การประเมินโครงสร้าง ของสารละลาย ซิงค์คลอไรด์ ในระดับโมเลกุล โดยวิธีเคมีคำนวณ

นาย ยงยศ ยองใย

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2535
ISBN 974-579-915-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

018030
ม๒๑๖๑๐๐๑

STRUCTURAL EVALUATION OF ZINC CHLORIDE SOLUTION AT MOLECULAR LEVEL BY COMPUTATIONAL CHEMISTRY METHODS

MR. YONGYOS YONGYAI

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1992

ISBN 974 - 579 - 915 - 7

Thesis Title	**Structural Evaluation of Zinc Chlorides Solution at Molecular Level by Computational Chemistry Methods**
By	**Mr. Yongyos Yongyai**
Department	**Chemistry**
Thesis Advisor	**Associate Professor Sirirat Kokpol,Ph.D.**
	Professor B. M. Rode, Ph.D.

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

Thavorn Vajrabhaya

..... **Dean of graduate School**

(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

Salag Dhabanandana ..... **Chairman**

(Associate Professor Salag Dhabanandana, Ph.D.)

Sirirat Kokpol ..... **Thesis Advisor**

(Associate Professor Sirirat Kokpol, Ph.D.)

..... **Thesis Co-Advisor**

(Professor B. M. Rode, Ph.D.)

S. Hannongbua ..... **Member**

(Assistant Professor Supot Hannongbua, Ph.D.)

..... **Member**

(Assistant Professor Jumras Limtrakul, Ph.D.)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ยงยศ ยองใย : การประเมินโครงสร้าง ของสารละลาย ซิงค์คลอไรด์ ในระดับโมเลกุล โดย วิธีเคมีคำนวณ (STRUCTURAL EVALUATION OF ZINC CHLORIDE SOLUTION AT MOLECULAR LEVEL BY COMPUTATIONAL CHEMISTRY METHODS) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร. ศิริรัตน์ ก๊กผล และ Prof.Dr. B. M. Rode 116 หน้า. ISBN 974-579-915-7

สมการศักย์ฟังก์ชัน สำหรับ $Zn(II)/H_2O$ ได้ถูกสร้างขึ้น โดยวิธีแอบ อินนิชิโอ อาศัยเบซิส เซ็ต DZP-ECP เพื่อคำนวณพื้นผิวพลังงาน แต่เนื่องจากความล้มเหลวของสมการศักย์ฟังก์ชันแบบดังเดิมในการทำนาย โครงสร้างการจัดตัวของโมเลกุลน้ำรอบ Zn(II) จึงมีการพิจารณาเทอม non-additive โดยใช้อัลกอริธึม "การแก้ไขโดยลิแกนด์ข้างเคียงที่อยู่ใกล้ที่สุด " โดยอาศัยการคำนวณ วิธีแอบ อินิชิโอ ของไอออนของโลหะที่มีน้ำต่ออยู่แล้ว กระทำกับลิแกนด์ตัวที่สอง (น้ำ หรือ ไอออนลบ) โดยวิธีนี้สามารถได้ผลที่ถูกต้อง สำหรับหา ตัวเลขไฮเดรชันของ Zn(II) ในการจำลองมอนติ คาร์โล ในสารละลายที่เจือจางอนันต์ ดังนั้น การจำลอง มอนติ คาร์โล สามารถกระทำกับ สารละลาย $ZnCl_2$ ในความเข้มข้นต่าง ๆ ผลการ จำลองดังกล่าวให้ผลสอดคล้องเป็นอย่างดี กับผลการทดลอง และ อีกทั้งยังเปิดเผยรายละเอียด ทางโครงสร้าง และการกระจายตัวของอนุภาคชั้นไฮเดรชันของ Zn(II) ส่วนใหญ่จะเป็น ออกตะฮีดรัล จนถึง ความเข้มข้น 3 โมแลล ในกรณี 5 โมแลล การจัดตัวจะเสียไป (breakdown) สำหรับสารละลาย 1 โมแลล คู่ของไอออนที่ต่อกัน (contact ion pairs) เกิด เพียงเล็กน้อย ขณะที่สาร ละลาย 3 โมแลล และ 5 โมแลล จะมี $ZnCl^+(H_2O)_n$ และ $ZnCl_2(H_2O)_m$ (คลอไรด์อยู่ตำแหน่งทรานส์) ในทุกความเข้มข้น แผนภูมิแสดงการกระจาย ตัวของลิแกนด์ ถูกนำมาใช้แสดงโครงสร้าง และ ผลที่ได้จากการทดลอง ถูกนำมาเปรียบเทียบ กับข้อมูล สารประกอบเชิงซ้อน Zn(II)/ Chloride ที่ได้จากการทดลอง

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา เคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา เคมีฟิสิกัล ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2534 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

YONGYOS YONGYAI : STRUCTURAL EVALUATION OF ZINC CHLORIDE SOLUTION AT MOLECULAR LEVEL BY COMPUTATIONAL CHEMISTRY METHODS.
THESIS ADVISOR: ASSO. PROF. SIRIRAT KOKPOL, Ph.D. AND PROF. B. M. RODE, Ph.D., 116 PP.,ISBN 947-579-915-7

An intermolecular potential function for Zn(II)/H_2O has been constructed on the basis of an *ab initio* (DZP-ECP) calculated energy surface. Due to the failure of the conventional pair potential in predicting the correct hydration structure of Zn(II), a correction for non-additive terms had to be made; for this purpose, a new algorithm ("Nearest Neighbour Ligand Correction") was designed, which is based on *ab initio* calculations of metal ion monohydrate interaction with a second ligand (water or anion). The correction terms derived from this algorithm depend on the positions of other ligands present in the first coordination shell of the metal ion and are added to the pair potential energy. With the help of this feature, the correct hydration number for Zn(II) resulted in a Monte Carlo simulation for infinitely dilute solution. Monte Carlo simulations could be performed therefore, also for $ZnCl_2$ solutions of varying concentration. The results of these simulations are in good agreement with experimental structural data and they reveil numerous details about microstructure and species distribution: the hydration shell of Zn(II) is dominantly of octahedral symmetry up to 3 molal concentration; in 5 molal solution, a breakdown of this structure is observed. In 1 molal solution, contact ion pairs form only to a marginal extent, whereas in 3 M and 5 M solutions the species $ZnCl^+(H_2O)_n$ and $ZnCl_2(H_2O)_m$ (chlorides in trans-positions) are of considerable importance. Besides these contact ion pairs, solvent separated ion pairs (outer-sphere complexes) are present at all concentrations. Ligand distribution plots have been used to illustrate the main structural entities, and the simulation results have been compared to data for Zn(II)/chloride complex formation from various experimental methods.

ภาควิชา เคมี
สาขาวิชา เคมีฟิสิกัล
ปีการศึกษา 2534

ลายมือชื่อนิสิต Yongyos Yongyai
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ศิริรัตน์
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to express his sincerest gratitude to his academic advisors, Assoc. Prof. Dr. Sirirat Kokpol and Prof. Dr. B. M. Rode, for their guidance and continuous support during the Master degree studies and the performance of this thesis. Thanks are also due to Assoc. Prof. Dr. Salag Dhabanandhana, Asst. Profs. Dr. Supot Hannongbua and Dr. Jumras Limtrakul for their comments and advise as thesis examination committee members.

This thesis could not have been performed in its present form without the generous help of the Austrian Federal Government by providing the computer infrastructure of the Austrian-Thai Center for Computer Chemistry at Chulalongkorn University and by awarding an On-Place Scholarship to the author for the period of his M.Sc. studies. This support is also gratefully acknowledged.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

Pages

Abstract in Thai IV

Abstract in English V

Acknowledgement VI

List of Figures IX

List of Tables XII

CHAPTER I INTRODUCTION 1

1.1 General about liquid state and solutions 1

1.2 Theretical approaches to the description of liquids and solutions 2

CHAPTER II INTERMOLECULAR POTENTIAL FUNCTIONS 7

2.1 Ab Initio calculation method 7

2.1.1 General 7

2.1.2 Supermolecule approach 14

2.1.3 Basis functions 16

2.1.4 ECP (Effective core potential) 17

2.2 Potential functions 19

2.2.1 Pair potentials 19

2.2.2 N-body corrections 21

2.2.3 Analytic form of potential functions 22

CHAPTER III MONTE CARLO METHOD 23

3.1 Principles of Monte Carlo method 23

3.2 Algorithms 24

3.2.1 Metropolis Monte Carlo method 24

3.2.2 Periodic boundary condition 25

3.2.3 Minimal image convention 27

3.2.4 Spherical cut-off 27

3.2.5 Long-range interactions 28
3.3 Calculating procedure 30
3.4 Review of Monte Carlo simulation of electrolyte solutions 31

CHAPTER IV RESULTS FOR Zn^{2+}-WATER FUNCTION 32
4.1 Pair potential 32
4.2 Monte Carlo simulation with pair potential 44
4.3 Nearest neighbour ligand correction (NNLC) 48
4.4 Final function including NNLC 52
4.5 Monte Carlo simulation of Zn^{2+} in water with NNL corrected function 56
4.5.1 Methodical investigations 56
4.5.2 Results of final MC simulation 60

CHAPTER V SIMULATION OF ZINC CHLORIDE SOLUTIONS 65
5.1 Results for Zn^{2+}-chloride function including NNLC 65
5.2 Simulation of 1 M aqueous $ZnCl_2$ solution 68
5.3 Simulation of 3 M aqueous $ZnCl_2$ solution 74
5.4 Simulation of 5 M aqueous $ZnCl_2$ solution 84
5.5 Comparison of solutions at different concentration with respect to experimental data 93

CHAPTER VI SUMMARY 100

REFERENCES 102

APPENDIX 107

CURRICULUM VITAE 116

LIST OF FIGURES

Figures		Pages
2.1	a).The hard-sphere potential; b).The square well potential; c).The soft-sphere potential with repulsion parameter κ=1	21
3.1	A two-dimensional periodic system	26
3.2	The minimum image convention in a two-dimensional system	28
4.1	Definition of geometric variables for configurations of Zn^{2+}-water surface.	34
4.2	Energy surface for Zn^{2+}-water (zinc ion approaching water within its molecular plane). The uppermost part shows isoenergetic contours, the middle part the 3-dimensional surface and lower part areas of stabilization (dark) and destabilization (light)	42
4.3	Scatterplot of fitted (x-axis) versus SCF calculated (y-axis) energy points of the Zn/H_2O energy surface	43
4.4	Zn^{2+}-oxygen and Zn^{2+}-hydrogen radial distribution functions $g_{\alpha\beta}(r)$ and running integration numbers $n_{\alpha\beta}$ obtained by pair potential	46
4.5	Schematic illustration of correction method for zinc ion-water potential	47
4.6	Evaluation of NNL corrected intermolecular potential characteristic radial and angular variations in SCF calculations	49
4.7	Influence of angular orientation of second water molecule on SCF energy curve (for dipole-oriented	

	attractive configuration).	51
4.8	Scatterplot of fitted (x-axis) versus SCF calculated (y-axis) energy points of the Zn^{2+}-H_2O/H_2O energy surface	54
4.9	Effect of the NNL correction term as a function of Zn^{2+}...O and O...O (ligand-ligand) distance	55
4.10	Radial distribution functions (RDF) and their integration from Monte Carlo testrun for Zn^{2+} in water	58
4.11	Radial distribution function (RDF) and their integration from final Monte Carlo simulation for Zn^{2+} in water	61
4.12	Distribution of water coordination numbers in 1st hydration shells of Zn^{2+}	63
5.1	Difference between NNL correction for water-water and chloride-water as neighbour ligands	67
5.2	Radial distribution functions and their integration for 1 M zinc chloride solutions	70
5.3	Distribution of water coordination numbers in 1st hydration shell of Zn^{2+}	72
5.4	Distribution of chloride coordination numbers in 1st solvation shell of Zn^{2+}	73
5.5	Zn^{2+}-O radial distribution functions and its running integration for 3 M $ZnCl_2$ solution	76
5.6	Zn^{2+}-Cl radial distribution functions and its running integration for 3 M $ZnCl_2$ solution	77
5.7	Distribution of water and chloride coordination numbers in 1st solvation shell of Zn^{2+}	79
5.8	Combine xy/xz/yz plane probability plots for water	

ligand positions in the first coordination sphere (for 3 M) 80

5.9 Combine xy/xz/yz plane probability plots for water ligand positions in the first coordination sphere (for 3 M) 81

5.10 Probability plots for water ligand in the first coordination sphere (for 3 M) 82

5.11 The contour plot of probability of water ligands around Zn^{2+} whose position is in the center 83

5.12 Zn-O radial distribution function and its running integration for 5 M $ZnCl_2$ solution 86

5.13 Zn-Cl radial distribution function and its running integration for 5 M $ZnCl_2$ solution 87

5.14 Distribution of water coordination numbers in 1st hydration shell of Zn^{2+} 88

5.15 Distribution of chloride coordination numbers in 1st solvation shell of Zn^{2+} 89

5.16 Combine xy/xz/yz plane probability plots for water ligand positions in the first coordination sphere (for 5 M) 91

5.17 Probability plots for water ligand in the first coordination sphere (for 5 M) 92

5.18 Combine xy,xz,yz plane probability plots for water ligand positions in the first coordination sphere around Zn^{2+}, (3 M and 5 M) 95

5.19 Combine xy/xz/yz plane probability plot for the location of a second chloride coordinated to Zn^{2+} in 5 M $ZnCl_2$ solution 96

LIST OF TABLES

Table		Page
4.1	Coordinates of water molecule (in Å)	33
4.2	Original basis set of Zn	35
4.3	Modified basis set of Zn	35
4.4	Spherical polar angles (degree) for the zinc(II) /water complex in different direction	36
4.5	Coordinates of zinc ion for zinc ion/water adduct where $(\phi,\theta) = (0°,0°)$, Zn^{2+}-O distances (in Å) and computed interaction energies	37
4.6	Coordinates of zinc ion for zinc ion/water adduct where $(\phi,\theta) = (0°,30°)$, Zn^{2+}-O distances (in Å) and computed interaction energies	37
4.7	Coordinates of zinc ion for Zn^{2+} /water adduct where $(\phi,\theta) = (0°,90°)$,Zn^{2+}-O distances (in Å) and computed interaction energies	38
4.8	Coordinates of zinc ion for Zn^{2+} /water adduct where $(\phi,\theta) = (0°,150°)$, Zn^{2+}-O distances (in Å) and computed interaction energies	38
4.9	Coordinates of zinc ion for Zn^{2+} /water adduct where $(\phi,\theta) = (0°,180°)$, Zn^{2+}-O distances (in Å) and computed interaction energies	39
4.10	Final optimized parameters for the interaction of O and H atoms of water with Zn^{2+}	41
4.11	Final parameters of NNL corrected intermolecular potential function for Zn^{2+}/H_2O	53
5.1	Densities and elementary box lengths for $ZnCl_2$ solution at different concentrations	68
5.2	Characteristic values for the radial distribution	

functions $g_{\alpha\beta}(r)$ and the running integration number $n_{\alpha\beta}$ of 1 M $ZnCl_2$ 69

5.3 Characteristic values for the radial distribution functions $g_{\alpha\beta}(r)$ and the running integration number $n_{\alpha\beta}$ of 3 M $ZnCl_2$ 75

5.4 Characteristic values for the radial distribution functions $g_{\alpha\beta}(r)$ and the running integration number $n_{\alpha\beta}$ of 1 M $ZnCl_2$ 85

5.5 Characteristic values for the radial distribution functions $g_{\alpha\beta}(r)$ and the running integration number $n_{\alpha\beta}$ (for 1 M, 3 M and 5 M) 93

5.6 Interaction energies and energy corrections for nearest neighbour ligands from MC simulation at different concentrations 97

5.7 Coordination number (CN) distrinution for water and chloride ligands in aqueous $ZnCl_2$ solutions of different concentration 98

5.8 Zn^{2+}/Cl^- complex formation constants from experiments and simulation 98

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย