



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษาเชิงทฤษฎีของระบบไอออนที่อยู่
ในน้ำและในสารละลายแอมโมเนียโดยใช้การจำลองพลวัต
เชิงโมเลกุลขั้นสูงที่รวมกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์
โมเลกุลเข้าด้วยกัน

โดย รองศาสตราจารย์ ดร.อนันต์ ทองระอา

กุมภาพันธ์ 2548

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษาเชิงทฤษฎีของระบบไอออนที่อยู่ใน
น้ำและในสารละลายแอมโมเนียโดยใช้การจำลองพลวัตเชิง
โมเลกุลขั้นสูงที่รวมกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์
โมเลกุลเข้าด้วยกัน

ผู้วิจัย

รองศาสตราจารย์ ดร.อนันต์ ทองระอา

สังกัด

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลขั้นสูงที่รวมกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์โมเลกุลเข้าด้วยกัน ได้ถูกนำมาประยุกต์เพื่อศึกษาโครงสร้างซอลเวชันและพลวัตของไอออนที่อยู่ในน้ำและในสารละลาย แอมโมเนีย โดยเทคนิคของการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลที่รวมกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์โมเลกุลเข้าด้วยกัน ส่วนของระบบที่มีความสำคัญทางเคมีมากที่สุดคือซอลเวชันชั้นแรกของไอออนซึ่งถูกอธิบายโดยกลศาสตร์ควอนตัมในระดับแอบ อินิซิโอ ในขณะที่ส่วนที่เหลือของระบบถูกอธิบายโดยใช้ฟังก์ชันศักย์แบบอันตรกิริยาคู่ ผลการศึกษาชี้ให้เห็นความสำคัญของการประยุกต์กลศาสตร์ควอนตัมสำหรับการอธิบายสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงพลวัตของซอลเวชันของไอออน ข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและพลวัตของซอลเวชันของไอออนที่ได้จากการจำลองดังกล่าวนี้ สามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการพัฒนาแบบจำลองสำหรับการตีความหมายข้อมูลทางสเปกโตรสโกปี

Abstract

High-level *ab initio* QM/MM molecular dynamics simulations have been performed to investigate solvation structure and dynamics of ions in water and in aqueous ammonia solution. Based on the QM/MM technique, the chemically most relevant region, the solvation sphere of the ions, is treated by Born-Oppenheimer *ab initio* quantum mechanics, while the rest of the systems is described based on classical pairwise additivity. The simulation results indicate the importance of the QM treatment in obtaining the reliable structural arrangements as well as the correct dynamics properties of the solvated ions. The details of solvate structure and dynamical changes between solvate configurations revealed by the QM/MM simulations can prove helpful in developing refined models for the interpretation of spectroscopic data.

หน้าสรุปโครงการ

(Executive summary)

1. ชื่อโครงการ

(ภาษาไทย) การศึกษาเชิงทฤษฎีของระบบไอออนที่อยู่ในน้ำและในสารละลายแอมโมเนียโดยใช้การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลขั้นสูงที่รวมกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์โมเลกุลเข้าด้วยกัน

(ภาษาอังกฤษ) Theoretical studies of ions in water and in aqueous ammonia solution using high-level ab initio QM/MM molecular dynamics simulations

2. ชื่อหัวหน้าโครงการ หน่วยงานที่สังกัด ที่อยู่ หมายเลขโทรศัพท์ โทรสาร และ e-mail

ดร. อนันต์ ทองระอา ตำแหน่ง รองศาสตราจารย์

สาขาวิชาเคมี สำนักวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ตำบล สุรนารี อำเภอ เมือง จังหวัด นครราชสีมา 30000

โทร. (044) 224199 Fax. (044) 224193

e-mail : anan@ccs.sut.ac.th

3. สาขาวิชาที่ทำการวิจัย เคมีเชิงคำนวณ

4. งบประมาณทั้งโครงการ 1,130,000 บาท

5. ระยะเวลาดำเนินงาน 3 ปี

6. ปัญหาที่ทำการวิจัย และความสำคัญของปัญหา

พฤติกรรมของไอออนเมื่ออยู่ในสารละลายมีบทบาทสำคัญอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งต่อกระบวนการทางด้านชีวเคมีของสิ่งมีชีวิตไม่ว่าพืชหรือสัตว์ ตัวอย่างเช่น เมื่อไอออนแมกนีเซียมและไอออนแคลเซียมปรากฏอยู่ในสารละลายภายในเซลล์ของสิ่งมีชีวิต ไอออนเหล่านี้จะมีบทบาทสำคัญต่อกระบวนการขนถ่ายพลังงานสำหรับการสังเคราะห์โปรตีน การหดตัวของกล้ามเนื้อ การแข็งตัวของเลือด และการสื่อสารของระบบประสาท หรืออีกตัวอย่างหนึ่งคือ ไอออนโซเดียมและไอออนโปแตสเซียม พฤติกรรมที่แตกต่างกันของไอออนทั้งสองชนิดนี้เมื่ออยู่ในสารละลายจะมีบทบาทสำคัญ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในเรื่องของการเลือกช่องไอออนและการขนถ่ายไอออนผ่านเซลล์เมมเบรน จากบทบาทที่สำคัญดังกล่าว ทำให้การศึกษาสมบัติของไอออนที่อยู่ในสารละลายได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง โดยเฉพาะบรรดานักชีววิทยาและนักเคมี

การศึกษาสมบัติของไอออนที่อยู่ในสารละลายนั้น สามารถกระทำได้ทางหนึ่งคือการใช้ความรู้ทางเคมีควอนตัม หรือที่รู้จักกันดีคือการศึกษาทางด้านเคมีเชิงคำนวณ ซึ่งเป็นการนำทฤษฎีควอนตัมมาประยุกต์เพื่อช่วยในการตีความหมาย หรือทำนายผลของการศึกษาที่จะเกิดขึ้นจากการทดลองในระดับโมเลกุล เทคนิคที่ใช้รวมทุกระดับ ได้แก่ เอมไพริกัล เชมิเอมไพริกัล และ นอน-เอมไพริกัล (เช่น การคำนวณ แอบ อินิซิโอ)

แม้ว่าจะมีการศึกษาในเชิงทฤษฎีเกี่ยวกับสมบัติของไอออนในสารละลายกันอย่างกว้างขวาง แต่ความถูกต้องและความน่าเชื่อถือของผลการศึกษาดังกล่าวยังมีข้อจำกัดอยู่มาก ทั้งนี้เนื่องมาจากขีดจำกัดของความสามารถและประสิทธิภาพของเครื่องมือที่ใช้ในการคำนวณ (ได้แก่ คอมพิวเตอร์) ทำให้การศึกษาที่ผ่านมาส่วนใหญ่ต้องอาศัยข้อสมมติฐาน และการประมาณหลายประการเพื่อลดความซับซ้อนของการคำนวณ และเพื่อให้สามารถเข้าใจสมบัติของระบบทางเคมี (อย่างหยาบ) ได้บ้าง ยกตัวอย่างเช่น สำหรับระบบที่มีขนาดใหญ่ มักศึกษาได้เพียงในระดับเอมไพริกัล โดยใช้ฟังก์ชันศักย์ที่สร้างบนพื้นฐานของอันตรกิริยาคู่มาใช้อธิบายอันตรกิริยารวมของระบบ โดยอนุมานว่าอันตรกิริยาของสามอนุภาค สี่อนุภาค และที่มากกว่านี้มีค่าน้อยและสามารถละทิ้งได้ เงื่อนไขดังกล่าวส่งผลต่อความถูกต้องและความน่าเชื่อถือของผลการศึกษาอย่างมีนัยสำคัญ

ในปัจจุบัน ความก้าวหน้าทางด้านเทคโนโลยีทำให้คอมพิวเตอร์ได้รับการพัฒนาทั้งทางด้านประสิทธิภาพและความเร็วในการประมวลผล ช่วยให้การศึกษาด้านเคมีเชิงคำนวณสามารถกระทำได้รวดเร็วขึ้น และสามารถกระทำได้ในระดับที่มีความถูกต้องและความน่าเชื่อถือมากขึ้นด้วย โดยการศึกษาระบบที่มีขนาดใหญ่สามารถกระทำได้ที่ระดับเชมิเอมไพริกัล หรือแม้แต่มาระดับนอน-เอมไพริกัล เทคนิคหนึ่งที่ถูกวิจัยได้นำมาประยุกต์ในระบบของไอออนอัลคาไลน์ และไอออนอัลคาไลน์เอิร์ทในน้ำ คือการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลที่รวมกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์โมเลกุลเข้าด้วยกัน โดยส่วนของระบบที่ให้ความสำคัญมากที่สุด (ในที่นี้คือ ชั้นซอลเวชันของไอออน) จะใช้การคำนวณในระดับ นอน-เอมไพริกัล (กลศาสตร์ควอนตัม ได้แก่ การคำนวณ แอบ อินิซิโอ บนพื้นฐานของ บอร์น ออบเพนไฮเมอร์) ซึ่งมีความถูกต้องแม่นยำสูง ในขณะที่ส่วนที่เหลือของระบบสามารถคำนวณได้ในระดับเอมไพริกัล (กลศาสตร์โมเลกุล โดยใช้ฟังก์ชันศักย์ที่สร้างจากการทดลอง) ผลการศึกษาที่ได้จากการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลขั้นสูงดังกล่าว สามารถชี้ให้เห็นข้อบกพร่องและความไม่สมบูรณ์ของผลการคำนวณที่ผ่านมา รวมทั้งยังชี้ให้เห็นว่าผลการศึกษาที่ได้จากการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลในระดับสูงดังกล่าวนี้สามารถอธิบายสมบัติบางประการของไอออนเมื่ออยู่ในสารละลายได้อย่างถูกต้องนอกเหนือไปจากข้อมูลดั้งเดิมที่ได้จากการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลในระดับเอมไพริกัล สิ่งที่ผู้วิจัยพบได้แก่ การไม่พิจารณาอันตรกิริยาของหลายอนุภาคที่ปรากฏอยู่ในระบบ (การอนุมานของการคำนวณในระดับเอมไพริกัล) ส่ง

ผลต่อเลขโคออร์ดิเนชัน (จำนวนโมเลกุลของตัวทำละลายที่อยู่ล้อมรอบไอออน) ที่อาจมีค่าเพิ่มขึ้นหรือลดลงก็ได้ ทำให้สมบัติเชิงโครงสร้างของสารเชิงซ้อนของไอออนเปลี่ยนไป การค้นพบที่สำคัญอีกประการหนึ่งคือ ลักษณะเฉพาะของการจัดตัวและการหันเหของโมเลกุลน้ำที่แตกต่างกันเมื่อน้ำอยู่ล้อมรอบไอออนต่างชนิดกัน เช่น ไอออนโซเดียมและไอออนโปแตสเซียม นำมาซึ่งความสามารถที่แตกต่างกันของไอออนในการที่จะเหนี่ยวนำโมเลกุลที่อยู่ล้อมรอบให้เกิดเป็นโครงสร้างเชิงซ้อน รวมทั้งการเลือกช่องไอออนและการขนถ่ายไอออนผ่านเซลล์เมมเบรน ลักษณะเฉพาะที่พบโดยการจำลองขั้นสูงนี้ สอดคล้องกับผลที่ได้จากการทดลองเป็นอย่างดี ในขณะที่การศึกษาในระดับเอ็มไพริคัลไม่สามารถอธิบายลักษณะเฉพาะดังกล่าว

7. วัตถุประสงค์

เนื่องจากเทคนิคการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลขั้นสูงที่รวมกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์โมเลกุลเข้าด้วยกันให้ผลการศึกษาที่น่าสนใจและสอดคล้องกับผลที่ได้จากการทดลองเป็นอย่างดี ระบบที่ผู้วิจัยให้ความสำคัญต่อมาคือ ระบบของไอออนลบ หรือแอนไอออนในน้ำ ความน่าสนใจของระบบนี้คือว่า อันตรกิริยาระหว่างไอออนลบกับน้ำไม่ค่อยรุนแรงนักเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีของไอออนบวกหรือแคทไอออน และอันตรกิริยาระหว่างไอออนลบกับน้ำมีค่าใกล้เคียงกับอันตรกิริยาระหว่างน้ำกับน้ำด้วยกัน นำมาซึ่งความสงสัยว่าเมื่อไอออนลบดังกล่าวละลายอยู่ในน้ำ ไอออนลบจะสามารถเหนี่ยวนำน้ำที่อยู่รอบๆ เกิดเป็นสารเชิงซ้อนที่มีไอออนลบเป็นศูนย์กลางหรือจะเป็นในลักษณะที่ไอออนลบถูกเหนี่ยวนำโดยโมเลกุลน้ำ (ไอออนลบประพฤติตัวเป็นลิแกนด์โดยมีน้ำเป็นศูนย์กลาง) การศึกษาระบบที่มีอันตรกิริยาอ่อนๆ เช่นนี้ จำเป็นต้องใช้เทคนิคการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลที่มีความถูกต้องสูง ซึ่งผู้วิจัยคาดว่า โดยเทคนิคการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลขั้นสูงนี้ จะให้ผลการศึกษาที่สามารถอธิบายพฤติกรรมของไอออนลบเมื่อละลายอยู่ในน้ำได้ถูกต้องน่าเชื่อถือมากขึ้น (มากกว่าผลการศึกษาที่ผ่านมา ซึ่งศึกษาเพียงในระดับเอ็มไพริคัลเท่านั้น)

นอกจากนี้ ผู้วิจัยได้ให้ความสนใจกับระบบของไอออนในสารละลายแอมโมเนียด้วย เนื่องจากผลการศึกษาที่ได้จากการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลขั้นสูงสำหรับระบบของ Li^+ Na^+ Mg^{2+} และ Ca^{2+} ในสารละลายแอมโมเนีย ให้ผลการศึกษาที่สอดคล้องกับผลที่ได้จากการทดลองเป็นอย่างดี และชี้ให้เห็นความผิดพลาดของการศึกษาบนพื้นฐานของกลศาสตร์โมเลกุลอย่างมีนัยสำคัญ ผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะศึกษาการเลือกซอลเวชันของไอออนชนิดอื่นๆ ที่มีความสำคัญต่อกระบวนการทางชีวเคมีของสิ่งมีชีวิตซึ่งได้แก่ K^+ โดยคาดหวังว่า ผลการศึกษาที่ได้สามารถใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานที่นำไปสู่ความเข้าใจเกี่ยวกับพฤติกรรมของไอออนที่อยู่ในสารละลายที่มีความซับซ้อนมากยิ่งขึ้นต่อไป

8. ระเบียบวิธีวิจัย ประกอบด้วย

- 1) การสืบค้นข้อมูลที่เป็น ได้แก่ วารสารวิจัยต่างประเทศที่เกี่ยวข้องกับหัวข้อการวิจัย ซึ่งจะต้องทำการสืบค้นและรวบรวมให้ได้มากที่สุด เพื่อเป็นข้อมูลในการวางแผนทางและดำเนินการขั้นต่อไป
- 2) การพัฒนาและปรับปรุงโปรแกรม ได้แก่ การดัดแปลง แก้ไข และทดสอบโปรแกรม เพื่อนำมาประยุกต์กับระบบที่สนใจได้ ขั้นตอนนี้ รวมถึง การสร้างฟังก์ชันศักร์ และพารามิเตอร์ต่างๆ ที่จำเป็นต้องใช้ในการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลและการคำนวณอื่นๆ การคำนวณและการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลทั้งหมดกระทำบนเครื่องเวิร์คสเตชันของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และบนเครื่องลินุกซ์คลัสเตอร์ที่ได้รับงบประมาณจากโครงการวิจัยนี้
- 3) การเก็บรวบรวมและการวิเคราะห์ข้อมูล รวมถึงการเปรียบเทียบผลการศึกษาที่ได้โดยวิธีขั้นสูงกับผลการศึกษาที่ได้เคยมีผู้กระทำมาบ้างแล้ว เพื่อนำไปสู่ข้อสรุป ข้อสังเกต หรือข้อเสนอแนะต่างๆ ที่จะมีประโยชน์และนำไปสู่ความเข้าใจเกี่ยวกับพฤติกรรมของไอออนที่อยู่ในสารละลายได้ดีขึ้น
- 4) จัดเตรียมเอกสารเพื่อส่งตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

9. เนื้อหางานวิจัย

ในระยะเวลาประมาณ 2 ปีครึ่ง ผู้วิจัยได้ดำเนินการต่างๆ ตามระเบียบวิธีวิจัย ดังนี้

- 1) ทำการค้นข้อมูลเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย
- 2) ทำการคำนวณ แอบ อินิชิโอ เพื่อศึกษาผลของการมีอยู่ของหลายอนุภาค (many-body effects) และผลที่เกี่ยวข้องกับอิเล็กตรอน (electron correlation) ที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและพลังงานของระบบที่ทำการศึกษา
- 3) ทำการสร้างฟังก์ชันศักร์เพื่อใช้อธิบายอันตรกิริยาของอนุภาคในระบบ โดยฟังก์ชันที่สร้างขึ้นดังกล่าวนี้ ผ่านการตรวจสอบคุณภาพเป็นอย่างดีเพื่อนำไปใช้ในส่วนของการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลต่อไป
- 4) ทำการดัดแปลงโปรแกรมจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (QM/MM MD program) เพื่อใช้สำหรับการจำลองระบบที่ทำการศึกษา
- 5) ทำการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (QM/MM MD simulations) ของระบบที่ทำการศึกษา
- 6) ทำการเก็บข้อมูล วิเคราะห์ผลการศึกษา และจัดทำเอกสารผลงานวิจัยตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ จำนวน 4 ฉบับ (ดูภาคผนวก)

10. ผลลัพธ์ที่ได้จากโครงการ

บทความ (articles) ที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติจำนวน 4 เรื่อง ได้แก่

- 1) Anan Tongraar and Bernd M. Rode, "The hydration structures of F^- and Cl^- investigated by *ab initio* QM/MM molecular dynamics simulations" **Phys. Chem. Chem. Phys.** 5 (2003) 357-362. (Impact factor = 1.959)
- 2) Anan Tongraar and Bernd M. Rode, "Ab initio QM/MM molecular dynamics simulation of preferential K^+ solvation in aqueous ammonia solution" **Phys. Chem. Chem. Phys.** 6 (2004) 411-416 (Impact factor = 1.959)
- 3) Anan Tongraar and Bernd M. Rode, "Dynamical properties of water molecules in the hydration shells of Na^+ and K^+ : *ab initio* QM/MM molecular dynamics simulations" **Chem. Phys. Lett.** 385 (2004) 378-383 (Impact factor = 2.438)
- 4) Anan Tongraar and Bernd M. Rode, "Ab initio QM/MM dynamics of anion-water hydrogen bonds in aqueous solution" **Chem. Phys. Lett.**, 403 (2005) 314-319 (Impact factor = 2.438)

กิจกรรมอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง

การไปเสนอผลงาน การได้รับเชิญไปเป็นวิทยากร:

1. วิทยากรบรรยาย (Invited speaker) เรื่อง "Ab Initio QM/MM Dynamics Simulations of Ions in Solutions" ในงานประชุมเชิงวิชาการระดับนานาชาติ 8th Eurasia Conference on Chemical Sciences (EuAsC₂S-8) ณ กรุงฮานอย ประเทศเวียดนาม ระหว่างวันที่ 21-24 ตุลาคม 2546
2. วิทยากรบรรยาย (Invited speaker) เรื่อง "Observations of Structure and Dynamics of Hydrated Ions by Ab Initio QM/MM Molecular Dynamics Simulations" ในงานประชุมเชิงวิชาการระดับนานาชาติ Singapore International Chemical Conference 3 (SICC-3) ณ ประเทศสิงคโปร์ ระหว่างวันที่ 15-17 ธันวาคม 2546

การเชื่อมโยงทางวิชาการ: ดำเนินงานวิจัยร่วมกับ รศ.ดร.สุพจน์ หารหนองบัว ที่จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (ภายใต้ทุนเมธีวิจัยอาวุโส) ในหัวข้อที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาเทคนิคการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลขั้นสูง สำหรับการศึกษากระบวนการทางชีวเคมีที่มีความซับซ้อน

ภาคผนวก

1. สำเนา reprint ของงานวิจัยเรื่องที่ 1

Anan Tongraar and Bernd M. Rode, "The hydration structures of F^- and Cl^- investigated by *ab initio* QM/MM molecular dynamics simulations" ***Phys. Chem. Chem. Phys.*** 5 (2003) 357-362. (Impact factor = 1.959)

2. สำเนา reprint ของงานวิจัยเรื่องที่ 2

Anan Tongraar and Bernd M. Rode, “*Ab initio* QM/MM molecular dynamics simulation of preferential K^+ solvation in aqueous ammonia solution” ***Phys. Chem. Chem. Phys.*** 6 (2004) 411-416 (Impact factor = 1.959)

3. สำเนา reprint ของงานวิจัยเรื่องที่ 3

Anan Tongraar and Bernd M. Rode, "Dynamical properties of water molecules in the hydration shells of Na^+ and K^+ : *ab initio* QM/MM molecular dynamics simulations" ***Chem. Phys. Lett.*** 385 (2004) 378-383
(Impact factor = 2.438)

4. สำเนา reprint ของงานวิจัยเรื่องที่ 4

Anan Tongraar and Bernd M. Rode, “*Ab initio* QM/MM dynamics of anion-water hydrogen bonds in aqueous solution” ***Chem. Phys. Lett.***, 403 (2005) 314-319 (**Impact factor** = 2.438)