

จารุกร ศรีประดิษฐ์: โครงสร้างการละลายและพลวัตของไอออนโซเดียมในแอมโมเนีย

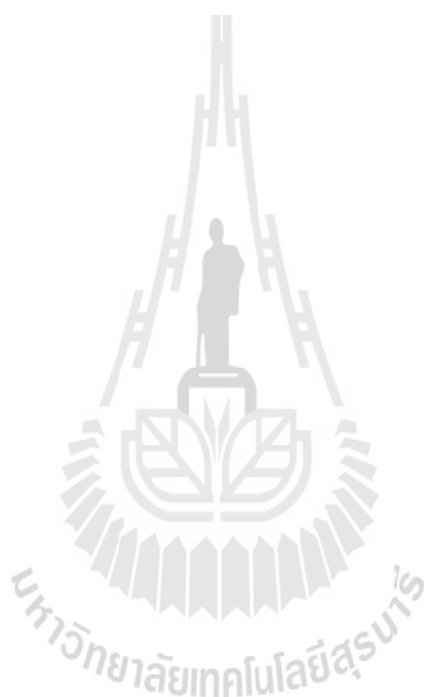
เหลว : การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลบนพื้นฐานวิธีไอเนียม-เอ็กซ์เอส

(SOLVATION STRUCTURE AND DYNAMICS OF Na^+ IN LIQUID AMMONIA: AN ONIOM-XS MD SIMULATIONS STUDY) อาจารย์ที่ปรึกษา: รองศาสตราจารย์ ดร.

อนันต์ ทองระอา, 115 หน้า.

เทคนิคการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลที่ผสมผสานกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์โมเลกุลบนพื้นฐานวิธีไอเนียม-เอ็กซ์เอส (เรียกโดยย่อว่า การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลบนพื้นฐานวิธีไอเนียม-เอ็กซ์เอส) ได้ถูกนำมาประยุกต์เพื่อศึกษาโครงสร้างการละลายและพลวัตของไอออนโซเดียมในแอมโมเนียเหลว บนพื้นฐานของเทคนิคการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลบนพื้นฐานวิธีไอเนียม-เอ็กซ์เอสนี้ ระบบที่ศึกษาจะถูกแบ่งออกเป็นสองส่วน ส่วนที่ให้ความสำคัญมากที่สุดจะเป็นส่วนเล็กๆ ในระบบ ได้แก่ ทรงกลมที่บรรจุไอออนโซเดียมเป็นศูนย์กลางและมีโมเลกุลแอมโมเนียล้อมรอบ ซึ่งอันตรกิริยาภายในทรงกลมนี้จะถูกอธิบายโดยกลศาสตร์ควอนตัม และส่วนที่เหลือของระบบจะถูกอธิบายบนพื้นฐานของกลศาสตร์โมเลกุล การศึกษาในครั้งนี้ การคำนวณกลศาสตร์ควอนตัมจะกระทำในระดับฮาร์ตรี-ฟ็อก (HF) โดยใช้เบสิสเซตชนิดดับเบิลเซตที่รวมการโพลาไรซ์ (DZP) สำหรับโมเลกุลแอมโมเนียและใช้เบสิสเซตชนิดคิกซ์พล์ชื่อ LANL2DZ สำหรับไอออนโซเดียม ผลที่ได้จากการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลบนพื้นฐานวิธีไอเนียม-เอ็กซ์เอส ทำให้เข้าใจพฤติกรรมของไอออนโซเดียมที่เกี่ยวข้องกับความสามารถในการสร้างโครงสร้างการละลายในแอมโมเนียเหลว (โดยเฉพาะเมื่อเปรียบเทียบกับผลการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลที่ผสมผสานกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์โมเลกุลแบบดั้งเดิม) ผลการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลบนพื้นฐานวิธีไอเนียม-เอ็กซ์เอสพบว่า ไอออนโซเดียมมีความสามารถในการสร้างโครงสร้างการละลายที่ค่อนข้างชัดเจน โดยสามารถเหนี่ยวนำโมเลกุลแอมโมเนียที่อยู่รอบๆ เพื่อสร้างชั้นการละลายที่หนึ่งและชั้นที่สองโดยมีแอมโมเนียบรรจุอยู่โดยเฉลี่ยจำนวน 5.1 และ 11.2 โมเลกุล ตามลำดับ โครงสร้างการละลายชั้นที่หนึ่งนั้นมีการจัดเรียงตัวที่ค่อนข้างชัดเจนในลักษณะโครงรูปพีระมิดฐานสี่เหลี่ยม ทั้งนี้ โครงสร้างการละลายชั้นที่หนึ่งที่ประกอบด้วยแอมโมเนียจำนวน 5 โมเลกุลดังกล่าว สามารถจะเปลี่ยนสลับไปมากับโครงสร้างการละลายอื่นที่ประกอบด้วยแอมโมเนียจำนวน 4 และ 6 โมเลกุลได้บ้าง โครงสร้างการละลายชั้นที่สองของไอออนโซเดียมที่ตรวจพบจากการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลบน

พื้นฐานวิธี โอนิยม-เอ็กซ์เอส แสดงให้เห็นอิทธิพลของ ไอออน โซเดียมที่มีต่อ โมเลกุลแอมโมเนียที่
อยู่ในชั้นการละลายที่สองด้วย



สาขาวิชาเคมี
ปีการศึกษา 2557

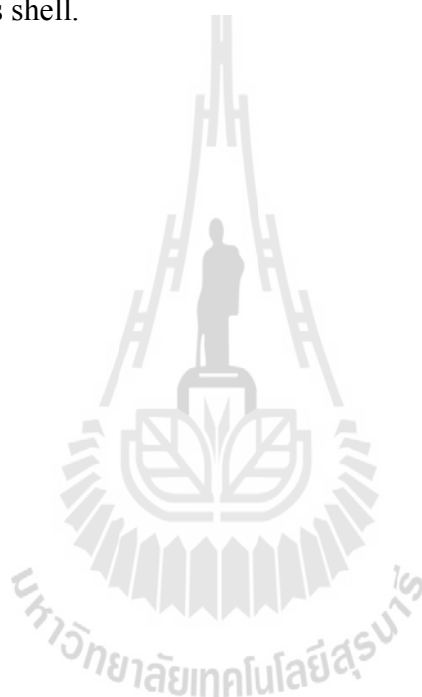
ลายมือชื่อนักศึกษา _____
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา _____

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 (NH₃). 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 NH₃ 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 NH₃ 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 NH₃, 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 NH₃ 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 $\text{Na}^+(\text{NH}_3)_5$ species could convert back and forth to the lower probability $\text{Na}^+(\text{NH}_3)_6$ and $\text{Na}^+(\text{NH}_3)_4$ configurations. The second solvation shell of Na^+ is also detectable, indicating a recognizable influence of Na^+ in ordering NH_3 molecules in this shell.



School of Chemistry

Student's Signature _____

Academic Year 2014

Advisor's Signature _____