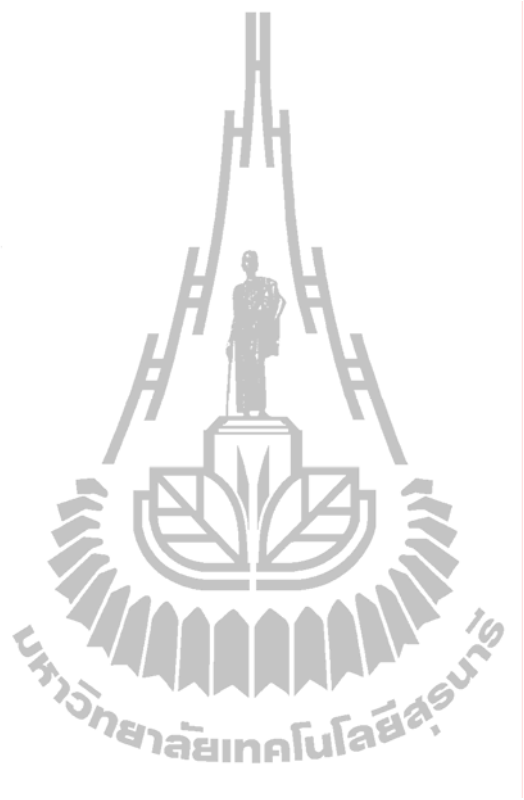
ธนวัชร์ สมตัว : การศึกษาคุณลักษณะของไอออนออกโซเนียม (H_3O^+) ที่ซอลเวตในสารละลายน้ำ โดยการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลที่ผสมผสานกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์โมเลกุล (CHARACTERISTICS OF H_3O^+ SOLVATED IN AQUEOUS SOLUTION: A COMBINED QM/MM MD SIMULATIONS STUDY)
อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.อนันต์ ทองระอา, 121 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงพลวัตของไอออนออกโซเนียม (H_3O^+) ที่ซอลเวตอยู่ในสารละลายน้ำ โดยในส่วนแรก ได้ทำการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลที่ผสมผสานกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์โมเลกุล (QM/MM MD) 2 แบบ ได้แก่การจำลอง B3LYP/MM และ MP2/MM เพื่อศึกษาอิทธิพลจากผลของสหสัมพันธ์อิเล็กตรอน (Electron Correlation) ที่มีต่อโครงสร้างและพลวัตของออกโซเนียมไฮเดรต ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับข้อมูลที่ได้จากการจำลอง HF/MM ที่ได้รับการตีพิมพ์ไปแล้ว พบว่า ผลที่ได้จากการจำลอง B3LYP/MM และ MP2/MM แสดงให้เห็นว่า พันธะไฮโดรเจนระหว่างไอออนออกโซเนียมกับน้ำมีความแข็งแรงมากขึ้น ซึ่งส่งผลให้โครงสร้างออกโซเนียมไฮเดรตยึดเหนี่ยวกันแข็งแรงมากขึ้นด้วย อย่างไรก็ตาม ในส่วนของการจำลอง B3LYP/MM นั้น แม้ว่าจะให้รายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างที่ใกล้เคียงกับข้อมูลที่ได้จากการจำลอง MP2/MM ก็ตาม ได้ให้รายละเอียดเกี่ยวกับสมบัติเชิงพลวัตที่ช้าผิดธรรมชาติของน้ำในซอลเวชันชั้นแรก ซึ่งอธิบายได้ว่า เป็นผลจากการเกิดสารเชิงซ้อนซุนเดล (Zundel complex, $H_5O_2^+$) ที่มีช่วงชีวิตที่ค่อนข้างนาน นอกจากนี้แล้ว สืบเนื่องจากการที่เทคนิคการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลที่ผสมผสานกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์โมเลกุลแบบดั้งเดิมนั้น มีข้อจำกัดบางประการ งานวิจัยในส่วนที่สองจึงได้ดำเนินการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลที่ผสมผสานกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์โมเลกุลบนพื้นฐานของวิธีโอเนียม-เอ็กซ์เอสด้วย โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาประสิทธิภาพและความน่าเชื่อถือของเทคนิคการจำลองแบบดั้งเดิมดังกล่าว โดยในส่วนของกลศาสตร์ควอนตัมจะใช้การคำนวณในระดับ HF เท่านั้น (เนื่องจากใช้เวลานาน) ผลการเปรียบเทียบ พบว่า การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลที่ผสมผสานกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์โมเลกุลบนพื้นฐานของวิธีโอเนียม-เอ็กซ์เอสให้ผลการศึกษาที่แตกต่างจากผลที่ได้จากการจำลองแบบดั้งเดิมอย่างมีนัยสำคัญ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง พบว่า พันธะไฮโดรเจนระหว่างไอออนออกโซเนียมกับน้ำในซอลเวชันชั้นแรกจะอ่อนกว่าและยึดกันอย่างหลวมๆ (เปรียบเทียบกับผลการศึกษาที่ได้จากการจำลองโดยวิธีแบบดั้งเดิม) อย่างไรก็ตาม ในประเด็นนี้ เนื่องจากผลของสหสัมพันธ์อิเล็กตรอนมีผลต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงพลวัตของระบบที่ศึกษา ดังนั้น จึงเสนอแนะว่า การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลที่ผสมผสานกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์โมเลกุล

บนพื้นฐานของวิธีโอเนียม-เอ็กซ์เอสนั้น ควรจะดำเนินการควบคู่กับการคำนวณกลศาสตร์ควอนตัมที่รวมผลของสหสัมพันธ์อิเล็กตรอนเข้าไปด้วย (เช่น วิธี MP2) เพื่อให้ได้ผลการจำลองที่มีความถูกต้องน่าเชื่อถือมากขึ้น



สาขาวิชาเคมี ลายมือชื่อนักศึกษา_____

ปีการศึกษา 2554 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา_____

THANAWAT SOMTUA : CHARACTERISTICS OF H_3O^+ SOLVATED IN AQUEOUS SOLUTION: A COMBINED QM/MM MD SIMULATIONS STUDY. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. ANAN TONGRAAR, Ph.D. 121 PP.

OXONIUM/HYDROGEN BOND /PROTON TRANSFER/ONIOM-XS

The solvation structure and dynamics of H_3O^+ in aqueous solution have been investigated by means of combined quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM) molecular dynamics (MD) simulations. For the first part, two QM/MM MD simulations, namely B3LYP/MM and MP2/MM, have been performed to investigate the possible influence of electron correlation on the structure and dynamics of H_3O^+ hydrate. In comparison to the previously published HF/MM results, both B3LYP/MM and MP2/MM simulations clearly reveal stronger H_3O^+-water hydrogen bond interactions, which are reflected in a slightly greater compactness of the H_3O^+ hydrate. However, the B3LYP/MM simulation, although providing structural details very close to the MP2/MM data, shows an artificially slow dynamics nature of some first shell waters as a consequence of the formation of a long-lived H_3O^+---H_2O hydrogen bonding structure.

For the second part, according to some unsolved problems in the QM/MM scheme, a more sophisticated QM/MM MD based on ONIOM-XS method has been applied for studying such system. Due to the limit of CPU time, the HF method has been used for describing all interactions within the QM region. As compared to the conventional HF/MM results, the HF/MM MD simulation based on ONIOM-XS

method provides remarkable different data, both in the structure and dynamics of the H_3O^+ hydrate. In particular, the ONIOM-XS simulation predicts relatively weak H_3O^+-water hydrogen bonds as compared to the conventional HF/MM results, which corresponds to the observed lower MRT values of water molecules at each of H_3O^+ hydrogens. The observed differences clearly indicate the deficiency of the conventional QM/MM scheme for the treatment of such system. In this respect, however, since the effects of electron correlation have been shown to play an important role in the structure and dynamics of the H_3O^+ hydrate, it is recommended that the QM/MM MD simulation based on ONIOM-XS method should be carried out in conjunction with the correlated methods, such as MP2, in order to obtain a more accurate description of this hydrated ion.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

School of Chemistry Student's Signature_____

Academic Year 2011 Advisor's Signature_____