## บทคัดย่อ

งานวิจัยเรื่องนี้ศึกษาปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนซึ่งเกิดขึ้นที่หมู่กรดซัลโฟนิก (sulfonic acid group) ในแนฟิออน (Nafion®) โดยใช้วิธีทางทฤษฎีและสารเชิงซ้อนที่เกิดจากกรดทริฟลิก ($CF_3SO_3H$) อิออนไฮโดรเนียม ($H_3O^+$) และ $H_2O$ เป็นแบบจำลอง การศึกษาเริ่มจากการค้นหาสารตั้งต้น (precursor) และสารเชิงซ้อนแทรนซิชัน (transition complex) ที่เป็นไปได้ในระดับไฮเดรชันต่ำๆ โดยใช้แบบจำลองเทสท์พาร์ทิเคิล (Test-particle model; T-model) ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density Functional Theory; DFT) และการคำนวณแอบบินิชิโอ (ab initio calculations) จากนั้น นำสารตั้งต้นและสารเชิงซ้อนแทรนซิชันที่คำนวณได้ ไปเป็นโครงแบบเริ่มต้นในการจำลองโมเลกุลพลวัตบอร์น-ออพเพนไฮเมอร์ (Born-Oppenheimer Molecular Dynamics simulation; BOMD) ที่อุณหภูมิ 298 K โดยนำปฏิกิริยามูลฐาน (elementary reactions) ไปวิเคราะห์และจัดกลุ่ม สำหรับสารเชิงซ้อน $H_3O^+$-$H_2O$ การจำลอง BOMD แสดงว่ามีสมดุลพลวัตประหนึ่ง (quasi-dynamic equilibrium) ระหว่างสารเชิงซ้อนซุนเดล (Zundel complex; $H_5O_2^+$) และสารเชิงซ้อนไอเกน (Eigen complex; $H_9O_4^+$) ซึ่งพิจารณาว่าเป็นปฏิกิริยามูลฐานที่สำคัญที่สุดในการะบวนการถ่ายโอนโปรตอน และอายุเฉลี่ย (average life time) ของ $H_3O^+$ ที่คำนวณได้ มีค่าใกล้เคียงกับค่าต่ำสุดที่วัดจากสเปกโทรสโกปีการสั่น (vibrational spectroscopy) ที่ความถี่ต่ำ ผลการวิจัยแสดงว่าปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนที่ $-SO_3H$ เกิดไม่พร้อมกัน (concerted) เนื่องจากการกระเพื่อมของพลังงานความร้อนและการมีสมดุลพลวัตประหนึ่งแบบต่างๆ ทั้งนี้ $-SO_3H$ สามารถมีส่วนร่วมในปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนได้ทั้งทางตรงและทางอ้อม โดยสามารถกระตุ้นให้เกิดตำหนิโปรตอน (proton defect) สารเชิงซ้อนแทรนซิชัน $-SO_3^-$ และ $SO_3H_2^+$



**คำสำคัญ:** แนฟิออน กรดทริฟลิก การถ่ายโอนโปรตอน การจำลองโมเลกุลพลวัต

## Abstract

Proton transfer reactions at the sulfonic acid groups in Nafion® were theoretically studied, using complexes formed from triflic acid ($CF_3SO_3H$), $H_3O^+$ and $H_2O$, as model systems. The investigations began with searching for potential precursors and transition states at low hydration levels, using the Test-particle model (T-Model), Density Functional Theory (DFT) and *ab initio* calculations. They were employed as starting configurations in Born-Oppenheimer Molecular Dynamics (BOMD) simulations at 298 K, from which elementary reactions were analyzed and categorized. For the $H_3O^+$-$H_2O$ complexes, BOMD simulations suggested that, a quasi-dynamic equilibrium could be established between the Eigen and Zundel complexes, and considered to be one of the most important elementary reactions in proton transfer process. The average life time of $H_3O^+$ obtained from BOMD simulations is close to the lowest limit, estimated from low-frequency vibrational spectroscopy. It was demonstrated that proton transfer reactions at -$SO_3H$ are not concerted, due to the thermal energy fluctuation and the existence of various quasi-dynamic equilibriums, and -$SO_3H$ could directly and indirectly mediate proton transfer reactions through the formation of proton defects, as well as the $-SO_3^-$ and $-SO_3H_2^+$ transition states.

**keywords**: Nafion®, triflic acid, proton transfer, MD simulations