พิไลลักษณ์ กาบบาลี : การเลือกซอลเวชันและพลวัตของไอออนลิเธียมในสารละลายผสมของน้ำและแอมโมเนีย : การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลบนพื้นฐานของวิธีโอเนียม-เอ็กซ์เอส (PREFERENTIAL SOLVATION AND DYNAMICS OF Li^+ IN AQUEOUS AMMONIA SOLUTION : AN ONIOM-XS MD SIMULATIONS STUDY) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.อนันต์ ทองระอา, 111 หน้า.

เทคนิคการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (MD) ที่ผสมผสานกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์โมเลกุล (QM/MM) บนพื้นฐานของวิธีโอเนียม-เอ็กซ์เอส (เรียกชื่อโดยย่อว่า ONIOM-XS MD) ได้ถูกนำมาประยุกต์เพื่อศึกษาการเลือกซอลเวชันและพลวัตของไอออนลิเธียมในสารละลายผสมของน้ำและแอมโมเนีย การศึกษานี้แบ่งออกเป็นสองส่วน ส่วนที่หนึ่ง การจำลอง ONIOM-XS MD จะถูกดำเนินการโดยใช้โพรโทคอล เช่นเดียวกับการจำลอง QM/MM MD แบบดั้งเดิม เมื่อทำการเปรียบเทียบกับผลการศึกษาที่ได้จากการจำลอง QM/MM MD แบบดั้งเดิม (ซึ่งทำนายว่าซอลเวชันชั้นแรกและชั้นที่สองของไอออนลิเธียมจะประกอบด้วยโมเลกุลน้ำเท่านั้นโดยเกิดสารเชิงซ้อน $Li^+[(H_2O)_4][(H_2O)_4]$) พบว่าการจำลอง ONIOM-XS MD ให้ผลการศึกษาที่แตกต่าง กล่าวคือ ชี้ให้เห็นว่าไอออนลิเธียมสามารถที่จะเหนี่ยวนำทั้งน้ำและแอมโมเนียมเพื่อเกิดสารเชิงซ้อนในรูปของ $Li^+[(H_2O)_3NH_3][(H_2O)_{11}(NH_3)_3]$ โดยไอออนลิเธียมจะแสดงความสามารถในการสร้างโครงสร้างที่ไม่แข็งแรงมากนักและซอลเวชันชั้นแรกจะมีความยืดหยุ่นโดยอาจเกิดสารเชิงซ้อนหลายแบบสลับไปมา อาทิ $Li^+(H_2O)_4$, $Li^+(H_2O)_3NH_3$ และ $Li^+(H_2O)_2(NH_3)_2$ นอกจากนี้ ยังพบว่าการเกิดซอลเวชันชั้นที่สองไม่ค่อยชัดเจน ซึ่งชี้ให้เห็นว่า ไอออนลิเธียมมีอิทธิพลกับลิแกนด์ในชั้นนี้ไม่มากนัก ผลการศึกษาที่แตกต่างกันนี้ ยืนยันให้เห็นถึงความสำคัญของการประยุกต์เทคนิคการจำลอง ONIOM-XS MD สำหรับการศึกษาระบบนี้ ในส่วนที่สอง ได้ทำการจำลอง ONIOM-XS MD อีกชุดหนึ่งโดยมีการเปลี่ยนแปลงชนิดเบซิสเซตจากเดิมที่เป็นชนิด DZV มาเป็นชนิด DZP พบว่า ผลการศึกษาที่ได้ค่อนข้างคล้ายกัน ชี้ให้เห็นว่า ผลของการใช้เบซิสเซตชนิด DZP ที่รวมฟังก์ชันโพลาไรซ์ไม่มีผลต่อการเลือกซอลเวชันและพลวัตของไอออนลิเธียมในสารละลายผสมของน้ำและแอมโมเนีย นั่นคือ หากพิจารณาในเรื่องการประหยัดเวลาสำหรับการจำลอง ONIOM-XS MD การใช้เบซิสเซตชนิด DZV ก็น่าจะเพียงพอสำหรับการศึกษาระบบนี้

สาขาวิชาเคมี ลายมือชื่อนักศึกษา_____

ปีการศึกษา 2557 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา_____

PILAILUK KABBALEE : PREFERENTIAL SOLVATION AND DYNAMICS OF Li^+ IN AQUEOUS AMMONIA SOLUTION : AN ONIOM-XS MD SIMULATIONS STUDY. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. ANAN TONGRAAR, Ph.D. 111 PP.

LITHIUM ION/ QM/MM/ ONIOM-XS

A sophisticated quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM) molecular dynamics (MD) technique based on the ONIOM-XS method, called the ONIOM-XS MD, has been applied for studying the preferential solvation and dynamics of Li^+ in aqueous ammonia solution. This work was divided into 2 parts. In part I, an ONIOM-XS MD simulation was performed with the same simulation protocol as employed in a recent conventional QM/MM MD study. As compared to the conventional QM/MM MD results, which predicted that the first and second solvation shells of Li^+ consist exclusively of water molecules with the arrangement of the $Li^+[(H_2O)_4][(H_2O)_4]$ type, the ONIOM-XS MD simulation clearly indicate that this ion can order both water and ammonia molecules to form a favorable $Li^+[(H_2O)_3NH_3][(H_2O)_{11}(NH_3)_3]$ configuration. Regarding the ONIOM-XS MD simulation, it was observed that the “structure-making” ability of Li^+ is not too strong and that the first solvation shell of Li^+ is somewhat flexible in that different 4-fold coordinated species, such as $Li^+(H_2O)_4$, $Li^+(H_2O)_3NH_3$ and $Li^+(H_2O)_2(NH_3)_2$, could be converted back and forth. In addition, it was revealed that the second solvation shell of Li^+ is less structured, indicating a small influence of Li^+ in ordering the ligand molecules in this shell. These observed discrepancies clearly confirm the important

treatment of the ONIOM-XS MD technique in obtaining more detailed descriptions of such a condensed-phase system. In part II, another ONIOM-XS MD simulation has been performed in which a significant change is made by using a larger DZP basis set, *i.e.*, instead of the DZV basis set employed in part I. It was observed that the results obtained by the ONIOM-XS MD simulations using the DZV and DZP basis sets are rather similar. This implies that the effect of polarization function is marginal (negligible) for this particular system, *i.e.*, the DZV basis set is considered as a promising choice in situations where the computational facilities are very limited.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

School of Chemistry Student's Signature_____

Academic Year 2014 Advisor's Signature_____