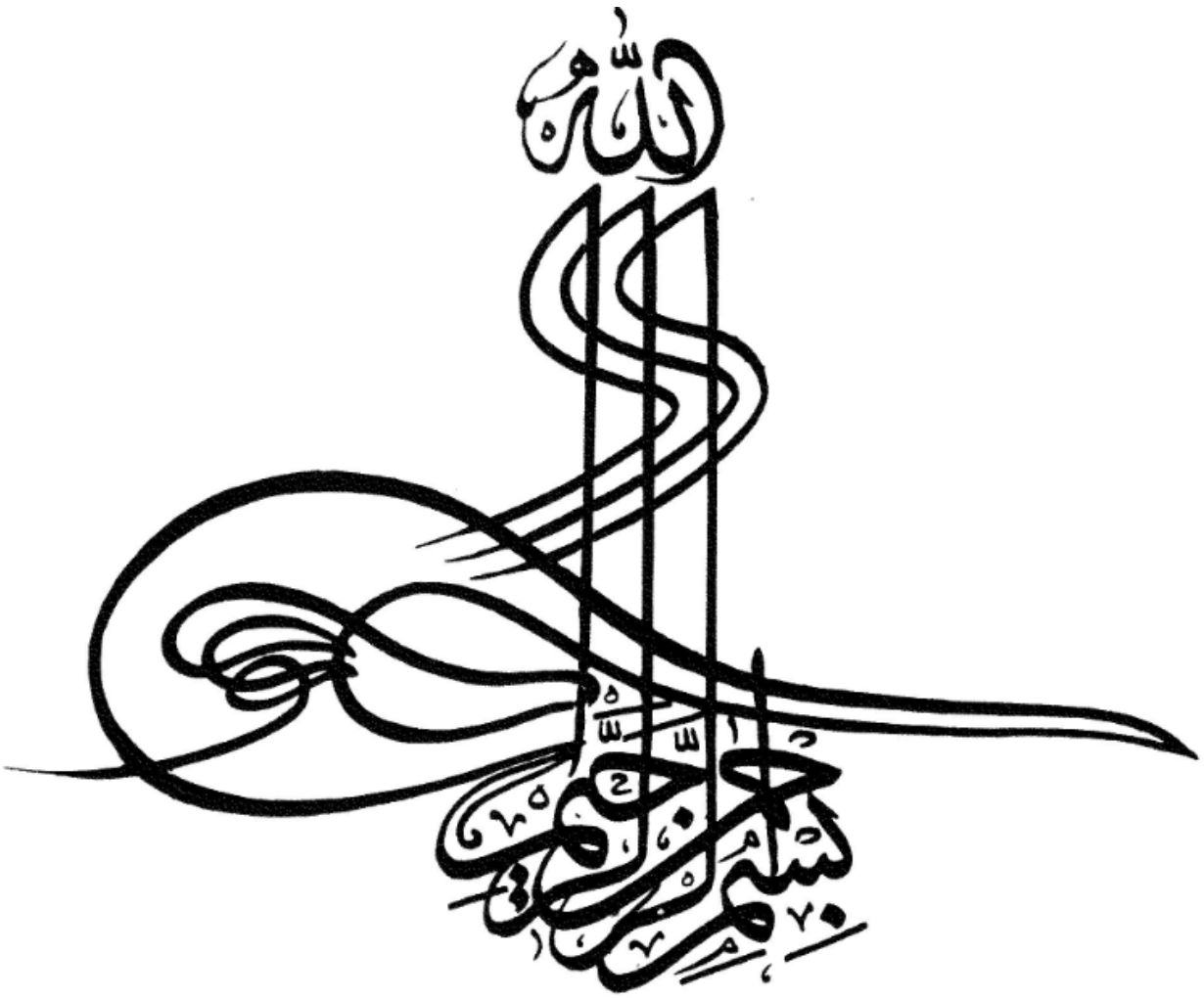

الله
بسم الله الرحمن الرحيم

دانشکده علوم– گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

گرایش شیمی فیزیک

عنوان:

مطالعه نظری سینتیک و مکانیسم جذب NO بر روی سطح نانو بلور تنگستن اکسید

استاد راهنما:

دکتر محمد ایزدیار

استاد مشاور:

دکتر مهرداد پورایوبی

نگارش:

عبدالرحیم بالگردی

بهمن ماه **۱۳۹۲**

چکیده

در این مطالعه، جذب آلاینده NO بر روی نانوبلورهای $W_8O_{12}H_{16}$ و W_8O_{36} با روش نظریه تابعی چگالی بررسی شده است. همه محاسبات با گوسین ۰۹ و با استفاده از روش اونیوم دو لایه ای، برای نانوبلور W_8O_{36} در سطح ONIOM (B3LYP/LANL2DZ:UFF) ، و برای نانوبلور $W_8O_{12}H_{16}$ در سطح B3LYP/LANL2DZ انجام شده است. ابتدا همه ساختارها به طور کامل بهینه شده و سپس مولکول آلاینده با جهت‌گیری‌های مختلف نسبت به سطح بهینه شد. جذب مولکول NO از سر نیتروژن با مقدار انرژی eV ۰/ ۸۲۳- نسبت به سر اکسیژن آن ارجح تر است. مولکول NO با هندسه مایل از سر نیتروژن نسبت به سطح قرار می‌گیرد. مکانیسم های مختلف تفکیک NO به مولکول های نیتروژن و اکسیژن روی سطح نانوبلور W_8O_{36}، بررسی شده است. مکانیسم مدل های چهارم یعنی مکانیسم غیر اکسایشی دومولکولی که شامل سه مرحله بوده و انرژی فعالسازی مرحله تعیین کننده سرعت آن eV ۷/۵۴ و مدل پنجم که شامل چهار مرحله بوده و انرژی فعالسازی مرحله تعیین کننده سرعت آن eV ۷/۳ بدست آمده است، نسبت به بقیه مدل ها قابل قبول می‌باشند. تحلیل بار NBO، انتقال بار از مولکول آلاینده به سطح را تأیید می‌کند. نتایج چگالی حالات، تغییرات سطح فرمی را به سمت انرژی‌های بالاتر نشان می‌دهد که برهمکنش مؤثر بین نانوبلور و مولکول آلاینده را تأیید می‌کند. به منظور آگاهی از اوربیتال ها، تحلیل HOMO-LUMO نیز انجام شده است و نشان می دهد شکاف نوار نانو بلور بعد از جذب کاهش یافته است. همچنین شاخصه های واکنش پذیری کوانتومی شامل سختی، پتانسیل شیمیایی الکترونی، خاصیت الکتروفیلی و انتقال بار محاسبه شده است. این پارامترها نشان می‌دهند که بعد از جذب سختی کاهش یافته و کاهش شکاف نوار را تأیید می‌کند. پتانسیل شیمیایی به سمت مقادیر مثبت تر پیشرفت می‌کند و خاصیت الکتروفیلی نانوبلور بعد از جذب کاهش می یابد که نشان می‌دهد انتقال بار به سطح نانوبلور انجام شده است.

کلمات کلیدی: نظریه تابعی چگالی، اونیوم، تنگستن اکسید، NO، نانوبلور، شکاف نوار، پتانسیل شیمیایی الکترونی، NBO.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: مروری بر روش های محاسباتی

۱- ۱- بررسی روش های ترکیبی مکانیک کوانتومی/مکانیک مولکولی(ONIOM) ۲

۱- ۲- انواع روش های ONIOM ۲

۱- ۲- ۱- اونیوم دو لایه ای ۳

۱- ۲- ۲- اونیوم سه لایه ای ۳

۱- ۳- انواع لایه ها ۴

۱- ۳- ۱- لایه بالا ۴

۱- ۳- ۲- لایه متوسط ۵

۱- ۳- ۳- لایه پایین ۵

۱- ۴- انتخاب لایه ها ۶

۱- ۵- سیستم مدل و سیستم واقعی ۷

۱- ۶- شکل های جمع پذیر و کاهش پذیر QM/MM ۸

۱-۷- آزمون S-Value ۹

۱- ۸- مقایسه نتایج بهینه سازی و هندسه با روشهای معمولی و روش ONIOM ۱۰

۱- ۹- برخی کاربردهای روش ONIOM ۱۱

۱- ۱۰- نمایش اتم های لایه بندی شده با روش اونیوم ۱۲

۱- ۱۱- نظریه تابعی چگالی (DFT) ۱۳

۱- ۱۲- روش هیبریدی B3LYP ۱۵

۱- ۱۳- مجموعه پایه LANL2DZ ۱۷

۱- ۱۴- روش اوربیتال طبیعی (NBO) ۱۸

فصل دوم: نانو بلورهای نیمه هادی و مطالعات محاسباتی آن ها

۲-۱- مقدمه ای بر نانوبلورهای نیمه هادی ۲۲

۲- ۲- شکاف نوار و خواص نیمه هادی نانوبلور ۲۳

۲- ۳- خواص نوری نانوبلورهای نیمه هادی ۲۵

۲-۴- شیمی سطح نقاط کوانتومی ۲۷

۲- ۵- برخی کاربردهای نانوبلورهای نیمه هادی ۲۷

۲- ۶- مطالعات نانوبلور تنگستن اکسید ۲۹

فصل سوم: نتایج و بحث

۳- ۱- جزئیات محاسبات ۴۴

۳-۲- روش مطالعه ۴۵

۳- ۲- ۱- بررسی جهت گیری های مختلف NO بر روی نانوبلور $W_8O_{12}H_{16}$ در سطح B3LYP/LANL2D ۴۸

۳-۲-۲- بررسی جذب مولکول NO از سر O و N روی نانوبلور $W_8O_{12}H_{16}$ در سطح B3LYP/LANL2DZ..... ۵۲

۳-۲-۳- بررسی نانوبلور W_8O_{36} به روش اونیوم در سطح (ONIOM (B3LYP/LANL2DZ:UFF..... ۵۷

۳-۲-۴- بررسی سینتیک و مکانیسم های پیشنهادی جذب مولکول NO بر روی سطح بلور W_8O_{36}..... ۶۰

۳- ۲- ۴- ۱- مدل پیشنهادی اول ۶۰

۳-۲- ۴- ۲- مدل پیشنهادی دوم ۶۱

۳-۲- ۴- ۳- مدل پیشنهادی سوم (اکسایشی) ۶۲

۳-۲-۴-۴- مدل پیشنهادی چهارم (غیر اکسایشی دومولکولی) ۶۹

۳-۲-۴- ۵- مدل پیشنهادی پنجم ۷۹

۳-۲-۴- ۶- مدل پیشنهادی ششم ۹۰

۳-۲- ۴- ۷- مدل پیشنهادی هفتم ۹۱

۳-۲- ۵- آنالیز S-Value ۹۶

فصل چهارم: نتیجه گیری نهایی و پیشنهادات

۴-۱- نتیجه گیری کلی ۹۸

۴-۲- پیشنهادات برای تحقیقات آینده ۱۰۰

منابع ۱۰۱

پیوست ۱۰۸

فهرست جداول

جدول (۱– ۱). مقایسه نتایج بهینه با روش معمولی و اونیوم ۱۱

جدول (۱– ۲). مقایسه نتایج انرژی یونیزاسیون مجموعه پایه LANL2DZ با نتایج تجربی ۱۸

جدول (۲– ۱). میزان پایداری نسبی ساختارهای WO_3 با توابع هیبریدی مختلف بر حسب (meV) ۳۵

جدول (۲– ۲). محاسبات پارامترهای شبکه ای، حجم تعادلی و شکاف نوار WO_3 مکعبی ساده ۳۶

جدول (۲– ۳). انرژی های جذب برای مدل های مختلف NH_3 روی سطح(۰۰۲) WO_3 ..... ۳۹

جدول (۲– ۳). مقادیر طول پیوند قبل و بعد از جذب NH_3 روی سطح S_1 ..... ۴۰

جدول (۳– ۱). پارامترهای هندسی بهینه نانو بلور $W_8O_{12}H_{16}$ در سطح B3LYP/LANL2DZ ۴۹

جدول (۳– ۲). پارامترهای ترموشیمی محاسبه شده با روش B3LYP/LANL2DZ برای جهت گیری های مختلف مولکول NO ۵۱

جدول (۳– ۳). مقادبر انرژی آزاد جذب مولکول NO با جهت گیری های مختلف روی سطح نانو بلور $W_8O_{12}H_{16}$ ... ۵۲

جدول(۳– ۴). مقادیر انرژی جذب NO روی نانوبلور $W_8O_{12}H_{16}$ از سر نیتروژن و اکسیژن ۵۳

جدول (۳– ۵). شاخصه های کوانتومی واکنش پذیری برای جذب مولکول NO برروی نانو بلور $W_8O_{12}H_{16}$ ۵۴

جدول (۳– ۶). محاسبات شکاف نوار نانوبلور $W_8O_{12}H_{16}$ ۵۷

جدول (۳– ۷). پارامترهای هندسی نانوبلور W_8O_{36} در سطح ONIOM (B3LYP/LANL2DZ:UFF) ۵۹

جدول (۳– ۸). پارامترهای ترمودینامیکی برای مکانیسم واکنش مدل سوم ۶۶

جدول (۳– ۹). پارامترهای فعال سازی برای مکانیسم واکنش مدل سوم ۶۶

جدول (۳–۱۰). محاسبات شکاف نوار نانوبلور W_8O_{36} برای مدل سوم ۶۸

جدول (۳– ۱۱). شاخصه های واکنش پذیری کوانتومی برای مدل سوم ۶۹

جدول (۳– ۱۲). آنالیز NBO برای ساختار W_8O_{36} قبل و بعد از جذب دو مولکول NO و حالت گذار آن برای مدل چهارم ۷۵

جدول (۳– ۱۳). مهمترین انرژی های پایدارسازی انتقال بار برای مرحله تعیین کننده سرعت مدل چهارم ۷۶

جدول (۳– ۱۴). شاخصه های کوانتومی واکنش پذیری برای مدل چهارم ۷۷

جدول (۳– ۱۵). محاسبات شکاف نوار برای مدل چهارم ۷۹

جدول (۳- ۱۶). مهمترین انرژی های پایدارسازی انتقال بار برای مرحله تعیین کننده سرعت مدل پنجم ۸۵

جدول (۳- ۱۷). آنالیز NBO برای ساختار W_8O_{36} قبل و بعد از جذب دو مولکول NO و حالت گذار آن برای مدل پنجم ۸۶

جدول (۳-۱۸). شاخصه های واکنش پذیری کوانتومی برای مدل پنجم ۸۷

جدول (۳- ۱۹). شاخصه های واکنش پذیری کوانتومی برای مدل پنجم ۸۹

جدول (۳- ۲۰). مقادیر ΔS-Value برای تایید روش اونیوم ۹۶

جدول (۳- ۲۱). مقادیر S-Value برای تایید روش اونیوم ۹۶

فهرست اشکال

شکل (۱- ۱) انواع ساختارهای اونیوم: a) دولایه ای b) سه لایه ای ۴

شکل (۱- ۲). بررسی لایه ها در روش اونیوم ۶

شکل (۱- ۳). انتخاب پارامترهای مناسب برای محصولات و واکنش دهنده ها در روش اونیوم ۷

شکل (۱- ۴). لایه های اونیوم برای ساختار آنزیم ریبونوکلئوتید ردوکتاز. راست: اونیوم دولایه ای. چپ: اونیوم سه لایه ای ۱۰

شکل (۱- ۵). نمایش اتم های لایه بندی شده با روش اونیوم در ساختار مکعبی تنگستن اکسید ۱۳

شکل(۲- ۱). مکانیسم هدایت الکتریکی در یک ترکیب نیمه هادی..... ۲۳

شکل (۲- ۲). تنظیم شکاف نوار در نانوبلورهای نیمه هادی ۲۴

شکل (۲- ۳). خاصیت فوتوالکتروشیمیایی نقاط کوانتومی تحت تابش نور الف) ایجاد جریان آندی در حضور ترکیب الکترون دهنده (D) در محلول. ب) ایجاد جریان کاتدی در حضور ترکیب الکترون گیرنده (A) در محلول ۲۶

شکل (۲- ۴). فرایند NSR ۳۲

شکل (۲- ۵). مسیر واکنش NSR ۳۲

شکل (۲- ۶). مدل ساده برای تجزیه مستقیم مولکول NO روی سطح کاتالیزور..... ۳۴

شکل (۲- ۷). حالت های مختلف جذب مولکول NH_3 روی سطح (۰۰۲) تنگستن اکسید ۳۹

شکل (۲- ۸). ساختار WO_3. a) قبل از جذب H_2 b) بعد از جذب H_2..... ۴۱

شکل (۳- ۱). نانو بلور مکعبی تنگستن اکسید بهینه شده در سطح B3LYP/LANL2DZ با فرمول $W_8O_{12}H_{16}$..... ۴۶

شکل (۳- ۲). نانو بلور تنگستن اکسید بهینه شده در سطح ONIOM (B3LYP/LANL2DZ:UFF) با فرمول W_8O_{36}..... ۴۷

شکل (۳- ۳). نانو بلور مکعبی $W_8O_{12}H_{16}$ بهینه شده در سطح B3LYP/LANL2DZ همراه با شماره اتم ها..... ۴۸

شکل (۳- ۴). جهت گیری های مختلف مولکول NO روی نانوبلور $W_8O_{12}H_{16}$. a) به صورت عمودی و از بالای سطح بلور b) در راستای یال بلور..... ۵۰

شکل (۳- ۵). جذب مولکول NO از سر اتم نیتروژن روی نانوبلور $W_8O_{12}H_{16}$ (صفحه بالای مولکول)..... ۵۴

شکل (۳- ۶). چگالی حالت های نانو بلور $W_8O_{12}H_{16}$ a) قبل از جذب NO b) بعد از جذب NO..... ۵۶

شکل (۳- ۷). نانوبلور مکعبی W_8O_{36} بهینه شده در سطح ONIOM (B3LYP/LANL2DZ:UFF) ۵۸

شکل (۳- ۸). نمودار تغییرات انرژی بر حسب فاصله نزدیک شدن نیتروژن مولکول NO به اکسیژن سطح نانوبلور..... ۶۳

شکل (۳- ۹). ساختار حالت بهینه گذار مدل سوم ۶۴

شکل (۳- ۱۰). محصولات واکنش اکسایشی مولکول NO ۶۵

شکل (۳- ۱۱). چگالی حالت های نانو بلور W_8O_{36} a) قبل از جذب NO b) حالت گذار W_8O_{36} -NO..... ۶۷

شکل (۳- ۱۲). نمودار تغییرات انرژی به عنوان تابعی از فاصله نزدیک شدن اکسیژن های مولکول NO که تشکیل مولکول O_2 می‌دهند ۷۱

شکل (۳- ۱۳). ساختارهای بهینه مدل چهارم a) حالت گذار برای مرحله تعیین کننده سرعت b) واجذب مولکول اکسیژن . ۷۲

شکل (۳- ۱۴). نمودار تغییرات انرژی سیستم به عنوان تابعی از فاصله نزدیک شدن اتم های نیتروژن در مرحله تشکیل مولکول N_2.. ..... ۷۳

شکل (۳- ۱۵). ساختار بهینه شده نانوبلور W_8O_{36}-2NO در سطح B3LYP/LANL2DZ ۷۴

شکل (۳- ۱۶). چگالی حالت های نانو بلور W_8O_{36}. a) قبل از جذب b) حالت گذار W_8O_{36}- 2NO. c) بعد از جذب دو مولکول NO ۷۸

شکل (۳- ۱۷). ساختار بهینه نانوبلور W_8O_{36}-2NO ۸۱

شکل (۳- ۱۸). ساختار بهینه شده نانوبلور W_8O_{36}-2NO هنگام جدا شدن اتم اکسیژن و تشکیل رادیکال اکسیژن ۸۲

شکل (۳- ۱۹). ساختار بهینه شده نانوبلور W_8O_{36}-2NO هنگام تشکیل مولکول اکسیژن (مرحله سوم) ۸۳

شکل (۳- ۲۰). چگالی حالت های نانو بلور W_8O_{36}. a) قبل از جذب دو مولکول NO b) حالت گذار W_8O_{36} -2NO برای مدل پنجم ۸۸

شکل (۳- ۲۱). چگالی حالت های نانو بلور W_8O_{36}. بعد از جذب دو مولکول NO..... ۸۹

شکل (۳- ۲۲). ساختار بهینه شده حالت گذار نانوبلور W_8O_{36}-2NO در مکانیسم ششم ۹۱

شکل (۳- ۲۳). ساختار حالت گذار بهینه شده نانوبلور W_8O_{36}-2NO هنگام تشکیل رادیکال های اکسیژن از مکانیسم هفتم ۹۳

شکل (۳- ۲۴). نمودار تغییرات انرژی سیستم بر حسب تابعی از فاصله نزدیک شدن اتم های اکسیژن که تشکیل مولکول O_2 می‌دهند (مکانیسم هفتم) ۹۴

شکل (۳- ۲۵). تشکیل مولکول اکسیژن از رادیکال های آزاد اکسیژن در مکانیسم هفتم..... ۹۵

فصل اول

مروری بر روش های محاسباتی

۱-۱- بررسی روش های ترکیبی مکانیک کوانتومی/مکانیک مولکولی(ONIOM)

یکی از چالش های بزرگ که شیمی کوانتومی با آن مواجه است، انجام محاسبات کوانتومی و بدست آوردن نتایج دقیق برای سیستم ها و مولکول های بزرگ و پیچیده است که انجام آن ها با روش های معمولی نیاز به هزینه و زمان زیادی است.

از جمله روش های خوب و کاربردی برای انجام محاسبات سیستم های بزرگ و پیچیده، استفاده از روش چند لایه ای اونیوم[۱] است. این روش ترکیبی از روش های مکانیک کوانتومی[۲] و مکانیک مولکولی[۳] است و می تواند سطوح مختلف اوربیتال مولکولی و مکانیک مولکولی را با هم ترکیب کند. این روش توسط ماروکوما[۴] و همکاران وی ارائه و بسط داده شده است [۳-۱]. روش QM/MM یک تکنیک هیبریدی است که دو یا چند روش محاسباتی را با هم ترکیب می کند و یک محاسبه را برای سیستم های بزرگ انجام می‌دهد.

به علاوه، این روش با مدل پیوسته قطبش پذیر به نام ONIOM-PCM ترکیب شده، همچنین برای شبیه سازی مولکولی دینامیکی در محلول ها ONIOM-XS گسترش یافته است [۴]. در این روش، هدف محاسبات سطح بالا برای سیستم حقیقی بزرگ است [۴،۵].

۱-۲- انواع روش های ONIOM

بطور کلی دو نوع روش اونیوم برای انجام محاسبات مولکول های بزرگ وجود داردکه برای مطالعه مولکول ها در علومی مانند علم شیمی، زیست شناسی و مواد به کار می رود. از اونیوم برای محاسبه انرژی،

[۱] Our own N-layered Integrated molecular Orbital and Molecular Mechanics

[۲] Quantum Mechanics

[۳] Molecular Mechanics

[۴] Morokuma

هسین[۱]، بهینه کردن ساختار هندسی مولکول ها، تحلیل فرکانس های ارتعاشی و ... استفاده می شود[۶].

۱-۲-۱- اونیوم دو لایه ای

در این روش سیستم مورد نظر به دو لایه تقسیم بندی می شود، به طوری که لایه کوچک با روشی بررسی می شود که دارای بیشترین دقت باشد و لایه ی دیگر که بقیه مولکول مورد نظر می باشد با روشی که دارای دقت پایین تری باشد بررسی می شود. در قسمت های بعدی در مورد انتخاب لایه ها و ویژگی های آن ها بیشتر بحث خواهد شد. انرژی روش دو لایه ای طبق معادله (۱-۱) محاسبه می‌شود.

$$E^{ONIOM(QM/MM)} = E^{high,\ model} + E^{low,\ real} - E^{low,\ model} \qquad (۱-۱)$$

۱-۲-۲- اونیوم سه لایه ای

در این روش ساختار مورد مطالعه به سه لایه تقسیم بندی می شود: لایه بالا[۲]، لایه متوسط[۳]، لایه پایین[۴].

لایه بالا با روشی با بیشترین دقت بررسی می شود و لایه متوسط با روشی بررسی می شود که از لحاظ دقت بین لایه بالا و لایه پایین قرار دارد. لایه پایین دارای کمترین دقت مورد مطالعه می باشد. شکل (۱-۱) انواع ساختارهای اونیوم دو لایه ای و سه لایه ای را نشان می دهد.

انرژی روش سه لایه ای طبق معادله (۱-۲) محاسبه می‌شود.

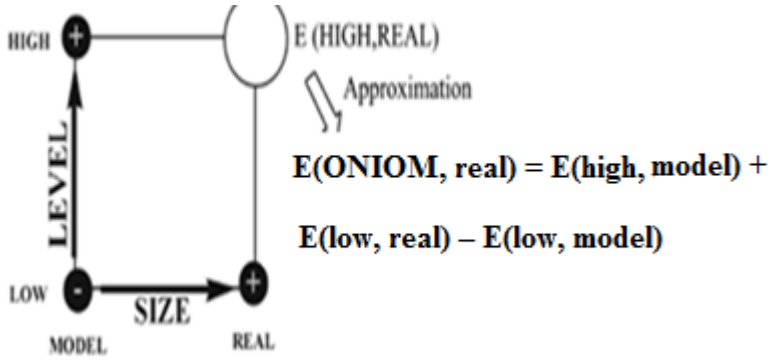
$$E^{ONIOM(QM/MM)} = E^{high,\ model} + E^{low,\ real} - E^{low,\ intermediate} - E^{medium,\ model} + E^{medium,\ intermediate} \qquad (۱-۲)$$

[۱] Hessian

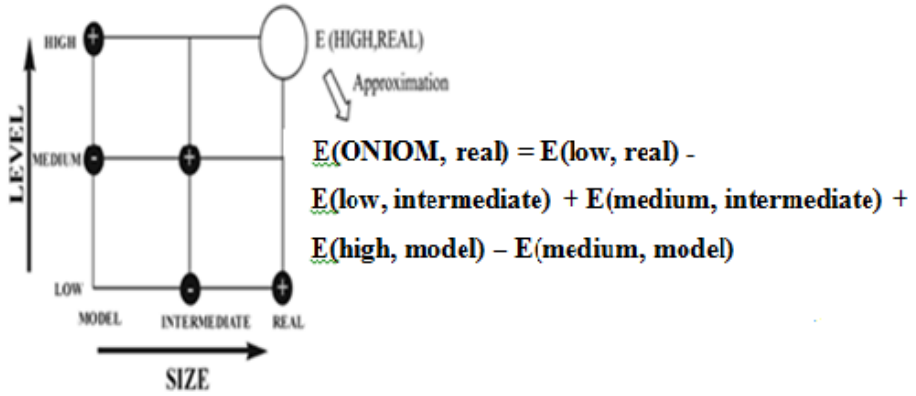
[۲] High layer

[۳] Middle layer

[۴] Low layer



الف)



ب)

شکل (۱-۱). انواع ساختارهای اونیوم: الف) دولایه ای ب) سه لایه ای [۴].

۱-۳- انواع لایه ها

در محاسبات اونیوم، سیستم مولکولی به صورت دو یا سه لایه انتخاب می شود و سپس محاسبات مورد نظر روی لایه ها انجام می شود.

۱-۳-۱- لایه بالا

این لایه کوچکترین لایه است و با یک روش با دقت بالا بررسی می شود. در این ناحیه واکنش های شیمیایی شامل تشکیل و شکستن پیوند اتفاق می افتد و قسمت فعال سیستم نام دارد.

این لایه همچنین سیستم مدل کوچک[۱] (SM) نامیده می شود. در یک سیستم دو لایه ای این بخش معمولاً به عنوان سیستم مدل تعریف می شود.

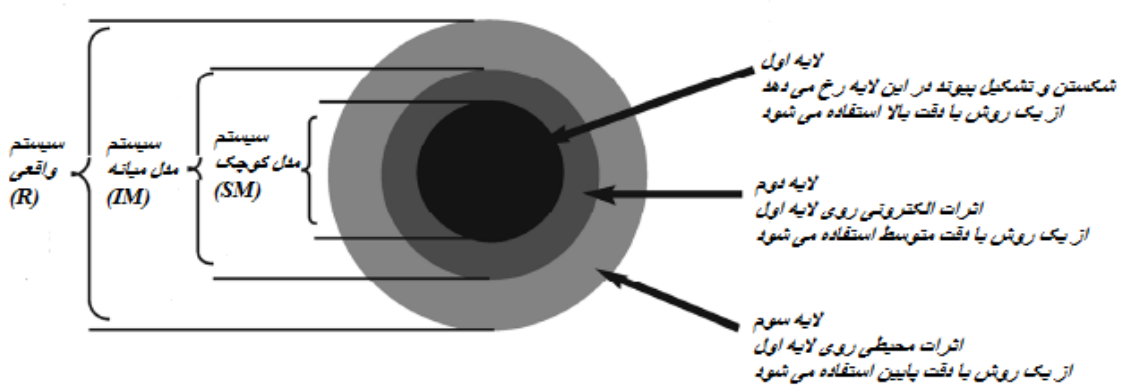
۱-۳-۲- لایه متوسط

این لایه در مدل اونیوم سه لایه ای تعریف می شود و با روشی از نظر دقت بین لایه بالا و لایه پایین بررسی می شود. این لایه شامل یک زیر مجموعه بزرگتر از تمام مولکول از لایه بالاتر است که اثرات الکترونی از محیط مولکول را روی لایه بالا مدل سازی می کند که به آن سیستم مدل متوسط[۲] گفته می شود.

۱-۳-۳- لایه پایین

این ناحیه شامل کل مولکول در یک مدل اونیوم دولایه ای است. محاسبات در این ناحیه، متناظر با اثرات محیط مولکول روی سایت مورد نظر یعنی لایه بالاست که معمولاً با روش کم دقت و کم هزینه تر بررسی می شود، مانند: مکانیک مولکولی، روش های نیمه تجربی[۳] یا یک روش آغازین[۴] مانند هارتری- فاک[۵] با یک مجموعه پایه [۹-۷]. می توان گفت این ناحیه بخش بزرگ سیستم است که واکنش شیمیایی را شامل نمی شود و به عنوان سطح پایین در نظر گرفته می شود و با MM بررسی می شود [۶]. شکل (۱-۲) لایه های روش اونیوم را نشان می دهد.

[۱] Small Model System
[۲] Middle Model system
[۳] Semi Empirical
[۴] Ab Initio
[۵] Hartree Fock



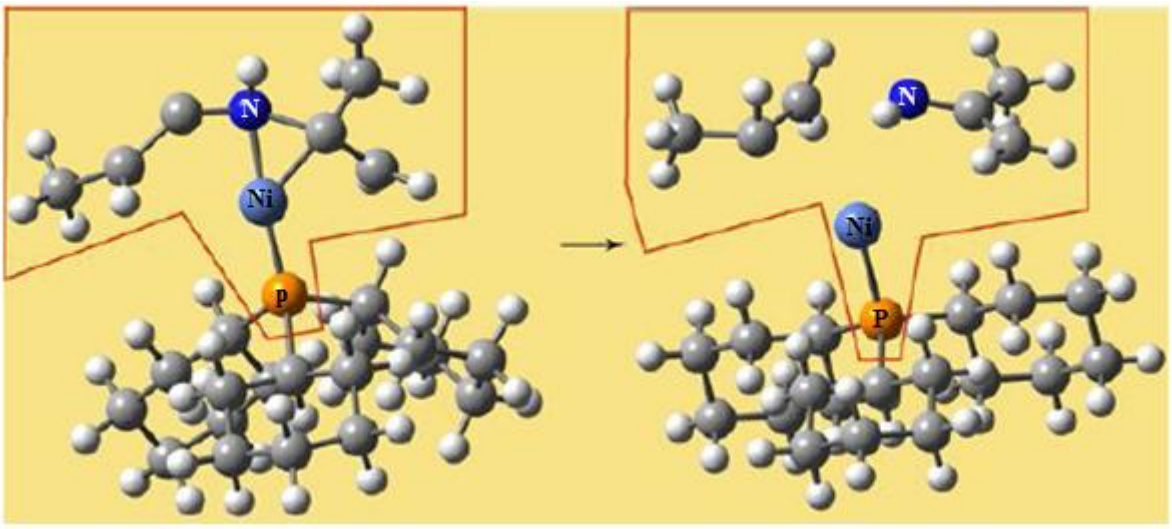
شکل (۱-۲). بررسی لایه ها در روش اونیوم [۴].

۱-۴- انتخاب لایه ها

در روش اونیوم مهمترین مسئله، نحوه انتخاب لایه های سیستم مولکولی مورد نظر برای انجام محاسبات است. یکی از اصولی که در انتخاب لایه ها باید به آن توجه کرد، این است که قسمت فعال شیمیایی باید در سیستم مدل باشد یعنی در سطح بالا و بقیه مولکول در سیستم واقعی و در سطح پایین در نظر گرفته شود. همچنین تشکیل یا شکستن پیوند نباید در ناحیه MM صورت گیرد.

اتم هایی که با پیوند دوگانه یا سه گانه متصل شده اند باید درون منطقه مناسبی از اونیوم قرار بگیرند. در مورد یک واکنش، تمام پارامترهای MM در یک سیستم واقعی و سیستم مدل برای واکنش دهنده ها و محصولات، یکسان در نظر گرفته می‌شود. شکل (۱-۳) انتخاب پارامترهای مناسب برای واکنش دهنده ها و محصولات را نشان می دهد. در شکل (۱-۳) قسمتی از مولکول که داخل کادر مشخص شده است به عنوان قسمت فعال شیمیایی انتخاب شده است. همان طور که شکل نشان می‌دهد، قسمتی از سیستم که به عنوان سیستم مدل انتخاب شده است هم در واکنش دهنده و هم محصولات، باید یکسان باشد (در اینجا اتم فسفر و نیکل مدنظر است). حال اگر اتم فسفر از سیستم مدل حذف شود، در این صورت شرایط زاویه ای متفاوتی

میان محصولات و واکنش دهنده ها بوجود می‌آید مثلا P-Ni-C در مقابل P-Ni-N. به همین خاطر باید در انتخاب سیستم در مواد اولیه و واکنش دهنده ها دقت کرد.



شکل (۱-۳). انتخاب پارامترهای مناسب برای محصولات و واکنش دهنده ها در روش اونیوم [۹].

۱-۵- سیستم مدل[۱] و سیستم واقعی[۲]

سیستم مدل یک سیستم نسبتاً ساده است که برای محاسبات سطح بالا انتخاب می‌شود. این سیستم ناحیه‌ای است همراه با اتم های متصل برای تشکیل و شکستن پیوند کوالانسی میان QM و MM که با سطح QM بررسی می شود. سیستم واقعی شامل همه اتم ها می شود و با سطح MM بررسی می شود.

مثلاً اگر شخصی یک کمپلکس مولکولی حل شده با یک مولکول حلال را به عنوان یک سیستم واقعی در نظر بگیرد، مولکول حل شده سیستم مدل خواهد بود و برهمکنش حلال- حل شونده محاسبات سطح

[۱] Model System

[۲] Real System

پایین تر از سیستم واقعی را شامل می شود. این وضعیت بیشتر هنگامی مشاهده می شود که یک پیوند کوالانسی بین لایه ها وجود داشته باشد. مثلاً اگر یک گروه متیل در سطح پایین است، یک گروه هیدروژن به جای آن در سیستم مدل جانشین می شود [۱،۵].

۱- ۶- شکل های جمع پذیر[۱] و کاهش پذیر[۲] QM/MM

بر اساس مکانیسم اتصال میان ناحیه QM و MM، بطور کلی دو نوع روش اونیوم به نام های اونیوم کاهشی و اونیوم افزایشی وجود دارد [۱۰]. شکل های کاهشی QM/MM جزء روش های درون یابی هستند به طوری که برای انجام محاسبات و بدست آوردن انرژی مراحل زیر انجام می شود:

۱- یک محاسبه MM از کل سیستم مورد نظر

۲- یک محاسبه QM از ناحیه QM درونی

۳- یک محاسبه MM از ناحیه QM درونی

انرژی QM/MM توسط این حالت بوسیله خلاصه ی مراحل (۱)، (۲) و کاهش مرحله ی (۳) بدست می-آید تا از دو بار محاسبه شدن جلوگیری شود. شکل کاهشی اونیوم مخصوصاً برای سیستم های بیومولکولی کمتر مورد استفاده قرار می گیرد در حالی که این روش برای موارد چند لایه ای آسانتر انجام می شود.

شکل جمع پذیر QM/MM برای انجام محاسبات و بدست آوردن انرژی، نیاز به انجام مراحل زیر دارد:

۱- یک محاسبه MM از ناحیه بیرونی MM

۲- یک محاسبه QM از ناحیه درونی QM

۳- یک رفتار روشن و واضح از عبارات ترکیبی QM/MM

[۱] Additive Scheme

[۲] Subtractive Scheme

انرژی QM/MM در این حالت از مجموع مراحل فوق بدست می آیدکه مرحله سوم شامل عبارت های پیوندی در مقابل مرزهای QM/MM، عبارت های واندروالس غیرپیوندی و عبارت های برهمکنش های الکتروستاتیک است. مراحل اول و دوم معمولاً در سطح MM انجام می شوند و مرحله آخر بطور واضح مدلسازی می شود. چون در این روش برهمکنش های الکتروستاتیک بطور واقعی با استفاده از رفتار مبتنی بر QM بدست می آید، بهتر از حالت کاهشی می باشد [۱۱,۱۲].

۱-۷- آزمون S-Value

این آزمون برای بررسی صحت و اعتبار مقدار محاسبه شده از روش اونیوم به کار می رود. مقدار S [۱] را می توان تفاوت انرژی میان سیستم واقعی و سیستم مدل تعریف کرد. معادله (۱-۳) آن را نشان می دهد.

$$S(level) = E(level, real) - E(level, model) \qquad (۳-۱)$$

برای یک سیستم دولایه ای از اونیوم اگر مقدار S محاسبه شده در سطح پایین با مقدار S محاسبه شده در سطح بالا برابر باشد، در اینصورت انرژی محاسبه شده برای سیستم اونیوم شبیه انرژی هدف خواهد بود [۴].

$$S(low) \longrightarrow S(high),\ E(ONIOM, real) \longrightarrow E(high, real) \qquad (۴-۱)$$ اگر:

در این حالت می توان گفت که خطای برون یابی [۲] صفر می باشد، یعنی:

$$E(ONIOM, real) - E(high, real) = 0 \qquad (۵-۱)$$

بطور کلی می توان گفت که از آزمون S برای موارد زیر استفاده می شود:

۱- تأیید مناسب بودن شمای جزء به جزء اونیوم

[۱] Substituent-Value

[۲] Extrapolation Error

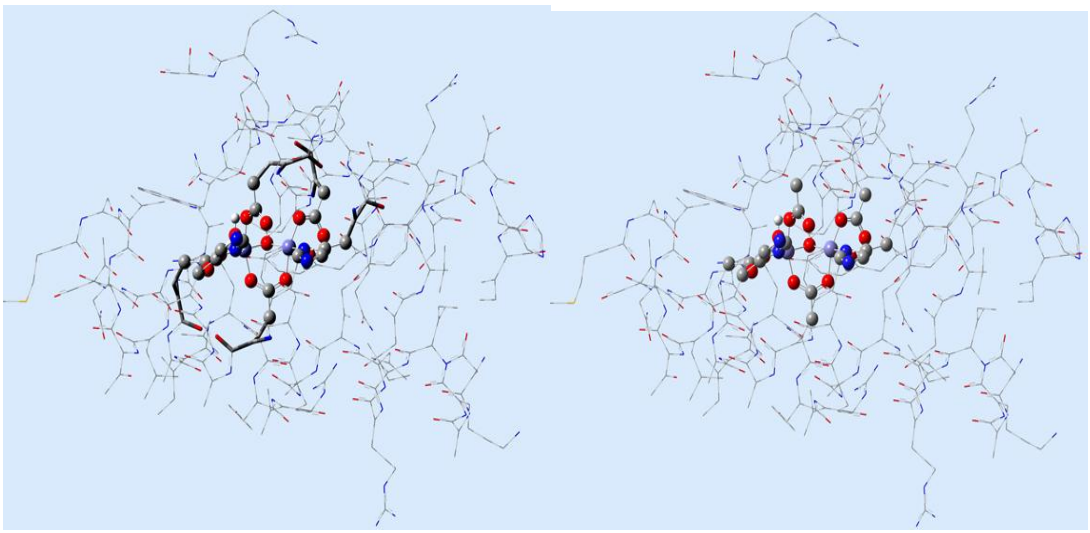
۲- تأیید صحت مناسب تقریب ONIOM برای ترکیبات مورد مطالعه [۱۳].

با استفاده از تفاوت انرژی میان سیستم مدل و واقعی در دقت بالا و پایین می‌توان این نتایج را بررسی کرد که از معادله (۱-۶) استفاده می‌شود.

$$\Delta S\text{-Value}^{\text{ONIOM approx.}} = \{E^{high}(R)–E^{high}(SM)\} – \{E^{low}(R)–E^{low}(SM)\} \qquad (۱-۶)$$

۱-۸- مقایسه نتایج بهینه سازی[۱] و هندسه با روش های معمولی و روش اونیوم

آنزیم ریبونوکلئوتید ردوکتاز (وابسته به آهن)، به عنوان یک پیش ماده برای تهیه DNA، و تکثیر سلولی لازم است. شکل(۱-۴) ساختار این آنزیم را نشان می‌دهد.



شکل (۱-۴). لایه های اونیوم برای ساختار آنزیم ریبونوکلئوتید ردوکتاز. سمت راست: اونیوم دولایه ای. سمت چپ: اونیوم سه لایه ای [۹].

جدول (۱-۱) نتایج مربوط به بهینه کردن مولکول ریبونوکلئوتید ردوکتاز[۲] را نشان می دهد که با استفاده

[۱] Optimization

[۲] Ribonucleotide Reductase