

ภัทรารวรรณ ศรีภา : การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลบนพื้นฐานวิธีโอเนียม-เอ็กซ์เอส
ของไอออนโลหะอัลคาไล (ไอออนลิเทียม ไอออน โซเดียม และ ไอออนโพแทสเซียม)
ในสารละลายน้ำ : จากความสามารถในการสร้างโครงสร้างสู่ความสามารถในการสลาย
โครงสร้าง (ONIOM-XS MD SIMULATIONS OF ALKALI METAL IONS (Li^+ , Na^+
AND K^+) IN AQUEOUS SOLUTION : FROM “STRUCTURE-MAKING” TO
“STRUCTURE-BREAKING” ABILITIES) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.
อนันต์ ทองระอา, 147 หน้า.

เทคนิคการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลที่ผสมผสานกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์โมเลกุล
บนพื้นฐานวิธีโอเนียม-เอ็กซ์เอส (เรียกโดยย่อว่า การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลบนพื้นฐาน วิธี
โอเนียม-เอ็กซ์เอส) ได้ถูกนำมาประยุกต์ เพื่อศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงพลวัตของไอออน
โลหะอัลคาไล ได้แก่ ไอออนลิเทียม ไอออน โซเดียม และ ไอออนโพแทสเซียม ในสารละลายน้ำ
การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลบนพื้นฐาน วิธีโอเนียม-เอ็กซ์เอส นี้ ได้ถูกเสนอ ขึ้นเพื่อปรับปรุง
ข้อบกพร่องของเทคนิคการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลที่ผสมผสานกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์
โมเลกุลแบบดั้งเดิม (conventional QM/MM MD) โดยเทคนิค การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลบน
พื้นฐาน วิธีโอเนียม-เอ็กซ์เอส นี้ ระบบจะถูกแบ่งออกเป็นสองส่วน ส่วนที่ให้ความสำคัญมากที่สุด
จะเป็นส่วนเล็กๆ ในระบบ ได้แก่ ส่วนที่บรรจุ ไอออนเป็นศูนย์กลางทรงกลมและน้ำที่ล้อมรอบ
ไอออน ซึ่งจะอธิบายโดยใช้กลศาสตร์ควอนตัม และส่วนที่เหลือของระบบจะถูกอธิบายบนพื้นฐาน
ของกลศาสตร์โมเลกุล การศึกษาในครั้งนี้ การคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัมจะกระทำในระดับ
ฮาร์ตรี-ฟอร์ค (HF) โดยใช้เบสิสเซตชนิดดับเบิลเซต่าที่รวมการโพลาไรซ์ (DZP) สำหรับโมเลกุลน้ำ
และไอออนลิเทียม และใช้เบสิสเซตชนิดคิกซ์ยังผลชื่อ LANL2DZ สำหรับไอออน โซเดียมและ
ไอออนโพแทสเซียม ผลที่ได้จากการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลบนพื้นฐาน วิธีโอเนียม-เอ็กซ์เอส ทำ
ให้เข้าใจพฤติกรรมของไอออนทั้งสามที่เกี่ยวข้องกับความสามารถในการสร้างโครงสร้างและ
ความสามารถในการสลายโครงสร้างในสารละลายน้ำ ในกรณีของไอออนลิเทียม พบว่า ไอออนนี้ มี
การสร้างโครงสร้างไฮเดรชันที่ค่อนข้างชัดเจน โดยมีการจัดเรียงตัวของโมเลกุลน้ำรอบ ไอออน
จำนวนสี่โมเลกุลในลักษณะ โครงรูปเตตระฮีดรัล โครงสร้างไฮเดรชันมีความยืดหยุ่นอยู่บ้าง ทำให้
สามารถพบโครงสร้างลักษณะอื่นด้วย โดยเฉพาะ โครงสร้างที่ประกอบด้วยน้ำจำนวนห้าโมเลกุล
ในชั้นไฮเดรชันแรก ลักษณะที่พบดังกล่าว นำไปสู่ข้อเสนอนี้ว่า ความสามารถในการสร้าง
โครงสร้างของไอออนลิเทียมในสารละลายน้ำนั้นไม่แรงมากนัก เช่น หากเปรียบเทียบกับไอออน
แคลเซียมซึ่งมีความสามารถในการสร้างโครงสร้างที่แรงกว่ามาก สำหรับไอออน โซเดียม

ผลการศึกษา พบว่า ไอออนชนิดนี้ก็ยังแสดงความสามารถในการเหนี่ยวนำน้ำที่อยู่รอบๆ เพื่อสร้างโครงสร้างไฮเดรชันได้ดี โดยเกิดเป็นโครงสร้างไฮเดรชันหลักๆ สองชนิด ได้แก่ โครงสร้างไฮเดรชันที่มีน้ำจำนวนห้าและหกโมเลกุล ตามลำดับ สิ่งที่น่าสนใจ กล่าวคือ โครงสร้างทั้งสองชนิดนี้สามารถจะเกิดขึ้นสลับไปมาระหว่างกันและมีความยืดหยุ่นพอควร ลักษณะดังกล่าว สะท้อนให้เห็นความสามารถในการสร้างโครงสร้างของไอออนโซเดียมในสารละลายน้ำที่อ่อน ส่วนในกรณีของไอออน โพแทสเซียม เมื่อเปรียบเทียบกับไอออนลิเทียมและไอออนโซเดียมแล้ว พบว่าโครงสร้างไฮเดรชันของไอออนโพแทสเซียมจะยืดหยุ่นกว่าอย่างเห็นได้ชัด น้ำที่อยู่ล้อมรอบไอออนจะเคลื่อนที่ได้ง่ายและมีน้ำจำนวนหลากหลายโมเลกุลที่สามารถเกิดโครงสร้างไฮเดรชันกับไอออนโพแทสเซียม ทำให้ไอออนนี้มีเลขโคออร์ดิเนชันได้หลายค่า ลักษณะดังกล่าวบ่งบอกว่า ไอออนโพแทสเซียม อาจไม่สามารถเหนี่ยวนำน้ำที่อยู่รอบๆ ได้แรงนัก จึงสามารถจัดให้ไอออนโพแทสเซียมอยู่ในกลุ่มไอออนที่มีความสามารถในการสลายโครงสร้างในสารละลายน้ำ



PATRAWAN SRIPA : ONIOM-XS MD SIMULATIONS OF ALKALI METAL IONS (Li^+ , Na^+ AND K^+) IN AQUEOUS SOLUTION : FROM “STRUCTURE-MAKING” TO “STRUCTURE-BREAKING” ABILITIES.
THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. ANAN TONGRAAR, Ph.D. 147 PP.

Li^+ , Na^+ , K^+ / Structure-maker/breaker/ Molecular Dynamics, ONIOM-XS MD

A more sophisticated QM/MM MD technique based on the ONIOM-XS method, called briefly ONIOM-XS MD, has been applied for studying the hydration structure and dynamics of three essential alkali metal ions, namely Li^+ , Na^+ and K^+ , in aqueous solution. The ONIOM-XS MD technique has been proposed in order to improve the methodical drawbacks of the conventional QM/MM MD framework. Based on the ONIOM-XS MD technique, the system is composed of a “high-level” QM region, *i.e.*, a sphere which contains the ion and its surrounding water molecules, and the remaining “low-level” MM bulk waters. In this work, all interactions within the QM region were treated at the Hartree-Fock (HF) level of accuracy using a Dunning double- ζ plus polarization (DZP) basis set for water and Li^+ , and Los Alamos ECP plus DZ (LANL2DZ) basis set for Na^+ and K^+ , whereas the interactions within the MM and between the QM and MM regions were described by newly developed pair potentials. The results obtained by the ONIOM-XS MD simulations have provided more insights into the behaviors of these three ions with respect to their “structure-making” and “structure-breaking” abilities in aqueous solution. In the case of Li^+ , a well-defined tetrahedral geometry with the average coordination number of 4.1 is observed. The ONIOM-XS MD simulation clearly reveals that the

structure of the hydrated Li^+ is not rigid and that water molecules in the first hydration shell are somewhat labile, leading to a probability of finding other hydrated complexes, in particular the $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_5$ species. In this respect, the ONIOM-XS MD results clearly suggest that the “structure-making” ability of Li^+ in aqueous solution is not too strong, *i.e.*, compared to stronger “structure-makers”, such as Ca^{2+} . For Na^+ , the detailed analyzes of the ONIOM-XS MD trajectories show that this ion is able to order the structure of waters in its surroundings, forming two prevalent $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_5$ and $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ species. Interestingly, it is observed that these 5-fold and 6-fold coordinated complexes can convert back and forth with some degrees of flexibility, leading to frequent re-arrangements of the Na^+ hydrates as well as numerous attempts of inner-shell water molecules to interchange with waters in the outer region. Such phenomenon clearly demonstrates the weak “structure-making” ability of Na^+ in aqueous solution. For K^+ , as compared to Li^+ and Na^+ , the first hydration shell is less structured and water molecules surrounding the K^+ ion are more labile, showing several re-arrangements of the hydrated K^+ complexes. This implies that this ion may not be able to form any specific geometrical order of its hydration shell, and thus, it can be classified as a “structure-breaker” in aqueous solution.

School of Chemistry

Academic Year 2014

Student's Signature _____

Advisor's Signature _____