การศึกษาซอลเวชันที่ควรจะเป็นของลิเธียมคลอไรด์ในสารผสมไฮดรอกซีลามีน-น้ำ

โดยมอนติ คาร์โล ซิมูเลชัน

นายยุทธนา สุวรรณโชติ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2538

ISBN 974-631-406-8

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I16401475

STUDY OF PREFERENTIAL SOLVATION OF LITHIUM CHLORIDE IN HYDROXYLAMINE-WATER MIXTURES BY MONTE CARLO SIMULATION

MR. YUTTANA SUWANNACHOT

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1995

ISBN 974-631-406-8

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Thesis Title	Study of Preferential Solvation of Lithium Chloride in Hydroxylamine - Water Mixtures by Monte Carlo Simulation
By	Mr. Yuttana Suwannachot
Department	Chemistry
Thesis Advisor	Associate Professor Supot Hannongbua, Ph.D.
Co-advisor	Professor Bernd Michael Rode, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirement for the Master's Degree.

Santi Thoongsuwan
..... Dean of Graduate School
(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee

Siri Varothai
..... Chairman
(Associate Professor Siri Varothai, Ph.D.)

S. Hannongbua
..... Thesis Advisor
(Associate Professor Supot Hannongbua, Ph.D.)

..... Co-advisor
(Professor Bernd Michael Rode, Ph.D.)

Sirirat Kokpol
..... Member
(Associate Professor Sirirat Kokpol, Ph.D.)

Waret
..... Member
(Waret Veerasai, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

ยุทธนา สุวรรณโชติ : การศึกษาซอลเวชันที่ควรจะเป็นของลิเธียมคลอไรด์ ในสารผสมไฮดรอกซีลามีน-น้ำ โดยมอนติ คาร์โล ซิมูเลชัน (STUDY OF PREFERENTIAL SOLVATION OF LITHIUM CHLORIDE IN HYDROXYLAMINE-WATER MIXTURES BY MONTE CARLO SIMULATION) อาจารย์ที่ปรึกษา : รศ.ดร.สุพจน์ หารหนองบัว, 99 หน้า. ISBN 974-631-406-8

ทำการศึกษาระบบที่ประกอบด้วยลิเธียมคลอไรด์ 2 โมเลกุล ในสารผสม 4 แบบคือ 4.5 25.0 50.0 และ 75.2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของไฮดรอกซีลามีนในน้ำ ที่ 305 องศาเคลวิน และ 1 บรรยากาศ โดยวิธีมอนติ คาร์โล ด้วยการใช้คู่แรงกระทำซึ่งสร้างขึ้นบนพื้นฐานการคำนวณแบบแอบอินิชิโอ ผลของการจำลองแสดงให้เห็นว่าสารผสมซึ่งบรรจุไฮดรอกซีลามีนในสารละลาย 4.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักนั้น มีการจัดตัวรอบไอออนเหมือนกับในน้ำบริสุทธิ์ นั่นคือ $[Li(H_2O)_6]^+$ และ $[Cl(H_2O)_8]^-$ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไฮดรอกซีลามีนเป็น 25.0 50.0 และ 75.2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่วนประกอบเฉลี่ยของตัวทำละลายรอบไอออนเปลี่ยนไปเป็น $[Li(H_2O)_4(NH_2OH)_2]^+$ และ $[Cl(H_2O)_7(NH_2OH)_{4.5}]^-$ $[Li(H_2O)_{2.5}(NH_2OH)_3]^+$ และ $[Cl(H_2O)_4(NH_2OH)_4]^-$ และ $[Li(H_2O)_{1.5}(NH_2OH)_5]^+$ และ $[Cl(H_2O)_{4.5}(NH_2OH)_8]^-$ ตามลำดับ นอกจากนั้นยังได้วิเคราะห์ผลในรูปแบบของการกระจายเลขโคออร์ดิเนชัน ซึ่งชี้ให้เห็นว่าเลขซอลเวชันที่วัดได้นั้นเป็นค่าเฉลี่ยของส่วนประกอบที่เป็นจริง ตัวอย่างเช่น ในกรณีของไฮดรอกซีลามีนในน้ำ 25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จำนวนโมเลกุลของไฮดรอกซีลามีนเฉลี่ยที่วัดได้ซึ่งมีค่า 2 (ในส่วนประกอบของ $[Li(H_2O)_4(NH_2OH)_2]^+$) นั้นเป็นค่าเฉลี่ยของส่วนประกอบที่เป็นจริง ซึ่งมีค่า 1 และ 3

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา เคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา เคมีฟิสิกัล ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2537 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

C625222 : MAJOR PHYSICAL CHEMISTRY
KEY WORD: MONTE CARLO SIMULATION / HYDROXYLAMINE-WATER MIXTURES / LITHIUM CHLORIDE

YUTTANA SUWANNACHOT : STUDY OF PREFERENTIAL SOLVATION OF LITHIUM CHLORIDE IN HYDROXYLAMINE-WATER MIXTURES BY MONTE CARLO SIMULATION. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SUPOT HANNONGBUA, Ph.D. 99 pp. ISBN 974-631-406-8

Monte Carlo studies have been carried out for the system consisting of 2LiCl in 4 compositions, namely 4.5, 25.0, 50.0 and 75.2 weight % of hydroxylamine in water at 305 Kelvin and 1 atmospheric pressure, using pair potentials derived from *ab initio* calculations. The simulation results show that a mixture containing 4.5% hydroxylamine in the solvent displays an ideal configuration as for pure aqueous solution, $[Li(H_2O)_6]^+$ and $[Cl(H_2O)_8]^-$. The increase of hydroxylamine content to 25.0%, 50.0% and 75.2% the average compositions become $[Li(H_2O)_4(NH_2OH)_2]^+$ and $[Cl(H_2O)_7(NH_2OH)_{4.5}]^-$, $[Li(H_2O)_{2.5}(NH_2OH)_3]^+$ and $[Cl(H_2O)_4(NH_2OH)_4]^-$ and $[Li(H_2O)_{1.5}(NH_2OH)_5]^+$ and $[Cl(H_2O)_{4.5}(NH_2OH)_8]^-$, respectively. In addition, the results are also analysed in terms of coordination number distribution. These results indicate that the determined solvation numbers are the average number of the actual composition. For example, the average number of NH_2OH molecules of 2 in $[Li(H_2O)_4(NH_2OH)_2]^+$ for 25% hydroxylamine in water, but the actual composition is 1 and 3.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา เคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา เคมีฟิสิกส์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2537 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม -

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACKNOWLEDGEMENT

I would like to express my sincerest gratitude to Prof. Dr. Bernd Michael Rode and Assoc. Prof. Dr. Supot Hannongbua for their kindness, guidance, suggestions and assistance throughout the course of this thesis. I am also grateful to Assoc. Prof. Dr. Sirirat Kokpol for her helpful advice. I am very obliged to Assoc. Prof. Dr. Siri Varothai and Dr. Waret Veerasai for their valuable suggestions as thesis examiners.

This thesis could not have been performed without the generous help of the Austrian Federal Government by providing the computer infrastructure of the Austrian-Thai Center for Computer Assisted Chemical Education and Research at Chemistry Department, Faculty of Science, Chulalongkorn University and by awarding a scholarship.

Yuttana Suwannachot

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

Pages

Abstract in Thai IV

Abstract in English V

Acknowledgement VI

List of Figures XI

List of Tables XIII

CHAPTER I INTRODUCTION 1

Review of Liquid State 1

Computer simulation of Liquids 2

The hydroxylamine - water system 5

The present work 6

CHAPTER II QUANTUM MECHANIC THEORY 8

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Pages

Ab initio Calculation Method 9

2.1 The Schrödinger Equation 9

2.2 The Molecular Hamiltonian Operator 10

2.3 Molecular Orbital Theory 11

2.4 Self-Consistent Field Procedure 13

Mulliken Population Analysis 16

Basis Functions 16

2.5 Slater Type Orbital (STO) 18

2.6 Gaussian Type Orbital (GTO) 18

Basis Set Superposition Error (BSSE) 19

CHAPTER III MONTE CARLO METHOD 21

Basis Principles of Monte Carlo Method 22

Conditions of Calculations 23

3.1 Metropolis Monte Carlo Method 23

3.2 Defining the cube size 24

3.3 The Amount of Particles for Simulation 24

3.4 The starting configuration 25

3.5 Periodic Boundary Condition 25

3.6 Minimal Image Convention 27

3.7 The spherical cut-off 27

Pages

3.8 The long-range interactions 29
The Ewald sum 29
The reaction field method 30

Steps of Calculations 31

Radial Distribution Functions and Integration Numbers 34

CHAPTER IV DETAIL OF CALCULATIONS 36

Investigated Systems 36

Interaction Potential Functions 36

Details of Simulations 37

CHAPTER V RESULT AND DISCUSSION 39

Solvent Structure 39

Li^+ Solvation 44
5.1 4.5% weight NH_2OH 44
5.2 25% weight NH_2OH 48
5.3 50% weight NH_2OH 52
5.4 75% weight NH_2OH 56

Pages

Cl^- Solvation 60

5.5 4.5% weight NH_2OH 60

5.6 25% weight NH_2OH 64

5.7 50% weight NH_2OH 68

5.8 75% weight NH_2OH 72

Synopsis of Solvation Phenomena 77

CONCLUSIONS 80

REFERENCES 81

APPENDIXES 83

Appendix I Intermolecular pair potential functions 84

Appendix II Explanations to input-variables for MC92I programme 88

CURRICULUM VITAE 99

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

Figures Pages

1.1 The connection between experiment, theory and computer simulation 4

3.1 A two-dimensional periodic 26

3.2 The minimum image convention in a two-dimensional system 28

3.3 The calculating steps of Monte Carlo Simulations 32

5.1 $H_{N(h)}$ - $O_{(w)}$ radial distribution functions for
(a) without LiCl and (b) with LiCl 41

5.2 $H_{O(h)}$ - $O_{(h)}$ radial distribution functions for
(a) without LiCl and (b) with LiCl 43

5.3 Radial distribution functions and running integration number for Li^+ in 4.5% by weight NH_2OH; (a) Li-$O_{(w)}$, (b) Li-$O_{(h)}$, (c) Li-$N_{(h)}$ and (d) Li-$CoM_{(h)}$ .. 46

5.4 Coordination number distribution for Li-$CoM_{(w)}$ in 4.5% by weight NH_2OH 47

5.5 Radial distribution functions and running integration number for Li^+ in 25% by weight NH_2OH; (a) Li-$O_{(w)}$, (b) Li-$O_{(h)}$, (c) Li-$N_{(h)}$ and (d) Li-$CoM_{(h)}$ .. 50

5.6 Coordination number distribution for (a) Li-$CoM_{(w)}$ and (b) Li-$CoM_{(h)}$ in 25% by weight NH_2OH 51

5.7 Radial distribution functions and running integration number for Li^+ in 50% by weight NH_2OH; (a) Li-$O_{(w)}$, (b) Li-$O_{(h)}$, (c) Li-$N_{(h)}$ and (d) Li-$CoM_{(h)}$ .. 54

5.8 Coordination number distribution for (a) Li-$CoM_{(w)}$ and (b) Li-$CoM_{(h)}$ in 50% by weight NH_2OH 55

Figures Pages

5.9 Radial distribution functions and running integration number for Li^+ in 75% by weight NH_2OH; (a) Li-$O_{(w)}$, (b) Li-$O_{(h)}$, (c) Li-$N_{(h)}$ and (d) Li-$CoM_{(h)}$ .. 58

5.10 Coordination number distribution for (a) Li-$CoM_{(w)}$ and (b) Li-$CoM_{(h)}$ in 75% by weight NH_2OH 59

5.11 Radial distribution functions and running integration number for Cl^- in 4.5% by weight NH_2OH; (a)Cl-$H_{O(w)}$, (b)Cl-$H_{O(h)}$, (c)Cl-$H_{N(h)}$ and (d)Cl-$CoM_{(h)}$ ..54

5.12 Coordination number distribution for Cl-$CoM_{(w)}$ in 4.5% by weight NH_2OH 63

5.13 Radial distribution functions and running integration number for Cl^- in 25% by weight NH_2OH; (a)Cl-$H_{O(w)}$, (b)Cl-$H_{O(h)}$, (c)Cl-$H_{N(h)}$ and (d)Cl-$CoM_{(h)}$ ..66

5.14 Coordination number distribution for (a) Cl-$CoM_{(w)}$ and (b) Cl-$CoM_{(h)}$ in 25% by weight NH_2OH 67

5.15 Radial distribution functions and running integration number for Cl^- in 50% by weight NH_2OH; (a)Cl-$H_{O(w)}$, (b)Cl-$H_{O(h)}$, (c)Cl-$H_{N(h)}$ and (d)Cl-$CoM_{(h)}$ ..70

5.16 Coordination number distribution for (a) Cl-$CoM_{(w)}$ and (b) Cl-$CoM_{(h)}$ in 50% by weight NH_2OH 68

5.17 Radial distribution functions and running integration number for Cl^- in 75% by weight NH_2OH; (a)Cl-$H_{O(w)}$, (b)Cl-$H_{O(h)}$, (c)Cl-$H_{N(h)}$ and (d)Cl-$CoM_{(h)}$ ..74

5.18 Coordination number distribution for (a) Cl-$CoM_{(w)}$ and (b) Cl-$CoM_{(h)}$ in 75% by weight NH_2OH 76

5.19 Averaged ion-solvent interaction energies for (a) Li^+ and (b) Cl^-, and first solvation shell composition for (c) Li^+ and (d) Cl^- in mixtures 78

LIST OF TABLES

Tables Pages

5.1 Characteristic values of radial distribution functions within the first coordination sphere of Li^+ with 4.5% by weight NH_2OH 47

5.2 Characteristic values of radial distribution functions within the first coordination sphere of Li^+ with 25% by weight NH_2OH 50

5.3 Characteristic values of radial distribution functions within the first coordination sphere of Li^+ with 50% by weight NH_2OH 54

5.4 Characteristic values of radial distribution functions within the first coordination sphere of Li^+ with 75% by weight NH_2OH 58

5.5 Characteristic values of radial distribution functions within the first coordination sphere of Cl^- with 4.5% by weight NH_2OH 63

5.6 Characteristic values of radial distribution functions within the first coordination sphere of Cl^- with 25% by weight NH_2OH 66

5.7 Characteristic values of radial distribution functions within the first coordination sphere of Cl^- with 50% by weight NH_2OH 71

5.8 Characteristic values of radial distribution functions within the first coordination sphere of Cl^- with 75% by weight NH_2OH 75