ปาริชาติ สุวรรณคำ : การแพร่เชิงโครงสร้างของโปรตอนในสารเชิงซ้อนกรดฟอสฟอริก-ไอออนไฮโดรเนียม-น้ำ (STRUCTURAL DIFFUSION OF PROTON IN PHOSPHORIC ACID-HYDRONIUM ION-WATER COMPLEXES) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร.กฤษณะ สาคริก, 122 หน้า.

วิทยานิพนธ์เรื่องนี้ศึกษาพลวัต (dynamics) และกลไกการแตกตัว (dissociation) และการถ่ายโอน (transfer) โปรตอนในสารเชิงซ้อนกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4)-ไอออนไฮโดรเนียม (H_3O^+)-น้ำ (H_2O) โดยใช้แบบจำลองการละลายล่วงหน้า (presolvation model) และใช้สารเชิงซ้อน H_3PO_4–H_3O^+–nH_2O เมื่อ n = 1–3 เป็นแบบจำลองระบบ และการคำนวณแอบ อินิชิโอ (*ab initio* calculations) และวิธีการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลบอร์น-ออพเพนไฮเมอร์ (Born-Oppenheimer molecular dynamic, BOMD) ที่ระดับ RIMP2/TZVP เป็นแบบจำลองการคำนวณ ผลการคำนวณเชิงสถิต (static results) แสดงว่าสารเชิงซ้อนระหว่างกลาง (intermediate complex) ที่เสถียรและเล็กที่สุดในการแตกตัวของโปรตอน (n = 1) เกิดขึ้นในสภาวะแวดล้อมค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเฉพาะที่ต่ำ (low local-dielectric constant environment, ε = 1) ในทางตรงข้าม การถ่ายโอนโปรตอนจากระดับชั้นไฮเดรชันที่หนึ่ง (first hydration shell) ไปสู่ระดับชั้นไฮเดรชันที่สอง (second hydration shell) ขับเคลื่อนโดยการกระเพื่อม (fluctuation) ของจำนวนโมเลกุลน้ำในสภาวะแวดล้อมค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเฉพาะที่สูง (high local-dielectric constant environment, ε = 78) ผ่านสารเชิงซ้อนซุนเดล (Zundel complex) ในโซ่พันธะไฮโดรเจนแบบเส้นตรง (n = 3) ผลการคำนวณผิวพลังงานศักย์สองมิติ (two-dimensional potential energy surface, 2D-PES) ของสารเชิงซ้อนระหว่างกลาง (n = 1) แสดงความถี่ที่เป็นลักษณะเฉพาะของการสั่น (vibrational frequencies) และความถี่ที่เป็นลักษณะเฉพาะของ ^{1}H NMR สำหรับโปรตอนที่เคลื่อนที่บนวิถี oscillatory shuttling และ structural diffusion สามรูปแบบ ซึ่งสามารถนำไปใช้ในการติดตามพลวัตของการแตกตัวของโปรตอนในกลุ่มโมเลกุลที่มีพันธะไฮโดรเจนได้ การจำลองพลวัต BOMD ในช่วงอุณหภูมิ 298–430 K ยืนยันกลไกปฏิกิริยาการแตกตัวและการถ่ายโอนโปรตอนที่เสนอ โดยแสดงความสอดคล้องระหว่างผลการคำนวณทางทฤษฎีและข้อมูลทางการทดลอง เมื่อนำกระบวนการขั้นกำหนดอัตรา (rate-determining process) ที่เสนอโดยทฤษฎีมาพิจารณา ผลการคำนวณทางทฤษฎียังเสนอบทบาทของตัวทำละลายที่มีขั้ว (polar solvent) และยืนยันว่าพลวัตและกลไกปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนในกลุ่มโมเลกุลที่มีพันธะไฮโดรเจนที่มีประจุบวกสามารถศึกษาจากสารเชิงซ้อนระหว่างกลาง โดยมีข้อแม้ว่าแบบจำลองการละลายล่วงหน้า

ที่เลือกมามีความเหมาะสมและต้องนำกระบวนการขั้นกำหนดอัตราที่สำคัญทุกกระบวนการมาพิจารณาในการคำนวณด้วย

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชาเคมี ลายมือชื่อนักศึกษา_____

ปีการศึกษา 2558 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา_____

PARICHART SUWANNAKHAM : STRUCTURAL DIFFUSION OF PROTON IN PHOSPHORIC ACID-HYDRONIUM ION-WATER COMPLEXES. THESIS ADVISOR : PROF. KRITSANA SAGARIK, Ph.D. 122 PP.

H-BOND/PROTON DISSOCIATION/PROTON TRANSFER/PHOSPHORIC ACID/ BOMD SIMULATIONS/VIBRATIONAL SPECTRA/^{1}H NMR SPECTRA

This thesis studied the dynamics and mechanisms of proton dissociation and transfer in phosphoric acid-hydronium ion-water complexes based on the concept of presolvation using the H_3PO_4–H_3O^+–nH_2O complexes (n = 1–3) as the model systems and *ab initio* calculations and Born–Oppenheimer molecular dynamics (BOMD) simulations at the RIMP2/TZVP level as model calculations. The static results showed that the smallest, most stable intermediate complex for proton dissociation (n = 1) is formed in a low local-dielectric constant environment (*e.g.*, ε = 1), whereas proton transfer from the first to the second hydration shell is driven by fluctuations in the number of water molecules in a high local-dielectric constant environment (*e.g.*, ε = 78) through the Zundel complex in a linear H-bond chain (n = 3). The two-dimensional potential energy surfaces (2D-PES) of the intermediate complex (n = 1) suggested three characteristic vibrational and ^{1}H NMR frequencies associated with a proton moving on the oscillatory shuttling and structural diffusion paths, which can be used to monitor the dynamics of proton dissociation in the H-bond clusters. The BOMD simulations over the temperature range of 298–430 K validated the proposed proton dissociation and transfer mechanisms by showing that good

agreement between the theoretical and experimental data can be achieved with the proposed rate-determining processes. The theoretical results suggest the roles played by the polar solvent and iterate that insights into the dynamics and mechanisms of proton transfer in the protonated H-bond clusters can be obtained from intermediate complexes provided that an appropriate presolvation model is selected and that all of the important rate-determining processes are included in the model calculations.

School of Chemistry Student's Signature_____

Academic Year 2015 Advisor's Signature_____