จารุกร ศรีประดิษฐ์ : โครงสร้างการละลายและพลวัตของไอออนโซเดียมในแอมโมเนียเหลว : การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลบนพื้นฐานวิธีโอเนียม-เอ็กซ์เอส (SOLVATION STRUCTURE AND DYNAMICS OF Na^+ IN LIQUID AMMONIA: AN ONIOM-XS MD SIMULATIONS STUDY) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร. อนันต์ ทองระอา, 115 หน้า.

เทคนิคการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลที่ผสมผสานกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์โมเลกุลบนพื้นฐานวิธีโอเนียม-เอ็กซ์เอส (เรียกโดยย่อว่า การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลบนพื้นฐานวิธีโอเนียม-เอ็กซ์เอส) ได้ถูกนำมาประยุกต์ เพื่อศึกษาโครงสร้างการละลายและพลวัตของไอออนโซเดียมในแอมโมเนียเหลว บนพื้นฐานของเทคนิคการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลบนพื้นฐานวิธีโอเนียม-เอ็กซ์เอสนี้ ระบบที่ศึกษาจะถูกแบ่งออกเป็นสองส่วน ส่วนที่ให้ความสำคัญมากที่สุดจะเป็นส่วนเล็กๆ ในระบบ ได้แก่ ทรงกลมที่บรรจุไอออนโซเดียมเป็นศูนย์กลางและมีโมเลกุลแอมโมเนียล้อมรอบ ซึ่งอันตรกิริยาภายในทรงกลมนี้จะถูกอธิบายโดยกลศาสตร์ควอนตัม และส่วนที่เหลือของระบบจะถูกอธิบายบนพื้นฐานของกลศาสตร์โมเลกุล การศึกษาในครั้งนี้ การคำนวณกลศาสตร์ควอนตัมจะกระทำในระดับฮาร์ทรี-ฟ็อก (HF) โดยใช้เบซิสเซตชนิดดับเบิลเซต้าที่รวมการโพลาไรซ์ (DZP) สำหรับโมเลกุลแอมโมเนียและใช้เบซิสเซตชนิดศักย์ยังผลชื่อ LANL2DZ สำหรับไอออนโซเดียม ผลที่ได้จากการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลบนพื้นฐานวิธีโอเนียม-เอ็กซ์เอส ทำให้เข้าใจพฤติกรรมของไอออนโซเดียมที่เกี่ยวข้องกับความสามารถในการสร้างโครงสร้างการละลายในแอมโมเนียเหลว (โดยเฉพาะเมื่อเปรียบเทียบกับผลการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลที่ผสมผสานกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์โมเลกุลแบบดั้งเดิม) ผลการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลบนพื้นฐานวิธีโอเนียม-เอ็กซ์เอส พบว่า ไอออนโซเดียมมีความสามารถในการสร้างโครงสร้างการละลายที่ค่อนข้างชัดเจน โดยสามารถเหนี่ยวนำโมเลกุลแอมโมเนียที่อยู่รอบๆ เพื่อสร้างชั้นการละลายที่หนึ่งและชั้นที่สองโดยมีแอมโมเนียบรรจุอยู่โดยเฉลี่ยจำนวน 5.1 และ 11.2 โมเลกุล ตามลำดับ โครงสร้างการละลายชั้นที่หนึ่งนั้นมีการจัดเรียงตัวที่ค่อนข้างชัดเจนในลักษณะโครงรูปปิระมิดฐานสี่เหลี่ยม ทั้งนี้ โครงสร้างการละลายชั้นที่หนึ่งที่ประกอบด้วยแอมโมเนียจำนวน 5 โมเลกุลดังกล่าว สามารถจะเปลี่ยนสลับไปมากับโครงสร้างการละลายอื่นที่ประกอบด้วยแอมโมเนียนจำนวน 4 และ 6 โมเลกุลได้บ้าง โครงสร้างการละลายชั้นที่สองของไอออนโซเดียมที่ตรวจพบจากการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลบน

พื้นฐานวิธีโอเนียม-เอ็กซ์เอส แสดงให้เห็นอิทธิพลของไอออนโซเดียมที่มีต่อโมเลกุลแอมโมเนียที่อยู่ในชั้นการละลายที่สองด้วย

สาขาวิชาเคมี ลายมือชื่อนักศึกษา_____

ปีการศึกษา 2557 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา_____

JARUKORN SRIPRADITE : SOLVATION STRUCTURE AND DYNAMICS OF Na^+ IN LIQUID AMMONIA: AN ONIOM-XS MD SIMULATIONS STUDY. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. ANAN TONGRAAR, Ph.D. 115 PP.

SODIUM ION/ LIQUID AMMONIA/ ONIOM-XS MD

A combined quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM) molecular dynamics (MD) technique based on the ONIOM-XS (Own N-layered Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics – eXtension to Solvation) method, called briefly ONIOM-XS MD, has been applied to investigate the solvation structure and dynamics of Na^+ in liquid ammonia (NH_3). Based on the ONIOM-XS MD technique, the system is composed of a "high-level" QM region, *i.e.*, a sphere which contains the Na^+ ion and its surrounding NH_3 molecules, and the remaining "low-level" MM region. Inside the QM region, all interactions were treated at the Hartree-Fock (HF) level of accuracy using double-ζ plus polarization and LANL2DZ basis sets for NH_3 and Na^+, respectively, whereas the interactions within the MM and between the QM and MM regions were described by MM potentials. The ONIOM-XS MD results provided more insights into the behaviors of Na^+ with respect to its "structure-making" ability in liquid NH_3, especially when compared to the results obtained by the conventional QM/MM MD scheme. With regard to the detailed analyses on the ONIOM-XS MD's trajectories, Na^+ clearly acts as a "structure-maker" in this media, *i.e.*, this ion can order its surrounding NH_3 molecules to form specific first and second solvation shells

with the average coordination numbers of 5.1 and 11.2, respectively. In this respect, the first solvation shell of Na^+ is rather well-defined, forming a preferred 5-fold coordinated complex with a distorted square pyramidal geometry. Interestingly, it is observed that the most preferential $Na^+(NH_3)_5$ species could convert back and forth to the lower probability $Na^+(NH_3)_6$ and $Na^+(NH_3)_4$ configurations. The second solvation shell of Na^+ is also detectable, indicating a recognizable influence of Na^+ in ordering NH_3 molecules in this shell.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

School of Chemistry Student's Signature_____

Academic Year 2014 Advisor's Signature_____