

ปิยะวัน ดังควรรณวานิช : โครงสร้างซอลเวชันและพลวัตของไอออนไนเตรต ( $\text{NO}_3^-$ ) ในน้ำ : การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลที่ผสมผสานกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์โมเลกุล (SOLVATION STRUCTURE AND DYNAMICS OF NITRATE ANION ( $\text{NO}_3^-$ ) IN WATER : AB INITIO QM/MM MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS) อาจารย์ที่ปรึกษา: รองศาสตราจารย์ ดร.อนันต์ ทองระอา, 113 หน้า.

สมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงพลวัตของไอออนไนเตรตในสารละลายน้ำได้ถูกศึกษาโดยการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลที่ผสมผสานกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์โมเลกุลที่แตกต่างกันสองการจำลอง ได้แก่ HF/MM และ B3LYP/MM โดยส่วนของไอออนและน้ำที่อยู่ล้อมรอบไอออนถูกอธิบายด้วยกลศาสตร์ควอนตัมในระดับ HF และ B3LYP ตามลำดับ โดยใช้เบซิส เซตชนิด DZV+ บนพื้นฐานของทั้งวิธี HF และ B3LYP พบว่า ไอออนไนเตรตสามารถเกิดชั้นไฮเดรชันได้ชัดเจน แต่ชั้นไฮเดรชันดังกล่าวค่อนข้างยืดหยุ่น และพันธะไฮโดรเจนระหว่างไอออนไนเตรตกับน้ำค่อนข้างอ่อน จากข้อมูลการวิเคราะห์การจัดตัวและการสั่นของไอออนไนเตรต พบว่าน้ำที่อยู่ล้อมรอบไอออนได้เหนี่ยวนำให้ไอออนมีการสลายสมมาตร (symmetry breaking) ซึ่งลักษณะดังกล่าว สอดคล้องกับผลการทดลองเป็นอย่างดี นอกจากนี้ ข้อมูลด้านพลวัต เช่น การบิดเบือนของพันธะ และการเลื่อนของความถี่ที่เกิดจากการสั่น รวมทั้งเวลาการอยู่เฉลี่ย (mean residence time) ของน้ำรอบไอออน ได้ชี้ให้เห็นความสามารถการสลายโครงสร้าง (structure-breaking) ของไอออนไนเตรตในสารละลายน้ำได้อย่างชัดเจน ในส่วนของวิธีทางกลศาสตร์ควอนตัมที่เลือกใช้นั้น ดูเหมือนว่าวิธี HF และ B3LYP สามารถอธิบายการเกิดชั้นไฮเดรชันของไอออนได้ไม่แตกต่างกันมากนัก อย่างไรก็ตาม ข้อมูลด้านพลวัตชี้ให้เห็นว่า วิธี HF มีความเหมาะสมมากกว่าวิธี B3LYP

PIYAWAN TANGKAWANWANIT : SOLVATION STRUCTURE AND DYNAMICS OF NITRATE ANION ( $\text{NO}_3^-$ ) IN WATER : AB INITIO QM/MM MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. ANAN TONGRAAR, Ph.D. 113 PP.

#### NITRATE/STRUCTURE-BREAKING/MRT/WATER EXCHANGE

The structural and dynamical properties of  $\text{NO}_3^-$  in dilute aqueous solution have been investigated by means of two combined quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM) molecular dynamics simulations, namely HF/MM and B3LYP/MM, in which the ion and its surrounding water molecules were treated at HF and B3LYP levels of accuracy, respectively, using DZV+ basis set. On the basis of both HF and B3LYP methods, a well-defined first hydration shell of  $\text{NO}_3^-$  is obtainable, but the shell is quite flexible and the hydrogen-bond interactions between  $\text{NO}_3^-$  and water are rather weak. With respect to the detailed analysis of the geometrical arrangement and vibrations of  $\text{NO}_3^-$ , the experimentally observed solvent-induced symmetry breaking of the ion is well reflected. In addition, the dynamical information, *i.e.*, the bond distortions and shifts in the corresponding bending and stretching frequencies as well as the mean residence time of water molecules surrounding the  $\text{NO}_3^-$  ion, clearly indicate the “structure-breaking” ability of this ion in aqueous solution. From a methodical point of view it seems that both HF and B3LYP methods are not too different in describing this hydrated ion by means of a QM/MM simulation. However, the detailed analysis of the dynamics properties indicates a better suitability of the HF method compared to the B3LYP-DFT approach.

School of Chemistry

Student's Signature \_\_\_\_\_

Academic Year 2006

Advisor's Signature \_\_\_\_\_