهندسی واکنش فرایند OCM، نقش اساسی در روند موفقیت تجاری این فرایند ایفا می‌کند.

فرایندی با راندمان بالا برای تبدیل متان به هیدروکربن‌های سنگین‌تر دارای مزیت‌های فراوانی است. حمل و نقل پس از تبدیل متان به مواد هیدروکربنی با جرم مولکولی بالاتر از جمله اتان و اتیلن بسیار راحت‌تر صورت می‌گیرد و از طرفی دیگر این تبدیل زمینه‌ای برای تولید مواد اولیه پتروشیمی می‌باشد. به نظر می‌رسد که واکنش OCM امیدوارکننده‌ترین روش برای این منظور باشد، روشی که موضوع تحقیقاتی مهمی طی سال‌های اخیر است. علیرغم انجام بررسی‌های بسیار در زمینه تعیین مکانیزم این واکنش بر سطح کاتالیزورهای مختلف، هنوز در مورد ویژگی‌های مهم آن عدم قطعیت وجود دارد. برای مثال، در مورد منشأ گاز CO_2 (محصول نامطلوب واکنش) تردید وجود دارد. ایتو و همکارانش [۱ و ۲] با استفاده از کاتالیزور Li/MgO به این نتیجه رسیدند که گاز CO_2 محصول اکسایش رادیکال‌های متیل می‌باشد. ایو/ماتسو و آیکا [۳] نیز با استفاده از کاتالیزور Na/MgO به همین نتیجه رسیدند. هیکس و دیسبوی [۴] با استفاده از کاتالیزور $\text{Sr/La}_2\text{O}_3$ و پیل و همکارانش [۵] با استفاده از کاتالیزور Li/MgO گزارش نمودند که CO یکی از محصولات اولیه واکنش می‌باشد و به علاوه، بخش قابل ملاحظه‌ای از CO_2 تولیدی حاصل از اکسایش CO است. در برابر این نتیجه‌گیری‌ها، روس و همکارانش [۶] پیشنهاد نمودند که اکسایش اتیلن و (یا) اتان منشأ اولیه CO_x است (همانگونه که سافرانکو و همکارانش [۷]، و اکستروم و همکارش [۸] پیشنهاد نمودند). محققین در زمینه سایر ویژگی‌های مکانیزم واکنش نیز با یکدیگر توافق ندارند. هم مکانیزم تک‌موضعی [۹] و هم مکانیسم دو‌موضعی [۱۰] برای توجیه واکنش‌پذیری‌های مشاهده شده برای تولید CO_2 و هیدروکربن‌های C_2 پیشنهاد شده‌اند. در مورد سهم اکسیژن سطحی در فرایندهای اکسایش نیز در مقالات بحث شده است.

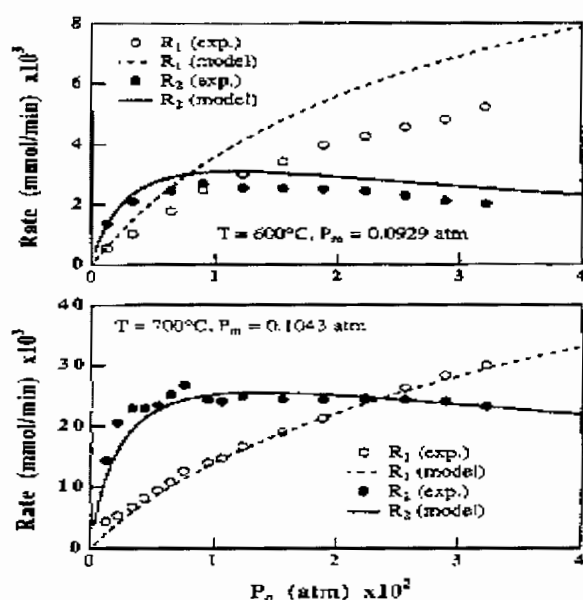
۳. مرور روش‌های تجربی و عملی [۱۱-۲۲]

❖ بررسی تجربی سنتیک واکنش OCM:

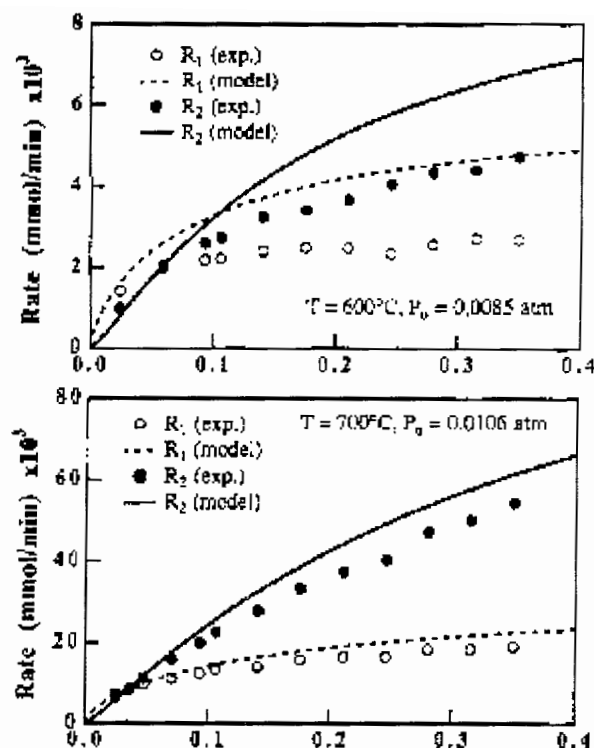
آزمایش‌ها در دماهای ۶۰۰، ۶۵۰، ۷۰۰، و ۷۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و فشار کل ۱/۰ اتمسفر انجام می‌شوند. فشار جزئی متان در راکتور از ۰/۲۵ تا ۰/۳۵ اتمسفر تغییر داده می‌شود، و فشار جزئی اکسیژن بین ۰/۰۱۲ و ۰/۰۳۲ اتمسفر متغیر است. هلیوم به عنوان گاز حامل مورد استفاده قرار می‌گیرد تا فشار کل در ۱/۰ اتمسفر حفظ شود. سرعت جریان کل حدوداً $1000 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ min}^{-1}$ تعیین می‌گردد. در این سرعت جریان، زمان تماس بین مخلوط گازی و کاتالیزور، بسته به میزان کاتالیزور و دما، در محدوده‌ی چند میلی‌ثانیه می‌باشد. بسیاری از محققین به خارج شدن لیتیم از این کاتالیزور

تحت شرایط واکنش توجه نموده‌اند. در این آزمایش‌ها کاتالیزور باید به تناوب جایگزین گردد تا هیچگونه غیرفعال شدگی مشاهده نشود. آزمایش‌های شاهد (یعنی آزمایش‌های انجام شده در سرعت‌های جریان و دماهای مشابه، اما در غیاب کاتالیزور) انجام هیچ گونه واکنش محسوسی را نشان نداده‌اند.

نتایج حاصل برای تبدیل متان به اتان و دی‌اکسیدکربن در ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در شکل‌های ۱ و ۲ ارائه شده‌اند. نمودار سرعت‌های واکنش در مقابل فشار جزئی اکسیژن در فشار جزئی ثابت برای متان در شکل ۱ و نمودار سرعت‌ها در مقابل فشار جزئی متان در فشار جزئی ثابت برای اکسیژن در شکل ۲ نشان داده شده است. نتایج در سایر دماها بطور کیفی مشابه نتایج نشان داده شده در شکل‌های ۱ و ۲ هستند.



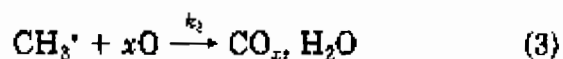
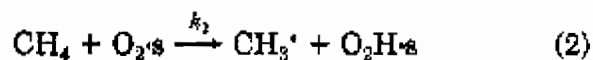
شکل ۱- نمودارهای سرعت‌های واکنشی تجربی و پیش‌بینی شده (با استفاده از مکانیزم ۱) در مقابل فشار جزئی اکسیژن در ۶۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد (نمودار بالایی) و ۷۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد (نمودار پایینی).



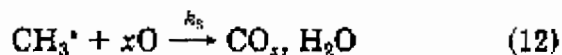
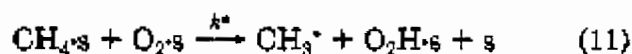
شکل ۲- نمودارهای سرعت‌های واکنشی تجربی و پیش‌بینی شده (با استفاده از مکانیزم ۲) در مقابل فشار جزئی متان در ۶۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد (نمودار بالایی) و ۷۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد (نمودار پایینی).

چندین مکانیزم واکنشی ساده برای مدل‌سازی نتایج آزمایش‌ها ارائه شده‌اند. از این میان، سه مکانیزم در اینجا معرفی می‌شوند. نخستین مکانیزم توسط *یو/ماتسو و آیکا* [۳] برای مدل‌سازی جفت شدن متان بر سطح کاتالیزور Li/MgO پیشنهاد شده است. آنها این فرضیات را ارائه نمودند:

- ۱- مراکز فعال (نمایش داده شده توسط $\text{O}_2\cdot\text{s}$ در این مدل) توسط جذب سطحی اکسیژن از فاز گازی تشکیل می‌شوند. *ایتو و همکارانش* [۲۱] چنین پیشنهاد نمودند که موضع فعال، یک مرکز Li^+O^- روی سطح کاتالیزور می‌باشد.
- ۲- رادیکال‌های متیل تولید شده توسط واکنش متان در فاز گازی با مراکز فعال، برای انجام واکنش بعدی به سرعت به داخل فاز گازی رها می‌شوند یا سریعاً روی سطح اکسید می‌شوند.
- ۳- فرض بر این است که گونه‌های حدواسط واکنشی $\text{O}_2\cdot\text{s}$ و CH_3 در حالت شبه‌پایا می‌باشند. مراحل این مکانیزم در زیر نشان داده شده‌اند:

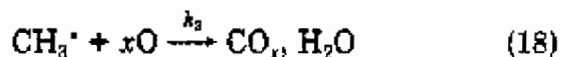
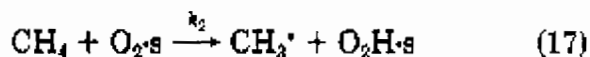


فرض مکانیزم دوم، جذب سطحی برگشت پذیر متان و اکسیژن روی مواضع مستقل، و به دنبال آن واکنش بین مواد جذب شده برای تشکیل رادیکال متیل فعال می باشد، همانگونه که در زیر نشان داده شده است:



فرض می شود که اکسیژن فاز گازی و متان در تعادل با گونه های جذب سطحی شده ی مربوط به خود بوده، و همچنین غلظت گونه های حدواسط واکنش در حالت شبه پایا باشند.

مکانیزم سوم شامل جذب سطحی برگشت پذیر اکسیژن، و واکنش بین متان در فاز گازی و اکسیژن جذب سطحی شده می باشد:



بررسی های تجربی نشان می دهد که هیچ اتیلن قابل اندازه گیری در زمان های تماس کاتالیزوری مورد استفاده در این بررسی ها تولید نشد. این نتیجه با سایر گزارش هایی که نشان می دهند که اتیلن به جای اکسایش مستقیم اتان از

هیدروژن زدایی آن به دست می‌آید توافق دارد. همچنین هیچگونه CO در آزمایش‌ها مشاهده نشده است، که برای این امر دو توضیح ممکن وجود دارد.

نخستین توضیح آن است که CO می‌تواند تنها روی سطح کاتالیزور تشکیل شود و آنگاه قبل از آنکه به داخل فاز گازی آزاد گردد بطور مؤثر اکسید گردد. اما اندازه‌گیری‌های اکسایش CO روی کاتالیزور Li/MgO انجام شده توسط کنت و همکارانش [۱۳]، بیان کننده‌ی آن هستند که این توضیح غیرمحمتمل است.

دومین، و محتمل‌ترین، توضیح آن است که CO یک محصول واکنشی ثانویه است، یعنی از طریق اکسایش اتیلن و (یا) اتان تولید می‌شود. بنابراین چنین نتیجه‌گیری می‌شود که هم اتیلن و هم CO محصولات واکنشی ثانویه می‌باشند. این نتیجه بیانگر آن است که تنها محصولات واکنشی اولیه در آزمایش‌ها مشاهده شده‌اند و بعید است که مقدار قابل ملاحظه از آنها از طریق اکسایش متعاقب اتان بدست آید. ترجیحاً، در زمان‌های اقامت کم، منشأ کربن، تنها متان و (یا) رادیکال‌های متیل می‌باشد.

هم مدل تک‌موضعی (مکانیزم‌های ۱ و ۳) و هم مدل دوموضعی (مکانیزم ۲) برای توصیف نتایج تجربی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. مکانیزم ۳ به علت سازگاری ضعیف با داده‌های تجربی و همچنین پارامترهای غیر منطقی تقریباً مردود می‌باشد. در حالی که هم مکانیزم ۱ و هم مکانیزم ۲ به خوبی با داده‌های تجربی سازگارند. مدل دوموضعی (مکانیزم ۲) یک انرژی فعال سازی مثبت برای k_0 برآورد می‌کند، که این امر دلالت بر آن دارد که پوشش اکسیژن جذب سطحی شده‌ی تعادلی با دما افزایش یافته است، که این یک نتیجه‌ی غیرمحمتمل می‌باشد. تمامی پارامترها در مدل تک‌موضعی (مکانیزم ۱) منطقی هستند و تحت شرایط حاکم بر آزمایش‌ها چنین نتیجه‌گیری می‌شود که یک موضع کاتالیزوری یگانه از اهمیت بیشتری برخوردار است و متان جذب سطحی شده نقش قابل ملاحظه‌ای در واکنش‌ها ایفا نمی‌کند. دومین نوع از موضع فعال ممکن است برای واکنش‌های ثانویه‌ای چون هیدروژن زدایی اتان و اکسایش اتان یا اتیلن دارای اهمیت باشد. از آنجا که تعیین نوع اکسیژن درگیر در واکنش دارای پی‌آمدهایی برای کارکرد راکتور و طراحی کاتالیزور است، هم‌اکنون فعالیت‌هایی در آزمایشگاه‌ها در جریان می‌باشد تا اهمیت هر شکل از اکسیژن تعیین گردد.

مکانیزم‌های ارائه شده در اینجا تبیین‌کننده‌ی فرایندهای اولیه‌ی مهم و گوناگون می‌باشند. همچنین ملاحظات مهمی مانند اثرات فشارهای جزیی محصولات واکنش (CO_2 ، C_2H_4 ، C_2H_6 ، H_2O) بر سرعت‌های واکنش توسط محققین مختلف در حال بررسی است.

که ما در این طرح پژوهشی ارائه می‌دهیم قطبش در شبکه‌ی احاطه‌کننده‌ی نقص Li^+O^- را مجاز نمی‌شمارد. از آنجا که اکثر نقص‌های مورد توجه در اینجا خنثی هستند، و ما انرژی‌های نسبی (و نه مقادیر مطلق) را محاسبه می‌کنیم، انتظار داریم که خطاهای ناشی از چشم پوشی از قطبش شبکه کوچک باشند.

تمامی محاسبات با استفاده از نرم افزار کامپیوتری گوسین ۹۸ انجام شده‌اند. ما در توصیف ساختار الکترونی نقص‌های سطحی گوناگون، نتایج را برای چگالی الکترونی حالات (DOS) ارائه می‌نماییم. اطلاعات DOS می‌تواند برای تجزیه و تحلیل کیفی اطلاعات جمع آوری شده در آزمایش‌های توصیف سطح مفید باشند.

۱-۲ منظور از محاسبات کامپیوتری در شیمی چیست؟

محاسبات کامپیوتری در شیمی^۱ تکنیکی نوین محسوب می‌شود که ظهور و شهرت آن به موازات افزایش قدرت محاسبه در کامپیوترها در طی چندین دهه‌ی قبل می‌باشد. محاسبات کامپیوتری در شیمی، همچون سایر تکنیک‌های مورد استفاده در شیمی، از ابزارهایی برای درک واکنش‌ها و فرایندهای شیمیایی بهره می‌گیرد. محققین با استفاده از نرم‌افزارهای کامپیوتری بینش عمیق‌تری در رابطه با فرایندهای شیمیایی کسب می‌نمایند. نظریه‌پردازان غالباً دست به تولید و تصحیح ابزارهای نرم‌افزاری می‌زنند، اما عمدتاً آنها در بکارگیری این ابزارها به دنبال افزایش مرزهای دانش در این زمینه می‌باشند. بخشی اساسی در محاسبات کامپیوتری عبارت از چالش‌هایی در توصیف و پیش‌بینی ساختار و میزان پایداری سیستم‌های شیمیایی می‌باشد. با پرداختن به این چالش‌ها می‌توان موجبات حذف آزمایش‌های وقت‌گیر را فراهم نمود. ارزیابی تفاوت انرژی بین حالت پایه و برانگیخته و یا بین ماده اولیه و محصول در یک واکنش شیمیایی و بررسی مسیرها و مکانیزم‌های محتمل برای انجام هر واکنش این مهم را امکان‌پذیر می‌سازد. ابزارهای نرم‌افزاری مورد استفاده در محاسبات کامپیوتری غالباً بر مبنای اطلاعات تجربی عمل می‌کنند. برای استفاده از این ابزارها باید نخست چگونگی اجرا شدن برنامه نرم‌افزاری، روش‌های بکار گرفته شده، و ماهیت پایگاه داده‌ها به منظور انجام محاسبات نظری درک شوند [۲۸]. ما با استفاده از این اطلاعات قادر خواهیم بود تا مناسب‌ترین ابزارها را برای انجام تحقیقات مورد نظر تعیین نموده، حدود اطمینان به نتایج^۲ را بدست آوریم. برای اطمینان از اینکه محاسبات کامپیوتری در شیمی به طریقی صحیح توسعه یابد، محققین باید اطلاعات معینی را گردآوری نمایند تا به دیگران نیز این فرصت داده شود تا نتایج بدست آمده توسط آنها را بازسازی و تجزیه و تحلیل نمایند. گاند و همکارانش راهبردهایی را برای گزارش نتایج محاسبات مولکولی طرح ریزی و پیشنهاد نمودند. [۲۹].

۲-۲ ارزیابی مسیرها در یک واکنش شیمیایی

تعیین خواص و سطح انرژی در هر وضعیت مولکولی، اطلاعاتی را در مورد مسیرهای واکنش و مکانیزم واکنش در اختیار قرار می‌دهد.

^۱ Computational chemistry

^۲ Limits of confidence

۳-۲ انواع محاسبات

دو نوع محاسبه در گوسین ۹۸ وجود دارد که عبارتند از بهینه‌سازی^۳ (یا کمینه‌سازی^۴) ساختار هندسی در هر وضعیت مولکولی، و جستجوی حالت گذار.

۴-۲ تعیین انرژی برای هر وضعیت مولکولی

یک محاسبه‌ی انرژی برای یک ساختار هندسی خاص در یک مولکول^۵ بیان‌کننده‌ی خواص ایستای یک مولکول می‌باشد. این خواص شامل انرژی پتانسیل، مشتقات انرژی پتانسیل، پتانسیل الکترواستاتیکی، انرژی اربیتال مولکولی، و ضرایب اربیتال مولکولی برای حالات پایه و برانگیخته در مولکول مورد نظر می‌باشد.

ساختار مولکول ورودی به کامپیوتر جهت انجام محاسبات برای یک وضعیت هندسی خاص از مولکول معمولاً منعکس‌کننده‌ی مختصات نقطه‌ای ساکن بر سطح انرژی پتانسیل است که نوعاً معرف یک کمینه^۶ یا حالت گذار می‌باشد. با بهره‌گیری از یک بهینه‌سازی هندسی می‌توان مولکولی را برای انجام چنین محاسباتی آماده کرد. نوعی محاسبه‌ی کامپیوتری برای یک وضعیت هندسی خاص در گوسین ۹۸ وجود دارد که از آن برای تعیین خواص ارتعاشی مولکول استفاده می‌شود و تحت عنوان محاسبه‌ی ارتعاش‌ها شناخته می‌شود. یک محاسبه‌ی ارتعاشی قادر به پیش‌بینی فرکانس‌های ارتعاشی اصلی، شدت‌های جذب اشعه‌ی مادون قرمز، و حالات متعارف برای یک ساختار مولکولی بهینه شده از لحاظ هندسی و توابع ترمودینامیکی می‌باشد. با استفاده از یک محاسبه‌ی مولکولی برای یک وضعیت هندسی خاص که تعیین‌کننده‌ی انرژی‌های حالت پایه و برانگیخته می‌باشد، و با بکارگیری برهمکنش پیکربندی، قادر به پیش‌بینی فرکانس‌ها و شدت‌ها در یک طیف فرابنفش- مرئی^۷ می‌باشیم.

۵-۲ بهینه‌سازی هندسه

برای انجام یک بهینه‌سازی (کمینه‌سازی) هندسی با استفاده از گوسین ۹۸، مجموعه‌ای از مختصات دکارتی برای یک مولکول، آغازگر عملیات می‌باشد و تلاش بر آن خواهد بود تا به مجموعه‌ای جدید از محورها با یک انرژی پتانسیل کمینه دست یابیم. باید تصدیق نمود که سطح انرژی پتانسیل بسیار پیچیده می‌باشد، حتی برای مولکولی که تنها شامل تعداد معدودی زاویه‌ی دوسطحی^۸ است. از آنجا که محاسبات کمینه‌سازی قادر به عبور از (یا نفوذ

^۳ Optimization

^۴ Minimization

^۵ Single point

^۶ Minimum

^۷ UV-Visible spectrum

^۸ Dihedral angle

به) سدهای انرژی پتانسیل نمی‌باشد، ساختار مولکولی یافت شده در طی یک بهینه‌سازی ممکن است یک کمینه‌ی موضعی (و نه سراسری) باشد. این کمینه نشانگر نزدیک‌ترین انرژی پتانسیل به ساختار آغازگر یک مولکول می‌باشد. محققین غالباً با استفاده از کمینه‌سازی‌ها ساختاری را در نقطه‌ای ساکن برای انجام یک محاسبه‌ی دیگر تولید میکنند، یا فشار بیش از حد در یک مولکول را حذف نموده، آن را برای یک محاسبه‌ی آب اینیشیو مهیا می‌سازند.

۶-۲ جستجوی حالت گذار

یک سطح انرژی پتانسیل ممکن است شامل نقاطِ زینی^۹ (یعنی نقاطی ایستا) باشد، جایی که یک یا تعداد بیشتری جهت وجود دارد که دارای یک انرژی کمینه می‌باشند. یک نقطه‌ی زینی دارای یک ویژه‌مقدار منفی^{۱۰}، می‌تواند مربوط به یک ساختار گذار^{۱۱} متعلق به یک واکنش شیمیایی تغییر نوع ایزومر باشد. ساختارهای گذار برای واکنش‌های شامل گونه‌های جدا از هم نیز وجود دارند (مجموعه‌ای از واکنش‌های شیمیایی با مواد اولیه و محصولات متفاوت). انرژی فعال‌سازی (یعنی سطح انرژی ساختار گذار نسبت به سطح انرژی میانگین واکنشگرها) از لحاظ تجربی قابل تعیین می‌باشد. اما تنها از طریق نظریه‌ی حالت گذار می‌توان هندسه‌های ساختارهای گذار را ارزیابی نمود. این نظریه همچنین قادر به بررسی انرژی‌ها و پارامترهای هندسی گونه‌های حدواسط واکنشی با عمر کوتاه می‌باشد. الگوریتم‌های جستجوی حالت گذار ترجیحاً به بالای انرژی پتانسیل سطح صعود می‌کنند (بر خلاف معمول در بهینه‌سازی هندسی، که در آنها به دنبال یک انرژی کمینه می‌باشیم). مشخص شدن حتی یک سطح پتانسیل برای یک واکنش ساده می‌تواند منجر به یافتن مکانی با بیش از یک ساختار گذار شود، و احتمال دارد که نیازمند به محاسباتی به مراتب بیشتر از تعداد مورد نیاز برای یافتن هندسه‌های تعادلی برای واکنشگر یا محصول باشد. ساختارهای گذار محاسبه شده ممکن است نسبت به سطح نظریه‌ی بکار گرفته شده بسیار حساس باشند. روش‌های نیمه‌تجربی، از آنجا که برای ساختارهای انرژی کمینه پارامتربندی می‌شوند، ممکن است کمتر از روش‌های آب اینیشیو برای جستجوی حالت گذار مناسب باشند.

۷-۲ حوزه‌ی روش‌های مکانیک کوانتومی

روش‌های مکانیک کوانتومی بکار گرفته شده در گوسین ۹۸ در چگونگی استفاده از روش‌های تقریب برای حل معادله‌ی شرودینگر و محاسبه‌ی انرژی پتانسیل با یکدیگر تفاوت دارند. در روش‌های آب اینیشیو^{۱۲} و DFT^{۱۳}،

^۹ Saddle points

^{۱۰} Negative Eigenvalue

^{۱۱} Transition structure

^{۱۲} *ab initio*

اربیتال‌های مولکولی از ترکیب خطی اربیتال‌های اتمی ($^{14}\text{LCAO}$) حاصل شده و هیچ تقریب دیگری صورت نمی‌پذیرد. محاسبات هارتری-فوک، تابع موج نهایی تعیین‌کننده انرژی را با تقریب مشخص می‌کند، در حالیکه محاسبات DFT ارتباط انرژی با دانسیته‌ی الکترونی را با تقریب مشخص می‌نماید. در روش هوکل بسطیافته^{۱۵} به اثرات دافعه‌های الکترون-الکترون به صراحت توجهی نمی‌شود، اما این دافعه‌ها را در پتانسیل یک تک الکترون وارد می‌نماید. این روش، حل معادله‌ی شرودینگر را ساده می‌کند و به گوسین ۹۸ اجازه می‌دهد تا انرژی پتانسیل را به صورت مجموع انرژی‌های هر الکترون محاسبه نماید. روش‌های ^{16}NDO (همچون $^{17}\text{CNDO}$ و $^{18}\text{INDO}$) شامل دافعه‌های الکترونی می‌باشند، اما معادلات حاصل غیرخطی هستند. محاسبه‌ی انرژی شامل عباراتی برای جفت الکترون‌ها می‌باشد. این روش‌ها دافعه‌های هسته‌ای را که توسط کاهش بار روی هر هسته به اندازه‌ی تعداد الکترون‌های پوسته‌ای حفاظتی آن محاسبه می‌گردد به حساب می‌آورند. در دیگر روش‌های NDO ($^{19}\text{MINDO/3}$ ، $^{20}\text{MNDO}$ ، AM1 ، و PM3)، عبارت دافعه‌ی هسته‌ای در انرژی پتانسیل توسط عبارت پارامتر پتانسیل لایه‌ی داخلی جایگزین می‌شود. این عبارت توجه تنها به الکترون‌های والانس در معادله‌ی شرودینگر را جبران نموده و اثرات همبستگی الکترونی را به حساب می‌آورد.

۲-۸ اصل طرد

روش‌های مکانیک کوانتمی، به واسطه‌ی اصل عدم قطعیت مکانیک کوانتمی، الکترون‌ها را به عنوان ذراتی غیر قابل تشخیص می‌شناسند. این همان اصل طرد پائولی^{۲۱} می‌باشد که بر اساس آن تابع موج چندالکترونی^{۲۲} که وابسته به مختصات کلیه‌ی الکترون‌ها است، زمانی باید تغییر علامت دهد که دو الکترون با یکدیگر تبادل مکان نمایند. اصل طرد از اهمیت بنیادی در نظریه‌ی ساختار الکترونی برخوردار است. نتیجه‌ی این اصل، اشغال اربیتال‌های مولکولی متمایز توسط الکترون‌ها می‌باشد. اربیتال‌های مولکولی به بهترین شکل انرژی‌ها را مشخص می‌کنند، و شکل آنها تعیین‌کننده‌ی طرح پیوندی مولکول‌ها می‌باشد. بدون اصل طرد کلیه‌ی الکترون‌ها می‌توانند اشغال‌کننده‌ی یک اربیتال بخصوص باشند. اصل طرد همچنین مسئول پدیده‌ی تبادل الکترونی^{۲۳} می‌باشد. این پدیده برای درک

^{۱۳} Density functional theory

^{۱۴} Linear Combination of Atomic Orbitals

^{۱۵} Extended Huckel

^{۱۶} Neglect of Differential Overlap

^{۱۷} Complete neglect of differential overlap

^{۱۸} Intermediate neglect of differential overlap

^{۱۹} Modified INDO

^{۲۰} Modified NDO

^{۲۱} Pauli Exclusion Principle

^{۲۲} many-electron wave function

^{۲۳} Exchange

اختلاف انرژی بین حالات الکترونی با تقارن‌های اسپینی متفاوت مهم است (مثلاً شکافتگی‌های یکتایی-سه‌تایی^{۲۴} و خواص مربوطه). تبادل الکترونی همچنین برای درک ماهیت پیوند کئووالانسی اهمیت دارد. در ساده‌ترین توصیف پیوند برای مولکول هیدروژن، تبادل الکترونی انرژی همبستگی^{۲۵} را ایجاد می‌سازد. (انرژی همبستگی عبارت است از انرژی دو اتم هیدروژن بی‌اندازه دور از هم منهای انرژی مولکول هیدروژن پایدار در طول پیوند تعادلی آن).

۹-۲ توابع موج ساده شده

ساده‌ترین تابع موج چندالکترونی که تابع اصل طرد می‌باشد، حاصل ضرب N تابع تک‌الکترونی متفاوت می‌باشد که نامتقارن نیز می‌باشند، یا به صورت یک دترمینان^{۲۶} نوشته شده‌اند. در اینجا N نشانه‌ی تعداد الکترون‌ها (یا الکترون‌های ظرفیتی) در مولکول می‌باشد. گوسین ۹۸ از این فرم تابع موج در اکثر محاسبات نیمه‌تجربی و آب‌اینیشیو استفاده می‌کند. گوسین ۹۸ محاسبه‌ی توابع تک‌الکترونی (موسوم به اربیتال‌های اسپینی-مولکولی) را با انجام محاسبات انتگرال‌گیری^{۲۷} و جمع‌زنی^{۲۸} نسبتاً ساده انجام می‌دهد. هرگز نیازی نیست که تابع موج چندالکترونی که دارای تعداد $N!$ عبارت می‌باشد (تعداد عبارات در دترمینان)، ارزیابی شود. N اربیتال اسپینی مولکولی باید متفاوت از یکدیگر باشند تا اصل طرد پائولی اعمال گردد. از آنجا که تابع موج به صورت یک دترمینان نوشته می‌شود، جابجا کردن دو ردیف از دترمینان معادل با جابجا کردن مختصات دو الکترون می‌باشد. دترمینان بر اساس لازمه‌ی عدم تقارن تغییر علامت می‌دهد. همچنین زمانی که دو ستون جابجا می‌شوند، دترمینان تغییر علامت می‌دهد که این معادل تعویض دو اربیتال اسپینی می‌باشد.

۱۰-۲ توابع موج هارتری-فوک

محاسبات مکانیک کوانتومی از یکی از دو فرم تابع موج ممکن استفاده می‌کنند: هارتری-فوک محدود^{۲۹} (RHF) یا هارتری-فوک غیرمحدود^{۳۰} (UHF). از تابع موج UHF برای حالات الکترونی یکتایی، مثلاً حالات پایه‌ی مولکول‌های آلی پایدار، استفاده می‌شود. برای یک محاسبه‌ی RHF، اربیتال‌های اسپینی جفت‌جفت می‌شوند و هر عضو از هر جفت در تابع اسپینی آن با عضو دیگر فرق دارد (یکی آلفا و یکی بتا)، اما هر دو باید از یک تابع فضایی سهم داشته باشند. برای N الکترون، تعداد $N/2$ اربیتال مولکولی متفاوت بطور مضاعف اشغال می‌شوند؛ یک الکترون

^{۲۴} Singlet-triplet splittings

^{۲۵} Binding energy

^{۲۶} Determinant

^{۲۷} Integration

^{۲۸} Summation

^{۲۹} Restricted Hartree-Fock

^{۳۰} Unrestricted

آلفا (اسپین بالا) و یک الکترون بتا (اسپین پایین) تشکیل‌دهنده‌ی یک جفت الکترون می‌باشند. از تابع موج UHF غالباً برای چندگانگی‌های بزرگتر از یک استفاده می‌شود. در این مورد نیازی نیست که اربیتال‌های فضایی برای الکترون‌های آلفا با اربیتال‌های فضایی برای الکترون‌های بتا یکسان باشند. برای سیستم‌های پوسته باز، برخی از اسپین‌ها متعلق به الکترون‌های آلفا و بتای جفت‌نشده هستند که اربیتال‌های مختلفی را اشغال می‌کنند. این به خاطر آن است که تعداد الکترون‌های آلفا بیشتر از تعداد الکترون‌های بتا می‌باشد و این الکترون‌ها تمایل بیشتری برای دفع یکدیگر، تا دفع الکترون‌های بتا، دارند. این اثر به دافعه‌ی تبادل موسوم است. این اثر مکانیک کوانتمی است و دارای هیچگونه نظیر کلاسیکی نیست و حتی بدون نیروهای کولنی الکترواستاتیکی باقی می‌ماند. این اثر ضرورتاً به خاطر این مسئله می‌باشد که تابع موج باید نامتقارن باشد. تابع موج UHF را همچنین می‌توان برای مولکول‌های یکتایی بکار گرفت. معمولاً، همانند روش سریع تر RHF، نتایج حاصل یکسان هستند. این به معنی آن است که الکترون‌ها تمایل به جفت شدن دارند؛ یک الکترون آلفا و یک الکترون بتا در اشغال یک اربیتال فضایی مولکولی با یکدیگر سهمیم هستند. برای پرهیز از ناپیوستگی‌های انرژی پتانسیل، زمانی که یک پیوند کئووالانسی شکسته شده و الکترون‌ها قادر به واجفت شدن می‌شوند، تنها از روش UHF برای حالات اسپینی یکتایی می‌توان استفاده نمود.

۲-۱۱ بسط محاسبه‌ی تابع موج

۲-۱۱-۱ برهمکنش پیکربندی

با انتخاب برهمکنش پیکربندی (CI)^{۳۱} می‌توان در انتخاب‌های نیمه‌تجربی، محاسبه‌ی تابع موج هارتری-فوک را بسط داد. همچنین می‌توان با انتخاب CI در انتخاب‌های آب اینیشیو، محاسبه‌ی تابع موج آب اینیشیوی هارتری-فوک را بسط داد. برهمکنش پیکربندی (یا همبستگی الکترون) ترکیبی خطی از دترمینان‌ها را به دترمینان منفرد تابع موج هارتری-فوک اضافه می‌کند، که نقش اربیتال‌های اتمی را ایفا می‌نماید. این مشابه طرح‌ریزی یک اربیتال مولکولی به صورت ترکیبی خطی از اربیتال‌های اتمی می‌باشد. همانند تقریب LCAO، محاسبات CI تعیین‌کننده‌ی سهم هر دترمینان برای تولید حالت پایه‌ی پایین‌ترین سطح انرژی می‌باشد. محاسبات CI را می‌توان برای بهبود کیفیت تابع موج و انرژی حالت‌ها بکار گرفت. تفاوت بین انرژی‌های الکترونی محاسبه شده در سطح SCF، در مقابل انرژی‌های غیرنسبیتی، انرژی پیوستگی می‌باشد. همبستگی ایستا^{۳۲} به هم‌ارزی تقریبی یک حالت داده شده اشاره

^{۳۱} Configuration Interaction

^{۳۲} static

می‌کند؛ همبستگی پویا^{۳۳} به پرهیز هم‌زمان الکترون‌ها از یکدیگر اشاره می‌کند. انجام محاسبات CI متداول‌ترین روش برای انجام محاسباتی فراتر از توصیف SCF می‌باشد. نتیجه‌ی یک محاسبه‌ی SCF پیکربندی‌ای است که توصیف‌کننده‌ی اشغال اربیتال‌ی توسط الکترون‌ها می‌باشد. سایر پیکربندی‌ها را می‌توان از این پیکربندی مرجع، توسط الکترون‌های تحریک شده از مجموعه‌ی اربیتال‌های اشغال شده به مجموعه‌ی اربیتال‌های اشغال نشده، تولید نمود. نتیجه‌ی یک محاسبه‌ی CI، مجموعه‌ای از حالت‌های بهبود یافته می‌باشد، که هر یک توسط ترکیبی خطی از این پیکربندی‌ها نمایش داده می‌شود.

دو نوع محاسبه‌ی CI در گوسین ۹۸ بکار گرفته می‌شوند: CI برانگیخته‌ی یکتایی^{۳۴} و CI حالت‌ریز^{۳۵}. از CI برانگیخته‌ی یکتایی، که هم برای محاسبات آب اینیشیو و هم برای محاسبات نیمه‌تجربی مهیا می‌باشد، می‌توان برای تولید طیف‌های UV استفاده نمود، و CI حالت‌ریز، که تنها برای روش‌های نیمه‌تجربی در گوسین ۹۸ موجود می‌باشد، برای بهبود تابع موج و انرژی‌ها از جمله همبستگی الکترونی مورد استفاده قرار می‌گیرد. لازم به توضیح است که تنها محاسبات تک‌نقطه‌ای را می‌توان با استفاده از CI در گوسین ۹۸ انجام داد. با استفاده از محاسبات CI می‌توان موارد زیر را انجام داد:

- محاسبه‌ی طیف‌های فرابنفش
- محاسبه‌ی انرژی حالت‌های برانگیخته
- بررسی تشکیل و شکستن پیوندها، تغییر جفت‌شدگی‌های اسپینی (مثلاً تفکیک H_2)
- بررسی اثرات نیروهای واندروالسی
- توصیف حالت‌های تقریباً هم‌ارز
- مطالعه‌ی دقیق‌تر شکافتگی‌های یکتایی - سه‌تایی

ما می‌توانیم با استفاده از CI، طیف‌های الکترونی را پیش‌بینی نماییم. از آنجا که تابع موج CI فراهم آورنده‌ی انرژی‌های حالات پایه و برانگیخته می‌باشد، فرکانس‌های جذب الکترونی را می‌توان از تفاوت‌های بین انرژی‌های حالت پایه و حالات برانگیخته بدست آورد. همچنین می‌توان بجای استفاده از تابع موج UHF، از یک تابع موج RHF با CI برای محاسبات مربوط به شکستن پیوند استفاده نمود.

^{۳۳} dynamic

^{۳۴} Singly excited

^{۳۵} Microstate

روش CI ریزحالت علاوه بر پایین آوردن انرژی حالت برانگیخته، انرژی حالت پایه‌ی ناهمبسته را نیز پایین می‌آورد. روش CI برانگیخته‌ی یکتایی بویژه برای محاسبه‌ی طیف‌های فرابنفش- مرئی مناسب می‌باشد، و بر انرژی حالت پایه اثری ندارد. استفاده از CI ضرورتاً محاسبه‌ی انرژی‌های حالت پایه را بهبود نمی‌بخشد. پارامترهای مورد استفاده برای روش‌های AMI, MNDO, MINDO/3 و PM3، خود شامل اثرات CI می‌باشند. محاسبات CI نیازمند به زمان محاسبه‌ای بیشتری می‌باشند.

۲-۱۱-۲ نظریه‌ی اختلال میلر - پلست^{۳۶}

برهمکنش پیکربندی (CI)، روشی نظام‌مند^{۳۷} برای دستیابی به تقریبی فراتر از تقریب هارتری- فوک می‌باشد. یک روش نظام‌مند متفاوت برای یافتن انرژی همبستگی، نظریه‌ی اختلال می‌باشد. در این روش، هامیلتونی^{۳۸} کل سیستم به دو بخش تقسیم‌بندی می‌شود: یک بخش مرتبه-صفر، H_0 (که دارای ویژه‌تابع‌ها^{۳۹} و ویژه‌مقدارهای^{۴۰} شناخته شده است)، و یک بخش اختلال، V . انرژی دقیق به صورت حاصل جمع نامحدود از سهم‌هایی بایچیدگی فزاینده بیان می‌شود. عبارات مورد استفاده برای این سهم‌ها شامل ویژه‌مقدارهای H_0 و اجزای ماتریس^{۴۱} اختلال بین ویژه‌مقدارهای H_0 می‌باشند. با وارد نمودن پارامتر نظم‌دهنده‌ی λ ، هامیلتونی کل را می‌توان به صورت زیر نوشت [۳۰]:

$$H=H_0+\lambda V$$

کاربرد نظریه اختلال برای سیستم‌های مولکولی N-الکترونی، نظریه‌ی اختلال میلر - پلست (MP) خوانده می‌شود. با استفاده از این روش‌ها، که قابل ختم شدن در مرتبه‌ی دوم (MP2)، مرتبه‌ی سوم (MP3)، یا مرتبه‌ی چهارم (MP4) می‌باشند (این سه بیشترین موارد استفاده را در برنامه‌های آب اینیشیوی متفاوت دارند)، می‌توان انرژی همبستگی را محاسبه نمود و به توصیفی خوب از اربیتال‌های واقعی در تابع SCF اولیه تکیه نمود. بنابراین انرژی همبستگی کل محاسبه شده کاملاً وابسته به کیفیت مجموعه‌ی حالت پایه می‌باشد. گوسین ۹۸ تأییدکننده‌ی محاسبات انرژی همبستگی MP (میلر - پلست مرتبه‌ی n)، با استفاده از روش‌های آب اینیشیو یا هر مجموعه‌ی حالت پایه‌ی موجود می‌باشد.

^{۳۶} Miller-Plesset Perturbation Theory

^{۳۷} systematic

^{۳۸} Hamiltonian

^{۳۹} Eigenfunctions

^{۴۰} Eigenvalues

^{۴۱} Matrix elements

۲-۱۱-۳ نظریه‌ی تابع چگال^{۴۲}

در نظر اول چنین به نظر می‌رسد که محاسبات تابع چگال تقریباً با محاسبات آب اینیشیوی هارتری-فوک یکسان می‌باشند، با این استثناء که در محاسبات تابع چگال مجبوریم برای جایگزین نمودن تابع هارتری-فوک تابعی ویژه را برای تبادل و همبستگی اختیار نماییم. حل کردن مجموعه‌ای از معادلات SCF بر اساس DFT به همان صورت حل کردن این مجموعه توسط محاسبات آب اینیشیوی هارتری-فوک انجام می‌شود.

۲-۱۱-۳-۱ اربیتال‌های کوهن-شم^{۴۳}

شباهت‌های ذکر شده بین آب اینیشیو و تابع چگال تا اندازه‌ای ناشی از غفلت می‌باشند، و ممکن است مجبور باشیم که نتایج حاصل از محاسبات آب اینیشیو و DFT را به صورت‌هایی کاملاً متفاوت تفسیر نماییم. برای مثال، نتیجه‌ی DFT اربیتال‌هایی موسوم به اربیتال‌های کوهن-شم می‌باشند. از اینها نباید برای اجرای محاسبات CI به طریقی که برای اربیتال‌های هارتری-فوک انجام می‌شود استفاده نمود. در عمل، گوسین ۹۸ به ما اجازه می‌دهد که از اربیتال‌های محاسبه شده‌ی DFT دقیقاً به همان صورت‌هایی که از اربیتال‌های هارتری-فوک استفاده می‌شود استفاده نماییم. (به محض اینکه اربیتال‌ها از طریق یکی از این دو روش محاسبه گردیدند، نمی‌توان هیچگونه تمایزی بین آنها قائل شد.)

۲-۱۲ RHF و UHF

محاسبات مکانیک کوانتومی باید با توجه به تعداد الکترون‌ها (N)، و اینکه چه تعداد از آنها دارای اسپین‌های آلفا هستند، آغاز شود. (الکترون‌های باقیمانده دارای اسپین‌های بتا می‌باشند.) گوسین ۹۸، این اطلاعات را از بار الکتریکی و چندگانگی اسپین که در ورودی برنامه‌ی^{۴۴} با انتخاب‌های نیمه‌تجربی یا ورودی برنامه‌ی انتخاب‌های DFT تعیین می‌شوند بدست می‌آورد. سپس N با شمارش الکترون‌ها (الکترون‌های والانس در روش‌های نیمه‌تجربی و کلیه‌ی الکترون‌ها در روش‌های آب اینیشیو یا DFT) که در ارتباط با هر اتم (خنثی فرض شده) می‌باشند، و تفریق بار الکتریکی محاسبه می‌گردد. چندگانگی، که مربوط به مقادیر مجاز گشت‌آور زاویه‌ای اسپین کل می‌باشد، برای حالت یکتایی یک، برای یک دوتایی دو، برای یک سه‌تایی سه، و برای یک چهارتایی چهار می‌باشد.

^{۴۲} Density Functional Theory

^{۴۳} Kohn-Sham orbitals

^{۴۴} dialogbox

۱۳-۲ هم‌گرایی SCF

تمامی محاسبات نیمه‌تجربی، آب اینیشیو، یا DFT در کلیه موارد با یکدیگر هم‌گرایی دارند. برای محاسبات SCF مربوط به ساختار الکترونی، سیستم‌های دارای یک شکاف انرژی کوچک بین بالاترین اربیتال اشغال‌شده و پایین‌ترین اربیتال اشغال‌نشده ممکن است هم‌گرایی نداشته باشند یا هم‌گرایی کندی داشته باشند. (اینها بطور کلی به صورتی ناقص توسط روش هارتری-فوک قابل توصیف‌اند). برخی سیستم‌ها هم‌گرایی ضعیفی دارند، بویژه آنهایی که دارای پیوندهای چندگانه هستند یا دارای برهمکنش‌های ضعیفی بین سیستم‌های پوسته‌باز می‌باشند. گوسین ۹۸ دارای تسریع‌کننده‌های هم‌گرایی^{۴۵} می‌باشد. این برنامه از حافظه و زمان محاسبه‌ای بیشتری برای پوسته‌های باز استفاده می‌کند.

۱۴-۲ انتخاب یک مجموعه‌ی حالت پایه

هر مجموعه از توابع تک‌الکترونی می‌تواند یک مجموعه‌ی حالت پایه در تقریب LCAO باشد. اما یک مجموعه‌ی حالت پایه‌ی خوش‌تعریف^{۴۶}، در مقایسه با مجموعه‌ی حالت پایه‌ی که بطور ناقص تعریف شده، خواص الکترونی را با استفاده از عبارات کمتری پیش‌بینی می‌نماید. پس انتخاب یک مجموعه‌ی پایه‌ی مناسب در محاسبات آب اینیشیو و DFT برای اعتبار و دقت نتایج محاسبه‌شده ضروری می‌باشد. قبلاً باید مجموعه‌های پایه‌ی استاندارد که مناسب باشند تعریف شوند. اما همچنین باید این توانایی به محققین داده شود که قادر به تغییر دادن مجموعه‌های پایه‌ی موجود، یا تعریف نمودن مجموعه‌های پایه‌ی جدید خودشان باشند. پس یک شکل فایل مجموعه‌ی حالت پایه که در گوسین^{۴۷} تعریف می‌شود، بسیاری از مجموعه‌های حالت پایه‌ی آب اینیشیو و DFT قراردادی و متداول در گوسین ۹۸ را پشتیبانی می‌کند. این مجموعه‌های حالت پایه شامل موارد زیر می‌باشند، اگر چه به اینها محدود نمی‌شوند.

-1G and STO-1G* (H and He)
TO-2G and STO-2G* (H to Xe);
-3G and STO-3G* (H to Xe);
-4G and STO-4G* (H to Xe);
-5G and STO-5G* (H to Xe);
-6G and STO-6G* (H to Xe);

^{۴۵} Convergence accelerators

^{۴۶} well-defined

^{۴۷} Gaussian basis set file format

-21G, 3-21G*, and 3-21G** (H to Ar)
 -21G, 4-21G*, and 4-21G** (H to Ne)
 -21G, 6-21G*, and 6-21G** (H to Ar);
 -31G, 4-31G*, and 4-31G** (H to Ne);
 -31G, 5-31G*, and 5-31G** (H to F);
 -31G, 6-31G*, and 6-31G** (H to Ar);
 -311G, 6-311G*, and 6-311G** (H to Ar)

۱۵-۲ اضافه نمودن تابع پایه‌ی اضافی^{۴۸} (EBF)

گوسین ۹۸ ارائه دهنده‌ی روشی ساده برای اضافه نمودن توابع پایه‌ی ویژه‌ای به یک سیستم مولکولی می‌باشد. از این توابع پایه‌ی اضافی می‌توان برای افزودن یک پوسته‌ی S، P، D یا SPD به اتم (های) انتخاب شده استفاده نمود. این توابع پایه‌ی اضافی ابتدایی بوده و دارای هیچگونه پیچیدگی از نوع انقباضی^{۴۹} نیستند. پس این توابع پایه‌ی اضافی بطور بی‌مانندی توسط پوسته و مقدار عددی نما^{۵۰} تعریف می‌شوند. پوسته‌های اضافی متفاوتی را می‌توان برای اتم‌های متفاوت بکار گرفت، اما هر اتمی تنها می‌تواند دریافت‌کننده‌ی یک پوسته‌ی اضافی باشد. اگر بخواهیم بیش از یک پوسته‌ی اضافی به اتمی اضافه نماییم، نیازمند به در نظر گرفتن آن در بخش [مجموعه‌ی حالت پایه^{۵۱}] خواهیم بود. بنابراین، یک مجموعه‌ی حالت پایه برای یک اتم شامل یک مجموعه‌ی حالت پایه‌ی استاندارد (مثلاً 3-21G) و یک پوسته‌ی اضافی اختیاری می‌باشد.

۱۶-۲ بکار بردن یک مجموعه‌ی حالت پایه

ما می‌توانیم از مجموعه‌های پایه‌ی متعددی در یک سیستم مولکولی منفرد استفاده نماییم. اگر هیچ انتخاب جاری موجود نباشد، مجموعه کاربردی حالت پایه^{۵۲} در گوسین ۹۸، مجموعه‌ی حالت پایه‌ی جاری را به اتم‌های انتخابی یا تمامی اتم‌ها در گوسین ۹۸ اختصاص می‌دهد. برای مثال، برخی اتم‌های سنگین ممکن است دارای یک مجموعه‌ی حالت پایه‌ی 6-31G باشند (فقط S و P)، درحالی‌که سایر اتم‌های سنگین ممکن است از مجموعه‌ی حالت پایه‌ی 6-31G* استفاده نمایند (با اربیتال‌های d). این یک انتخاب غیرمعمول اما انعطاف‌پذیر برای محاسبات آب اینیشیو یا DFT می‌باشد.

^{۴۸} Add Extra Basis Function

^{۴۹} contraction

^{۵۰} Exponent

^{۵۱} [basisset]

^{۵۲} Apply Basis Set

۱۷-۲ چندگانگی بار و اسپین^{۵۳}

بار اضافی (خالص) و چندگانگی اسپین را در ورودی برنامه‌ی با انتخاب‌های آب اینیشیو مشخص می‌نماییم. بار اضافی معین می‌کند که آیا سیستم مولکولی جاری سیستمی خنثی، یا سیستم باردار شده‌ای به صورت مثبت (کاتیون)، یا سیستم باردار شده‌ای به صورت منفی (آنیون) می‌باشد. مولکول‌های پوسته‌بسته دارای چندگانگی یک می‌باشند (یک یکتایی^{۵۴}). یک رادیکال، با یک الکترون جفت‌نشده، دارای چندگانگی اسپینی دو می‌باشد (یک دوتایی^{۵۵}). یک سیستم مولکولی با دو الکترون جفت‌نشده (معمولاً یک سه‌تایی^{۵۶}) دارای چندگانگی سه می‌باشد. اما در برخی موارد، همچون یک بی‌رادیکال^{۵۷}، دو الکترون جفت‌نشده همچنین می‌توانند یک یکتایی^{۵۸} باشند.

۱۸-۲ معیارهای همگرایی

حد همگرایی و حد تکرار تعیین‌کننده‌ی دقت محاسبه‌ی SCF می‌باشند. حد همگرایی به تفاوت در انرژی الکترونی کل (به Kcal/mol) بین دو تکرار SCF متوالی، ارائه‌دهنده‌ی نتیجه‌ای همگرا اشاره می‌کند. حد تکرار مشخص‌کننده‌ی بیشترین تعداد تکرارهای مجاز برای رسیدن به هدف می‌باشد. ما همچنین می‌توانیم از مقادیر از پیش تعیین شده استفاده نماییم. چنانچه محاسبه از حد تکرار تجاوز کند، قبل از آنکه به حد همگرایی برسد، آنگاه بسیار محتمل است که خطایی در همگرایی وجود داشته باشد. به زبان ساده، با افزایش این حد بعید است که بتوان نتیجه قابل قبولی را بدست آورد، از این رو انجام محاسبات جهت رسیدن به جواب نهایی امکان پذیر نیست.

۱۹-۲ UHF در برابر RHF

بر اساس سیستم مولکولی مورد نظر، یا از محاسبات (هارتری-فوک اسپین نامحدود)^{۵۹} و یا از محاسبات RHF (هارتری-فوک اسپین محدود)^{۶۰} می‌توان استفاده نمود. گوسین ۹۸ پشته‌ی UHF، هم برای محاسبات پوسته‌باز و هم برای محاسبات پوسته‌بسته، بکار می‌رود و پشته‌ی RHF، فقط برای محاسبات پوسته‌بسته می‌باشد. محاسبه‌ی UHF پوسته‌بسته می‌تواند برای مطالعه‌ی تفکیک سیستم‌های مولکولی مفید باشد. ROHF (هارتری-فوک

^{۵۳} Charge and Spin Multiplicity

^{۵۴} singlet

^{۵۵} doublet

^{۵۶} triplet

^{۵۷} biradical

^{۵۸} singlet

^{۵۹} Spin Unrestricted Hartree-Fock

^{۶۰} Spin Restricted Hartree-Fock

پوسته‌باز اسپین محدود^{۶۱} در نسخه‌ی فعلی گوسین، برای محاسبات آب اینیشیو یا DFT پشتیبانی می‌شود. معمولاً از RHF برای یکتایی‌های پوسته‌بسته و از UHF برای دوتایی‌ها و سه‌تایی‌های پوسته‌باز استفاده می‌شود.

۲-۲۰ تخمین اولیه‌ی ضریب‌های MO^{۶۲}

برای یک محاسبه‌ی SCF، تخمینی اولیه از ضریب‌های اربیتال مولکولی ضروری است. معمولاً این تخمین اولیه از طریق حل کردن معادلات هارتری-فوک-روتان^{۶۳} با جایگزین نمودن ماتریس فوک^{۶۴} با هامیلتونی لایه پر^{۶۵} بدست می‌آید. معمولاً این تخمین اولیه‌ی ضریب‌های MO قابل قبول می‌باشد. اما در برخی موارد، هامیلتونی لایه پر، اربیتال‌های پرشده‌ی نادرستی را بدست می‌دهد، یا اینکه ممکن است تخمین اولیه از ضریب‌های SCF MO همگرا شده‌ی نهایی دور باشد. بنابراین، گوسین روش‌های جایگزینی دیگری را برای تخمین اولیه ضریب‌های MO پیشنهاد می‌کند. برخی از این روش‌های جایگزین عبارتند از:

۱- تخمین اولیه برای ضریب‌های MO از یک محاسبه‌ی هوکل بسط‌یافته بدست می‌آید.

Projected Huckel

۲- تخمین اولیه برای ضریب‌های MO از یک محاسبه‌ی CNDO بدست می‌آید.

Projected CNDO

۳- تخمین اولیه برای ضریب‌های MO از یک محاسبه‌ی INDO بدست می‌آید.

Projected INDO

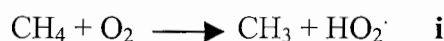
اما روش‌های جایگزین فوق را تنها می‌توان در مورد عناصر ویژه‌ای بکار گرفت. برای مثال، از Projected CNDO/IN تنها می‌توان برای سیستم‌های مولکولی حاوی اعداد اتمی کمتر از یا برابر با ۱۸ (Ar) استفاده نمود. عناصر با عدد اتمی بیشتر از ۱۸ در تخمین اولیه‌ی Projected CNDO/INDO موجود نمی‌باشند.

^{۶۱} Spin Restricted Open-shell Hartree-Fock
^{۶۲} Initial Guess of Molecular Orbital Coefficients
^{۶۳} Hartree-Fock-Roothan equations
^{۶۴} Fock matrix
^{۶۵} core Hamiltonian

۳ مطالعه ی فاز گازی

۱-۳ مقدمه

تعدادی کاتالیزور برای استفاده در واکنش OCM مورد مطالعه قرار گرفتند، با این هدف که استفاده‌ای نوین از گاز طبیعی به عنوان یک ماده‌ی اولیه گسترش یابد. در نخستین بخش از این کار دریافتیم که OCM انجام‌شده در فاز گازی در غیاب کاتالیزور، مخصوصاً تحت شرایط فشار به پیش می‌رود. از بین بسیاری از واکنش‌های مقدماتی انجام‌شده، واکنش‌های [i] و [ii] از اهمیت قابل ملاحظه‌ای در کنترل تبدیل متان به هیدروکربن‌های C₂₊ برخوردار می‌باشند.



از آنجا که واکنش آغازگر تبدیل متان (واکنش i) به مراتب کندتر از سایر واکنش‌هاست، این واکنش کنترل‌کننده‌ی سرعت تبدیل متان می‌باشد. قبلاً به این نکته اشاره شد که کاتالیزورهای جامدی که نشان‌دهنده‌ی فعالیت و گزینش‌پذیری بالایی می‌باشند بطور مؤثر تشویق‌کننده‌ی انجام واکنش i می‌باشند. بطور کلی در واکنش فاز گازی، فراوانی تصادم مولکول متان با مولکول اکسیژن از مرتبه‌ی دوم نسبت به فشار کل می‌باشد. محققین نشان داده‌اند که سرعت تبدیل متان نسبت به فشار کل، در فشار ۱/۶-۱ MPa در ۷۵۰°C تقریباً از مرتبه‌ی دو می‌باشد، که این نشان‌دهنده‌ی آن است که واکنش i حقیقتاً کنترل‌کننده‌ی واکنش است.

۲-۳ مطالعه‌ی سینتیک شیمیایی توسط روش آ.ب. اینیشیو

بسته به چندانگی، بهینه‌سازی‌های هندسی با به کار بردن یکی از دو روش هارتری-فوک پسته‌باز محدود یا نامحدود انجام شده‌اند. جهت امکان‌پذیر بودن محاسبات، برای اتمهایی که در شبکه ی کاتالیزوری به صورت هسته‌های یونی وجود دارند شبه‌پتانسیل‌های مؤثر فشرده‌ی استیونس-بش-کراوس^{۶۶} [CEP] بکار برده شده است. ما از مجموعه‌ی حالت پایه‌ی CEP-31G** والانس استاندارد برای Mg، اتم اکسیژن مرکزی، و برای تمامی اتم‌های جذب سطحی شده استفاده نمودیم. از مجموعه‌ی حالت پایه‌ی CEP-31G برای نزدیک‌ترین

^{۶۶} Stevens-Basch-Krauss compact effective pseudopotentials

یون‌های اکسیژن نسبت به جفت Mg-O استفاده شد. مجموعه‌ی حالت پایه‌ی CEP-4G ، روی یون‌های Mg در سطح گذاشته شد، و برای توصیفی بهتر از برهمکنش بین یون‌ها و اکسیژن‌های همسایه‌ی آنها که به صورت بارهای نقطه‌ای مدل شده‌اند، دافعه‌های کلاسیک با بُرد کوتاه بین این مراکز، به انرژی کل خوشه اضافه شده‌است. بدون این پتانسیل دافعه‌ای، یون‌های Mg به سادگی بر همسایگان بار نقطه‌ای‌شان فروپاشی می‌شوند. برای نمایش باقی بلور، خوشه‌ی توصیف‌شده در میدان تولید شده توسط ۴۵ بار نقطه‌ای شبکه‌ای تعبیه شد. کلیه‌ی محاسبات با استفاده از گوسین ۹۸ که برای به حساب آوردن مشتقات اولیه‌ی آنالیتیکی متعلق به برهمکنش‌های بین یون‌ها در خوشه‌ی کوانتمی و شبکه‌ی بارهای نقطه‌ای اصلاح شد انجام شدند.

۳-۳ واکنش فاز گازی

با اجرای محاسبات MP2 (نظریه‌ی اختلالِ مولر- پلست درجه دوم تک‌نقطه‌ای) بر هندسه‌های بهینه‌شده‌ی هارتری- فوک، انرژی همبستگی به حساب آورده شد. به عنوان اشاره‌ای به کیفیت روش همبستگی مورد انتخاب، شبه‌پتانسیل، و مجموعه‌های پایه، انرژی‌های پیوند محاسبه‌شده‌ی مولکول‌های فاز گازی مربوطه با اطلاعات تجربی در جدول (۱) با یکدیگر مقایسه شده‌اند. بهبود قابل ملاحظه در نتایج MP2 در مقایسه با محاسبات هارتری- فوک در نتایج قابل مشاهده می‌باشد.

جدول ۱- انرژی‌های پیوند (kcal/mol^1) برای برخی ملکول‌های فاز گازی و انرژی واکنش برای تبدیل متان

به اتان

equation	H-F	MP2	Experiment
$\text{O}_2 \longrightarrow \text{O} + \text{O}$	22	112	119.106
$\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{OH} + \text{H}$	89	117	119
$\text{OH} \longrightarrow \text{H} + \text{O}$	68	96	102.3
$\text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	88	107	104
$\text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	67	92	88
$4\text{CH}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$	-74	-73	-84.5

جدول ۱ نشان‌دهنده‌ی آن است که بیشتر اطلاعات تجربی نزدیک به اطلاعات محاسبه‌شده می‌باشند. هم نتایج تجربی و هم نتایج محاسبه‌شده نشان‌دهنده‌ی آن هستند که با افزایش دمای واکنش، سرعت تولید تمامی محصولات افزایش یافتند. افزایش سرعت واکنش OCM در دماهای بالا را می‌توان با افزایش ثابت‌های سرعت واکنش $\text{CH}_4 - \text{O}_2$ مرتبط دانست. اثر فشار واکنش نشان‌دهنده‌ی سازگاری عالی با اطلاعات بدست آمده از آزمایش‌ها و محاسبات می‌باشد. ویژگی مشخصه‌ی اثرات فشار آن است که با افزایش فشار واکنش، سرعت واکنش خیلی زیاد افزایش می‌یابد. از آنجا که در محاسبه‌ی شبیه‌سازی، واکنش‌های اولیه‌ی رادیکال‌های آزاد درگیر می‌باشند، ارزیابی خلطت تمامی رادیکال‌های آزاد با زمان فرایند امکان‌پذیر می‌گردد.

۴-۳ جزئیات فایل ورودی و خروجی در برنامه‌ی گوسین

۱- فایل *checkpoint* در ورودی برنامه تعریف می‌گردد، تا هر زمان به دلیل قطع برق یا هر اشکال دیگر محاسبات متوقف گردد بتوان ادامه محاسبات را از طریق این فایل پیگیری نمود.

%chk=E:\input-gaussian\MG8O8

۲- فضایی را که از دیسک سخت جهت خواندن و نوشتن برنامه‌ی گوسین مورد استفاده قرار می‌دهیم تعریف می‌کنیم، که معمولاً از انتخاب استاندارد خود برنامه استفاده می‌گردد. زمانی نیاز به تغییر خواهیم داشت که حجم محاسبات بسیار بالا باشد و ما نیز فضای کافی روی دیسک موجود داشته باشیم.

Default route: MaxDisk=2000MB

۳- روش مکانیک کوانتومی مورد استفاده در محاسبات باید در فایل ورودی تعیین گردد. همچنین نوع محاسبات در ادامه مشخص گردد.

PM3 OPT

در محاسبات از اساس، ورودی به گونه زیر می‌باشد:

*Gaussian 98: x86-Win32-G98RevA.7 11-Apr-1999
05-Jun-2003*

*%CHK=E:\outputs of gaussian\Mg8O8-PM3
Default route: MaxDisk=2000MB*

MP2/CEP-31G GEOM=CHECKPOINT NOSYMM FREQ

در محاسبات، از اساس چون پارامترهای ورودی بر اساس نتایج تجربی می‌باشد، فقط محاسبات تک نقطه‌ای صورت گرفته است و محاسبات فرکانس نیز انجام شده است.

۴- وقتی مولکول مورد نظر یک شبکه باشد برنامه‌ی گوسین به صورتی هوشمند تشخیص می‌دهد و در محاسبات از این مسئله کمک می‌گیرد.

 PERIODIC BOX 8.4 4.2 4.2

۵- بار و چندگانگی مولکول نیز بخشی از فایل ورودی می باشد که برای مولکول های بدون بار و فاقد الکترون فرد داریم:

$$\text{Charge} = 0 \text{ Multiplicity} = 1$$

۶- موقعیت اتم ها نسبت به یکدیگر و به عبارتی ساختار هندسی مولکول مورد نظر برای اولین بار در فایل ورودی بایستی حتما نوشته شود، که فرم نوشتاری معمولا به صورت زیر می باشد:

Z-matrix

```

Mg
Mg      1  R2
Mg      1  R3      2  A3
Mg      1  R4      2  A4      3  D4      0
O       1  R5      2  A5      3  D5      0
O       3  R6      1  A6      2  D6      0
O       2  R7      1  A7      3  D7      0
O       3  R8      1  A8      6  D8      0
Mg      3  R9      1  A9      6  D9      0
Mg      4  R10     1  A10     2  D10     0
O       5  R11     1  A11     2  D11     0
O       3  R12     1  A12     6  D12     0
O       2  R13     1  A13     7  D13     0
O       5  R14     1  A14     11 D14     0
Mg      7  R15     2  A15     1  D15     0
Mg     15  R16     7  A16     2  D16     0
    
```

Variables:

```

R2      2.96985
R3      2.96985
R4      2.96985
R5      2.1
R6      2.1
R7      3.63731
R8      2.1
R9      2.96985
R10     6.64078
R11     6.64078
R12     2.1
R13     2.1
R14     6.64078
R15     6.3
R16     2.96985
    
```

A3	60.
A4	60.
A5	45.
A6	45.
A7	35.26439
A8	90.
A9	90.
A10	77.07903
A11	71.56505
A12	135.
A13	135.
A14	90.
A15	54.73561
A16	45.
D4	-70.52878
D5	-125.26439
D6	54.73561
D7	35.26439
D8	-90.
D9	0.
D10	22.00171
D11	0.
D12	0.
D13	-90.
D14	18.43495
D15	-120.
D16	-45.

لازم به توضیح می‌باشد که پارامترهای مربوط به زوایا و فواصل را در صورتی که مقادیر مشترکی داشته باشند می‌توان در ورودی با یک متغیر تعریف نمود. منظور این است که اگر قرار باشد ساختار هندسی مولکول بهینه شود و فواصل بین اتمهای منیزیم و اکسیژن در تمام شبکه مشابه یکدیگر باشند (یا زوایا)، حتماً بایستی مقادیر فاصله‌ها (یا زوایا) را با یک متغیر نشان داد.

اگر بخواهیم مقادیر پارامترها را ثابت نگه داریم از فریز کردن در گوسین استفاده می‌نماییم. این روش معمولاً زمانی به کار می‌رود که پارامترهای هندسی مولکول را از روش‌های دیگر مانند کریستالوگرافی در دست داریم، بنابراین نیازمند به بهینه‌سازی پارامترهای مولکولی که قبلاً تایید شده است نمی‌باشیم. در این صورت مولکول را تحت شرایطی از لحاظ هندسی بهینه می‌کنیم که آن پارامترها ثابت بماند.

۷- الگوریتمی که به طور معمول توسط برنامه گوسین مورد استفاده قرار می‌گیرد، الگوریتم

Berny optimization می‌باشد.

۸- ورودی هندسه‌ی مولکول می‌تواند به صورت دکارتی نیز باشد، اما اگر بصورت *Z-Matrix* تعریف شود، خود برنامه‌ی گوسین ورودی را بر حسب دکارتی گزارش خواهد کرد. البته الگوریتم بهینه‌سازی می‌تواند بر مبنای هر کدام از این مختصات صورت گیرد. در عین حال گوسین، ورودی را بر حسب مختصات دکارتی گزارش می‌دهد.

Input orientation:

<i>Center Number</i>	<i>Atomic Number</i>	<i>Atomic Type</i>	<i>Coordinates (Angstroms)</i>		
			<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
1	12	0	0.000000	0.000000	0.000000
2	12	0	0.000000	0.000000	2.969848
3	12	0	2.571964	0.000000	1.484924
4	12	0	0.857321	2.424871	1.484924
5	8	0	-0.857321	1.212436	1.484924
6	8	0	0.857321	-1.212436	1.484924
7	8	0	1.714643	1.212436	0.000000
8	8	0	1.714643	1.212436	2.969848
9	12	0	1.714643	-2.424871	2.969848
10	12	0	1.714643	-2.424871	5.939697
11	8	0	2.571964	-3.637307	4.454773
12	8	0	3.429286	-1.212436	2.969848
13	8	0	0.857321	-1.212436	4.454773
14	8	0	3.429286	-1.212436	5.939697
15	12	0	4.286607	-2.424871	4.454773
16	12	0	2.571964	0.000000	4.454773

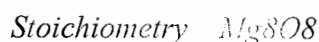
۹- فواصل بین اتمها به صورت یک ماتریس تحت عنوان ماتریس فواصل ارائه می‌گردد.

Distance matrix (angstroms):

	1	2	3	4	5
1 Mg	0.000000				
2 Mg	2.969848	0.000000			
3 Mg	2.969848	2.969848	0.000000		

4 Mg	2.969848	2.969848	2.969848	0.000000	
5 O	2.100000	2.100000	3.637307	2.100000	0.000000
6 O	2.100000	2.100000	2.100000	3.637307	2.969848
7 O	2.100000	3.637307	2.100000	2.100000	2.969848
8 O	3.637307	2.100000	2.100000	2.100000	2.969848
9 Mg	4.200000	2.969848	2.969848	5.143928	4.695743
10 Mg	6.640783	4.200000	5.143928	6.640783	6.300000
11 O	6.300000	4.695743	4.695743	6.964912	6.640783
12 O	4.695743	3.637307	2.100000	4.695743	5.143928
13 O	4.695743	2.100000	3.637307	4.695743	4.200000
14 O	6.964912	4.695743	4.695743	6.300000	6.640783
15 Mg	6.640783	5.143928	4.200000	6.640783	6.964912
16 Mg	5.143928	2.969848	2.969848	4.200000	4.695743
	6	7	8	9	10
6 O	0.000000				
7 O	2.969848	0.000000			
8 O	2.969848	2.969848	0.000000		
9 Mg	2.100000	4.695743	3.637307	0.000000	
10 Mg	4.695743	6.964912	4.695743	2.969848	0.000000
11 O	4.200000	6.640783	5.143928	2.100000	2.100000
12 O	2.969848	4.200000	2.969848	2.100000	3.637307
13 O	2.969848	5.143928	2.969848	2.100000	2.100000
14 O	5.143928	6.640783	4.200000	3.637307	2.100000
15 Mg	4.695743	6.300000	4.695743	2.969848	2.969848
16 Mg	3.637307	4.695743	2.100000	2.969848	2.969848
	11	12	13	14	15
11 O	0.000000				
12 O	2.969848	0.000000			
13 O	2.969848	2.969848	0.000000		
14 O	2.969848	2.969848	2.969848	0.000000	
15 Mg	2.100000	2.100000	3.637307	2.100000	0.000000
16 Mg	3.637307	2.100000	2.100000	2.100000	2.969848
	16				
16 Mg	0.000000				

۱۰- نسبت استوکیومتری به صورت یک فرمول مولکولی در خروجی گوسین مشخص می‌باشد.



۱۱- وضعیت تقارن مولکولی همراه با درجه‌ی آزادی در خروجی مشخص می‌باشد. لازم به توضیح می‌باشد پارامترهای هندسی که در ورودی متفاوت انتخاب شده اند ولی ذاتا با توجه به وضعیت تقارن مولکول یکسان می‌باشند منجر به تشخیص اشتباه برنامه‌ی گوسین در وضعیت تقارنی حتی پس از بهینه‌سازی هندسی می‌گردد، چون احتمال خیلی زیادی وجود دارد که بعد از بهینه‌سازی دو مقدار کاملا یکسان نباشند و در رقم دوری در ممیز متفاوت باشند.

Framework group D2D[2SGD(Mg4O4)]

Deg. of freedom 8

Full point group D2D NOp 8

Largest Abelian subgroup C2V NOp 4

Largest concise Abelian subgroup C2V NOp 4

۱۲- جهت انجام محاسبات برنامه‌ی گوسین ابتدا مختصات ورودی را بر مبنایی که محاسبات در آن راحت‌تر صورت گیرد تغییر می‌دهد که به آن موقعیت استاندارد گویند.

Standard orientation:

<i>Center Number</i>	<i>Atomic Number</i>	<i>Atomic Type</i>	<i>Coordinates (Angstroms)</i>		
			<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
1	12	0	1.484924	0.000000	-3.150000
2	12	0	0.000000	-1.484924	-1.050000
3	12	0	0.000000	1.484924	-1.050000
4	12	0	-1.484924	0.000000	-3.150000
5	8	0	0.000000	-1.484924	-3.150000
6	8	0	1.484924	0.000000	-1.050000
7	8	0	0.000000	1.484924	-3.150000
8	8	0	-1.484924	0.000000	-1.050000
9	12	0	1.484924	0.000000	1.050000

10	12	0	0.000000	-1.484924	3.150000
11	8	0	1.484924	0.000000	3.150000
12	8	0	0.000000	1.484924	1.050000
13	8	0	0.000000	-1.484924	1.050000
14	8	0	-1.484924	0.000000	3.150000
15	12	0	0.000000	1.484924	3.150000
16	12	0	-1.484924	0.000000	1.050000

۱۳- ثابت چرخش حول محورهای اینرسی در مولکول مورد نظر در خروجی گزارش می‌شود.

Rotational constants (GHZ): 0.7165992 0.2388664 0.2388664

۱۴- ایزوتوپ‌های مختلف به کار رفته برای عناصر بطور کامل در خروجی لیست می‌گردد.

Isotopes: Mg-24,Mg-24,Mg-24,Mg-24,O-16,O-16,O-16,O-16,Mg-24,Mg-24,O-16,O-16,O-16,O-16,Mg-24,Mg-24

۱۵- اگر نخواهیم از تقارن برای محاسبات انتگرال‌های دو الکترونی استفاده کنیم حتما باید در ورودی تعریف شود، در غیر این صورت برنامه از تقارن جهت حل این انتگرال‌ها استفاده خواهد کرد.

Two-electron integral symmetry is turned on.

۱۶- دافعه بین هسته‌ها نیز در خروجی گزارش می‌گردد.

nuclear repulsion energy: 229.2491499615 Hartrees

۱۷- برای شروع محاسبات برنامه تعیین نیاز به یک حدس اولیه برای تابع موج خواهد داشت. در روش‌های نیمه تجربی معمولا از حدس اولیهی هاتسکی دوکال استفاده می‌گردد و در روش‌های کوانتومی از اساس از تابع مربوط به سطح محاسبه تجربی استفاده می‌شود که این یک تعریف اولیه برای گوسین است و می‌توانیم حدس اولیه را برای برنامه خودمان تعریف کنیم.

Simple Huckel Guess.

INDO Guess

Initial guess orbital symmetries:

Occupied (A1) (B2) (A1) (E) (E) (E) (E) (B2) (A1) (E) (E)
(B2) (B1) (A1) (B2) (A1) (E) (E) (A2) (E) (E)

(B2) (B1) (E) (E) (B2) (A2) (A1) (E) (E) (E) (E)
 Virtual (A1) (B2) (E) (E) (A1) (E) (E) (B2) (B1) (E) (E)
 (B1) (E) (E) (A1) (B2) (A2) (E) (E) (E) (E) (A1)
 (E) (E) (B2) (E) (E) (B2) (A1) (E) (E) (A1) (B2)

۱۸- در فایل خروجی، بار کل به همراه بارهای جزئی به روی هر اتم موجود می‌باشد. ما از این مسئله برای محاسبه‌ی بار جزئی در اتمهای منیزیم، اکسیژن، و لیتیم در موقعیت‌های مختلف در سطح کاتالیزور استفاده نمودیم. از طرفی دیگر نحوه تغییرات بار جزئی نسبت به تغییر فاصله متان با سطح کاتالیزور روی کربن، هیدروژن در متان و اکسیژن روی سطح کمک بسیار زیادی در بررسی مکانیزم واکنش به ما می‌کند.

Total atomic charges:

1
 1 Mg 0.663382
 2 Mg 0.628758
 3 Mg 0.628758
 4 Mg 0.663382
 5 O -0.643974
 6 O -0.648166
 7 O -0.643974
 8 O -0.648166
 9 Mg 0.628758
 10 Mg 0.663382
 11 O -0.643974
 12 O -0.648166
 13 O -0.648166
 14 O -0.643974
 15 Mg 0.663382
 16 Mg 0.628758
 Sum of Mulliken charges= 0.00000

۱۹- محاسبات بارهای جزئی روی اتم‌ها همراه با بار هیدروژن‌های متصل به آن اتم نیز در خروجی گوسین موجود می‌باشد.

Atomic charges with hydrogens summed into heavy atoms:

```

1
1 Mg 0.663382
2 Mg 0.628758
3 Mg 0.628758
4 Mg 0.663382
5 O -0.643974
6 O -0.648166
7 O -0.643974
8 O -0.648166
9 Mg 0.628758
10 Mg 0.663382
11 O -0.643974
12 O -0.648166
13 O -0.648166
14 O -0.643974
15 Mg 0.663382
16 Mg 0.628758

```

۲۰- برنامه‌ی گوسین نیروهای وارده بر هر اتم را در مختصات دکارتی و برحسب مؤلفه‌ها گزارش می‌نماید. جهت بهینه‌سازی هندسی مولکول، برنامه به سمتی پیش می‌رود که این نیروها به حداقل مقدار خود برسد.

Center Number	Atomic Number	Forces (Hartrees/Bohr)		
		X	Y	Z
1	12	0.053558925	0.047334714	0.092766778
2	12	0.061774901	0.008211115	-0.049074450
3	12	-0.073387170	0.008211115	0.028961409
4	12	-0.004460824	-0.116769916	-0.007726373
5	8	0.080369905	-0.019566102	-0.014450274
6	8	0.004295552	0.049883805	0.007440112
7	8	-0.052699259	-0.019566100	0.062377239

8	8	-0.022083600	-0.024727705	-0.038249220
9	12	0.028333147	0.055504896	0.049074451
10	12	0.062480573	0.034717600	-0.092766779
11	8	0.008342871	0.082295508	0.014450279
12	8	-0.030674706	-0.012578049	0.038249919
13	8	0.048462754	-0.012578048	-0.067140115
14	8	-0.036013517	-0.043163306	-0.062377241
15	12	-0.111578674	0.034717601	0.007726374
16	12	-0.016720878	-0.071927127	-0.028961407

۲۱- الگوریتم بهینه‌سازی هندسی به سمت پیدا کردن یک کمینه پیش می‌رود که خود برنامه در مراحل بهینه‌سازی گزارش می‌نماید.

Search for a local minimum.

Step number 1 out of a maximum of 100

All quantities printed in internal units (Hartrees-A.u. for distances)

Swaping is turned off.

Second derivative matrix not updated -- first step.

RFO step: Lambda= 6.15799294D-02.

Linear search not attempted -- option 10 set.

Maximum step size (0.300) exceeded in Quadratic search...

-- Step size scaled by 0.733

۲۲- جهت رسیدن به شرایط بهینه‌سازی هندسی مولکول در الگوریتم *optimization*، تغییرات در نیرو و جابجایی همزمان مورد بررسی قرار می‌گیرد. آیا تغییرات آمیزه تغییر در انرژی را محاسبه کنیم. لازم به توضیح می‌باشد که بررسی همزمان این دو مانع خطا در تشخیص بهینه‌سازی مولکول می‌گردد.

Value Threshold Converged?

Maximum Force 0.062340 0.001000 No

RMS Force 0.019903 0.001000 No

Maximum Displacement 0.328672 0.001800 No

RMS Displacement 0.073055 0.001200 No

Predicted change in Energy=-8.5711617D-07

۲۳- در این مرحله مشاهده می‌گردد که ساختار هندسی تایید نشده است، بنابراین برنامه سراغ محاسبه‌ی مجدد گرادیان می‌رود و این پیغام را نمایش می‌دهد:

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad

در روند بهینه‌سازی، ساختار ورودی مختصات از آخرین ماتریس پذیرفته شده در مختصات بدست می‌آید و بعد از پیدا کردن نقطه جدید تمام اطلاعات قبلی برای نقطه جدید گزارش می‌شود.

Input orientation:

Distance matrix (angstroms):

Standard orientation:

Two-electron integral symmetry is turned on.

Initial guess

Initial guess orbital symmetries:

RHF-PM3 calculation of energy and first derivatives.

Closed-shell calculation: 32 occupied levels.

<i>Center</i>	<i>Atomic</i>	<i>Forces (Hartrees/Bohr)</i>		
<i>Number</i>	<i>Number</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad
radGrad

Berny optimization.

Use GDIIS/GDPIS optimizer.

Internal Forces: Max 0.088062805 RMS 0.030466971

Search for a local minimum.

Step number 2 out of a maximum of 100

All quantities printed in internal units (Hartrees-Bohrs-Radians)

Swaping is turned off.

2 1 -0.3337722 0.3425183 0.9744652

Update second derivatives using information from points 1 2
 Trust test= 4.96D+00 RLast= 1.20D+00 DXMaxT set to 4.24D-01
 RFO step: Lambda= 3.30036803D-01.
 Cosine: -0.976 < 0.866
 Cut down GDIIS permanently because of the cosine check. E 8
 Maximum step size (0.424) exceeded in Quadratic search.
 -- Step size scaled by 0.319

و نهایتاً به مرحله‌ای می‌رسیم که در آن همگرایی بوجود می‌آید.

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000169	0.000450	YES
RMS Force	0.000044	0.000300	YES
Maximum Displacement	0.000761	0.001800	YES
RMS Displacement	0.000220	0.001200	YES
Predicted change in Energy=-1.257037D-06			

۲۴- در این مرحله برنامه پیغام می‌دهد که بهینه‌سازی ساختار هندسی کامل شده است و برنامه به یک نقطه‌ی پایا دست یافته است.

Optimization completed.
 Stationary point found.

۲۵- پس از این پیغام برنامه گوسین پارامترهای بهینه شده را که طول و زاویه می‌باشد بر حسب آنگستروم و درجه در جدولی ارائه می‌کند.

 ! Optimized Parameters !
 ! (Angstroms and Degrees) !

! Name	Definition	Value	Derivative Info.	!
! R1	R(1,5)	1.8389	-DE/DX = 0.	!
! R2	R(1,6)	1.8472	-DE/DX = 0.0001	!
! R3	R(1,7)	1.8389	-DE/DX = 0.	!

! R4	R(2,5)	1.8588	-DE/DX = 0.0002	!
! R5	R(2,6)	1.8709	-DE/DX = 0.0001	!
! R6	R(2,8)	1.8709	-DE/DX = 0.0001	!
! R7	R(2,13)	1.8713	-DE/DX = 0.	!
! R8	R(3,6)	1.8709	-DE/DX = 0.0001	!
! R9	R(3,7)	1.8588	-DE/DX = 0.0002	!
! R10	R(3,8)	1.8709	-DE/DX = 0.0001	!
! R11	R(3,12)	1.8713	-DE/DX = 0.	!
! R12	R(4,5)	1.8389	-DE/DX = 0.	!
! R13	R(4,7)	1.8389	-DE/DX = 0.	!
! R14	R(4,8)	1.8472	-DE/DX = 0.0001	!
! R15	R(6,9)	1.8713	-DE/DX = 0.	!
! R16	R(8,16)	1.8713	-DE/DX = 0.	!
! R17	R(9,11)	1.8588	-DE/DX = 0.0002	!
! R18	R(9,12)	1.8709	-DE/DX = 0.0001	!
! R19	R(9,13)	1.8709	-DE/DX = 0.0001	!
! R20	R(10,11)	1.8389	-DE/DX = 0.	!
! R21	R(10,13)	1.8472	-DE/DX = 0.0001	!
! R22	R(10,14)	1.8389	-DE/DX = 0.	!
! R23	R(11,15)	1.8389	-DE/DX = 0.	!
! R24	R(12,15)	1.8472	-DE/DX = 0.0001	!
! R25	R(12,16)	1.8709	-DE/DX = 0.0001	!
! R26	R(13,16)	1.8709	-DE/DX = 0.0001	!
! R27	R(14,15)	1.8389	-DE/DX = 0.	!
! R28	R(14,16)	1.8588	-DE/DX = 0.0002	!
! A1	A(5,1,6)	95.2731	-DE/DX = 0.	!
! A2	A(5,1,7)	95.7954	-DE/DX = 0.	!
! A3	A(6,1,7)	95.2731	-DE/DX = 0.	!
! A4	A(5,2,6)	93.8134	-DE/DX = 0.	!
! A5	A(5,2,8)	93.8134	-DE/DX = 0.	!
! A6	A(6,2,8)	100.0223	-DE/DX = 0.	!
! A7	A(6,2,13)	93.9576	-DE/DX = 0.	!
! A8	A(8,2,13)	93.9576	-DE/DX = 0.	!
! A9	A(6,3,7)	93.8134	-DE/DX = 0.	!

! A10	A(6,3,8)	100.0223	-DE/DX = 0.	!
! A11	A(6,3,12)	93.9576	-DE/DX = 0.	!
! A12	A(7,3,8)	93.8134	-DE/DX = 0.	!
! A13	A(8,3,12)	93.9576	-DE/DX = 0.	!
! A14	A(5,4,7)	95.7954	-DE/DX = 0.	!
! A15	A(5,4,8)	95.2731	-DE/DX = 0.	!
! A16	A(7,4,8)	95.2731	-DE/DX = 0.	!
! A17	A(1,5,2)	85.1956	-DE/DX = 0.	!
! A18	A(1,5,4)	84.1626	-DE/DX = 0.	!
! A19	A(2,5,4)	85.1956	-DE/DX = 0.	!
! A20	A(1,6,2)	84.6181	-DE/DX = 0.	!
! A21	A(1,6,3)	84.6181	-DE/DX = 0.	!
! A22	A(2,6,3)	79.965	-DE/DX = 0.	!
! A23	A(2,6,9)	85.1645	-DE/DX = 0.	!
! A24	A(3,6,9)	85.1645	-DE/DX = 0.	!
! A25	A(1,7,3)	85.1956	-DE/DX = 0.	!
! A26	A(1,7,4)	84.1626	-DE/DX = 0.	!
! A27	A(3,7,4)	85.1956	-DE/DX = 0.	!
! A28	A(2,8,3)	79.965	-DE/DX = 0.	!
! A29	A(2,8,4)	84.6181	-DE/DX = 0.	!
! A30	A(2,8,16)	85.1645	-DE/DX = 0.	!
! A31	A(3,8,4)	84.6181	-DE/DX = 0.	!
! A32	A(3,8,16)	85.1645	-DE/DX = 0.	!
! A33	A(6,9,12)	93.9576	-DE/DX = 0.	!
! A34	A(6,9,13)	93.9576	-DE/DX = 0.	!
! A35	A(11,9,12)	93.8134	-DE/DX = 0.	!
! A36	A(11,9,13)	93.8134	-DE/DX = 0.	!
! A37	A(12,9,13)	100.0223	-DE/DX = 0.	!
! A38	A(11,10,13)	95.2731	-DE/DX = 0.	!
! A39	A(11,10,14)	95.7954	-DE/DX = 0.	!
! A40	A(13,10,14)	95.2731	-DE/DX = 0.	!
! A41	A(9,11,10)	85.1956	-DE/DX = 0.	!
! A42	A(9,11,15)	85.1956	-DE/DX = 0.	!
! A43	A(10,11,15)	84.1626	-DE/DX = 0.	!

! A44	A(3,12,9)	85.1645	-DE/DX = 0.	!
! A45	A(3,12,16)	85.1645	-DE/DX = 0.	!
! A46	A(9,12,15)	84.6181	-DE/DX = 0.	!
! A47	A(9,12,16)	79.965	-DE/DX = 0.	!
! A48	A(15,12,16)	84.6181	-DE/DX = 0.	!
! A49	A(2,13,9)	85.1645	-DE/DX = 0.	!
! A50	A(2,13,16)	85.1645	-DE/DX = 0.	!
! A51	A(9,13,10)	84.6181	-DE/DX = 0.	!
! A52	A(9,13,16)	79.965	-DE/DX = 0.	!
! A53	A(10,13,16)	84.6181	-DE/DX = 0.	!
! A54	A(10,14,15)	84.1626	-DE/DX = 0.	!
! A55	A(10,14,16)	85.1956	-DE/DX = 0.	!
! A56	A(15,14,16)	85.1956	-DE/DX = 0.	!
! A57	A(11,15,12)	95.2731	-DE/DX = 0.	!
! A58	A(11,15,14)	95.7954	-DE/DX = 0.	!
! A59	A(12,15,14)	95.2731	-DE/DX = 0.	!
! A60	A(8,16,12)	93.9576	-DE/DX = 0.	!
! A61	A(8,16,13)	93.9576	-DE/DX = 0.	!
! A62	A(12,16,13)	100.0223	-DE/DX = 0.	!
! A63	A(12,16,14)	93.8134	-DE/DX = 0.	!
! A64	A(13,16,14)	93.8134	-DE/DX = 0.	!
! D1	D(6,1,5,2)	8.0173	-DE/DX = 0.	!
! D2	D(6,1,5,4)	93.6647	-DE/DX = 0.	!
! D3	D(7,1,5,2)	-87.8448	-DE/DX = 0.	!
! D4	D(5,1,6,2)	-7.9723	-DE/DX = 0.	!
! D5	D(5,1,6,3)	-88.3635	-DE/DX = 0.	!
! D6	D(7,1,6,2)	88.3635	-DE/DX = 0.	!
! D7	D(5,1,7,3)	87.8448	-DE/DX = 0.	!
! D8	D(5,1,7,4)	2.1975	-DE/DX = 0.	!
! D9	D(6,1,7,3)	-8.0173	-DE/DX = 0.	!
! D10	D(6,2,5,1)	-7.8989	-DE/DX = 0.	!
! D11	D(6,2,5,4)	-92.4269	-DE/DX = 0.	!
! D12	D(8,2,5,1)	92.4269	-DE/DX = 0.	!
! D13	D(5,2,6,1)	7.8703	-DE/DX = 0.	!

! D14	D(5,2,6,3)	93.3392	-DE/DX = 0.	!
! D15	D(8,2,6,1)	-86.6876	-DE/DX = 0.	!
! D16	D(5,2,8,3)	-93.3392	-DE/DX = 0.	!
! D17	D(5,2,8,4)	-7.8703	-DE/DX = 0.	!
! D18	D(6,2,8,3)	1.2187	-DE/DX = -0.0001	!
! D19	D(6,2,13,9)	10.0204	-DE/DX = 0.	!
! D20	D(6,2,13,16)	90.329	-DE/DX = 0.	!
! D21	D(8,2,13,9)	-90.329	-DE/DX = 0.	!
! D22	D(7,3,6,1)	-7.8703	-DE/DX = 0.	!
! D23	D(7,3,6,2)	-93.3392	-DE/DX = 0.	!
! D24	D(8,3,6,1)	86.6876	-DE/DX = 0.	!
! D25	D(6,3,7,1)	7.8989	-DE/DX = 0.	!
! D26	D(6,3,7,4)	92.4269	-DE/DX = 0.	!
! D27	D(8,3,7,1)	-92.4269	-DE/DX = 0.	!
! D28	D(6,3,8,2)	-1.2187	-DE/DX = 0.0001	!
! D29	D(6,3,8,4)	-86.6876	-DE/DX = 0.	!
! D30	D(7,3,8,2)	93.3392	-DE/DX = 0.	!
! D31	D(6,3,12,9)	-10.0204	-DE/DX = 0.	!
! D32	D(6,3,12,16)	-90.329	-DE/DX = 0.	!
! D33	D(8,3,12,9)	90.329	-DE/DX = 0.	!
! D34	D(7,4,5,1)	2.1975	-DE/DX = 0.	!
! D35	D(7,4,5,2)	87.8448	-DE/DX = 0.	!
! D36	D(8,4,5,1)	-93.6647	-DE/DX = 0.	!
! D37	D(5,4,7,1)	-2.1975	-DE/DX = 0.	!
! D38	D(5,4,7,3)	-87.8448	-DE/DX = 0.	!
! D39	D(8,4,7,1)	93.6647	-DE/DX = 0.	!
! D40	D(5,4,8,2)	7.9723	-DE/DX = 0.	!
! D41	D(5,4,8,3)	88.3635	-DE/DX = 0.	!
! D42	D(7,4,8,2)	-88.3635	-DE/DX = 0.	!
! D43	D(2,6,9,12)	-90.329	-DE/DX = 0.	!
! D44	D(2,6,9,13)	10.0204	-DE/DX = 0.	!
! D45	D(3,6,9,12)	-10.0204	-DE/DX = 0.	!
! D46	D(2,8,16,12)	90.329	-DE/DX = 0.	!
! D47	D(2,8,16,13)	-10.0204	-DE/DX = 0.	!

! D14	D(5,2,6,3)	93.3392	-DE/DX = 0.	!
! D15	D(8,2,6,1)	-86.6876	-DE/DX = 0.	!
! D16	D(5,2,8,3)	-93.3392	-DE/DX = 0.	!
! D17	D(5,2,8,4)	-7.8703	-DE/DX = 0.	!
! D18	D(6,2,8,3)	1.2187	-DE/DX = -0.0001	!
! D19	D(6,2,13,9)	10.0204	-DE/DX = 0.	!
! D20	D(6,2,13,16)	90.329	-DE/DX = 0.	!
! D21	D(8,2,13,9)	-90.329	-DE/DX = 0.	!
! D22	D(7,3,6,1)	-7.8703	-DE/DX = 0.	!
! D23	D(7,3,6,2)	-93.3392	-DE/DX = 0.	!
! D24	D(8,3,6,1)	86.6876	-DE/DX = 0.	!
! D25	D(6,3,7,1)	7.8989	-DE/DX = 0.	!
! D26	D(6,3,7,4)	92.4269	-DE/DX = 0.	!
! D27	D(8,3,7,1)	-92.4269	-DE/DX = 0.	!
! D28	D(6,3,8,2)	-1.2187	-DE/DX = 0.0001	!
! D29	D(6,3,8,4)	-86.6876	-DE/DX = 0.	!
! D30	D(7,3,8,2)	93.3392	-DE/DX = 0.	!
! D31	D(6,3,12,9)	-10.0204	-DE/DX = 0.	!
! D32	D(6,3,12,16)	-90.329	-DE/DX = 0.	!
! D33	D(8,3,12,9)	90.329	-DE/DX = 0.	!
! D34	D(7,4,5,1)	2.1975	-DE/DX = 0.	!
! D35	D(7,4,5,2)	87.8448	-DE/DX = 0.	!
! D36	D(8,4,5,1)	-93.6647	-DE/DX = 0.	!
! D37	D(5,4,7,1)	-2.1975	-DE/DX = 0.	!
! D38	D(5,4,7,3)	-87.8448	-DE/DX = 0.	!
! D39	D(8,4,7,1)	93.6647	-DE/DX = 0.	!
! D40	D(5,4,8,2)	7.9723	-DE/DX = 0.	!
! D41	D(5,4,8,3)	88.3635	-DE/DX = 0.	!
! D42	D(7,4,8,2)	-88.3635	-DE/DX = 0.	!
! D43	D(2,6,9,12)	-90.329	-DE/DX = 0.	!
! D44	D(2,6,9,13)	10.0204	-DE/DX = 0.	!
! D45	D(3,6,9,12)	-10.0204	-DE/DX = 0.	!
! D46	D(2,8,16,12)	90.329	-DE/DX = 0.	!
! D47	D(2,8,16,13)	-10.0204	-DE/DX = 0.	!

! D48	D(3,8,16,12)	10.0204	-DE/DX = 0.	!
! D49	D(12,9,11,10)	92.4269	-DE/DX = 0.	!
! D50	D(12,9,11,15)	7.8989	-DE/DX = 0.	!
! D51	D(13,9,11,10)	-7.8989	-DE/DX = 0.	!
! D52	D(6,9,12,3)	10.0179	-DE/DX = 0.	!
! D53	D(6,9,12,15)	-178.5812	-DE/DX = 0.	!
! D54	D(11,9,12,3)	-179.2712	-DE/DX = 0.	!
! D55	D(6,9,13,2)	-10.0179	-DE/DX = 0.	!
! D56	D(6,9,13,10)	178.5812	-DE/DX = 0.	!
! D57	D(11,9,13,2)	179.2712	-DE/DX = 0.	!
! D58	D(13,10,11,9)	8.0173	-DE/DX = 0.	!
! D59	D(13,10,11,15)	93.6647	-DE/DX = 0.	!
! D60	D(14,10,11,9)	-87.8448	-DE/DX = 0.	!
! D61	D(11,10,13,9)	-7.9723	-DE/DX = 0.	!
! D62	D(11,10,13,16)	-88.3635	-DE/DX = 0.	!
! D63	D(14,10,13,9)	88.3635	-DE/DX = 0.	!
! D64	D(11,10,14,15)	2.1975	-DE/DX = 0.	!
! D65	D(11,10,14,16)	87.8448	-DE/DX = 0.	!
! D66	D(13,10,14,15)	-93.6647	-DE/DX = 0.	!
! D67	D(9,11,15,12)	-8.0173	-DE/DX = 0.	!
! D68	D(9,11,15,14)	87.8448	-DE/DX = 0.	!
! D69	D(10,11,15,12)	-93.6647	-DE/DX = 0.	!
! D70	D(9,12,15,11)	7.9723	-DE/DX = 0.	!
! D71	D(9,12,15,14)	-88.3635	-DE/DX = 0.	!
! D72	D(16,12,15,11)	88.3635	-DE/DX = 0.	!
! D73	D(3,12,16,8)	-10.0179	-DE/DX = 0.	!
! D74	D(3,12,16,13)	84.7133	-DE/DX = 0.	!
! D75	D(9,12,16,8)	-95.9499	-DE/DX = 0.	!
! D76	D(2,13,16,8)	10.0179	-DE/DX = 0.	!
! D77	D(2,13,16,12)	-84.7133	-DE/DX = 0.	!
! D78	D(9,13,16,8)	95.9499	-DE/DX = 0.	!
! D79	D(10,14,15,11)	-2.1975	-DE/DX = 0.	!
! D80	D(10,14,15,12)	93.6647	-DE/DX = 0.	!
! D81	D(16,14,15,11)	-87.8448	-DE/DX = 0.	!

! D82 D(10,14,16,12) -92.4269 -DE/DX = 0. !
 ! D83 D(10,14,16,13) 7.8989 -DE/DX = 0. !
 ! D84 D(15,14,16,12) -7.8989 -DE/DX = 0. !

۲۶- ماتریس استاندارد شده در مختصات دکارتی را می‌توان بعد از تکمیل شدن فرایند بهینه‌سازی به عنوان ساختار بهینه شده در خروجی برنامه ملاحظه نمود. همچنین در این مرحله ماتریس فواصل نیز جزو خروجی برنامه می‌باشد.

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	12	0	0.000000	1.232382	2.754889
2	12	0	-1.202139	0.000000	0.938287
3	12	0	1.202139	0.000000	0.938287
4	12	0	0.000000	-1.232382	2.754889
5	8	0	-1.364348	0.000000	2.789976
6	8	0	0.000000	1.433409	0.918693
7	8	0	1.364348	0.000000	2.789976
8	8	0	0.000000	-1.433409	0.918693
9	12	0	0.000000	1.202139	-0.938287
10	12	0	-1.232382	0.000000	-2.754889
11	8	0	0.000000	1.364348	-2.789976
12	8	0	1.433409	0.000000	-0.918693
13	8	0	-1.433409	0.000000	-0.918693
14	8	0	0.000000	-1.364348	-2.789976
15	12	0	1.232382	0.000000	-2.754889
16	12	0	0.000000	-1.202139	-0.938287

۲۷- محاسبات بارهای جزئی با توجه به مقادیر بعد از بهینه سازی صحت خواهد داشت.

Total atomic charges:

1

1 Mg 0.687057

2 Mg 0.598369

3 Mg 0.598369

4 Mg 0.687057

5 O -0.647805

6 O -0.637622

7 O -0.647805

8 O -0.637622

9 Mg 0.598369

10 Mg 0.687057

11 O -0.647805

12 O -0.637622

13 O -0.637622

14 O -0.647805

15 Mg 0.687057

16 Mg 0.598369

Sum of Mulliken charges= 0.00000

Atomic charges with hydrogens summed into heavy atoms:

1

1 Mg 0.687057

2 Mg 0.598369

3 Mg 0.598369

4 Mg 0.687057

5 O -0.647805

6 O -0.637622

7 O -0.647805

8 O -0.637622

9 Mg 0.598369

10 Mg 0.687057

11 O -0.647805

12 O -0.637622
 13 O -0.637622
 14 O -0.647805
 15 Mg 0.687057
 16 Mg 0.598369
 Sum of Mulliken charges= 0.00000

۲۸- بعد از بهینه سازی، فایل *Z-matrix* نیز در خروجی برنامه ظاهر می شود.

Final structure in terms of initial Z-matrix:

Mg
 Mg,1,R2
 Mg,1,R3,2,A3
 Mg,1,R4,2,A4,3,D4,0
 O,1,R5,2,A5,3,D5,0
 O,3,R6,1,A6,2,D6,0
 O,2,R7,1,A7,3,D7,0
 O,3,R8,1,A8,6,D8,0
 Mg,3,R9,1,A9,6,D9,0
 Mg,4,R10,1,A10,2,D10,0
 O,5,R11,1,A11,2,D11,0
 O,3,R12,1,A12,6,D12,0
 O,2,R13,1,A13,7,D13,0
 O,5,R14,1,A14,11,D14,0
 Mg,7,R15,2,A15,1,D15,0
 Mg,15,R16,7,A16,2,D16,0

Variables:

R2=2.50278773
 R3=2.50278773
 R4=2.46476406
 R5=1.83886953
 R6=1.87087771
 R7=3.16474369
 R8=1.87087771

$R9=2.53215458$
 $R10=5.77885731$
 $R11=5.90412938$
 $R12=1.87132584$
 $R13=1.87132584$
 $R14=5.90412938$
 $R15=5.54643503$
 $R16=2.50278773$
 $A3=57.41259623$
 $A4=60.50130498$
 $A5=47.73773448$
 $A6=47.28953485$
 $A7=35.49122854$
 $A8=94.37220917$
 $A9=94.36513171$
 $A10=77.68670802$
 $A11=69.85765269$
 $A12=141.22653922$
 $A13=141.22653922$
 $A14=88.016236$
 $A15=52.8266558$
 $A16=44.44603444$
 $D4=-71.95186264$
 $D5=-130.19377913$
 $D6=60.56145797$
 $D7=34.45615309$
 $D8=-99.61089871$
 $D9=-6.33992238$
 $D10=20.88672092$
 $D11=-4.37758743$
 $D12=2.26049233$
 $D13=-97.2781034$
 $D14=20.07339913$
 $D15=-121.99154379$

D16=-43.30949179

۲۹- اگر محاسبات *freq* را انجام دهیم می‌توانیم نتایج ترموشیمی را بدست بیاوریم که در شرایط استاندارد این داده‌ها بصورت معمول گزارش می‌شود. (نتایج زیر مربوط به **Mg404** می‌باشد).

- Thermochemistry -

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.

Atom 1 has atomic number 12 and mass 23.98505

Atom 2 has atomic number 12 and mass 23.98505

Atom 3 has atomic number 12 and mass 23.98505

Atom 4 has atomic number 8 and mass 15.99491

Atom 5 has atomic number 12 and mass 23.98505

Atom 6 has atomic number 8 and mass 15.99491

Atom 7 has atomic number 8 and mass 15.99491

Atom 8 has atomic number 8 and mass 15.99491

Molecular mass: 159.91984 amu.

Principal axes and moments of inertia in atomic units:

	1	2	3
EIGENVALUES --	1091.62849	1091.62849	1091.62849

X	0.41785	0.78598	0.45567
---	---------	---------	---------

Y	-0.35566	-0.32001	0.87812
---	----------	----------	---------

Z	0.83601	-0.52899	0.14583
---	---------	----------	---------

MOLECULE IS A SPHERICAL TOP.

ROTATIONAL SYMMETRY NUMBER 12.

ROTATIONAL TEMPERATURES (KELVIN) 0.07934 0.07934 0.07934

ROTATIONAL CONSTANTS (GHZ) 1.65326 1.65326 1.65326

Zero-point vibrational energy 51659.4 (Joules/Mol)

12.34690 (Kcal/Mol)

VIBRATIONAL TEMPERATURES: 463.19 463.19 483.66 483.66 483.66

(KELVIN) 682.01 682.01 682.01 738.33 765.92

765.92 796.69 796.69 796.69 821.58

840.36 840.36 840.36

Zero-point correction= 0.019676 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.027021

Thermal correction to Enthalpy= 0.027965

Thermal correction to Gibbs Free Energy= -0.009400

Sum of electronic and zero-point Energies= -66.626830

Sum of electronic and thermal Energies= -66.619485

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -66.618541

Sum of electronic and thermal Free Energies= -66.655906

	E (Thermal) KCAL/MOL	CV CAL/MOL-KELVIN	S CAL/MOL-KELVIN
TOTAL	16.956	29.221	78.641
ELECTRONIC	0.000	0.000	0.000

TRANSLATIONAL	0.889	2.981	41.118
ROTATIONAL	0.889	2.981	23.717
VIBRATIONAL	15.178	23.260	13.806

۳۰- در انتهای فایل خروجی برنامه، به صورت فشرده مجموعه‌ای از محاسبات انجام گرفته ارائه می‌گردد.

```

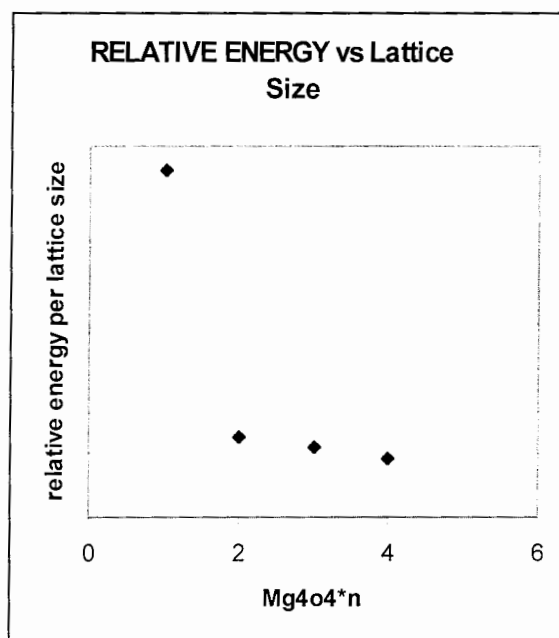
1|1|UNPC-UNK|FOpt|RPM3|ZDO|Mg8O8|PCUSER|06-Jun-2003|0||# PM3
OPT||PERI
ODIC BOX 8.4 4.2 4.2||0,1|Mg,-1.4804369072,0.5843003839,-2.5641919412|
Mg,-1.4241368717,0.5417203694,-0.0623998527|Mg,0.6580285783,0.54172036
95,-1.2645386356|Mg,-0.7689208114,2.5967718093,-1.3318099124|O,-2.3205
625204,1.610793138,-1.2906367835|O,-0.7888443094,-0.6399661851,-1.3663
184235|O,0.042557019,1.6107931381,-2.6549844855|O,0.0387348497,1.70078
11566,0.0670907278|Mg,0.0360265717,-1.5232625755,0.0623998526|Mg,0.057
4047153,-1.5905360966,2.564191941|O,0.7451494942,-2.724778372,1.290636
7833|O,1.6164234688,-0.5304074857,-0.0670907276|O,-0.8663140091,-0.530
4074858,1.3663184233|O,1.5328560072,-0.4968079041,2.6549844857|Mg,2.19
19530033,-1.5905360965,1.3318099126|Mg,0.7300817216,0.4398218366,1.264
5386358||Version=x86-Win32-G98RevA.7|State=1-A1|HF=-1.2267196|RMSD=0.0
00e+000|RMSF=1.163e-004|Dipole=0.,0.,0.|PG=D02D [2SGD(Mg4O4)]||@

```

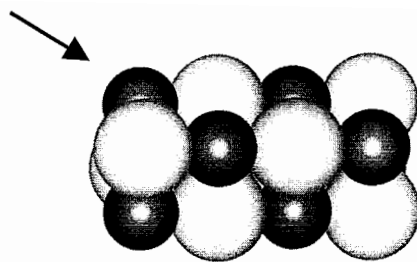
۴ نتایج

۴-۱ مدل سطح

فعالیت شیمیائی اکسید منیزیم در واکنشهای کاتالیزوری، اغلب وابسته به یونهای منیزیم و اکسیژن با کنوردیناسیون پایین متعلق به بی‌نظمی‌های سطحی متنوع همچون لبه‌ها، گوشه‌ها، و وجه‌ها می‌باشد. کاتالیزور MgO به صورت یک اندازه‌ی شبکه‌ی $1 \times 1 \times 2$ Mg_8O_8 که نمایش دهنده‌ی چنین نقصهای ساختاری سطحی است الگو قرار داده شد. اندازه‌ی مولکولی این اندازه از شبکه به طور قابل ملاحظه‌ای بزرگتر از اندازه‌ی مولکولی اکسیژن، متان، و محصولات OCM است، به‌طوری که خواص جذب شیمیائی سطوح باید بطور حداقل تغییر داده شوند. در این کار پژوهشی ابتدا اثرات اندازه‌ی شبکه بر مقادیر انرژی در واکنش OCM را مورد بررسی قرار دادیم (شکل ۱). نتایج این مطالعات به این گونه است که واحدهای بزرگتری از شبکه بطور قابل ملاحظه‌ای انرژی‌تیک واکنش را در اتمهای گوشه و لبه تغییر نداده‌اند (شکل ۲). پس این امکان وجود دارد که از این اندازه‌ی شبکه‌ی Mg_8O_8 جهت مطالعه‌ی کوانتمی این فرایند استفاده نماییم.

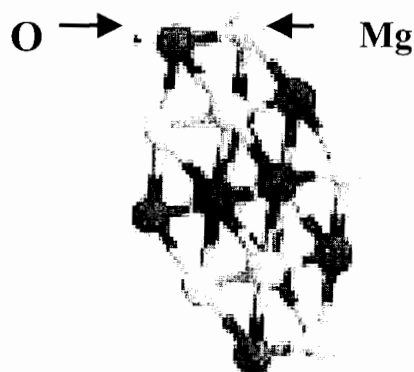


شکل ۱



شکل ۲

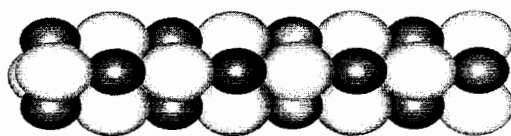
لازم به توضیح می باشد که در تحقیقات قبلی از یک تک لایه بصورت یک کلاستر استفاده شده است (Mg_9O_9) که برای مراکز مختلف محاسبات انرژی انجام گرفته است) اما در مدلی که ما ارائه داده ایم فقط یک مرکز در گوشه ی مورد بررسی قرار گرفته است که نتایج قابل قبولی را ارائه می دهد.



جهت ساختن مدل برای شبیه سازی واکنش چنین فرض شد که ساختار Mg_8O_8 نمایش دهنده ی ساختار نمک مکعبی MgO به طول پیوند Mg-O معادل 2.106 آنگسترم باشد که با مقادیر تجربی همخوانی دارد. بنابراین در شبیه سازی، جهت محاسبات کوانتومی، فواصل بین اتمی در شبکه را ثابت فرض کردیم و به عبارتی این پارامترها را فریز نمودیم. به عنوان یک روش محاسبه کلی انرژی واکنش دهنده ها، واسطه ها و کاتالیزورها با ثابت نگه داشتن ساختار بلوری و بهینه سازی پارامترهای ساختاری باقی مانده محاسبه شدند و با این فرض از تغییر شکل های ساختار بلوری مکعبی چشم پوشی شد، با این تقریب بنیادی که تاثیر کنوردیناسیون اتم هائی که موضع جذب سطحی را تشکیل می دهند مهم تر از سست شدن پیوندها در شبکه می باشد. این مسئله در میزان زمان انجام محاسبات تاثیر به سزائی داشت، به گونه ای که عدم استفاده از این مسئله انجام پروژه را بسیار طولانی می نمود.

برای پیدا کردن ساختاری از شبکه ی کاتالیزور که به صورت تناوبی معیاری از توده ی کاتالیزور مورد نظر باشد، انرژی شبکه ی حاصل از محاسبات کوانتومی بر واحد شبکه را بر حسب بعد تعداد سل واحد ترسیم نمودیم و بر اساس نزدیک شدن مقدار

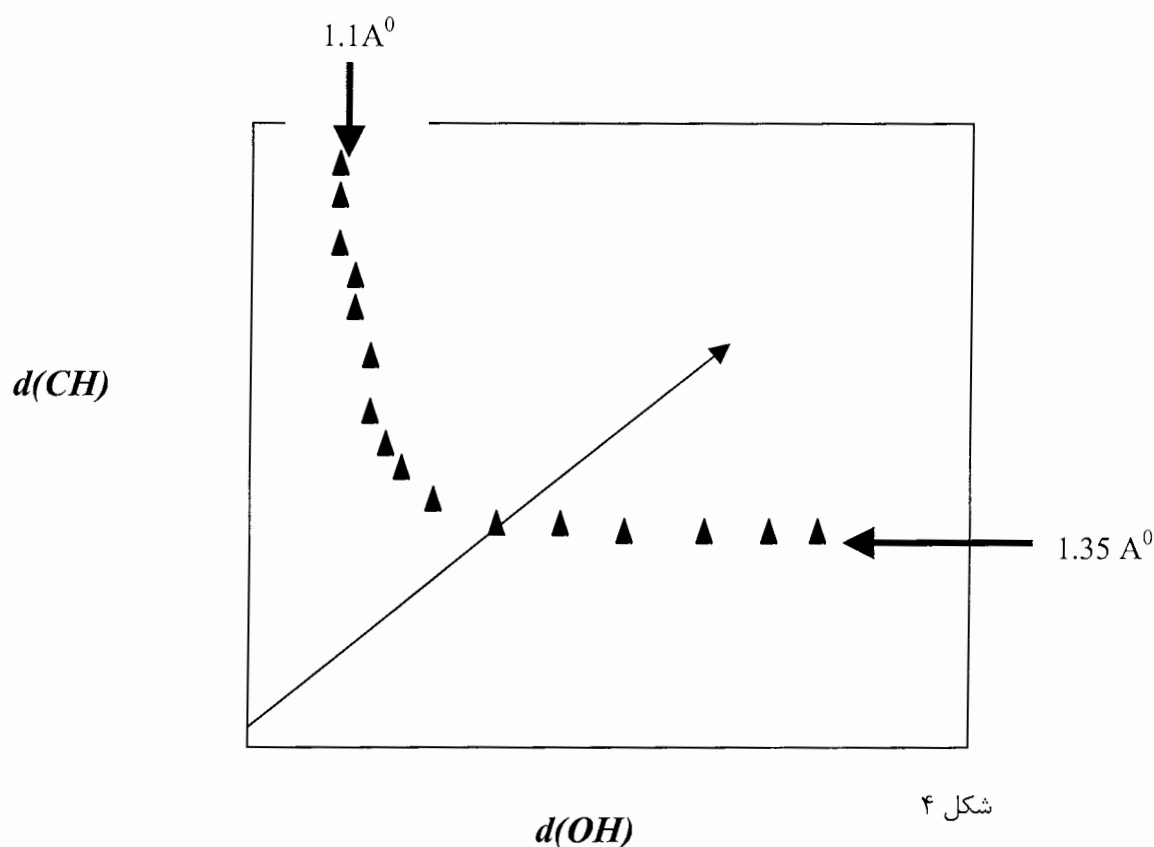
انرژی به یک مقدار واحد با افزایش اندازه، بعد مناسب جهت تعریف کاتالیزور را با مدل **PM3** پیدا نمودیم، که کار
طاقت‌فرسایی می‌باشد و به تنهایی خود در حد یک طرح پژوهشی کامل است.



شکل ۳

۲-۴ بحث و نتیجه گیری

واکنش متان با سطح شامل شکستن یکی از پیوندهای CH و تشکیل یک پیوند OH می‌باشد. برای اجازه دادن به اینکه این دو مرحله بطور همزمان انجام شوند، یک پارامتر شبه فضایی دوبعدی با تغییر دادن فاصله‌های $d(OH)$ و $d(CH)$ در نظر گرفته می‌شود (همانگونه که در شکل ۱ تعریف شده است). برای هر جفت مقدار عددی، به سایر پارامترها اجازه داده می‌شود تا بهینه گردند، سپس انرژی کل به صورت یک رسم کرانه‌ای در دو بعد رسم می‌شود. نتیجه‌ی محاسبات $BLYP$ در شکل ۱ نشان داده شده است.

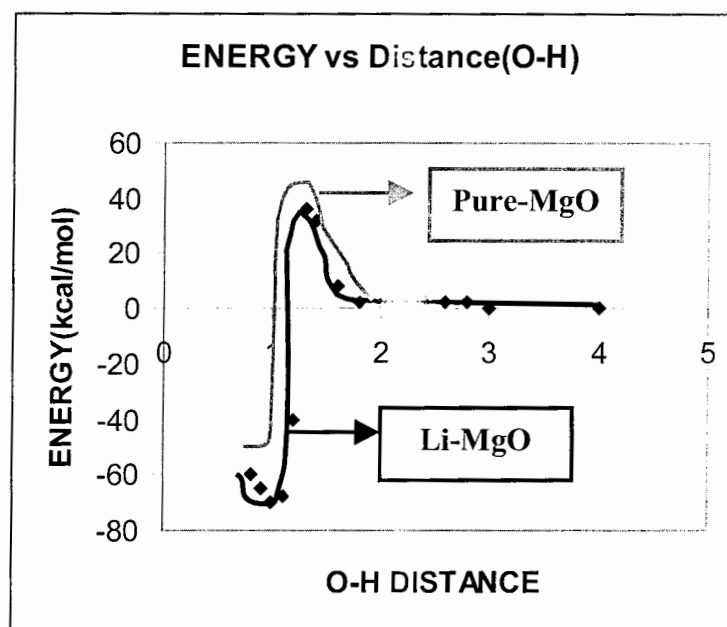


شکل ۴

ما سینتیک زوج شدن متان را بر سطح کاتالیزور اکسید منیزیم توسط روش آب اینیشیو (DFT) مورد بررسی قرار دادیم، با این هدف که مکانیزم‌های ساده‌ی ممکن را تعیین نماییم. از مکانیزم‌های پیشنهادی، عبارت‌های سرعت واکنش که پیش‌بینی‌کننده‌ی وابستگی تبدیل و گزینش‌پذیری به فشارهای جزیی واکنشگر و دما می‌باشند بدست آمدند. به دلایل مختلف، این کاتالیزور برای

این مطالعه‌ی اولیه انتخاب گردید. ما نشان دادیم که این کاتالیزور برای زوج شدن متان فعال و گزینش‌پذیر است و نتایج بدست آمده با استفاده از این کاتالیزور از بهترین نتایج گزارش شده تا به حال می‌باشند.

نتایج بدست آمده از سطوح پتانسیل نشان می‌دهد که اگر متان مستقیماً روی سطح جذب گردد میزان انرژی حاصل از جذب بیش از ۱۰۰ کیلو ژول خواهد بود که این رقم در حد و اندازه‌ی جذب شیمیایی می‌باشد. بنابراین بسیار محتمل است که متان در ابتدا بطور مستقیم بر روی سطح کاتالیزور جذب شیمیایی شود (شکل ۵).



شکل ۵

بررسی مکانیزم‌های تجربی نشان می‌دهد که مرحله‌ی اصلی تعیین‌کننده‌ی سرعت واکنش، جذب متان به روی سطح می‌باشد. با توجه به اهمیت بالا، در جذب مستقیم متان به روی سطح دو حقیقت وجود خواهد داشت:

الف) بین سه مکانیزم پیشنهادی در نتایج تجربی، مکانیزم‌های ۲ و ۳ با نتایج تئوری مطابقت دارند. اما چون مکانیزم ۳ در تجربه تایید نشده است، بنابراین محتمل‌ترین مکانیزم پیشنهادی مکانیزم ۲ می‌باشد.

ب) جایگزینی لیتیم به جای منیزیم در شبکه، تولید بار منفی روی اکسیژن روی سطح مجاور لیتیم را موجب خواهد شد. این مسئله شرایط بهتری را برای جذب مستقیم متان روی سطح فراهم می‌نماید. سطح انرژی پایین‌تر مربوط به لیتیم می‌باشد که خود موید این نکته می‌باشد.

- [1] DeBoy, J. M.; Hicks, R. F. Kinetics of the Oxidative Coupling of Methane *J. Catal.* **1988**,113,517.
- [2] Eketrom, A., Lapszewicz, J. A. A Study of the Mechanism of the Partial Oxidation of Methane over Rare Earth Oxide Catalysts Using Isotope Transient Techniques. *J. Phys. Chem.* **1989**,93, 5230.
- [3] Holman, J. P. *Experimental Methods for Engineers*; McGraw-Hill: New York, 1984, p 87.
- [4] Hutchings, G. J.; Scurrrell, M. 5.; Woodhouse, J. R. Selective Oxidation of Methane in the Presence of NO New Evidence on the Reaction Mechanism. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**,765.
- [5] Ito, T.; Luneford, J. H. Synthesis of ethylene and ethane by partial oxidation of methane over lithium-doped magnesium oxide. *Nature*, **1985**,314,721.
- [6] Ito, T.; Wang, J.-X.; Lin, C.-H.; Lunsford, J. H. Oxidative Dimerization of Methane over a Lithium-Promoted Magnesium Oxide Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**,107,5062.
- [7] Iwamatsu, E.; Aika, K.-I. Kinetic Analysis of the Oxidative Coupling of Methane over Na⁺-Doped MgO. *J. Catal.* **1989**,117, 416.
- [8] Korf, S. J.; Roos, J. A.; Veltman, L. J.; van Ommen, J. G.; Ross, J. R. H. Effect of Additives on Lithium Doped Magnesium Oxide Catalysts Used in the Oxidative Coupling of Methane. *Appl.Catal.* **1989**,56, 119.
- [9] Lee, J. S.; Oyama, S. T. Oxidative Coupling of Methane to Higher Hydrocarbons. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1988**,30,249.
- [10] Peil, K. P.; Goodwin, J. G., Jr.; Marcelii, G. An Examination of the Oxygen Pathway during Methane Oxidation over a Li/MgO Catalyst. *J. Phys. Chem.* **1989**,93, 5977.
- [12] Roos, J. A.; Korf, S. J.; Veehof, R. H. J.; van Ommen, J. G.; ROSS, J. R. H. Reaction Path of the Oxidative Coupling of Methane over a Lithium-Doped Magnesium Oxide Catalyst-Factors Affecting the Rate of Total Oxidation of Ethane and Ethylene. *Appl. Catal.***1989**, 52, 147.
- [13] Sofranko, J. A.; Leonard, J. J.; Jones, C. A. The Oxidative Conversion of Methane to Higher Hydrocarbons. *J. Catal.* **1987**, 103, 302.
- [14] Amenomiya, Y.; Bires, V. I.; Goledzinowski, M.; Gdwka, J.; Sanger, A. R. Conversion of Methane by Oxidative Coupling. *Rev.-Sci. Eng.* **1990**, 32, 163.

- [15] Cant, N. W.; Lukey, C. A.; Nelson, P. F. Oxygen Isotope Transfer Rates during the Oxidative Coupling of Methane over a Li/MgO Catalyst. *J. Catal.* **1990**, *124*, 336.
- [16] Amenomiya, Y.; Birss, V. I.; Golezinowski, M.; Galuszka, J.; Sanger, A. R. Conversion of Methane by Oxidative Coupling. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1990**, *32*, 163.
- [17] Buyevskaya, O. V.; Rothaemel, M.; Zanthoff, H. W.; Baerns, M. Transient Studies on the Role of Oxygen Activation in the Oxidative Coupling of Methane over Sm₂O₃, Sm₂O₃/MgO, and MgO Catalytic Surfaces. *J. Catal.* **1994**, *150*, 71.
- [18] Dubois, J. L.; Cameron, C. J. Common Features of Oxidative Coupling of Methane Cofeed Catalysts. *Appl. Catal.* **1990**, *67*, 49.
- [19] Hinsien, W.; Bytyn, W.; Baerns, M. Oxidative Dehydrogenation and Coupling of Methane. In *Proceedings, 8th International Congress on Catalysis, Berlin*; Verlag Chemie: Frankfurt, **1984**; Vol. 3, p 581.
- [20] Hutchings, G. J.; Scurrall, M. S.; Woodhouse, J. R. Oxidative Coupling of Methane Using Oxide Catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 251.
- [21] Ito, T.; Pang, X.; Lin, C. H.; Lunsford, J. H. Oxidative Dimerization of Methane over a Lithium-Promoted Magnesium Oxide Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5062.
- [22] Keller, G. E.; Bhasin, M. M. Synthesis of Ethylene via Oxidative Coupling of Methane. *J. Catal.* **1982**, *73*, 9.
- [23] Zhanpeisov, N. U.; Baerns, M. Cluster Quantum Chemical Study of the Chemisorption of Methane on a Lithium-Promoted Magnesium Oxide Doped by Zinc Oxide. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *99*, 139.
- [24] Zhanpeisov, N. U.; Pelmenchikov, A. G.; Zhidomirov, G. M. Cluster Quantum Chemical Study of Interaction of Molecules With a Magnesium Oxide Surface. *Kinet. Catal.* **1990**, *31*, 563.
- [25] Zhanpeisov, N. U.; Staemmler, V.; Baerns, M. A. Quantum Chemical MINDO/3 Study of Methane and Oxygen Interactions with a Pure and a Modified Calcium Oxide Surface. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *101*, 51.
- [26] Wen-Yuan Tung and Lance L. Lobban*, Oxidative Coupling of Methane over Li/MgO: Kinetics and Mechanisms *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, *31*, 1621-1625
- [27] Isik Onal* , Quantum Chemical Study of the Catalytic Oxidative Coupling of Methane, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 4028-4032

- [28] Dearing, A., Computer-aided Molecular Modelling: Research Study or Research Tool *J. Computer-Aided Molecular Design* 2:179189, 1988.
- [29] Gund, P.; Barry, D.C.; Blaney, J.M.; Cohen, N.C. Guidelines for Publications in Molecular Modeling Related to Medicinal Chemistry *J. Med. Chem.* 31:22302234, 1988.
- [30] Fleming, I. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions* John Wiley & Sons, New York, 1976.