

การจำลองพลศาสตร์เชิงโมเลกุลของไอออนสังกะสี
ในแอมโมเนียเหลว



นาย ชีรเกียรติ เกิดเจริญ

ศูนย์วิทยทรัพยากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2535

ISBN 974-581-411-3

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

019218

117181128

**MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF ZINC(II) ION
IN LIQUID AMMONIA**



MR. TEERAKIAT KERDCHAROEN

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 974-581-411-3

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

ธีรเกียรติ์ เกิดเจริญ : การจำลองพลศาสตร์เชิงโมเลกุลของไอออน
สังกะสีในแอมโมเนียเหลว (MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF
ZINC(II) ION IN LIQUID AMMONIA) อ.ที่ปรึกษา : ผศ.ดร.สุพจน์
ทหารหนองบัว, PROF.DR. BERND M. RODE 81 หน้า
ISBN 974-581-411-3

ได้ทำการจำลองพลศาสตร์เชิงโมเลกุลกับไอออนสังกะสีหนึ่งไอออน ในแอม-
โมเนีย 215 โมเลกุล ที่อุณหภูมิเฉลี่ย 235 เคลวิน และ 266 เคลวิน โดยใช้
แบบจำลองแบบบีดฮุ่ยน์ได้สำหรับแอมโมเนีย ซึ่งสร้างฟังก์ชันพลังงานศักย์ระหว่าง
ไอออนสังกะสีกับแอมโมเนีย ที่รวมผลของอนุภาคที่ 3 โดยวิธี แอบอินซิโอ พบว่า
โครงสร้างในชั้นแรกของไอออนสังกะสี ประกอบด้วยแอมโมเนียหกโมเลกุล ได้รายงาน
ฟังก์ชันสัมพันธ์เชิงความเร็ว และได้รายงาน โครงสร้างภายในของโมเลกุล โดยคำนวณ
แยกกันระหว่างแอมโมเนียที่อยู่ในชั้นล้อมรอบไอออน สังกะสีกับ แอมโมเนียที่อยู่ข้างนอก



ศูนย์วิทยุทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา ๒๕๓
สาขาวิชา เคมีฟิสิกส์
ปีการศึกษา ๒๕๓๔

ลายมือชื่อนิสิต ธีรเกียรติ์ เกิดเจริญ
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

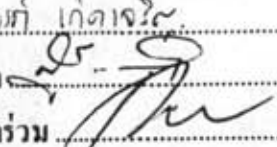
พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

TEERAKIAT KERDCHAROEN : MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION
OF ZINC(II) ION IN LIQUID AMMONIA. THESIS ADVISER :
ASSISTANT PROF. SUPOT HANNONGBUA, Ph.D., PROF. BERND M.
RODE, Ph.D., 81 PP. ISBN 974-581-411-3

Molecular Dynamics simulations of one Zn(II) in 215 NH₃ molecules were performed at average temperature of 235 K and 266 K. A flexible model for NH₃ was employed and the Zn(II)-NH₃ intermolecular potential including three-body effects were derived from ab initio calculations. The solvation number of six was found for Zn(II). The velocity autocorrelation functions and intramolecular geometry are reported, calculated separately for the ammonia molecules in the first solvation shell and in the bulk.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา เสม์
สาขาวิชา เสม์ ฟิลิปปินส์
ปีการศึกษา ๒๕๓๔

ลายมือชื่อนิสิต ไกรกัญจน์ เกตุางกูร
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาพร้อม


ACKNOWLEDGEMENTS

I was fortunate in that I had a clever and kindful advisor, Assistant Professor Dr. Supot Hannongbua, and I would like to express my deep gratitude to him for his guiding, advising, understanding, encouraging and setting me on the right way when I started walking into a black box. I am very obliged to Associate Professor Dr. Salag Dhabanandana, Associate Professor Dr. Sirirat Kokpol and Assistant Professor Dr. Jumras Limtrakul for their valuable suggestions as thesis examiners. I owe a great debt of gratitude to Professor Dr. Bernd M. Rode, who has provided me continuous encouragement and taken me through a lot of problems.

This thesis can not be completed without great assistance of Dr. Eugen Anwander who is an expert guidance in MD programs. Unforgettably, I would like to pay my appreciated feeling to Dr. Supa Hannongbua who gave me many valuable suggestions when I faced difficulties. I am indebted to Krisanadej Jaroensutasinee and Boonsong Komesnarathorn who gave some creative ideas. In addition, I am grateful to Austrian-Thai Center for computer resource supplements. Financial supports by Austrian Ministry of Foreign Affairs and Graduate School are also gratefully acknowledged.

My parents have always been lonesome during my frequent disappearances, and given me continuous support during the whole thesis. I would like to devote all the worthiness of this work to them.

Teerakiat Kerdcharoen

CONTENTS



ABSTRACT IN THAI	iv
ABSTRACT IN ENGLISH	v
ACKNOWLEDGEMENT	vi
LIST OF FIGURES	xi
LIST OF TABLES	xiv
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
1.1 Computer Simulation : Motivation and Applications	1
1.2 Ammonia : One of the Most Common Solvents	4
II MODEL OF SOLUTION : THE INTERMOLECULAR POTENTIALS	7
2.1 Introduction	7
2.2 Definitions and Approximation	8
2.2.1 Pairwise Additive Approximation	8
2.2.2 The Isotropic Atom-Atom Approximation	10
2.2.3 Contributions to the Intermolecular Potential	11
2.3 Classification of Intermolecular Potentials	12
2.3.1 Model Intermolecular Potential	12



2.3.2 Empirical Intermolecular Potential	15
2.3.3 Quantum Mechanical Intermolecular Potential	16
2.4 Quantum-mechanical Method	17
2.4.1 Hartree-Fock Approximation	18
2.4.2 Independent Particle Model, Molecular Orbitals and Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO) Approximation	19
2.4.3 Minimization of the Total Energy (Self-Consistent Field Procedure)	22
2.5 Intermolecular Potentials in this Simulation	23
2.5.1 Construction of the Zn(II)-NH ₃ Intermolecular Pair Potential	24
2.5.2 Construction of the Zn(II)-NH ₃ Intermolecular Potential with Three-body Correction	28
2.5.2.1 Evaluation of Many-body Effects	28
2.5.2.2 Construction of the Three-body Correction Function	29
III MOLECULAR DYNAMICS METHOD	31
3.1 Introduction	31

3.2 Simulation Procedures	32
3.2.1 Introduction	32
3.2.2 Calculation of Potentials and Forces	34
3.2.3 Calculating Macroscopic Properties	38
3.3 Specification of the Model for this Study	41
IV RESULTS	42
PART A: Zn(II)-NH ₃ Intermolecular Potential	42
4.1 Zn(II)-NH ₃ Intermolecular Pair Potential	42
4.2 Zn(II)-NH ₃ Intermolecular Potential with Three-body Correction	45
4.2.1 Non-Additivity of Zn(II)-NH ₃ Pair Potential	45
4.2.2 Three-body Terms	46
4.2.3 Monte Carlo Simulations : Radial Distribution Functions and Running Integration Numbers	51
4.3 Molecular Dynamics Simulation using Zn(II)-NH ₃ Intermolecular Pair Potential without Three-body Correction	52
PART B: Molecular Dynamics Simulation of a Zn(II) in Liquid Ammonia with Three-body Correction	53
4.4 Static Properties	53
4.4.1 Solution Structure	53
4.4.2 Intramolecular Geometry	58

	x
4.5 Dynamic Properties	61
V DISCUSSION	65
5.1 Zn(II)-NH ₃ Intermolecular Pair Potential	65
5.2 Zn(II)-NH ₃ Intermolecular Potential with Three-body Correction	65
5.2.1 Non-Additivity of Zn(II)-NH ₃ Pair Potential	65
5.2.2 Three-body Terms	66
5.2.3 Monte Carlo Simulations : Radial Distribution Functions and Running Integration Numbers	67
5.3 Molecular Dynamics Simulation Using Zn(II)-NH ₃ Intermolecular Pair Potential without Three-body Correction	68
5.4 Static Properties	69
5.4.1 Solution Structure	69
5.4.2 Intramolecular Geometry	71
5.5 Dynamic Properties	71
REFERENCES	73
VITA	81

LIST OF FIGURES



1.1	The connection between experiment, theory, and computer simulation	4
2.1	(a) hard-sphere model (b) square-well model (c) soft-sphere model	14
2.2	Definition of geometric variables for configurations of Zn(II)-NH_3	26
2.3	Definition of orientation of two ammonia with Zn(II)	30
3.1	The periodic boundary condition	34
4.1	Comparison of the stabilization energies from the SCF calculations (ΔE_{SCF}) and the potential function using the final values of the fitting parameters as given in Table 4.1 (ΔE_{FIT})	44
4.2	Comparison of the stabilization energies obtained from SCF calculations and potential function	45
4.3	Definition of r_1 , r_2 and r_3 of $\text{Zn(II)-(NH}_3)_2$	48
4.4	Potential surfaces for three-body effects in the $\text{Zn(II)-(NH}_3)_2$ complex as a function of ligand locations	49

- 4.5 Zn(II)-N radial distribution functions and corresponding running integration numbers from Monte Carlo simulations with and without three-body corrections 51
- 4.6 Zn(II)-N radial distribution functions and corresponding running integration numbers from Molecular Dynamics simulations at 235 K and 266 K 52
- 4.7 Zn(II)-N radial distribution functions and running integration numbers at 235 K and 266 K 55
- 4.8 N-N and N-H radial distribution functions and running integration numbers at 235 K and 266 K 56
- 4.9 H-H radial distribution functions and running integration numbers at 235 K and 266 K 57
- 4.10 Normalized distributions of the intramolecular N-H distances in arbitrary units at 235 K and 266 K, calculated separately for ammonia molecules in the bulk and in the solvation shell of Zn(II) 58
- 4.11 Normalized distribution of the intramolecular H-H distances in arbitrary units at 235 K and 266 K, calculated separately for ammonia molecules in the bulk and in the solvation shell of Zn(II) 59
- 4.12 Normalized distribution of the intramolecular HNH angles in arbitrary units at 235 K and 266 K, calculated separately for ammonia molecules in the bulk and in the solvation shell of Zn(II) 60

- 4.13 Normalized velocity autocorrelation functions of Zn(II) at 235 K and 266 K 61
- 4.14 Normalized center-of-mass velocity autocorrelation functions of ammonia molecules at 235 K and 266 K, calculated separately for the bulk ammonia and ammonia in the solvation shell of Zn(II) 62
- 4.15 Normalized autocorrelation functions of nitrogen at 235 K and 266 K, calculated separately for ammonia molecules in the bulk and in the solvation shell of Zn(II) 63
- 4.16 Normalized autocorrelation functions of hydrogen at 266 K, calculated separately for ammonia molecules in the bulk and in the solvation shell of Zn(II) 64

LIST OF TABLES

2.1	Ammonia-ammonia intermolecular potential; energies are given in units of 10^{-19} J and distances in Å	24
3.1	Simulation details of this work	41
4.1	Final optimized parameters for the interaction of H and N atoms of ammonia with Zn(II). Interaction energies and r in kcal/mol and Å, respectively	43
4.2	Number of SCF data points (N) and standard deviation (kcal/mol) of the fitting for Zn(II)-NH ₃ interaction	43
4.3	Interaction energies and optimized ion-nitrogen distances (r_{M-N}) for different Zn(II)-(NH ₃) _{n} complexes (energies in kcal/mol and r in Å)	46
4.4	Final optimized parameters of the three-body correction terms	47
4.5	Characteristic values of the radial distribution functions	54