



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการสมบูดีทางโครงสร้างและผลิตภัณฑ์ของโลหะทรายชิ้นในนำไปโดยวิธีการ
จำลองทางพลวัตเชิงโมเดลกุลที่รวมกลศาสตร์ความตั้งและกลศาสตร์โมเดลกุล

โดย ดร.ชินพงษ์ กฤตยากรนุพงษ์ และคณะ

พฤษภาคม 2550

รายงานวิจัยสนับสนุนภาระ

โครงการสนับสนุนทางโครงสร้างและพลศาสตร์ของโลหะทรายชิ้นในน้ำโดยวิธีการ
จำลองทางพลวัตเชิงโมเดลที่รวมกลศาสตร์ความตันและกลศาสตร์โมเดล

คณะกรรมการ

สังกัด

1. ดร.ชินพงษ์ กฤตยากรนุพงษ์	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
2. ศ.ดร.สุพจน์ หารหนองบัว	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สก. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

คำนวณแบบจำลองพลวัต โนมเลกุลที่ใช้ฟังก์ชันศักย์และแบบที่รวมกลศาสตร์ความต้มและกลศาสตร์โนมเลกุลของ Ru^{2+} และ Ru^{3+} ในน้ำ เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางพลศาสตร์ จากคำนวณพบว่า การกระจายในแนวรัศมีของชั้นชอลเวชันที่ 1 มีค่าเท่ากับ 2.42 \AA และ 2.10 \AA สำหรับ Ru^{2+} และ Ru^{3+} ตามลำดับ การคำนวณสมบัติทางโครงสร้างอื่นๆ เช่น การกระจายตัวของมุมต่าง (angular distribution functions, tilt- และ θ -angle distributions) เพื่อใช้เคราะห์พุติกรรมของ Ru^{2+} และ Ru^{3+} ในน้ำ จากการคำนวณพบว่ามีการแตกเปลี่ยน โนมเลกุลของน้ำระหว่างชั้นชอลเวชันที่ 2 และบัลค์ โดยมีค่าเวลาเฉลี่ยของการอาศัยอยู่ในชั้นชอลเวชันเท่ากับ 7.1 และ 6.5 ps สำหรับ Ru^{2+} และ Ru^{3+} ตามลำดับ

Abstract

Classical and *ab initio* quantum mechanical/molecular mechanical (QM/MM) molecular dynamics simulations have been performed to investigate structural and dynamical properties of the hydrated Ru^{2+} and Ru^{3+} . The QM/MM simulations predict the average first-shell distances of 2.42 \AA and 2.10 \AA for the Ru^{2+} and Ru^{3+} , respectively. Several structural parameters such as angular distribution functions, and tilt- and θ -angle distributions were determined to characterize the hydration structures of Ru^{2+} and Ru^{3+} . Ligand exchange processes between the second hydration shell and the bulk occur with the mean residence times of 7.1 and 6.5 ps for Ru^{2+} and Ru^{3+} , respectively.

1. Executive summary

ในงานวิจัยนี้ ทำการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของ Ru^{2+} และ Ru^{3+} ในน้ำโดยแบบจำลองพลวัตโมเลกุล (molecular dynamics simulation) ที่ใช้ฟังก์ชันศักย์แบบรวมอันตรกิริยาคู่ (two-body potential functions) แบบอันตรกิริยาสาม (three-body potential function) และแบบที่รวมกลศาสตร์ความตั้มและกลศาสตร์โมเลกุล (QM/MM) จากคำนวณโดยแบบจำลองพลวัตโมเลกุลที่ใช้ฟังก์ชันศักย์แบบรวมอันตรกิริยาคู่ พบว่า เลขโคลอร์ดิเนชันสำหรับชั้นชอลเวชันที่ 1 ของ Ru^{2+} และ Ru^{3+} ในน้ำมีค่าเท่ากับ 9 และ 8.9 ตามลำดับ ในขณะที่การคำนวณแบบจำลองพลวัตโมเลกุลที่รวมอันตรกิริยาสามให้ค่าเลขโคลอร์ดิเนชันสำหรับชั้นชอลเวชันที่ 1 มีค่าเท่ากับ 5.9 และ 7 สำหรับ Ru^{2+} และ Ru^{3+} ตามลำดับ นอกจากนี้ยังทำการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของ Ru^{2+} และ Ru^{3+} ในน้ำโดยการคำนวณแบบจำลองพลวัตโมเลกุลที่รวมกลศาสตร์ความตั้มและกลศาสตร์โมเลกุล โดยอนุภาคที่อยู่ในชั้นชอลเวชันที่ 1 จะถูกคำนวณโดยระเบียบวิธีกลศาสตร์ความตั้มที่ระดับการประมาณค่าแบบชาร์ทฟ็อกค์ (Hartree-Fock) เบซิสฟังก์ชันชนิด SBKJC VDZ ECP สำหรับ Ru^{2+} เบซิสฟังก์ชันชนิด SBKJC VDZ ECP ที่ตัดฟังก์ชันที่มีค่า exponent ต่ำกว่า 0.5 สำหรับ Ru^{3+} และเบซิสฟังก์ชันชนิด 6-31G* สำหรับน้ำ ในขณะที่อนุภาคที่เหลือจะถูกคำนวณโดยกลศาสตร์โมเลกุลที่ได้จากการสร้างฟังก์ชันศักย์แบบที่รวมอันตรกิริยาสาม ผลการคำนวณพบว่าแบบจำลองพลวัตโมเลกุลที่รวมกลศาสตร์ความตั้มและกลศาสตร์โมเลกุล ให้ผลการคำนวณเลขโคลอร์ดิเนชันมีค่าเท่ากับ 6 สำหรับ Ru^{2+} และ Ru^{3+} ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองโดยวิธีการทดลองที่ใช้เทคนิคเอกซ์เรย์ และการกระจายในแนวรัศมีของชั้นชอลเวชันที่ 1 Ru^{2+} -O และ Ru^{3+} -O มีค่าเท่ากับ 2.42 Å และ 2.10 Å ตามลำดับ สำหรับชั้นชอลเวชันที่ 2 การกระจายในแนวรัศมีมีค่าเท่ากับ 4.91 Å และ 4.59 Å สำหรับ Ru^{2+} และ Ru^{3+} ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับเลขโคลอร์ดิเนชันเท่ากับ 14.6 และ 10.3 ตามลำดับ นอกจากนี้ Ru^{3+} แสดงชั้นชอลเวชันที่ 3 ที่ระยะทางประมาณ 5.9 Å โดยมีเลขโคลอร์ดิเนชันประมาณ 20 จากการคำนวณสมบัติทางพลศาสตร์พบว่า มีการແກะเปลี่ยนโมเลกุลน้ำระหว่างชั้นชอลเวชันที่ 2 และบล็อก โดยมีค่าเวลาเฉลี่ยของการอาทัยอยู่ในชั้นชอลเวชันเท่ากับ 7.1 และ 6.5 ps สำหรับ Ru^{2+} และ Ru^{3+} ตามลำดับ

2. เนื้อหางานวิจัย

บทบาทของ ไออ่อน เมื่ออยู่ในสารละลายนี่ความสำคัญอย่างยิ่งต่อกระบวนการทางเคมีและชีวเคมี การศึกษาสมบัติของ ไออ่อน ในสารละลายนี่เพื่อที่จะเข้าใจพฤติกรรมของ ไออ่อน ชนิดต่างๆ นั้น ได้รับความสนใจย่างก้าวขวาง โดยเฉพาะอย่างยิ่งนักเคมี และนักชีวเคมี สมบัติของ ไออ่อน ในสารละลายนี่สามารถทำการศึกษาได้โดยวิธีทำการทดลองและการคำนวณทางเคมี ความตั้งตัว โดยวิธีทำการทดลองสามารถให้ผลทางโครงสร้างของ ไออ่อน ในสารละลายนี้ได้ แต่วิธีทางการทดลองส่วนใหญ่ นักถูกจำกัด โดยระดับความเข้มข้น และการรับกวนของ ไออ่อน อีกที่อยู่ในสารละลายนี่

การคำนวณทางเคมี ความตั้งตัว หรือ ที่รู้จักกันคือการศึกษาทางเคมี เชิงคำนวณ เป็นการนำ ทฤษฎี ความตั้งตัว มาใช้ในการคำนวณ และ ทำนายผลการศึกษา ที่ได้จากการทดลอง ในระดับ โมเลกุล ระเบียบวิธี คอมพิวเตอร์ ชิม เลชัน เช่น โมเลคิวลาร์ ไคนามิกส์ และ อนดิ คาร์ โล เป็นหนึ่งในวิธี การศึกษาทางเคมี เชิงคำนวณ ที่เป็นที่ยอมรับอย่างก้าวขวาง สำหรับ ศึกษาสมบัติทาง โครงสร้าง และ พลศาสตร์ ของ ไออ่อน ในสารละลายนี่ ในระดับ โมเลกุล แต่ ความถูกต้อง และ ความน่าเชื่อถือ ของ ผล การศึกษา พนวจ ขึ้น กับ การประมวล และ สมมุติฐาน หลาย ประการ ยกตัวอย่าง เช่น ฟังก์ชัน ศักย์ ซึ่ง ใช้ อย่าง อันตรกิริยา ของ เต็ลอนุภาค ในระบบ จะใช้ เพียง ค่า ประมวล ของ อันตรกิริยา คู่ เท่านั้น โดย กำหนด ให้อันตรกิริยา ของ อนุภาค ที่มากกว่า สอง ค่า น้อย จน ไม่ นำมาพิจารณา ซึ่ง ส่งผล ต่อ ความ ถูกต้อง ของ ผล การศึกษา โดยเฉพาะ อย่างยิ่ง สำหรับ ระบบ ที่ ประกอบ ด้วย ไออ่อน ที่ มี ประจุ สูง เช่น โลหะ ทรานซิชัน ในสารละลายนี่ การ รวม อันตรกิริยา ของ สาม อนุภาค สำหรับ ระบบ ดัง กล่าว นั้น มี สำคัญ อย่างยิ่ง ต่อ ผลทาง โครงสร้าง และ พลศาสตร์

ในปัจจุบัน การ รวม วิธี ทาง กลศาสตร์ ความตั้งตัว และ ทาง กลศาสตร์ โมเลกุล เข้า ด้วย กัน ได้ ถูก นำมา ใช้ ในการ ศึกษา สมบัติ ทาง โครงสร้าง และ พลศาสตร์ ของ ไออ่อน ในสารละลายนี่ โดย ส่วน ของ ระบบ ที่ ให้ ความ สำคัญ มาก ที่ สุด จะ ถูก คำนวณ ด้วย วิธี แบบ อินิชิ อย ซึ่ง ให้ ความ แม่น ยำ มาก ใน ขณะ ที่ ส่วน ที่ เหลือ ของ ระบบ สามารถ คำนวณ ได้ โดย วิธี กลศาสตร์ โมเลกุล ผล การคำนวณ โดย ระเบียบวิธี ดัง กล่าว แสดง ให้เห็น ว่า มี ความ ถูกต้อง และ น่า เชื่อ ถือ มาก ขึ้น โดย จำนวน น้ำ ที่ อยู่ ใน ช่อง เวชัน ชั้น แรก ของ ไออ่อน ที่ คำนวณ จากการ รวม วิธี ทาง กลศาสตร์ ความตั้งตัว และ ทาง กลศาสตร์ โมเลกุล เข้า ด้วย กัน ให้ ผล ที่ สอดคล้อง กับ ผล การทดลอง อย่าง ดี ยิ่ง ซึ่ง จำนวน น้ำ ที่ อยู่ ใน ช่อง เวชัน ชั้น แรก ของ ไออ่อน นั้น มี ผล อย่าง ยิ่ง ต่อ สมบัติ ทาง โครงสร้าง ของ ไออ่อน ที่ เปลี่ยน ไป รวม ถึง สมบัติ ทาง พลศาสตร์ ด้วย ดัง นั้น การ ศึกษา สมบัติ ทาง โครงสร้าง และ พลศาสตร์ ของ ไออ่อน ในสารละลายนี่ โดย การ รวม วิธี ทาง กลศาสตร์ ความตั้งตัว และ ทาง กลศาสตร์ โมเลกุล เข้า ด้วย กัน จึง มี ความ จำเป็น และ สำคัญ อย่าง ยิ่ง ต่อ การ เข้า ใจ พฤติกรรม ต่างๆ รวม ถึง สมบัติ ทาง โครงสร้าง และ พลศาสตร์ ของ ไออ่อน ในสารละลายนี่ ต่อไป

2.1 วัตถุประสงค์ของโครงการ

- เพื่อศึกษาอิทธิพลของแรงกระทำแบบหลายอนุภาค (many-body effects) ที่มีผลต่อสมบัติทางโครงสร้างและพลศาสตร์ของ Ru^{2+} และ Ru^{3+} ในน้ำ
- เปรียบเทียบสมบัติทางโครงสร้างและพลศาสตร์ของ Ru^{2+} และ Ru^{3+} ในน้ำ โดยการสร้างแบบจำลองพลวัตโมเลกุลที่ใช้ฟังก์ชันศักย์แบบรวมอันตรกิริยาคู่ แบบรวมอันตรกิริยาสาม และแบบที่รวมกลศาสตร์ความตั้มและกลศาสตร์โมเลกุล

2.2 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

- ทดสอบหา เบซิสเซต (basis set) ที่เหมาะสม สำหรับคำนวณแรงกระทำระหว่าง Ru^{n+} กับ H_2O (เมื่อ $n=2$ และ 3) เพื่อใช้สำหรับการสร้างฟังก์ชันศักย์แบบรวมอันตรกิริยาคู่และแบบรวมอันตรกิริยาสาม
- สร้างฟังก์ชันศักย์แบบรวมอันตรกิริยาคู่ สำหรับ $\text{Ru}^{n+}-\text{H}_2\text{O}$ (เมื่อ $n=2$ และ 3)
- สร้างฟังก์ชันศักย์แบบรวมอันตรกิริยาสามสำหรับ $\text{H}_2\text{O}-\text{Ru}^{n+}-\text{H}_2\text{O}$ (เมื่อ $n=2$ และ 3)
- ทำการคำนวณแบบจำลองพลวัตโมเลกุลที่ใช้ฟังก์ชันศักย์แบบรวมอันตรกิริยาคู่ของ Ru^{n+} ในน้ำ
- ทำการคำนวณแบบจำลองพลวัตโมเลกุลที่ใช้ฟังก์ชันศักย์แบบรวมอันตรกิริยาสาม ของ Ru^{n+} ในน้ำ
- ทำการคำนวณแบบจำลองพลวัตโมเลกุลแบบที่รวมกลศาสตร์ความตั้มและกลศาสตร์โมเลกุลของ Ru^{n+} ในน้ำ
- วิเคราะห์หาสมบัติทางโครงสร้างและพลศาสตร์ของ Ru^{n+} ในน้ำ ที่ได้จาก การคำนวณแบบจำลองพลวัตโมเลกุลแบบต่างๆ

2.3 ผลงานวิจัยที่ได้รับ

2.3.1 การสร้างฟังก์ชันศักย์

การสร้างฟังก์ชันศักย์แบบรวมอันตรกิริยาคู่ จะทำการคำนวณพลังงานอันตรกิริยาคู่ระหว่าง Ru^{n+} กับ H_2O ประมาณ 3,000 คู่ โดยใช้เบซิสเซตชนิด SBKJC VDZ ECP สำหรับ Ru^{2+} เบซิสเซตชนิด SBKJC VDZ ECP ที่ตัวค่า exponent ต่ำกว่า 0.5 สำหรับ Ru^{3+} และ เบซิสเซตชนิด 6-31G* สำหรับ H_2O โดยมีสมการคณิตศาสตร์ที่แทนแรงกระทำแบบอันตรกิริยาคู่ ดังสมการที่ (1)

$$\Delta E_{2bd} = \frac{A_O}{r_{Ru^{n+}-O}} + \frac{B_O}{r_{Ru^{n+}-O}} + \frac{C_O}{r_{Ru^{n+}-O}} + \frac{D_O}{r_{Ru^{n+}-O}} + \frac{q_O q_{Ru^{n+}}}{r_{Ru^{n+}-O}} + \sum_{i=1}^2 \left(\frac{A_H}{r_{Ru^{n+}-H_i}} + \frac{B_H}{r_{Ru^{n+}-H_i}} + \frac{C_H}{r_{Ru^{n+}-H_i}} + \frac{D_O}{r_{Ru^{n+}-H_i}} + \frac{q_H q_{Ru^{n+}}}{r_{Ru^{n+}-H_i}} \right) \quad (1)$$

ทำการคำนวณพลังงานอันตรกิริยาสามประมาณ 16,000 ค่าพลังงาน สำหรับการสร้าง three-body potential function โดยได้สมการคณิตศาสตร์ดังสมการที่ (2)

$$\Delta E_{3bd} = A_1 e^{-A_2(r_{Ru^{n+}-O_1} + r_{Ru^{n+}-O_2})} e^{(-A_3 r_{O_1-O_2})} (r_{CL} - r_{Ru^{n+}-O_1})^2 (r_{CL} - r_{Ru^{n+}-O_2})^2 \quad (2)$$

ค่าสัมประสิทธิ์ต่างๆ ของสมการที่แทนแรงกระทำอันตรกิริยาคู่และอันตรกิริยาสามเหลจในตารางที่ 1

ตารางที่ 1. แสดงค่าสัมประสิทธิ์ที่ได้จากการสร้างฟังก์ชันแบบอันตรกิริยาคู่และอันตรกิริยาสามของ Ru^{2+} และ Ru^{3+} กันน้ำ

Pair	A (kcal mol ⁻¹)	B (kcal mol ⁻¹)	C (kcal mol ⁻¹)	D (kcal mol ⁻¹)
Ru^{2+} -O	-3936.8322452 Å ⁴	16545.9356601 Å ⁶	-54557.7136891 Å ¹⁰	58819.2946853 Å ¹²
Ru^{2+} -H	2309.5171157 Å ⁴	-8132.6504612 Å ⁵	8664.5447204 Å ⁶	
Ru^{3+} -O	-31747.7530511 Å ⁶	307202.9676100 Å ⁸	-391161.1811364 Å ⁹	143874.3684729 Å ¹²
Ru^{3+} -H	-8905.7265278 Å ⁶	105334.7996261 Å ⁸	-147479.4684988 Å ⁹	67282.0752547 Å ¹²
3-body	A_1 (kcal/mol Å ⁴)	A_2 (Å ⁻¹)	A_3 (Å ⁻¹)	
O-Ru ²⁺ -O	0.1856832	-0.0822975	0.5259835	
O-Ru ³⁺ -O	0.0225439	-0.1256314	0.0469823	

2.3.2 แบบจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล

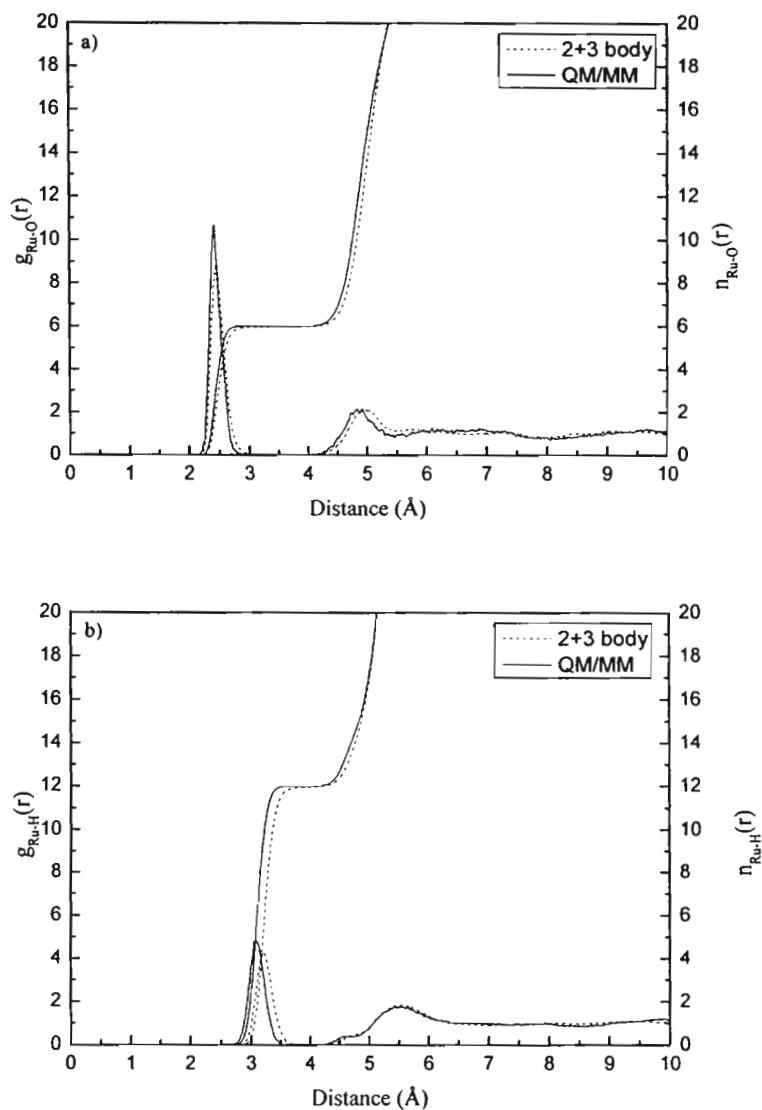
ในงานวิจัยนี้แบบจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลถูกคำนวณโดยระบบประกอบไปด้วย Ru^{n+} (เมื่อ $n = 2$ หรือ 3) และ โมเลกุลของน้ำ 499 โมเลกุล บรรจุในกล่องที่มีขอบเขตพิริออดิกขนาดความกว้างเท่ากับ $24.7 \times 24.7 \times 24.7$ Å ที่อุณหภูมิ 298.16 เคลวิน โดยมีค่าความหนาแน่นเท่ากับ 0.977 g cm^{-3} ซึ่งค่าความหนาแน่นดังกล่าวมีค่าเท่ากับค่าความหนาแน่นของน้ำบริสุทธิ์ รัศมีการตัดสักยึดมีค่าเท่ากับระยะทางครึ่งหนึ่งของความยาวกล่องสำหรับแรงกระทำแบบคูลอมบ์ และมีค่าเท่ากับ 5 Å

และ 3 Å สำหรับแรงกระทำแบบ อน-คูลอมบ์ O-H และ H-H ตามลำดับ reaction field ถูกใช้สำหรับอัตราส่วนแรงกระทำระหว่างไกล แบบจำลองของน้ำที่มีค่าอยู่ในช่วง Bopp-Janscó-Heinzing central-force (BJH-CF2) ถูกใช้สำหรับคำนวณแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของน้ำในบริเวณ MM และ time step เท่ากับ 0.2 fs

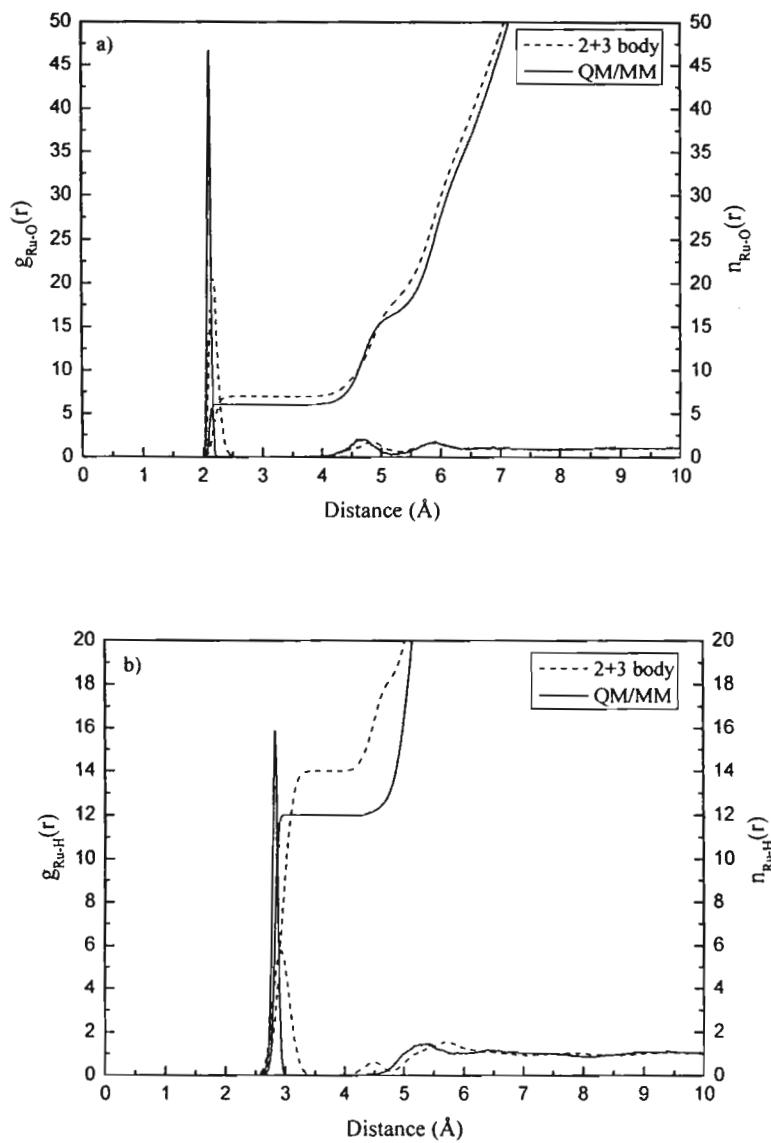
แบบจำลองพลวัต โมเลกุลแบบที่รวมอันตรกิริยาคู่ถูกคำนวณโดยเริ่มจากการจัดเรียงตัวในสามมิติแบบสุ่ม จากนั้นทำการคำนวณแบบจำลองพลวัต โมเลกุลแบบที่รวมอันตรกิริยาสาม ระบบถูกทำให้เข้าสู่สมดุลโดยใช้เวลาเท่ากับ 20 ps จากนั้นทำการคำนวณต่ออีก 180 ps สำหรับการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางพลศาสตร์ ตุดท้ายแบบจำลองพลวัต โมเลกุลที่รวมกลศาสตร์ความตั้มและกลศาสตร์ โมเลกุลถูกคำนวณที่ระดับการประมาณค่าแบบชาร์ทฟอกค์โดยใช้เบนซิสเซตชนิดที่ใช้สำหรับการสร้างฟังก์ชันศักย์ เส้นผ่าศูนย์กลางของบริเวณ QM มีค่าเท่ากับ 8.0 Å ซึ่งค่าดังกล่าวได้รวมบางส่วนของชั้นของเวชันที่สอง (คำนวณจากแบบจำลองพลวัต โมเลกุลแบบที่รวมอันตรกิริยาสาม) smoothing function มีระยะเท่ากับ 0.2 Å 4 ps ถูกใช้เป็นเวลาสำหรับทำให้ระบบเข้าสู่สมดุลและ 16 ps สำหรับวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางพลศาสตร์ สำหรับแบบจำลองพลวัต โมเลกุลที่รวมกลศาสตร์ความตั้มและกลศาสตร์ โมเลกุล

2.3.3 สมบัติทางโครงสร้าง

สมบัติทางโครงสร้างของ Ru^{2+} ในน้ำ ที่ได้จากแบบจำลองพลวัต โมเลกุลแบบอันตรกิริยาคู่ แบบอันตรกิริยาสาม และ แบบที่รวมกลศาสตร์ความตั้มและกลศาสตร์ โมเลกุล ถูกวิเคราะห์ในเทอมต่างๆ เช่น การกระจายในแนวรัศมี (radial distribution functions, RDF) เลขโකอร์ดิเนชัน (coordination numbers, CND) และ การกระจายตัวของมุม (angle distribution functions, ADF) การกระจายในแนวรัศมีของ Ru^{n+} -O และ Ru^{n+} -H (เมื่อ $n=2$ หรือ 3) คำนวณจากแบบจำลองพลวัต โมเลกุลแบบรวมอันตรกิริยาสามและแบบที่รวมกลศาสตร์ความตั้มและกลศาสตร์ โมเลกุลแสดงในรูปที่ 1 และ 2 ข้อมูลระยะห่างของแต่ละชนิดของโมเลกุลน้ำกับ Ru^{n+} สรุปในตารางที่ 2



ຮັບ 1. (a) Ru^{2+} -O ແລະ (b) Ru^{2+} -H radial distribution functions ແລະ corresponding integration numbers.



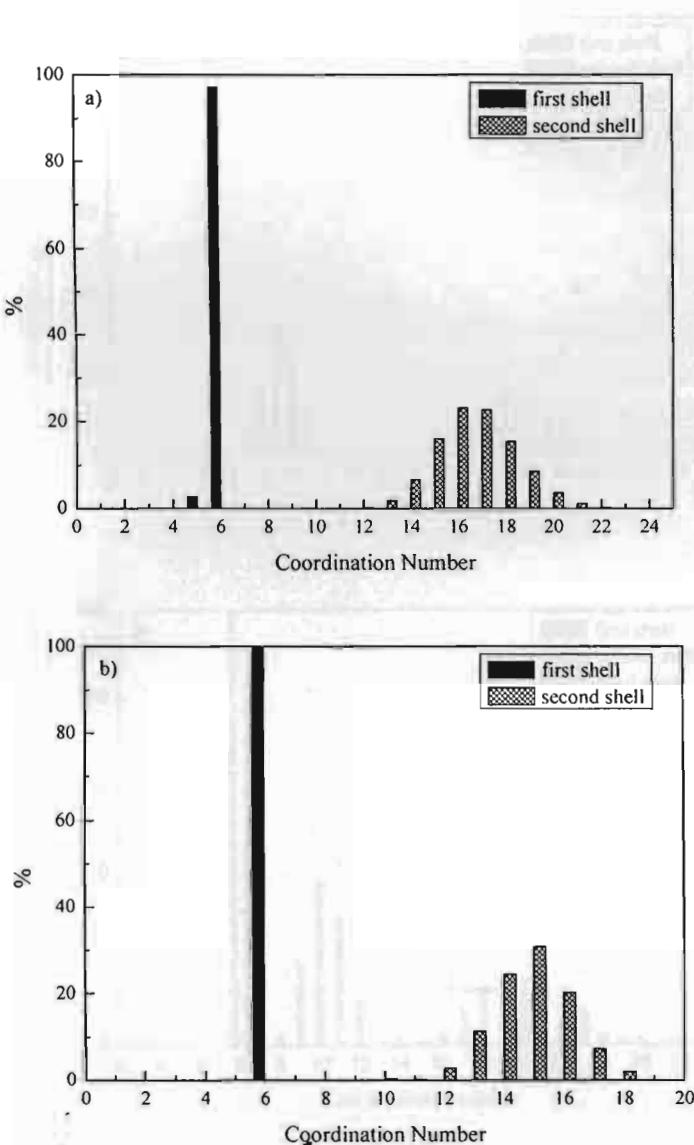
รูปที่ 2. (a) $\text{Ru}^{3+}\text{-O}$ และ (b) $\text{Ru}^{3+}\text{-H}$ radial distribution functions และ corresponding integration numbers.

ตารางที่ 2 แสดงค่าระยะทางต่างๆ และเลขโคลอร์คิเนชันของชั้นชอลเวชันที่ 1 และ 2 ได้จากการคำนวณแบบจำลองพลวัตโมเลกุลแบบต่างๆสำหรับ Ru^{2+} และ Ru^{3+} ในน้ำ

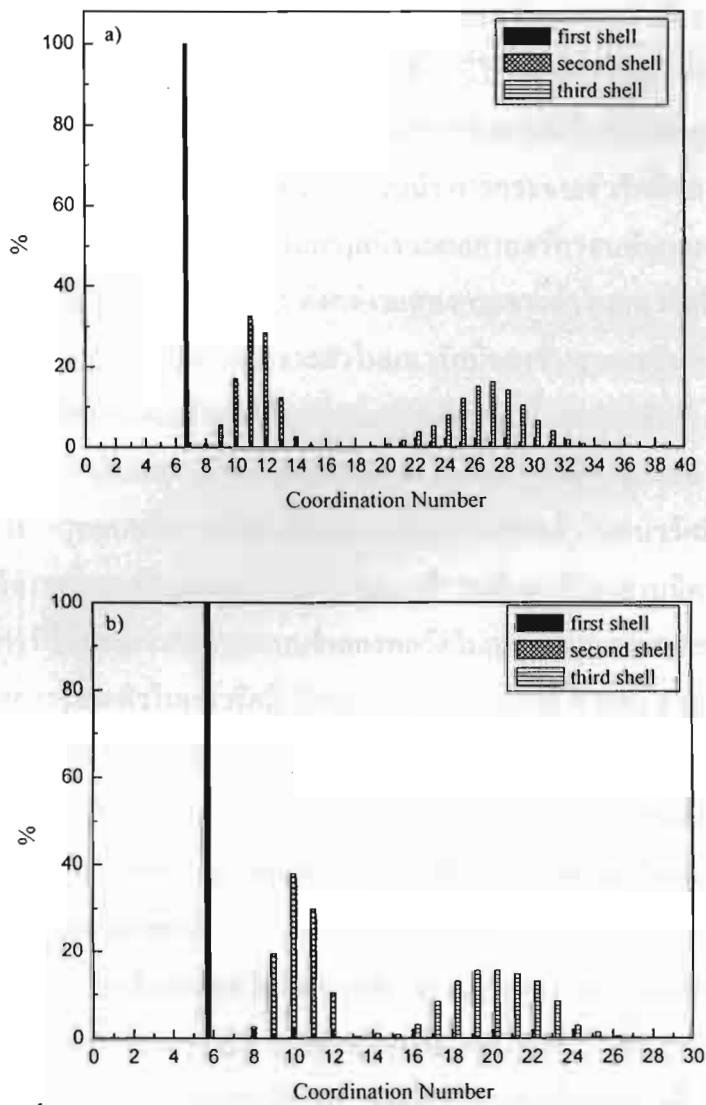
Solute	ion/water	r_{M1}	r_{m1}	n_1	r_{M2}	r_{m2}	n_2	Method
Ru^{2+}	1/499	2.34	3.07	9.0	4.39	5.49	22.1	2-body MD
Ru^{2+}	1/499	2.46	3.43	5.9	4.99	5.56	16.7	3-body MD
Ru^{2+}	1/499	2.42	3.11	6.0	4.91	5.46	14.8	QM/MM
Ru^{3+}	1/499	2.17	2.83	8.9	4.15	5.30	22.5	2-body MD
Ru^{3+}	1/499	2.16	2.63	7.0	4.83	5.25	11.3	3-body MD
Ru^{3+}	1/499	2.10	2.25	6.0	4.59	5.17	10.3	QM/MM

จากผลการคำนวณพบว่า แบบจำลองพลวัตโมเลกุลแบบอันตรกิริยาคู่ของ Ru^{2+} ในน้ำมีเลขโคลอร์คิเนชันเท่ากับ 9 และ 22 (ตารางที่ 2) สำหรับชั้นชอลเวชันที่ 1 และ 2 ตามลำดับ ซึ่งไม่สอดคล้องกับผลการทดลองที่มีเลขโคลอร์คิเนชันเท่ากับ 6 สำหรับชั้นชอลเวชันที่ 1 และ 2 ตามลำดับ ซึ่งไม่ใช้แบบจำลองพลวัตโมเลกุลแบบอันตรกิริยาคู่ไม่เหนาะสมสำหรับใช้อธิบายสมบัติทางโครงสร้างของ Ru^{2+} ในน้ำในขณะที่การคำนวณแบบจำลองพลวัตโมเลกุลแบบที่รวมอันตรกิริยาสามมีเลขโคลอร์คิเนชันเท่ากับ 5.9 และ 16.7 (ตารางที่ 2, รูปที่ 3a และ 3b) สำหรับชั้นชอลเวชันที่ 1 และ 2 ตามลำดับ จากการคำนวณดังกล่าวเลขโคลอร์คิเนชันสำหรับชั้นชอลเวชันที่ 1 มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับการคำนวณที่ได้จากแบบจำลองพลวัตโมเลกุลแบบอันตรกิริยาคู่ แต่ยังมีค่าน้อยกว่าผลการทดลอง (เลขโคลอร์คิเนชันเท่ากับ 6) จากรูปที่ 1a และ 1b แสดงให้เห็นว่าการคำนวณแบบจำลองพลวัตโมเลกุลที่รวมกลศาสตร์ค่อนตัมและกลศาสตร์โมเลกุล (QM/MM) ของ Ru^{2+} ในน้ำ มีค่าเลขโคลอร์คิเนชันสำหรับชั้นชอลเวชันที่ 1 มีค่าเท่ากับ 6 และ เลขโคลอร์คิเนชันสำหรับชั้นชอลเวชันที่ 2 มีค่าเท่ากับ 14.8 ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองเป็นอย่างดี โดยการกระจายตัวในแนวรัศมีของชอลเวชันที่ 1 (Ru^{2+} -O) มีค่าเท่ากับ 2.34 \AA และ การกระจายตัวในแนวรัศมีของชอลเวชันที่ 2 มีค่าเท่ากับ 4.39 \AA เมื่อเปรียบเทียบกับผลการคำนวณที่ได้จากแบบจำลองพลวัตโมเลกุลแบบที่รวมอันตรกิริยาสาม พบว่าการกระจายตัวในแนวรัศมีของชอลเวชันที่ 1 ที่ได้จากการคำนวณแบบจำลองพลวัตโมเลกุลแบบที่รวมอันตรกิริยาสามมีค่ามากกว่าค่าการกระจายตัวในแนวรัศมีดังกล่าวที่ได้จากการคำนวณแบบจำลองพลวัตโมเลกุลที่รวมกลศาสตร์ค่อนตัมและกลศาสตร์โมเลกุล โดยกระจายตัวในแนวรัศมีดังกล่าวมีค่าเท่ากับ 2.46 \AA และ 4.99 \AA สำหรับชั้นชอลเวชันที่ 1 และ 2 ตามลำดับ จากการคำนวณแสดงให้เห็นว่าการรวมอันตรกิริยาสามเป็นเพียงความต้องการพื้นฐานสำหรับการ

อธิบายสมบัติทางโครงสร้างที่ถูกต้องกว่าการคำนวณแบบที่รวมเฉพาะอันตรกิริยาคู่เท่านั้น แต่อย่างไรก็ตามการคำนวณแบบจำลองพลวัต ไม่เกลูลที่รวมกลศาสตร์ควบคุมต้มและกลศาสตร์ไม่เกลูลให้ผลที่ถูกต้องตรงกับผลการทดลองที่สุด



รูปที่ 3. การกระจายตัวของเลขโකออร์ดิเนชันของชั้นชุดล่างที่ 1 และ 2 ของ Ru^{2+} ที่ได้จากการคำนวณแบบจำลองพลวัต ไม่เกลูลแบบ (a) three-body corrected MD และ (b) QM/MM MD



รูปที่ 4. การกระจายตัวของเลขโภคปรดิเนชันของชั้นชอลเวชันที่ 1 และ 2 ของ Ru^{3+} ที่ได้จากการคำนวณแบบจำลองพลวัตโมเลกุลแบบ (a) three-body corrected MD และ (b) QM/MM MD

จากการคำนวณพบว่า แบบจำลองพลวัตโมเลกุลแบบอันตรกิริยาคู่ของ Ru^{3+} ในน้ำมีเลขโภคปรดิเนชันเท่ากับ 8.9 และ 22.5 (ตารางที่ 2) สำหรับชั้นชอลเวชันที่ 1 และ 2 ตามลำดับ ผลที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับผลการคำนวณแบบจำลองพลวัตโมเลกุลแบบอันตรกิริยาคู่ของ Ru^{2+} โดยเลขโภค

ออกอร์ดิเนชันดังกล่าวมีค่ามากกว่าที่ได้จากการทดลอง โดยเทคนิคเอกซ์เรย์ แสดงให้เห็นว่า แบบจำลองพลวัต โมเลกุลแบบอันตรกิริยาคู่ไม่เหมาะสมสำหรับใช้อธิบายสมบัติทาง โครงสร้างของ Ru^{2+} และ Ru^{3+} ในน้ำใน ขณะที่การคำนวณแบบจำลองพลวัต โมเลกุลแบบที่รวมอันตรกิริยาสามมิ-เลข โคลอร์ดิเนชันเท่ากับ 7.0 และ 11.3 (ตารางที่ 2, รูปที่ 4a และ 4b) สำหรับชั้นชอลเวชันที่ 1 และ 2 ตามลำดับ จากการคำนวณดังกล่าวเลข โคลอร์ดิเนชันสำหรับชั้นชอลเวชันที่ 1 มีค่าลดลงแต่ยังคง มีค่ามากกว่าเลข โคลอร์ดิเนชันสำหรับชั้นชอลเวชันที่ 1 ที่ได้จากการทดลอง (เลข โคลอร์ดิเนชัน เท่ากับ 6) แสดงให้เห็นว่าการรวมอันตรกิริยาสามมิ-เลขสำหรับการสร้างฟังก์ชันศักย์ ยังไม่เพียงพอ สำหรับการอธิบายสมบัติทาง โครงสร้างของ Ru^{3+} ในน้ำ การกระจายตัวร่วมกันของชั้นชอลเวชันของ Ru^{3+} ในน้ำที่คำนวณโดยแบบจำลองพลวัต โมเลกุลที่รวมกลศาสตร์ค่อนต้มและกลศาสตร์โมเลกุล (QM/MM) แสดงดังรูปที่ 2a และ 2b จากรูปดังกล่าวแสดงกระจายตัวในแนวรัศมีของชั้นชอลเวชัน ที่ 1 (Ru^{3+} -O) มีค่าเท่ากับ 2.10 Å และ กระจายตัวในแนวรัศมีของชั้นชอลเวชันที่ 2 มีค่าเท่ากับ 4.59 Å ซึ่งสอดคล้องกับเลข โคลอร์ดิเนชันเท่ากับ 6 และ 10.3 สำหรับชั้นชอลเวชันที่ 1 และ 2 ตามลำดับ โดยค่าดังกล่าวสอดคล้องกับผลการทดลองเป็นอย่างดี เมื่อเปรียบเทียบกับผลการคำนวณที่ได้จากการ แบบจำลองพลวัต โมเลกุลแบบที่รวมอันตรกิริยาสาม พนว่ากระจายตัวในแนวรัศมีของชั้นชอลเวชัน ที่ 1 ที่ได้จากการคำนวณแบบจำลองพลวัต โมเลกุลแบบที่รวมอันตรกิริยาสามมิ-ค่ามากกว่ากระจายตัว ในแนวรัศมีดังกล่าวที่ได้จากการคำนวณแบบจำลองพลวัต โมเลกุลที่รวมกลศาสตร์ค่อนต้มและกล ศาสตร์โมเลกุล โดยกระจายตัวในแนวรัศมี ดังกล่าวมีค่าเท่ากับ 2.16 Å และ 4.83 Å สำหรับชั้นชอล เวชันที่ 1 และ 2 ตามลำดับ ซึ่งผลการคำนวณดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าการรวมอันตรกิริยาสามยังไม่ เพียงพอสำหรับการอธิบายสมบัติทาง โครงสร้างที่ถูกต้อง โดยจากการคำนวณแบบจำลองพลวัต โมเลกุลที่รวมกลศาสตร์ค่อนต้มและกลศาสตร์โมเลกุลให้ผลที่สอดคล้องกับผลการทดลองที่สุด

2.3.4 สมบัติทางพลศาสตร์

จากการคำนวณแบบจำลองพลวัต โมเลกุลที่รวมกลศาสตร์ค่อนต้มและกลศาสตร์โมเลกุล ของ Ru^{2+} และ Ru^{3+} ในน้ำ ไม่พบว่ามีการแลกเปลี่ยน โมเลกุลน้ำระหว่างชั้นชอลเวชันที่ 1 และชั้น ชอลเวชันที่ 2 ทั้ง Ru^{2+} และ Ru^{3+} เพื่อพบว่ามีการแลกเปลี่ยน โมเลกุลน้ำระหว่างชั้นชอลเวชันที่ 2 และ บล็อก ในการคำนวณนี้ทำการประมาณค่าเวลาเฉลี่ยของการอาศัยอยู่ในชั้นชอลเวชัน โดยมีค่าเวลา เฉลี่ยของการอาศัยอยู่ในชั้นชอลเวชันสำหรับชั้นชอลเวชันที่ 2 มีค่าเท่ากับ 7.1 และ 6.5 สำหรับ Ru^{2+} และ Ru^{3+} ตามลำดับ

จากการคำนวณสรุปได้ว่า แบบจำลองพลวัต โมเลกุลแบบอันตรกิริยาคู่ไม่สามารถ อธิบายสมบัติทาง โครงสร้างและสมบัติทางพลศาสตร์ได้ ในขณะที่แบบจำลองพลวัต โมเลกุลแบบ อันตรกิริยาสาม ได้แก้ไขความผิดพลาดของสมบัติทาง โครงสร้างที่ได้จากการคำนวณแบบจำลองพลวัต โมเลกุล แบบอันตรกิริยาคู่แต่ไม่ทั้งหมด การคำนวณแบบจำลองพลวัต โมเลกุลที่รวมกลศาสตร์ค่อนต้ม

และกลศาสตร์โนมเลกุลเหมาะสำหรับใช้อธิบายสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางพลศาสตร์ของ Ru^{2+} และ Ru^{3+} ในน้ำ

3. ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

- **Kritayakornupong C.**, Hannongbua S., "Structure and Dynamics of high-spin Ru^{2+} in Aqueous Solution: *ab initio* QM/MM molecular dynamics simulation", *Chem. Phys.*, 2007; 332: 95-101.

- **Kritayakornupong C.**, "Ab initio QM/MM Molecular Dynamics Simulations of Ru^{3+} in Aqueous Solution", *Chem. Phys. Lett.*, 2007; 441: 226-231.

4. กิจกรรมอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องได้แก่

- **Kritayakornupong, C.**, Hannongbua, S., and Rode, B.M., 2005, "*Ab initio* QM/MM Molecular Dynamics Simulations of $\text{Ru}(\text{II})$ Ion in Dilute aqueous Solution", The 11th Asian Chemical Congress (11th ACC), August 24-26, Korea University, Seoul, Korea.

ภาคผนวก



Structure and dynamics of high-spin Ru^{2+} in aqueous solution: *Ab initio* QM/MM molecular dynamics simulation

Chinapong Kritayakornupong ^{a,*}, Supot Hannongbua ^b

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok 10140, Thailand

^b Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

Received 3 August 2006; accepted 27 November 2006

Available online 9 December 2006

Abstract

The structural and dynamical properties of high-spin Ru^{2+} in aqueous solution have been theoretically studied using molecular dynamics (MD) simulations. The conventional MD simulation based on pair potentials gives the overestimated average first shell coordination number of 9, whereas the value of 5.9 was observed when the three-body corrected function was included. A combined *ab initio* quantum mechanical/molecular mechanical (QM/MM) molecular dynamics simulation has been performed to take into account the many-body effects on the hydration shell structure of Ru^{2+} . The most important region, the first hydration shell, was treated by *ab initio* quantum mechanics at UHF level using the SBKJC VDZ ECP basis set for Ru^{2+} and the 6-31G* basis sets for water. An exact coordination number of 6 for the first hydration shell was obtained from the QM/MM simulation. The QM/MM simulation predicts the average Ru^{2+} –O distance of 2.42 Å for the first hydration shell, whereas the values of 2.34 and 2.46 Å are resulted from the pair potentials without and with the three-body corrected simulations, respectively. Several other structural properties representing position and orientation of the solvate molecules were evaluated for describing the hydration shell structure of the Ru^{2+} ion in dilute aqueous solution. A mean residence time of 7.1 ps was obtained for water ligands residing in the second hydration shell.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Hydrated Ru^{2+} ion; High-spin Ru^{2+} ; QM/MM molecular dynamics simulation

1. Introduction

Among the transition metal ions, ruthenium is one of the rich aqueous chemistry examples of the cationic aqua species, due to the oxidation states of +2, +3, and +4 all being observed [1,2]. $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ is an active catalyst for a number of alkene isomerisations. A highly oxidizing and toxic tetraoxide of ruthenium was found in gas phase while the *para*-toluene sulphonic (pts) salt $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{pts})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and its X-ray structure were evaluated in crystal form [3]. The aqua $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ complexes in T_h (high-spin) and D_{3d} (low-spin) symmetries were theoretically studied using CASSCF level of theory [4]. These data indicated that the low-spin $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ is more stable than

the high-spin states. The aqueous Ru^{2+} / Ru^{3+} redox reaction was investigated using the Car-Parrinello molecular dynamics simulation at 300 K. It was found that aqueous Ru^{2+} can be reversibly transformed to Ru^{3+} [5]. The reaction of water with transition metal cations in both high- and low-states has been investigated using DFT theory [6–8]. The results show that the spin state plays a significant role to the reactivity of cations with water. Therefore, understanding of the structural, kinetic, and thermodynamic properties of transition metal ion in aqueous solution in general and in particular in the high-spin Ru^{2+} form is a very important for their chemistry, biochemistry, and the most importantly catalytic processes [9].

Computer simulations such as Monte Carlo (MC) and molecular dynamics (MD) simulations are of increasing importance to reveal details of structural and dynamical properties of hydrated metal ions in solution, which are

* Corresponding author.

E-mail address: chinapong.kri@kmutt.ac.th (C. Kritayakornupong).

difficult to determine experimentally. Classical simulations based on pair interaction potentials have been demonstrated in several cases that they are not adequate for these investigations. For highly charged cations, the inclusion of three-body interactions has generally been recognized as a significant improvement of the results [10–12]. To reliably correct the effects of many-body contributions, *ab initio* quantum mechanical/molecular mechanical (QM/MM) molecular dynamics simulation has been introduced and successfully performed for evaluating structural and dynamical properties of various ions in solutions [13–18]. In the QM/MM simulations, the system is divided into two regions, which are QM and MM regions. The QM region included all particles within the first hydration shell of Ru^{2+} was treated by *ab initio* quantum mechanics at the Hartree–Fock level, whereas the MM region was represented by the *ab initio* fitted potential including the three body correction function. In the present work, a classical and a QM/MM molecular dynamics simulation at the Hartree–Fock level have been performed for a system consisting of one Ru^{2+} ion in high-spin state plus 499 water molecules. Properties of the hydrated ion have been evaluated in terms of radial distribution functions, coordination numbers, angular distributions, θ -angle distributions, tilt angle distributions, and mean ligand residence time.

2. Methodology

2.1. Construction of potential functions

The pair potential for the Ru^{2+} – H_2O interaction was newly constructed, applying the SBKJC VDZ ECP basis set for Ru^{2+} [19] and the 6-31G* basis set for hydrogen and oxygen atoms [20]. A total of 3310 pair interaction energy points covering distances up to 12 Å and all angular orientations of the ligand were fitted with the Levenberg–Marquardt algorithm to the following analytical formula:

$$\Delta E_{2\text{bd}} = \frac{A_0}{r_{\text{Ru}^{2+}-\text{O}}^4} + \frac{B_0}{r_{\text{Ru}^{2+}-\text{O}}^6} + \frac{C_0}{r_{\text{Ru}^{2+}-\text{O}}^{10}} + \frac{D_0}{r_{\text{Ru}^{2+}-\text{O}}^{12}} + \frac{q_0 q_{\text{Ru}^{2+}}}{r_{\text{Ru}^{2+}-\text{O}}} + \sum_{i=1}^2 \left(\frac{A_H}{r_{\text{Ru}^{2+}-\text{H}_i}^4} + \frac{B_H}{r_{\text{Ru}^{2+}-\text{H}_i}^5} + \frac{C_H}{r_{\text{Ru}^{2+}-\text{H}_i}^6} + \frac{q_H q_{\text{Ru}^{2+}}}{r_{\text{Ru}^{2+}-\text{H}_i}} \right) \quad (1)$$

All UHF-SCF calculations which represent the high-spin state of Ru^{2+} were performed by Gaussian 03 program

[21]. The final optimized parameters are listed in Table 1. The three-body corrections for 16,848 energy surface points were calculated and fitted to the function

$$\Delta E_{3\text{bd}} = A_1 e^{-A_2(r_{\text{Ru}^{2+}-\text{O}_1} + r_{\text{Ru}^{2+}-\text{O}_2})} e^{(-A_3 r_{\text{O}_1-\text{O}_2})} \times (r_{\text{CL}} - r_{\text{Ru}^{2+}-\text{O}_1})^2 (r_{\text{CL}} - r_{\text{Ru}^{2+}-\text{O}_2})^2 \quad (2)$$

where $r_{\text{Ru}^{2+}-\text{O}_1}$ and $r_{\text{Ru}^{2+}-\text{O}_2}$ are the ruthenium–oxygen distances for water molecules one and two, respectively. $r_{\text{O}_1-\text{O}_2}$ is the distance between the two oxygens of the two water molecules. The cutoff limit r_{CL} is set to 6.0 Å. The fitting parameters A_1 , A_2 , and A_3 are summarized in Table 1.

All simulations were performed for a system that consisted of one Ru^{2+} plus 499 water molecules in a cubic periodic box, with a box length of 24.7 Å at 298.16 K in a canonical NVT-ensemble. The density was assumed to be the same as that of pure water (0.997 g cm^{−3}). The time step was set to 0.2 fs with respect to the hydrogen motion. The BJH-CF2 water model [22,23] was employed for describing interactions between water molecules in the MM region. The reaction field [24] was applied to take into account long-range interactions. For Coulombic interactions, a radial cutoff limit was set to half the box length, and it was set to 5 Å and 3 Å for non-Coulombic O–H and H–H interactions, respectively. This criteria was successfully applied in the previous studies [10,14–18].

A classical molecular dynamics simulation using pair potentials was performed starting from a random configuration followed by the three-body corrected simulation with 20 ps for re-equilibration and a further 180 ps for evaluations. Finally, the QM/MM molecular dynamics simulation was performed at the unrestricted Hartree–Fock (UHF) level using the same basis sets previously applied in the developments of the pair potentials and the three-body correction functions. The QM region was chosen at the diameter of 8.0 Å, which still includes a small part of the second hydration shell of the Ru^{2+} (estimated from the radial distribution function yielded from the classical simulations). An interval of 0.2 Å was applied for the smoothing function [25]. The simulation time of 4 ps was needed for re-equilibration, and further 16 ps were utilized for data sampling.

The rates of water exchange processes in the hydration shell of Ru^{2+} were evaluated by means of mean residence times (MRT). In this work, all MRT values were calculated using the ‘direct method’ [26], accounting for all actually

Table 1

Final optimized parameters of the analytical pair potential functions and three-body correction function^a

Pair	A (kcal mol ^{−1})	B (kcal mol ^{−1})	C (kcal mol ^{−1})	D (kcal mol ^{−1})
Ru^{2+} –O	−3936.8322452 Å ⁴	16545.9356601 Å ⁶	−54557.7136891 Å ¹⁰	58819.2946853 Å ¹²
Ru^{2+} –H	2309.5171157 Å ⁴	−8132.6504612 Å ⁵	8664.5447204 Å ⁶	
	A_1 (kcal mol ^{−1} Å ⁴)	A_2 (Å ^{−1})	A_3 (Å ^{−1})	
3-Body O– Ru^{2+} –O	0.1856832	−0.0822975	0.5259835	

^aCharges on O and H, taken from the CF2 water–water interaction potential, are −0.6598 and 0.3299, respectively.

incoming and outgoing ligands. The mean residence time according to the direct method is defined as

$$\tau = \frac{t_{\text{sim}} \text{CN}_{\text{av}}}{N_{\text{ex}}} \quad (3)$$

where t_{sim} is the simulation time, CN_{av} is the average coordination number and N_{ex} is the registered number of exchange events. Further dynamical data, such as the 'lability' of the hydration shell was measured by the number and 'sustainability' of water exchange processes. This allows to determine the number of exchange events which lead to longer-lasting changes in the hydration structure, i.e., by comparing the number of all transitions through a shell boundary (N_{ex}^0), to the number of changes persisting after 0.5 ps ($N_{\text{ex}}^{0.5}$), resulting in a sustainability coefficient,

$$S_{\text{ex}} = \frac{N_{\text{ex}}^{0.5}}{N_{\text{ex}}^0} \quad (4)$$

where N_{ex} is the number of exchange events registered for $t^* = 0$ and 0.5 ps, respectively [26]. The average number of attempts leading to a successful exchange event is then given by the inverse value $1/S_{\text{ex}}$.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

The structural properties of the hydrated Ru^{2+} were elucidated in terms of radial distribution functions (RDFs), coordination numbers and angular distributions. The resulting Ru^{2+} –O and Ru^{2+} –H RDFs extracted from the three-body corrected and QM/MM molecular dynamics simulations are illustrated in Fig. 1 together with their integration numbers. The characteristics of the Ru^{2+} –O RDF are summarized in Table 2. The Ru^{2+} –O RDFs for all simulations further exhibit a well-defined second hydration shell, i.e., the first hydration shell is clearly separated from the second one where its minimum approach zero at ~ 4 Å. The Ru^{2+} –O distances obtained from different spin states and method used were also given for comparison [3–5].

A classical simulation based on pair potential functions gives the Ru^{2+} –O RDF peaks at 2.34 and 4.39 Å representing its first and second hydration shells, respectively. The corresponding first shell coordination number, integrated up to the first minimum, is 9 water molecules. With the three-body correction terms, the average Ru^{2+} –O distances for the first two shells are 2.46 Å and 4.99 Å, respectively. Here, the first hydration shell of Ru^{2+} prefers the coordination number of 5.9. It can be clearly seen that the pair approximation overestimates density of the first hydration shell, the radius of the coordination shell is smaller while the coordination number is higher in comparison to those of the simulation including three-body correction terms.

For the QM/MM molecular dynamics simulation, the first peak of the Ru^{2+} –O RDF appears at 2.42 Å, slightly shorter than that obtained from the classical simulation including the three-body correction function. This leads

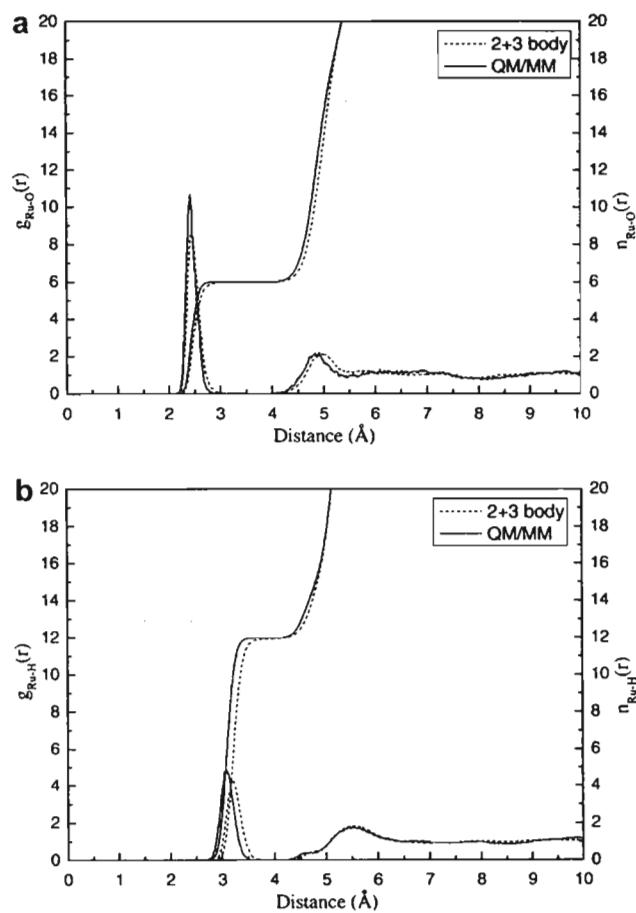


Fig. 1. (a) Ru^{2+} –O and (b) Ru^{2+} –H radial distribution functions and their corresponding integration numbers.

to a coordination number of 6 water molecules. This value is almost the same as that detected by the three-body corrected simulation. The Ru^{2+} –O distance in a high-spin configuration of the Ru^{2+} obtained from QM/MM simulation is slightly larger than that of 2.38 Å observed using the CASSCF method (Table 2) [4].

The Ru^{2+} –O distance for high-spin state is significant larger than that of the low-spin configuration. The distance for the low-spin Ru^{2+} of 2.12 Å was reported from X-ray crystal structure of the *para*-toluene sulphonic salt, $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{pts}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3]. With an EXAFS technique [27], the Ru^{2+} –O distance of 2.11 Å was yielded. An average Ru^{2+} –O distance of 2.18 Å was predicted from the Car-Parrinello molecular dynamics simulation [5]. The low-spin ground state of the hydrated Ru^{2+} was also calculated using the CASSCF method resulting the Ru^{2+} –O distance of 2.20 Å [4]. These results indicate that Ru^{2+} –O distance for high-spin state is significant larger than that of low-spin configuration.

Significant difference was observed on the QM/MM and the three-body corrected Ru^{2+} –H RDFs (Fig. 1b) showing sharp first peaks centered at 3.09 Å and 3.22 Å, respectively. The difference of 0.07 Å is significantly longer than

Table 2

Characteristic values of the radial distribution functions, $g_{\text{zf}}(r)$, for Ru^{2+} in water, determined by different molecular dynamics simulation methods^a where the corresponding data taken from literatures was also given

Phase	Spin state	r_{M1}	r_{m1}	n_1	r_{M2}	r_{m2}	n_2	Method	Reference
Aqueous	High	2.34	3.07	9.0	4.39	5.49	22.1	2-Body MD	This work
Aqueous	High	2.46	3.43	5.9	4.99	5.56	16.7	3-Body MD	This work
Aqueous	High	2.42	3.11	6.0	4.91	5.46	14.6	QM/MM	This work
Gas	High	2.38	—	6	—	—	—	CASSCF	[4]
Gas	Low	2.20	—	6	—	—	—	CASSCF	[4]
Crystal	Low	2.12	—	6	—	—	—	X-ray	[3]
Aqueous	Low	2.11	—	6	—	—	—	EXAFS	[27]
Aqueous	Low	2.18	—	6	—	—	—	CP-MD	[5]

^a r_{M1} , r_{M2} and r_{m1} , r_{m2} are the distances in Å, where $g_{\text{zf}}(r)$ has the first and second maxima and the first and second minima, respectively. n_1 and n_2 are coordination numbers of the first and second shells, respectively.

that of 0.04 Å for the Ru^{2+} –O RDFs, the distances to the first maxima of the Ru^{2+} –O RDFs obtained from the QM/MM and the three-body corrected ones are 2.42 Å and 2.46 Å, respectively (see Fig. 1a). This indicates different orientation of the ligands present in the first solvation shell, in comparison between the two simulations. Such behavior can be clearly understood in terms of tilt angle which was given and discussed later. In addition, the small and pronounced intermediate peak located in the range 4.2–4.8 Å of both Ru^{2+} –H RDFs indicates a preferential orientation of some of the second shell ligands. This is similar to those observed for Cr^{3+} [16], Fe^{2+} [28], and Co^{2+} [29].

Distributions of the first and second shells coordination numbers integrated up to their minima (see Table 2) for the classical simulation including the three-body correction terms and the QM/MM simulations have also been evaluated and depicted in Fig. 2a and b, respectively. Distribution of the first shell coordination numbers obtained from the two simulations is slightly different in which an exact value of 6 was yielded for the QM/MM while the coordination number of 5 is also detected for the three-body corrected simulation. For the second hydration shell, the QM/MM leads to a more rigid solvation, narrower distribution, in comparison to the three-body corrected simulation, with the average values of 14.6 and 16.7 water molecules, respectively. These results indicate that even beyond the QM region the many-body effects in the first hydration shell still play role due to first-shell ligand reorientations and charge transfer induced by such effects.

To understand more details of the orientation of the ligand in the first solvation shell, distribution of the O– Ru^{2+} –O angle was calculated and plotted in Fig. 3. The QM/MM MD predicts two peaks with the maxima at 89° and 167°, corresponding to the octahedral structure of the $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ complex. These two angles are about 5° larger than that obtained from the three-body corrected simulation.

The hydration structure can be further discussed on the basis of orientation of the ligands around the Ru^{2+} . Therefore, two different angles were considered. Angle θ is defined by the vector pointing along the Ru^{2+} –O axis

and the dipole vector of the ligand. The tilt angle (τ) is projection of the Ru^{2+} –O axis onto the plane spanned by the two O–H vectors, molecular plane of water molecule. Fig. 4 shows distribution of cosine of angle θ for the first and second hydration shells obtained from the three-body corrected and the QM/MM molecular dynamics simulations. For the second hydration shell, the three-body corrected and the QM/MM molecular dynamics simulations

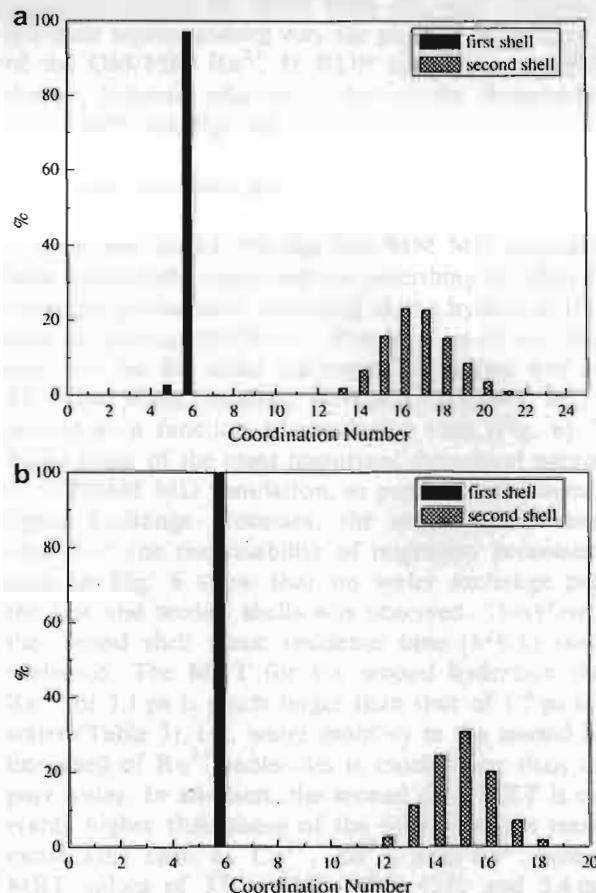


Fig. 2. Distribution of first and second shell coordination numbers of the Ru^{2+} , obtained from (a) the three-body corrected MD and (b) QM/MM MD.

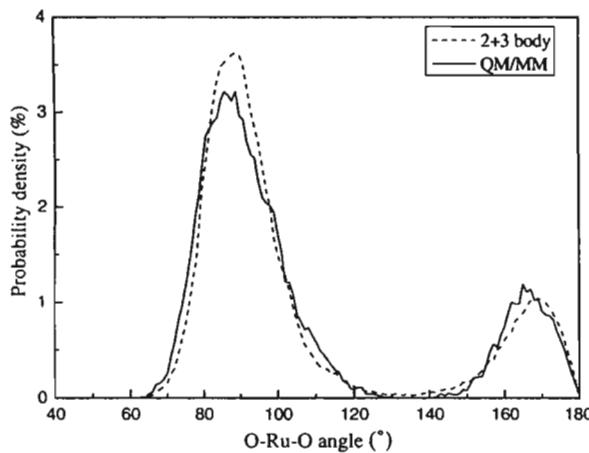


Fig. 3. Distribution of the O–Ru²⁺–O angles for the first hydration shell, obtained from the three-body corrected and the QM/MM MD.

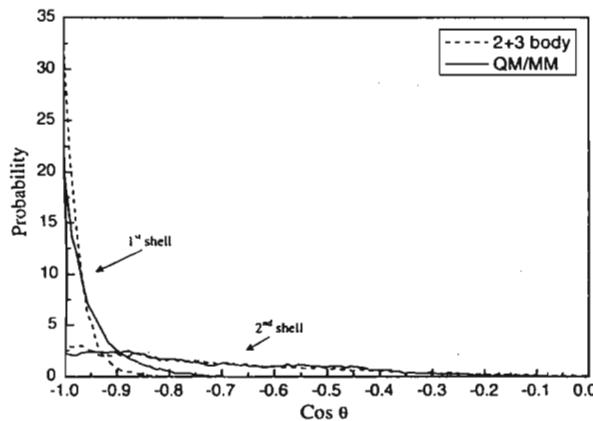


Fig. 4. Distribution of the cosine of the angle θ between the Ru²⁺–O vector and the dipole vector of water molecules for the first and second hydration shells obtained from the three-body corrected (dashed line) and the QM/MM (full line) MD.

give similar distribution curves ranging from -1.0 to -0.2 (80 – 180°). Changes were detected for the first hydration shell in which ligand orientation for the three-body corrected simulation is less flexible, the peak is narrower covered from -1.0 to -0.8 . For QM/MM simulation, the peak appears at -1.0 with long tail towards -0.7 indicating flexibility of the solvated water in terms of molecular orientation. These characters are similar to those reported for the Cd²⁺ [14] and Fe²⁺ [28].

Significant changes were detected for the tilt angle shown in Fig. 5, especially on the characteristics of its first peak. A pronounced peak yielded from the three-body corrected MD indicates strong ion–dipole interaction, i.e., molecular plane of water was induced to lie sharply on the Ru²⁺–O axis. Situation is rather different for the orientation of water molecules in the first solvation shell obtained from the QM/MM MD in which the peak is much broader and starts to be detected earlier, compared to that of the three-body corrected one. The difference

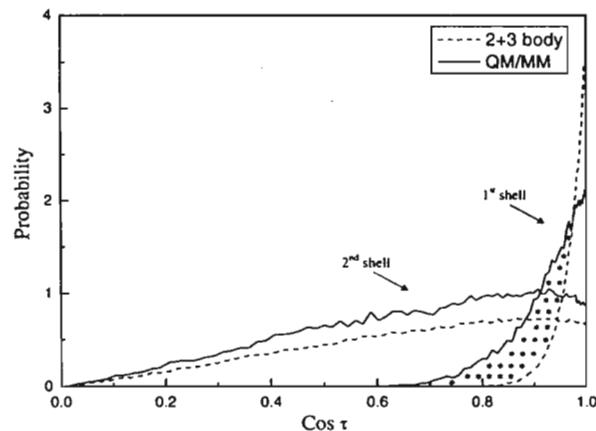


Fig. 5. Distribution of the cosine of the tilt angle defined by the angle between the Ru²⁺–O axis projected on the plane spanned by the two O–H vectors for the first hydration shell obtained from the three-body corrected (dashed line) and the QM/MM (full line) MD where the difference between the areas under the two curves is labeled as grey.

between the areas under the two curves (labeled as grey in Fig. 5) is $\sim 50\%$ of the area under the three-body corrected first-peak. This indicates amount of water molecules, lying in the first hydration shell, that their molecular planes are tilted from the Ru²⁺–O axis. This is a clear understanding why the position of the first peak of the QM/MM Ru²⁺–H RDF appears at significantly shorter distance, relative to that of the three-body corrected MD (see Fig. 1b).

3.2. Ligand exchange processes

As it was found that the QM/MM MD approach has been successfully employed for describing ultrafast ligand exchange processes as occurring in the hydration shells of ions in solution [13,30–33]. Distribution of the Ru²⁺–O distances for the water molecules in the first and second hydration shells obtained from the QM/MM MD were plotted as a function of simulation time (Fig. 6). Table 3 lists some of the most important dynamical parameters of QM/MM MD simulation, in particular the number of ligand exchange processes, the mean ligand residence times and the sustainability of migration processes. The plots in Fig. 6 show that no water exchange between the first and second shells was observed. Therefore, only the second shell mean residence time (MRT) could be evaluated. The MRT for the second hydration shell of Ru²⁺ of 7.1 ps is much larger than that of 1.7 ps in pure water (Table 3), i.e., water mobility in the second hydration shell of Ru²⁺ molecules is much lower than that in pure water. In addition, the second shell MRT is considerably higher than those of the other divalent transition metal ions such as Cu²⁺, Zn²⁺, and Fe²⁺ where the MRT values of 3.0 ps [26], 3.3 ps [34], and 5.4 ps [28] were, respectively, reported. However, the value of 7.1 ps for Ru²⁺ is smaller than that of 10 ps observed for the Cd²⁺ [14]. The sustainability coefficient S_{ex} of

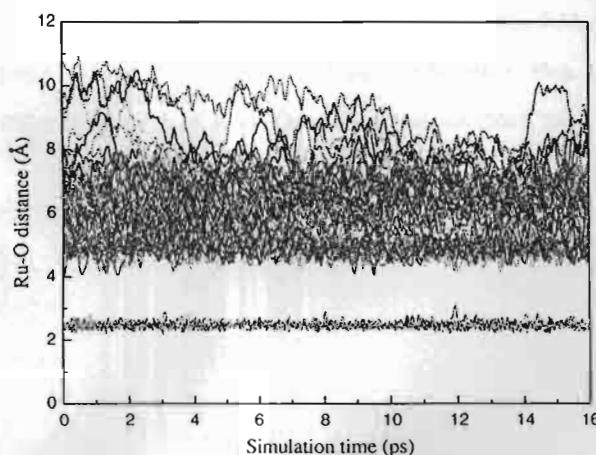


Fig. 6. The distribution of the Ru^{2+} –O distances as a function of simulation time for the water molecules in the first and second hydration shells obtained from the QM/MM MD.

Table 3

Mean ligand residence times and sustainability of migration processes to and from the second hydration shell of Ru^{2+}

Solute	t_{sim}	$t^* = 0 \text{ ps}$		$t^* = 0.5 \text{ ps}$		S_{ex}	$1/S_{\text{ex}}$
		N_{ex}^0	$t_{\text{H}_2\text{O}}^0$	$N_{\text{ex}}^{0.5}$	$t_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5}$		
Ru^{2+}	16.0	576	0.4	33	7.1	0.06	16.7
Bulk ^a	10.0	269	0.2	24	1.7	0.09	11.2

^a Values obtained from a QM/MM MD simulation of pure water [26].

Ru^{2+} has a value of 0.06, the corresponding $1/S_{\text{ex}}$ is 16.7, which means that about seventeen attempts to leave or enter the second hydration shell are needed to achieve one lasting exchange process.

4. Conclusion

During the past decade, the QM/MM MD technique was driven and became practically possible due to a rapid development of computer technology. By taking into account the many-body effects in an interesting domain, this method was, then, accepted to improve reliability of the simulation results, as referred to the experimental measurement. In this study, the QM/MM MD was used to examine solvation of the high-spin Ru^{2+} in aqueous solution. In comparison to the MD simulation including three-body correction function, it was found that the average first shell coordination number changes slightly from 5.9 to 6, the distribution of the coordination number takes place in the narrower range and their orientation was more flexible. The plots of angular distributions, representing molecular orientation indicate higher degree of flexibility for water molecules obtained from the QM/MM MD than that of the three-body corrected MD. The analysis of the numerous ligand exchange processes provided mean residence time of 7.1 ps for the second hydration shell.

Acknowledgment

Financial support by the Thailand Research Fund (Grant No. MRG4880148) is gratefully acknowledged.

References

- [1] K.R. Seddon, *Coord. Chem. Rev.* 41 (1982) 79.
- [2] J.A. Rard, *Chem. Rev.* 83 (1985) 1.
- [3] P. Bernhard, H.B. Burgi, J. Hauser, H. Lehmann, A. Ludi, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3936.
- [4] R. Åkesson, L.G.M. Pettersson, M. Sandström, U. Wahlgren, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 8691.
- [5] J. Blumberger, M. Sprik, *Theor. Chem. Acc.* 115 (2006) 113.
- [6] S. Chioldo, O. Kondakova, M.D.C. Michelini, N. Russo, E. Sicilia, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 1069.
- [7] A. Irigoras, O. Elizalde, I. Silanes, J.E. Fowler, J.M. Ugalde, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 114.
- [8] A. Irigoras, J.E. Fowler, J.M. Ugalde, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 8549.
- [9] H. Ohtaki, T. Radnai, *Chem. Rev.* 93 (1993) 1157.
- [10] C. Kritayakornupong, J.I. Yagüe, B.M. Rode, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 10584.
- [11] N.R. Texler, B.M. Rode, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 15714.
- [12] G.W. Marini, N.R. Texler, B.M. Rode, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 6808.
- [13] T.S. Hofer, A.B. Pribil, B.R. Randolph, B.M. Rode, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 14231.
- [14] C. Kritayakornupong, K. Plankenstein, B.M. Rode, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 10330.
- [15] C. Kritayakornupong, K. Plankenstein, B.M. Rode, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 6068.
- [16] C. Kritayakornupong, K. Plankenstein, B.M. Rode, *J. Comput. Chem.* 25 (2004) 1576.
- [17] C. Kritayakornupong, K. Plankenstein, B.M. Rode, *Chem. Phys. Chem.* 5 (2004) 1499.
- [18] C. Kritayakornupong, B.M. Rode, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 5065.
- [19] W.J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P.G. Jasien, *Can. J. Phys.* 70 (1992) 612.
- [20] P.C. Hariharan, J.A. Pople, *Theor. Chim. Acta* 87 (1973) 213.
- [21] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [22] F.H. Stillinger, A. Rahman, *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 666.
- [23] P. Bopp, G. Jancsó, K. Heinzinger, *Chem. Phys. Lett.* 98 (1983) 129.
- [24] D.J. Adams, E.H. Adams, G. Hills, *J. Mol. Phys.* 38 (1979) 387.
- [25] B.R. Brooks, R.E. Brucolieri, B.D. Olafson, D.J. States, S. Swaminathan, M. Karplus, *J. Comput. Chem.* 4 (1983) 187.
- [26] T.S. Hofer, H.T. Tran, C.F. Schwenk, B.M. Rode, *J. Comput. Chem.* 25 (2004) 211.
- [27] B.S. Brunschwig, C. Creutz, D.H. Macartney, T.-K. Sham, N. Sutin, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 74 (1982) 113.
- [28] T. Remsungen, B.M. Rode, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 2324.

- [29] R. Armunanto, C.F. Schwenk, A.H. Bambang Setiaji, B.M. Rode, Chem. Phys. 295 (2003) 63.
- [30] A. D’Incal, T.S. Hofer, B.R. Randolph, B.M. Rode, Phys. Chem. Chem. Phys. 8 (2006) 2841.
- [31] A. Tongraar, B.M. Rode, Chem. Phys. Lett. 409 (2005) 304.
- [32] T.S. Hofer, B.M. Rode, B.R. Randolph, Chem. Phys. 312 (2005) 81.
- [33] T.S. Hofer, B.R. Randolph, B.M. Rode, Chem. Phys. 323 (2006) 473.
- [34] M.Q. Fatmi, T.S. Hofer, B.M. Rode, B.R. Randolph, J. Chem. Phys. 123 (2005) 4514.

Ab initio QM/MM molecular dynamics simulations of Ru³⁺ in aqueous solution

Chinapong Kritayakornupong *

Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok 10140, Thailand

Received 11 April 2007; in final form 2 May 2007

Available online 10 May 2007

Abstract

Classical and *ab initio* quantum mechanical/molecular mechanical (QM/MM) molecular dynamics simulations have been performed to investigate structural and dynamical properties of the hydrated Ru³⁺. The average Ru³⁺–O distance evaluating in the QM/MM simulation is 2.10 Å for the first hydration shell, and the coordination numbers are 6/10 for first/second hydration shell. Several structural parameters such as angular distribution functions, and tilt- and θ -angle distributions were determined to characterize the hydration structure of Ru³⁺. Ligand exchange processes between the second hydration shell and the bulk occur with a mean residence time of 6.5 ps. © 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Structure and dynamics of hydrated Ru³⁺ have been an interesting subject for experimental [1–4] and theoretical [5–7] investigations. The yellow trivalent hexaaqua ion [Ru(H₂O)₆]³⁺ is prepared by air oxidation of purified solutions of [Ru(H₂O)₆]³⁺. The crystal structure of the [Ru(H₂O)₆](C₇H₇SO₃)₃·3H₂O was determined, with the average Ru–O distance of 2.029 Å [1]. Raman and infrared spectroscopic studies of the solid hexaaquaruthenium salt were performed in evaluating the force constant of the Ru³⁺–H₂O bond [3]. The all-horizontal D_{3d} geometry of the [Ru(H₂O)₆]³⁺ complex was studied by EPR and UV-vis techniques [4]. Using the CASSCF level of theory, the Ru³⁺–O distance of 2.090 Å was elucidated for the [Ru(H₂O)₆]³⁺ complex in T_h symmetry [5]. The Ru³⁺–O distance of 2.044 Å was calculated by the DFT method [6]. The Car–Parrinello molecular dynamics simulation of the hydrated Ru³⁺ was performed at 300 K [7]. An average Ru³⁺–O distance of 2.10 Å was obtained from this simulation. The understanding of structural and dynamical prop-

erties of hydrated Ru³⁺ is very important for the chemistry and toxicology of the ion [8].

Molecular dynamics (MD) simulations have become a common technique to study structural and dynamical properties of hydrated metal ions in solution. However, it has been shown in several cases that the results obtained from such simulations are highly sensitive to the accuracy of the potential functions [9,10]. The overestimated results obtained from classical simulations based on pair interaction potentials have been demonstrated by numerous works [9,10]. The inclusion of three-body corrections has been performed to adjust the overestimated interaction energies of pair potentials when dealing with highly charged transition metal ions [9–11]. In such cases, hydration numbers and reliable equilibrium distances of the first hydration shell can be obtained from the three-body corrected simulations. To include higher many-body contributions in the potential functions is a hardly feasible procedure. Therefore, the QM/MM formalism has been introduced for calculations including many-body interactions in simulations. In this formalism, the system is separated into two regions, namely QM and MM regions. The QM region including all particles within the first hydration shell of Ru³⁺ was treated by *ab initio* quantum mechanics at the Hartree–Fock level, whereas the MM region was

* Fax: +66 24708843.

E-mail address: chinapong.kri@kmutt.ac.th

described by the *ab initio* generated 2 + 3 body potentials. Combined *ab initio* quantum mechanical/molecular mechanical molecular dynamics (QM/MM MD) simulation has been successfully employed for determining structural and dynamical properties of various ions in solutions [12–17]. In the present work, a QM/MM molecular dynamics simulation at the Hartree–Fock level has been performed for a system consisting of one Ru^{3+} ion plus 499 water molecules. Structural and dynamical properties such as radial distribution functions, coordination numbers, angular distributions, θ -angle distributions, tilt angle distributions, and mean ligand residence time of the hydrated Ru^{3+} have been evaluated to investigate the influence of many-body effects by comparison to a classical simulation.

2. Methodology

2.1. Construction of potential functions

To describe MM interactions between species in the system, two- and three-body potential functions for $\text{Ru}^{3+}-\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{O}-\text{Ru}^{3+}-\text{H}_2\text{O}$ were newly constructed from *ab initio* quantum mechanical calculations at unrestricted Hartree–Fock (UHF) level. The SBKJC VDZ ECP basis set [18], omitting functions with exponent below 0.5, which are not appropriate for the ion, was used for Ru^{3+} , and the 6-31G* basis set [19] was employed for hydrogen and oxygen atoms. More than 2000 pair interaction energy points covering distances up to 12 Å and all angular orientations of the ligand were fitted with the Levenberg–Marquardt algorithm to the following analytical formula:

$$\Delta E_{2\text{bd}} = \sum_{ij} \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{B_{ij}}{r_{ij}^8} + \frac{C_{ij}}{r_{ij}^9} + \frac{D_{ij}}{r_{ij}^{12}} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right), \quad (1)$$

where A_{ij} , B_{ij} , C_{ij} , and D_{ij} are fitting parameters, r_{ij} is the distance between i th atom of H_2O and Ru^{3+} , q_i and q_j are the atomic net charges. The final optimized parameters are summarized in Table 1.

The three-body corrections for 20402 energy surface points were calculated and fitted to the function

$$\Delta E_{3\text{bd}} = A_1 e^{-A_2(r_{\text{Ru}^{3+}-\text{O}_1} + r_{\text{Ru}^{3+}-\text{O}_2})} e^{(-A_3 r_{\text{O}_1-\text{O}_2})} \times (r_{\text{CL}} - r_{\text{Ru}^{3+}-\text{O}_1})^2 (r_{\text{CL}} - r_{\text{Ru}^{3+}-\text{O}_2})^2 \quad (2)$$

with A_1 , A_2 , and A_3 being fitting parameters, $r_{\text{Ru}^{3+}-\text{O}_1}$ and $r_{\text{Ru}^{3+}-\text{O}_2}$ referring to the ruthenium–oxygen distances for water molecules one and two, respectively, and $r_{\text{O}_1-\text{O}_2}$ representing the distance between the two oxygens of the two water molecules. The cutoff limit r_{CL} is set to 6.0 Å. The fitting parameters of three-body correction function are also listed in Table 1. All UHF-SCF calculations were performed by the TURBOMOLE program [20–22].

The molecular dynamics simulation was carried out for the system consisting of one Ru^{3+} plus 499 water molecules in a cubic periodic box with a box length of 24.7 Å at 298.16 K in a canonical NVT-ensemble, which was realized by coupling to an external temperature bath. The density was assumed to be the same as that of pure water (0.997 g cm⁻³). For Coulombic interactions, a radial cutoff limit was set to half the box length, and it was set to 5 Å and 3 Å for non-Coulombic O–H and H–H interactions, respectively. A reaction field [23] was applied to take into account long-range interactions. Interactions between water molecules in the MM region were described by flexible Bopp–Jancsó–Heinzinger central-force water model (BJH-CF2) [24,25]. This model allows explicit hydrogen movements and thus gives access to the intramolecular vibrations of water also outside the QM region. The time step was set to 0.2 fs with respect to the hydrogen motion.

A classical molecular dynamics simulation using pair potentials was performed first, starting from a random configuration. Subsequently, the three-body corrected simulation was carried out, starting from the equilibrium configuration of the pair potential simulation. The system was re-equilibration for 20 ps and a further 180 ps provided the data for sampling. Finally, the QM/MM molecular dynamics simulation was performed at the unrestricted Hartree–Fock (UHF) level, using the identical basis sets as in the potential construction. The diameter of the QM region was chosen as 8.0 Å, which still includes a small part of the second hydration shell according to the classical simulation. An interval of 0.2 Å was applied for the smoothing function [26], providing a continuous transition forces for the exchange of particles at the boundary between the QM and the MM region. The simulation time of 4 ps was needed for re-equilibration, and an additional 16 ps was completed for the sampling procedure.

The rates of water exchange processes in the hydration shell of Ru^{3+} were determined by the mean residence times (MRT). The ‘direct method’ [27] was employed for all

Table 1
Final optimized parameters of the analytical pair potential functions and three-body correction function^a

Pair	A (kcal mol ⁻¹ Å ⁶)	B (kcal mol ⁻¹ Å ⁸)	C (kcal mol ⁻¹ Å ⁹)	D (kcal mol ⁻¹ Å ¹²)
$\text{Ru}^{3+}-\text{O}$	-31747.7530511	307202.9676100	-391161.1811364	143874.3684729
$\text{Ru}^{3+}-\text{H}$	-8905.7265278	105334.7996261	-147479.4684988	67282.0752547
Three-body $\text{O}-\text{Ru}^{3+}-\text{O}$	A_1 (kcal mol ⁻¹ Å ⁴) 0.0225439	A_2 (Å ⁻¹) -0.1256314	A_3 (Å ⁻¹) 0.0469823	

^a Charges on O and H, taken from the CF2 water–water interaction potential, are -0.6598 and 0.3299, respectively.

MRT values, accounting for all actually incoming and outgoing ligands. The mean residence time according to the direct method is defined as

$$\tau = \frac{t_{\text{sim}} \text{CN}_{\text{av}}}{N_{\text{ex}}}, \quad (3)$$

where t_{sim} is the simulation time, CN_{av} is the average coordination number, and N_{ex} is the registered number of exchange events. Further dynamical data, such as the 'lability' of the hydration shell was measured by the number and 'sustainability' of water exchange processes. This allows to evaluate the number of exchange events which lead to longer-lasting changes in the hydration structure, i.e., by comparing the number of all transitions through a shell boundary (N_{ex}^0), to the number of changes persisting after 0.5 ps ($N_{\text{ex}}^{0.5}$), resulting in a sustainability coefficient

$$S_{\text{ex}} = \frac{N_{\text{ex}}^{0.5}}{N_{\text{ex}}^0}, \quad (4)$$

where N_{ex}^0 and $N_{\text{ex}}^{0.5}$ are the number of exchange events registered for $t \cdot n = 0$ and 0.5 ps, respectively [27]. The average number of attempts leading to a successful exchange event is then given by the inverse value $1/S_{\text{ex}}$.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

The structural properties of the hydrated Ru^{3+} were determined in terms of radial distribution functions (RDFs), coordination numbers and angular distributions. The characteristic values for the Ru^{2+} –O RDF, obtained by all types of molecular dynamics simulations, are shown in Table 2. The overestimated average coordination number of 8.9 is a typical value of classical simulations based on pair potential functions.

The radial distribution functions of Ru^{3+} –O and Ru^{3+} –H together with their integration numbers obtained from the three-body corrected and the QM/MM simulations are displayed in Fig. 1. In both simulations, two well-defined peaks are observed indicating the first and second hydration shells. The three-body corrected simulation gives average Ru^{3+} –O distances of 2.16 and 4.83 Å for the first and second hydration shells, respectively. The first sharp peak obtained from QM/MM simulation, corresponding to the first hydration shell is shifted closer to the Ru^{3+} ion in comparison with the three-body corrected peak. The first QM/MM peak in the Ru^{3+} –O RDF is situ-

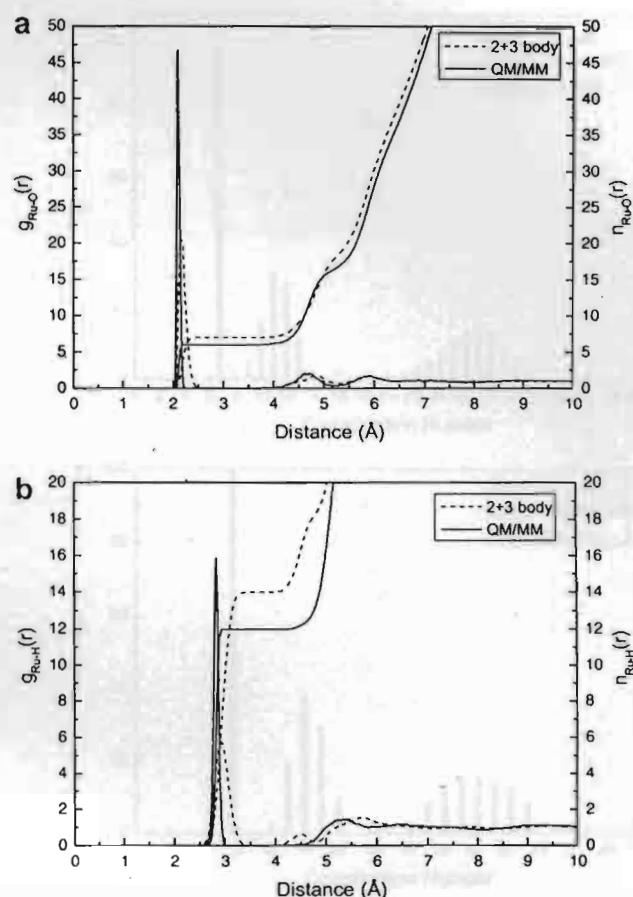


Fig. 1. (a) Ru^{3+} –O and (b) Ru^{3+} –H radial distribution functions and their integrations obtained from the three-body corrected and the QM/MM MD simulations.

ated at 2.10 Å, and the second shell peak is centered at 4.59 Å. These results indicate a remarkable influence of higher n -body effects and a rather rigid first hydration shell. The Ru^{3+} –O distance for the first hydration shell obtained from the QM/MM simulation is in good agreement with those calculated by the CASSCF method (2.09 Å) [5] and the Car–Parrinello simulation (2.10 Å) [7]. However, such value is considerably larger than the value of 2.029 Å reported by X-ray technique [1]. The discrepancy between experimental and theoretical Ru^{3+} –O distances could be explained by the neglect of electron correlation and or relativistic effects. A methodical test was performed using the identical basis sets as in the potential construction for a comparison of the geometric parameters obtained from

Table 2

Characteristic values of the radial distribution functions: $g_{\text{zf}}(r)$, for Ru^{3+} in water, determined by different molecular dynamics simulation methods^a

Solute	Ion/water	r_{M1}	r_{m1}	n_1	r_{M2}	r_{m2}	n_2	r_{M3}	r_{m3}	n_3	Method
Ru^{3+}	1/499	2.17	2.83	8.9	4.15	5.30	22.5	–	–	–	Two-body MD
Ru^{3+}	1/499	2.16	2.63	7.0	4.83	5.25	11.3	5.8	7.1	~27	Three-body MD
Ru^{3+}	1/499	2.10	2.25	6.0	4.59	5.17	10.3	5.9	6.4	~20	QM/MM MD

^a r_{M1} , r_{M2} , r_{M3} and r_{m1} , r_{m2} , r_{m3} are the distances in Å, where $g_{\text{zf}}(r)$ has the first, second and third maxima and the first, second and third minima, respectively. n_1 , n_2 and n_3 are coordination numbers of the first, second and third shells, respectively.

Hartree-Fock (HF) and coupled-cluster singles doubles (CCSD) optimization of $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ ($n = 1-4$) clusters. The average Ru^{3+} –O distances evaluated by the CCSD method are shorter than those obtained from the HF method by ~ 0.03 Å. Thus both correlation and relativistic effects could be the reason for the observed discrepancy, but it might be as well the different system (liquid in our case and solid in the experiment). The third peaks corresponding to the third hydration shell are located at 5.8 and 5.9 Å obtained from the three-body corrected and the QM/MM simulations, respectively. These results are similar to those observed in other trivalent transition metal ions such as Fe^{3+} , Ti^{3+} , and Al^{3+} [11,16,28,29]. In the QM/MM simulation, the Ru^{3+} –H RDF peaks for the first and second hydration shells are pronounced at 2.82 and 5.42 Å, respectively, whereas the values of 2.91 and 5.67 Å obtained from the three-body corrected simulation. The Ru^{3+} –H RDF peaks are situated at larger distances with respect to the corresponding oxygen peaks, which indicate that especially the first shell water molecules are fairly well dipole-oriented.

The distributions of coordination numbers of the hydrated Ru^{3+} ion in the first and second hydration shells, obtained from the three-body corrected and the QM/MM simulations, have been evaluated and are depicted in Fig. 2a and b, respectively. The exact coordination number of six for the first hydration shell is observed in the QM/MM simulation, whereas the overestimated value of seven is obtained from the three-body corrected simulation. For the second hydration shell, a coordination number variation between 8 and 12 with 10 being the most frequent (38%) one is observed in the QM/MM simulation. This result is similar to that delivered by the three-body corrected simulation in which a coordination number distribution is in the range of 8–14 with 11 being the most frequent (33%). The coordination number distribution within the third hydration shell is quite different between the three-body corrected and the QM/MM simulations. The coordination number of the third hydration shell obtained from the QM/MM simulation varies even more, namely between 14 and 25 with 20 being the most populated value occurring with a probability of 16%, while the coordination number ranging from 19 to 33 with 27 being the most populated value in the three-body corrected simulation. These data show a rapid exchange of water molecules between the second and the third hydration shell.

Fig. 3 presents the angular distribution functions (ADF) for O– Ru^{3+} –O, calculated up to the first minimum of the Ru^{3+} –O RDF obtained from the three-body corrected and the QM/MM simulations. The octahedral arrangement is clearly reflected by two peaks with maximum values at 89° and 175°. These values are similar to those reported in the cases of Co^{3+} [14], Cr^{3+} [15], Ti^{3+} [16], Fe^{3+} [28], and Al^{3+} [29]. Two broad peaks at $\sim 75^\circ$ and $\sim 145^\circ$ pronounced in the three-body corrected simulation are caused by sevenfold coordinated which have not been observed in the QM/MM simulation.

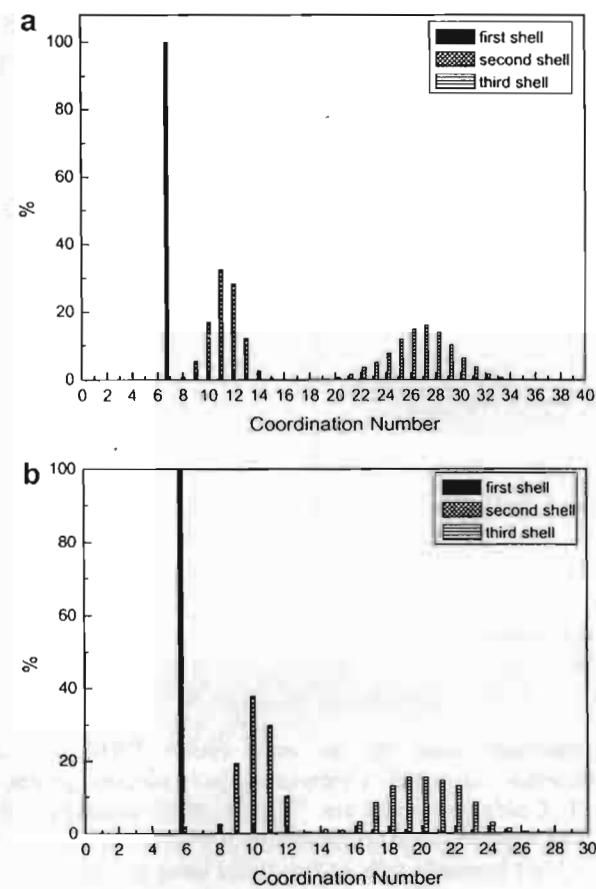


Fig. 2. First and second shell coordination number distributions of hydrated Ru^{3+} , obtained from: (a) the three-body corrected and (b) the QM/MM MD simulations.

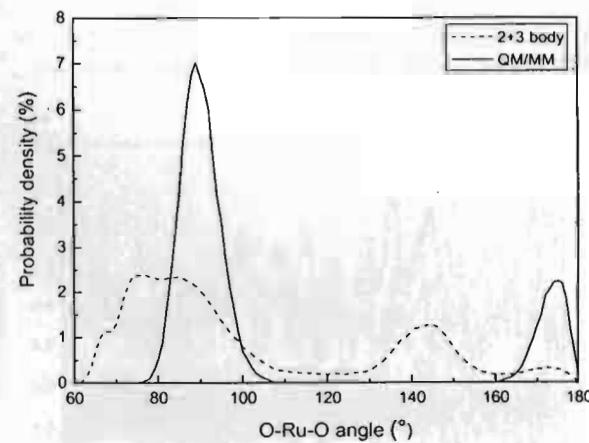


Fig. 3. Distributions of the O– Ru^{3+} –O angles for the first hydration shell, obtained from the three-body corrected and the QM/MM MD simulations.

The orientation of water molecules relative to the Ru^{3+} ion can be further determined by the angle θ and tilt angle.

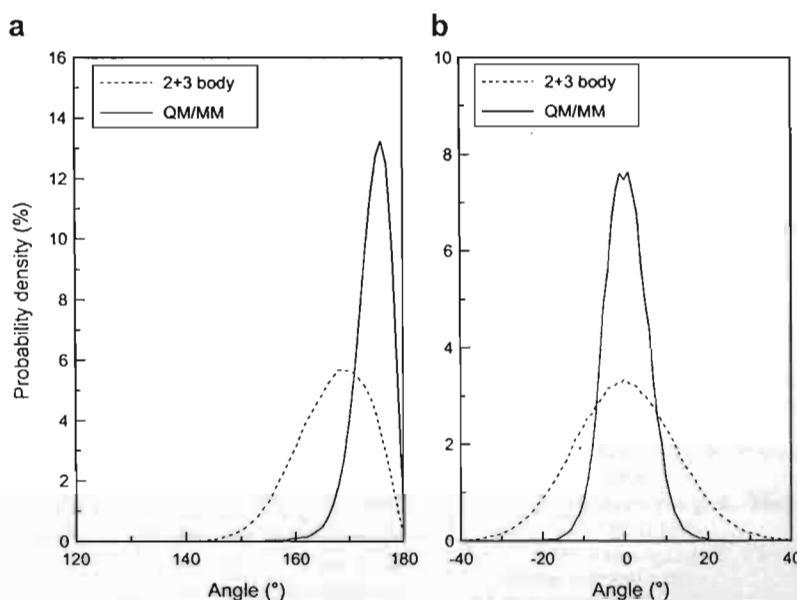


Fig. 4. Angular Ru³⁺–H₂O configuration for the first hydration shell: (a) θ angle distributions and (b) tilt angle obtained from the three-body corrected and the QM/MM MD simulations.

The angle θ is the angle between the vector pointing along the Ru–O axis and the dipole vector of the water molecule. The tilt angle is the angle between the Ru–O axis and the plane defined by the O–H vectors. The distributions of angle θ for the first hydration shell obtained from the three-body corrected and the QM/MM simulations are presented in Fig. 4a. The three-body corrected simulation gives the angle θ distribution ranging from 145° to 180°, having its maximum at 168° while the QM/MM peak appears at 176° with short tail towards 155° indicating less flexibility of the solvated water in terms of molecular orientation. The angle θ distribution for the first hydration shell obtained from the QM/MM simulation is slightly larger than those observed in the cases of Co³⁺ (173°) [14], Cr³⁺ (172°) [15], and Al³⁺ (172°) [29]. Fig. 4b shows the distributions of the tilt angle for the first hydration shell obtained from the three-body corrected and the QM/MM simulations. The distribution of the tilt angle obtained from the QM/MM simulation pronounces a slightly narrow peak compared to that of the three-body corrected simulation. In the QM/MM simulation, its maximum is located at 1°, and the distribution reaches zero at $\pm 20^\circ$ which is narrower than the value of $-33^\circ/+37^\circ$ obtained from Al³⁺ [29].

3.2. Ligand exchange processes

Water exchange between the hydration shell of ions and the bulk is fundamental for the reactivity of the ions. The QM/MM MD formalism has been successfully employed to determine ultrafast ligand exchange processes as occurring in the hydration shells of ions in solution [17,30–33]. Fig. 5 displays water exchange processes in the hydration

shell. The MRT values based on the direct accounting and setting various time parameter t^* for water molecules in the hydration shells of Ru³⁺ are listed in Table 3. The MRT value of 6.5 ps was predicted by the QM/MM simulation, which is slightly smaller than that observed for Cr³⁺ (7.5 ps) [15]. However, such value of Ru³⁺ is considerably smaller than those determined in the cases of Co³⁺ (11.0 ps) and Fe³⁺ (19.8 ps) [14,28]. The second shell MRT value obtained from QM/MM simulation is much larger than that of pure solvent. This shows that water mobility in the second hydration shell of Ru³⁺ molecules is much lower than that in pure solvent. The value of 0.13 was evaluated for sustainability coefficient S_{ex} of Ru³⁺, the corresponding $1/S_{\text{ex}}$ is 7.7, which means that

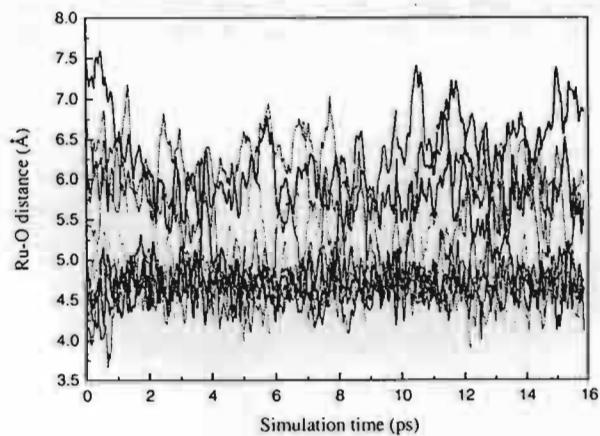


Fig. 5. Distributions of the Ru³⁺–O distances during the QM/MM simulation showing numerous exchange processes between the second hydration shell and the bulk.

Table 3

Mean ligand residence times and sustainability of migration processes to and from the second hydration shell of Ru^{3+}

Solute	t_{sim}	$t^* = 0 \text{ ps}$		$t^* = 0.5 \text{ ps}$		S_{ex}	$1/S_{\text{ex}}$
		N_{ex}^0	$\tau_{\text{H}_2\text{O}}^0$	$N_{\text{ex}}^{0.5}$	$\tau_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5}$		
Ru^{3+}	16.0	186	0.9	25	6.5	0.13	7.7
Bulk ^a	10.0	269	0.2	24	1.7	0.09	11.2

^a Values obtained from a QM/MM MD simulation of pure water [27].

about eight attempts to leave or enter the second hydration shell are needed to achieve one lasting exchange process.

4. Conclusion

The three-body corrected simulation provides an overestimated coordination number of seven for the first hydration shell, whereas the exact coordination number of six is obtained from the QM/MM simulation. This result clearly shows that even the inclusion of the three-body corrections is apparently not sufficient to reproduce well enough the hydration structure of Ru^{3+} . An octahedral structure of $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ was observed by the QM/MM simulation. However, the Ru^{3+} –O distance for the first hydration shell obtained from the QM/MM simulation is larger than the experimental value, which may be partly due to the neglect of electron correlation. The *ab initio* QM/MM molecular dynamics simulations seem suitable for evaluating the hydration structure and dynamics of solvated ions due to the inclusion of all polarization and charge transfer effects.

Acknowledgement

Financial support for this work by the Thailand Research Fund (TRF) is gratefully acknowledged.

References

- [1] P. Bernhard, H.B. Bürgi, J. Hauser, H. Lehmann, A. Ludi, Inorg. Chem. 21 (1982) 3936.
- [2] B.S. Brunschwig, C. Creutz, D.H. McCartney, T.K. Sham, N. Sutin, Faraday Discuss. Chem. Soc. 74 (1982) 113.

- [3] P. Bernhard, A. Ludi, Inorg. Chem. 23 (1984) 870.
- [4] S. Dolder, D. Spichiger, P.L.W. Tregenna-Piggott, Inorg. Chem. 42 (2003) 1343.
- [5] R. Åkesson, L.G.M. Pettersson, M. Sandström, U. Wahlgren, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 8691.
- [6] K.M. Rosso, J.R. Rustad, G.V. Gibbs, J. Phys. Chem. A 106 (2002) 8133.
- [7] J. Blumberger, M. Sprik, Theor. Chem. Acc. 115 (2006) 113.
- [8] H. Ohtaki, T. Radnai, Chem. Rev. 93 (1993) 1157.
- [9] N.R. Texler, B.M. Rode, J. Phys. Chem. 99 (1995) 15714.
- [10] G.W. Marini, N.R. Texler, B.M. Rode, J. Phys. Chem. 100 (1996) 6808.
- [11] C. Kritayakornupong, J.I. Yagüe, B.M. Rode, J. Phys. Chem. A 106 (2002) 10584.
- [12] C. Kritayakornupong, B.M. Rode, J. Chem. Phys. 118 (2003) 5065.
- [13] C. Kritayakornupong, K. Plankensteiner, B.M. Rode, J. Phys. Chem. A 107 (2003) 10330.
- [14] C. Kritayakornupong, K. Plankensteiner, B.M. Rode, J. Chem. Phys. 119 (2003) 6068.
- [15] C. Kritayakornupong, K. Plankensteiner, B.M. Rode, J. Comput. Chem. 25 (2004) 1576.
- [16] C. Kritayakornupong, K. Plankensteiner, B.M. Rode, Chem. Phys. Chem. 5 (2004) 1499.
- [17] T.S. Hofer, A.B. Pribil, B.R. Randolph, B.M. Rode, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 14231.
- [18] W.J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P.G. Jasien, Can. J. Phys. 70 (1992) 612.
- [19] P.C. Hariharan, J.A. Pople, Theor. Chim. Acta 87 (1973) 213.
- [20] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, Chem. Phys. Lett. 162 (1989) 165.
- [21] R. Ahlrichs, M. von Arnim, in: Methods and Techniques in Computational Chemistry: METECC-95, Cagliari, Sardinia, 1995, p. 509.
- [22] M. von Arnim, R. Ahlrichs, J. Comput. Chem. 19 (1998) 1746.
- [23] D.J. Adams, E.H. Adams, G. Hills, J. Mol. Phys. 38 (1979) 387.
- [24] F.H. Stillinger, A. Rahman, J. Chem. Phys. 68 (1978) 666.
- [25] P. Bopp, G. Jancsó, K. Heinzinger, Chem. Phys. Lett. 98 (1983) 129.
- [26] B.R. Brooks, R.E. Brucolieri, B.D. Olafson, D.J. States, S. Swaminathan, M. Karplus, J. Comput. Chem. 4 (1983) 187.
- [27] T.S. Hofer, H.T. Tran, C.F. Schwenk, B.M. Rode, J. Comput. Chem. 25 (2004) 211.
- [28] T. Remsungnen, B.M. Rode, J. Phys. Chem. A 107 (2003) 2324.
- [29] T.S. Hofer, B.R. Randolph, B.M. Rode, Phys. Chem. Chem. Phys. 7 (2005) 1382.
- [30] A. D'Incal, T.S. Hofer, B.R. Randolph, B.M. Rode, Phys. Chem. Chem. Phys. 8 (2006) 2841.
- [31] A. Tongraar, B.M. Rode, Chem. Phys. Lett. 409 (2005) 304.
- [32] T.S. Hofer, B.M. Rode, B.R. Randolph, Chem. Phys. 312 (2005) 81.
- [33] T.S. Hofer, B.R. Randolph, B.M. Rode, Chem. Phys. 323 (2006) 473.