



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษาผลของการมีอยู่ของหลายอนุภาคต่อ
การชอลเวชันของไอออนประจุคู่ในสารละลายแอมโมเนีย
โดยใช้การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลที่รวมกลศาสตร์ควอนตัม
และกลศาสตร์โมเลกุลเข้าด้วยกัน

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อนันต์ ทองระอา และคณะ

มกราคม 2545

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษาผลของการมีอยู่ของหลายอนุภาคต่อการชอลเวชันของไอออนประจุในสารละลายแอมโมเนีย โดยใช้การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลที่รวมกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์โมเลกุลเข้าด้วยกัน

คณะผู้วิจัย

- ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อนันต์ ทองระอา
- รองศาสตราจารย์ ดร.กฤษณะ สาคริก
- ศาสตราจารย์ ดร.ไมเคิล โรเด

สังกัด

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
มหาวิทยาลัยอินน์บรुक ออสเตรีย

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

โครงการวิจัยหลังปริญญาเอก

บทคัดย่อ

การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลที่อยู่บนพื้นฐานของกลศาสตร์โมเลกุลแบบดั้งเดิมและที่อยู่บนพื้นฐานของการรวมกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์โมเลกุลเข้าด้วยกัน ได้ถูกนำมาประยุกต์เพื่อศึกษาโครงสร้างขอลเวชันของไอออนแมกนีเซียมและไอออนแคลเซียมในสารละลายแอมโมเนีย โดยวิธีการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลแบบดั้งเดิม อันตรกิริยาของแต่ละอนุภาคในระบบถูกอธิบายโดยใช้ฟังก์ชันศักย์แบบอันตรกิริยา คู่ ส่วนการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลที่รวมกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์โมเลกุลเข้าด้วยกันนั้น ส่วนของระบบที่เป็นขอลเวชันชั้นแรกของไอออนแมกนีเซียมและไอออนแคลเซียมถูกอธิบายโดยกลศาสตร์ควอนตัมในระดับแอบ อินิซิโอ ในขณะที่ส่วนที่เหลือของระบบถูกอธิบายโดยใช้ฟังก์ชันศักย์แบบอันตรกิริยา คู่ ผลการศึกษาชี้ให้เห็นความสำคัญของการประยุกต์กลศาสตร์ควอนตัมสำหรับการอธิบายการจัดเรียงตัวของตัวทำละลายที่อยู่รอบๆ ไอออน และเลขโคออร์ดิเนชัน ที่มีความน่าเชื่อถือมากยิ่งขึ้น ผลการศึกษาที่ได้จากการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลโดยใช้เทคนิคที่รวมกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์โมเลกุลเข้าด้วยกัน พบว่า ไอออนแมกนีเซียมและไอออนแคลเซียมมีเลขโคออร์ดิเนชันลดลงเมื่อเทียบกับผลการศึกษาที่ได้จากการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลแบบดั้งเดิม นอกจากนี้ จำนวนและการจัดเรียงตัวของโมเลกุลน้ำและแอมโมเนียรอบไอออนก็มีลักษณะแตกต่างกัน ซึ่งข้อแตกต่างดังกล่าวถูกอธิบายบนพื้นฐานของรายละเอียดของผลการศึกษาที่ได้

Abstract

Classical and combined quantum mechanical/molecular mechanical (QM/MM) molecular dynamics simulations have been performed to investigate the solvation structures of Mg^{2+} and Ca^{2+} in aqueous ammonia solution. The classical molecular dynamics simulations have been carried out based on pairwise additive potentials. For the QM/MM scheme, the first solvation spheres of Mg^{2+} and Ca^{2+} are treated by Born-Oppenheimer *ab initio* quantum mechanics using LANL2DZ basis sets, while the rest of the systems is described based on classical pairwise additivity. The results indicate the importance of the QM treatment in obtaining the reliable arrangements as well as the correct coordination numbers of the solvated ions. An octahedral arrangement with 5 water and 1 ammonia ligand within the first solvation shell of Mg^{2+} is observed, in contrast to a polyhedral structure with 6 water and 3 ammonia molecules obtained by classical pair potential simulation. For the first solvation shell of Ca^{2+} , the QM/MM simulation reveals a polyhedral structure with an average coordination number of 7.2, consisting of 5.2 water and 2 ammonia molecules, compared to the corresponding value of 9.7 composed of 6.7 water and 3 ammonia molecules obtained by classical simulation. The observed differences in coordination numbers and in the preferences for ligands are discussed on the basis of detailed simulation results.

หน้าสรุปโครงการ

(Executive summary)

1. ชื่อโครงการ

(ภาษาไทย) การศึกษาผลของการมีอยู่ของหลายอนุภาคต่อการชอลเวชันของไอออนประจุคู่ในสารละลายแอมโมเนียโดยใช้การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลที่รวมกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์โมเลกุลเข้าด้วยกัน

(ภาษาอังกฤษ) Study of effects of many-body contributions on the preferential solvation of double-charged ions in aqueous ammonia solution using combined quantum mechanics and molecular mechanics molecular dynamics simulation

2. ชื่อหัวหน้าโครงการ หน่วยงานที่สังกัด ที่อยู่ หมายเลขโทรศัพท์ โทรสาร และ e-mail

ดร. อนันต์ ทองระอา ตำแหน่ง ผู้ช่วยศาสตราจารย์
สาขาวิชาเคมี สำนักวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ตำบล สุรนารี อำเภอ เมือง จังหวัด นครราชสีมา 30000
โทร. (044) 224199 Fax. (044) 224185
e-mail : anan@ccs.sut.ac.th

3. สาขาวิชาที่ทำการวิจัย เคมีเชิงคำนวณ

ไอออนที่อยู่ในสารละลายได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง โดยเฉพาะบรรดานักชีววิทยาและนักเคมี เพื่อที่จะเข้าใจสมบัติและพฤติกรรมของไอออนชนิดต่างๆ เมื่อละลายอยู่ในสารละลาย

การศึกษาสมบัติของไอออนที่อยู่ในสารละลาย สามารถกระทำได้ทางหนึ่งคือการใช้ความรู้ทางด้านเคมีควอนตัม หรือที่รู้จักกันคือการศึกษาทางด้านเคมีเชิงคำนวณ ซึ่งเป็นการนำทฤษฎีควอนตัมมาประยุกต์เพื่อช่วยในการตีความหมายหรือทำนายผลของการศึกษาที่ได้จากการทดลองในระดับโมเลกุล เทคนิคที่ใช้รวมทุกระดับ ได้แก่ เอมไพริกัล (เช่น โมเลคิวลาร์ไดนามิกส์ หรือ มอนติ คาร์โล) เชมิเอมไพริกัล และ นอน-เอมไพริกัล (เช่น การคำนวณ แอบ อินิซิโอ)

แม้ว่าการศึกษาในเชิงทฤษฎีเกี่ยวกับสมบัติของไอออนในสารละลายได้มีการศึกษากันมาอย่างกว้างขวาง แต่ความถูกต้องและความน่าเชื่อถือของผลการศึกษาดังกล่าวยังมีข้อจำกัดอยู่มาก ทั้งนี้เนื่องจากขีดจำกัดของความสามารถและประสิทธิภาพของเครื่องมือที่ใช้ในการคำนวณซึ่งได้แก่ คอมพิวเตอร์ ทำให้ต้องมีการใช้ข้อสมมติฐานและการประมาณหลายประการ ยกตัวอย่างเช่น สำหรับระบบที่มีขนาดใหญ่สามารถกระทำได้เพียงในระดับเอมไพริกัล เท่านั้น โดยฟังก์ชันศักย์ที่ใช้อธิบายอันตรกิริยาของแต่ละอนุภาคในระบบจะใช้เพียงค่าประมาณของกลุ่มอันตรกิริยาเท่านั้นและอนุมานว่าอันตรกิริยาของสามอนุภาค สี่อนุภาค และที่มากไปกว่านี้จะมีค่าน้อยและไม่นำมาพิจารณา ซึ่งส่งผลกระทบต่อความถูกต้องและความน่าเชื่อถือของผลการศึกษาที่ได้มาดังกล่าว

ในปัจจุบัน ความก้าวหน้าทางด้านเทคโนโลยีทำให้คอมพิวเตอร์ได้รับการพัฒนาทั้งทางด้านประสิทธิภาพและความเร็วในการประมวลผล ทำให้การศึกษาทางด้านเคมีคำนวณสามารถกระทำได้อย่างรวดเร็วในระดับที่มีความถูกต้องและความน่าเชื่อถือมากขึ้น โดยระดับของการศึกษาในกรณีของระบบขนาดใหญ่สามารถกระทำได้ที่ระดับเชมิเอมไพริกัล หรือแม้แต่นอน-เอมไพริกัล เทคนิคหนึ่งที่ผู้วิจัยได้นำมาประยุกต์ในระบบของไอออนอัลคาไลน์ และไอออนอัลคาไลน์เอิร์ทในน้ำ คือการรวมวิธีทางกลศาสตร์ควอนตัมและทางกลศาสตร์โมเลกุลเข้าด้วยกัน โดยส่วนของระบบที่ให้ความสำคัญมากที่สุด (ในที่นี้คือ โซลเวชันชั้นแรกของไอออน) จะใช้การคำนวณในระดับ นอน-เอมไพริกัล (กลศาสตร์ ควอนตัม ได้แก่ การคำนวณ แอบ อินิซิโอ บนพื้นฐานของ บอร์น ออบเพนไฮเมอร์) ซึ่งมีความถูกต้องแม่นยำสูง ในขณะที่ส่วนที่เหลือของระบบสามารถคำนวณได้ในระดับเอมไพริกัล (กลศาสตร์โมเลกุล โดยการใช้ฟังก์ชันศักย์ที่สร้างจากการทดลอง) ผลของการศึกษาที่ได้จากการคำนวณในระดับที่สูงกว่าดังกล่าว สามารถชี้ให้เห็นข้อบกพร่องและความไม่สมบูรณ์ของผลการคำนวณที่ผ่านมา รวมทั้งยังชี้ให้เห็นว่าการคำนวณในระดับสูงดังกล่าวนี้สามารถอธิบายสมบัติบางประการของไอออนเมื่ออยู่ในสารละลายได้นอกเหนือไปจากข้อมูลดั้งเดิม

จากการคำนวณเพียงในระดับเอมไพริกัล ตัวอย่างที่ผู้วิจัยค้นพบก็คือ การไม่พิจารณาอันตรกิริยาของหลายอนุภาคที่ปรากฏอยู่ในระบบ (เป็นการประมาณของการคำนวณในระดับเอมไพริกัล) ส่งผลต่อเลขโคออร์ดิเนชัน (จำนวนโมเลกุลของน้ำที่อยู่ล้อมรอบไอออน) ที่อาจมีค่าเพิ่มขึ้นหรือลดลงก็ได้ ทำให้สมบัติเชิงโครงสร้างของไอออนเปลี่ยนไป และการค้นพบที่สำคัญอีกประการหนึ่งคือ ลักษณะเฉพาะของการจัดตัวและการหันเหของโมเลกุลน้ำที่แตกต่างกันเมื่อน้ำอยู่ล้อมรอบไอออนต่างชนิดกัน เช่น ไอออนโซเดียมและไอออนโปแตสเซียม ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะที่สอดคล้องกับผลที่ได้จากการทดลองที่เกี่ยวกับความสามารถที่แตกต่างกันของไอออนในการที่จะเหนี่ยวนำโมเลกุลที่อยู่ล้อมรอบให้เกิดเป็นโครงสร้างขึ้นมาได้ รวมทั้งการเลือกช่องไอออนและการขนถ่ายไอออนผ่านเซลเมมเบรน โดยที่การศึกษาเพียงในระดับเอมไพริกัลไม่สามารถพบลักษณะดังกล่าวได้

7. วัตถุประสงค์

สืบเนื่องจากวิธีการคำนวณขั้นสูงที่รวมวิธีทางกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์โมเลกุลเข้าด้วยกันที่กระทำกับระบบของไอออนในตัวทำละลายบริสุทธิ์ให้ผลการศึกษาที่น่าสนใจและสอดคล้องกับผลที่ได้จากการทดลองเป็นอย่างดี จึงทำให้ผู้วิจัยสนใจที่จะศึกษากรณีที่สามารถหาผลที่มีความซับซ้อนมากขึ้น นั่นคือต้องการศึกษาระบบของไอออนที่อยู่ในสารละลายผสม ในที่นี้ คือสารละลายแอมโมเนีย (สารละลายผสมระหว่างน้ำกับแอมโมเนีย) เพื่อศึกษาถึงการขอลาชั้นของไอออนบางชนิดเมื่ออยู่ในสภาพแวดล้อมที่มีทั้งน้ำและแอมโมเนีย รวมถึงศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างที่เกี่ยวข้องกับจำนวนโมเลกุล ลักษณะการจัดตัวของน้ำและแอมโมเนียที่อยู่ล้อมรอบไอออน นอกจากนี้ เพื่อทดสอบประสิทธิภาพและความถูกต้องของเทคนิคขั้นสูงที่ใช้ในการศึกษานี้เมื่อประยุกต์กับระบบที่มีความซับซ้อนมากขึ้น

8. ระเบียบวิธีวิจัย ประกอบด้วย

- 1) การค้นข้อมูลที่จำเป็น ได้แก่ ข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับหัวข้อการวิจัย ซึ่งจะต้องทำการค้นและรวบรวมให้ได้มากที่สุด เพื่อเป็นข้อมูลในการวางแผนทางและดำเนินการขั้นต่อไป
- 2) การพัฒนาและปรับปรุงโปรแกรม ได้แก่ การดัดแปลง แก๊ซ และทดสอบโปรแกรม เพื่อที่จะสามารถนำมาประยุกต์กับระบบที่สนใจได้ ขั้นตอนนี้ รวมถึง การคำนวณหาฟังก์ชันศักย์ และพารามิเตอร์ต่างๆ ที่จำเป็นต้องใช้ในการคำนวณ การคำนวณทั้งหมดจะกระทำบนเครื่องเวิร์คสเตชันของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
- 3) การเก็บรวบรวมและการวิเคราะห์ข้อมูล รวมถึงการนำเสนอผลการศึกษาและการเปรียบเทียบผลการศึกษาที่ได้โดยวิธีขั้นสูงกับผลการศึกษาที่ได้เคยมีผู้กระทำมาบ้างแล้ว เพื่อนำไปสู่ข้อ

สรุป ข้อเสนอแนะ หรือข้อเสนอแนะต่างๆ ที่จะมีประโยชน์และนำไปสู่ความเข้าใจเกี่ยวกับสมบัติของไอออนที่อยู่ในสารละลายได้มากขึ้น

- 4) จัดเตรียมเอกสารเพื่อส่งตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติ

9. เนื้อหางานวิจัย

ในระยะเวลาประมาณ 1 ปีครึ่ง ผู้วิจัยได้ดำเนินการต่างๆ ตามระเบียบวิจัย ดังนี้

- 1) ทำการค้นข้อมูลเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย
- 2) ทำการคำนวณ แอม อินีซีโอ เพื่อศึกษาผลของการมีอยู่ของหลายอนุภาคที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้างของสารเชิงซ้อน $Mg(H_2O)_n(NH_3)_m^{2+}$ และ $Ca(H_2O)_n(NH_3)_m^{2+}$ ผลการศึกษาพบว่า การมีอยู่ของหลายอนุภาคมีผลต่อพลังงานเสถียรของโครงสร้างของสารเชิงซ้อนอย่างมีนัยสำคัญ การละลายผลกระทบนี้อาจนำมาซึ่งการอธิบายสมบัติเชิงโครงสร้างที่ผิดพลาดได้
- 3) ทำการสร้างฟังก์ชันศักย์เพื่อใช้อธิบายอันตรกิริยาระหว่างไอออนแมกนีเซียมกับน้ำ ไอออนแมกนีเซียมกับแอมโมเนีย ไอออนแคลเซียมกับน้ำ และไอออนแคลเซียมกับแอมโมเนีย ฟังก์ชันที่สร้างขึ้นดังกล่าวนี้ ผ่านการตรวจสอบคุณภาพเป็นอย่างดีเพื่อนำไปใช้ในส่วนของการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลต่อไป
- 4) ทำการดัดแปลงโปรแกรมจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลเพื่อใช้สำหรับการจำลองระบบของไอออนแมกนีเซียม และไอออนแคลเซียมในสารละลายแอมโมเนีย
- 5) ทำการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลของระบบไอออนแมกนีเซียมและไอออนแคลเซียมในสารละลายแอมโมเนียโดยใช้เทคนิคการคำนวณที่อยู่บนพื้นฐานของกลศาสตร์โมเลกุลแบบดั้งเดิม และที่อยู่บนพื้นฐานของการรวมกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์โมเลกุลเข้าด้วยกัน
- 6) จัดทำเอกสารผลงานวิจัยจำนวน 2 ฉบับ และได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติแล้ว (ดูภาคผนวก)

10. ผลลัพธ์ที่ได้จากโครงการ

ผลการศึกษาพบว่า ผลกระทบของการมีอยู่ของหลายอนุภาคในระบบสารละลายมีบทบาทสำคัญต่อการอธิบายสมบัติเชิงโครงสร้างที่ถูกต้องของชั้นซอลเวชัน (ที่ประกอบด้วยน้ำและแอมโมเนีย) ของไอออนแมกนีเซียมและไอออนแคลเซียม รวมทั้งการจัดเรียงตัวของตัวทำละลายที่อยู่ในชั้นซอลเวชันของไอออนด้วย ผลการศึกษาที่ได้มีความสอดคล้องกับผลการทดลองเป็นอย่างดี

บทความที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติจำนวน 2 ฉบับ ได้แก่

- 1) Anan Tongraar, Kritsana Sagarik and Bernd M. Rode, "Effects of Many-body Interactions on the Preferential Solvation of Mg^{2+} in Aqueous Ammonia Solution: A Born-Oppenheimer *Ab Initio* QM MM Dynamics Study" *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 10559-10564. (**Impact factor** = 3.386)
- 2) Anan Tongraar, Kritsana Sagarik and Bernd M. Rode, "Preferential Solvation of Ca^{2+} in Aqueous Ammonia Solution: Classical and combined Quantum Mechanical/Molecular Mechanical Molecular Dynamics Simulations" *Phys. Chem. Chem. Phys. (PCCP)*, in press. (**Impact factor** = 1.653)

ผู้วิจัยได้แนบสำเนา reprint ของงานวิจัยเรื่องที่ 1 และสำเนา galley proof ของงานวิจัยเรื่องที่ 2 ไว้ในภาคผนวกแล้ว สำหรับงานวิจัยเรื่องที่ 2 นั้น ได้ถูกตีพิมพ์ไว้ในส่วนของ Advance Article บนเว็บไซต์ของ Royal Society of Chemistry (<http://www.rsc.org/is/journals/current/pccp/pccppub.htm>) แล้ว ซึ่งคาดว่าจะได้รับการบรรจุในรูปเล่มที่เป็นทางการภายในช่วงเดือนกุมภาพันธ์ 2545 นี้

ภาคผนวก

1. สำเนา reprint ของงานวิจัยเรื่องที่ 1
2. สำเนา galley proof ของงานวิจัยเรื่องที่ 2