การประเมินโครงสร้างของลิเธียมคลอไรด์ในไฮดรอกซีลามีนเหลว

โดยการจำลองแบบมอนติคาร์โล

นายพรเทพ สมพรพิสุทธิ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2536

ISBN 974-583-527-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

018912

THE STRUCTURAL EVALUATION OF LITHIUM CHLORIDE IN LIQUID HYDROXYLAMINE BY MONTE CARLO SIMULATION

MR. PORNTHEP SOMPORNPISUT

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
1993

ISBN 974-583-527-7

Thesis Title	The Structural Evaluation of Lithium Chloride in Liquid Hydroxylamine by Monte Carlo Simulation
By	Mr. Pornthep Sompompisut
Department	Chemistry
Thesis Advisor	Associate Professor Sirirat Kokpol., Ph.D.
	Professor Bernd Michael Rode, Ph.D.

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

..... Dean of Graduate School
(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

..... Chairman
(Associate Professor Salag Dhabanandana, Ph.D.)

..... Thesis Advisor
(Associate Professor Sirirat Kokpol, Ph.D.)

..... Member
(Assistant Professor Supot Hannongbua, Ph.D.)

..... Member
(Associate Professor Jumras Limtrakul, Ph.D.)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

พรเทพ สมพรพิสุทธิ์ : การประเมินโครงสร้างของลิเธียมคลอไรด์ในไฮดรอกซีลามีนเหลวโดยวิธีมอนติ คาร์โล (THE STRUCTURAL EVALUATION OF LITHIUM CHLORIDE IN LIQUID HYDROXYLAMINE BY MONTE CARLO SIMULATION) อาจารย์ที่ปรึกษา : รศ.ดร.ศิริรัตน์ ก๊กผล, ศ.ดร.เบอร์น ไมเคิล โรเด, 100 หน้า, ISBN 974-583-527-7

ฟังก์ชันพลังงานศักย์จำนวน 2 ฟังก์ชัน ซึ่งแสดงพื้นผิวพลังงานของคู่แรงกระทำระหว่างไอออนลิเธียม-โมเลกุลไฮดรอกซีลามีน และไอออนคลอไรด์-โมเลกุลไฮดรอกซีลามีน นั้นสร้างขึ้นบนพื้นฐานการคำนวณแบบแอบอินิชิโอโดยใช้เบซิสเซต ชนิด ECP/DZP เนื่องจากประสิทธิภาพที่จำกัดของเบซิสเซต โดยเฉพาะใช้สำหรับการคำนวณพลังงานศักย์ของไอออนคลอไรด์กับโมเลกุลไฮดรอกซีลามีน ดังนั้นการสร้างฟังก์ชันพลังงานศักย์นี้จึงได้รับการปรับปรุงเพื่อคำนวณพลังงานแรงกระทำให้มีความถูกต้องมากขึ้นด้วยการรวมค่าเบซิสเซตซูเปอร์โพสิชันแอร์เรอร์ หลังจากนั้นวิธีการศึกษาโดยการจำลองแบบมอนติ คาร์โล ถูกนำมาใช้ร่วมกับฟังก์ชันเหล่านี้ เพื่อที่จะประเมินโครงสร้างชั้นแรก ในสารละลายที่มีไฮดรอกซีลามีนเหลวเป็นตัวทำละลายอยู่เพียงชนิดเดียวในระบบที่กำลังศึกษา ในแต่ละระบบที่ได้รับการตรวจหาโครงสร้างดังกล่าวจำนวน 3 ระบบ ประกอบด้วยโมเลกุลตัวทำละลายจำนวน 216 โมเลกุล ร่วมกับไอออนลิเธียมจำนวน 1 ไอออน สำหรับระบบแรก และกับไอออนคลอไรด์จำนวน 1 ไอออนในระบบที่สอง และกับลิเธียมคลอไรด์จำนวน 1 โมเลกุล สำหรับระบบสุดท้าย ตามลำดับ จากสิ่งที่ค้นพบสำหรับการศึกษานี้ นำมาซึ่งข้อสรุปดังต่อไปนี้ โครงสร้างชั้นแรกของสารละลายในระบบแรก ไอออนลิเธียมจะถูกล้อมรอบด้วยตัวทำละลายไฮดรอกซีลามีนจำนวน 7 โมเลกุล โดยที่ 2 โมเลกุลของไฮดรอกซีลามีนเกิดคีเลตอยู่กับไอออนลิเธียม ส่วนที่เหลือจะหันออกซิเจนเข้ายึดเหนี่ยวกับไอออนลิเธียม สำหรับระบบที่สองไอออนคลอไรด์จะถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของตัวทำละลายจำนวน 8 โมเลกุล ซึ่งทั้ง 8 โมเลกุลจะหันไฮโดรเจนที่อยู่ใกล้กับออกซิเจนเข้ายึดเหนี่ยวกับคลอไรด์ และระบบสุดท้าย โครงสร้างชั้นแรกสำหับไอออนลิเธียมไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก แต่อิทธิพลของเคาน์เตอร์ไอออนนี้สามารถเห็นได้จากการลดลงของเลขโคออร์ดิเนตของไอออนคลอไรด์จาก 8 เป็น 5

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา เคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา เคมีฟิสิกส์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2534 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม -

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

##C425136 : MAJOR PHYSICAL CHEMISTRY
KEY WORD: POTENTIAL FUNCTION/ MC SIMULATION / HYDROXYLAMINE

PORNTHEP SOMPORNPISUT : THE STRUCTURAL EVALUATION OF LITHIUM CHLORIDE IN LIQUID HYDROXYLAMINE BY MONTE CARLO SIMULATION. THESIS ADVISOR : ASSO. PROF. SIRIRAT KOKPOL, Ph.D. AND PROF. B.M.RODE, Ph.D., 100 pp. ISBN 974-583-527-7

The two analytical potential functions which represent the two-body interaction energy surface for the Li^+-NH_2OH and Cl^--NH_2OH interaction have been constructed based on ab initio calculations using ECP/DZP basis sets. Due to the insufficient basis sets particularly used for calculating the potential energies of Cl^--NH_2OH interaction, therefore the construction of this function has been adjusted to calculate more accurate interative energies by including basis set superposition error estimations. Then, a Monte Carlo Simulation method has been carried out with these functions in order to evaluate the first shell structure in solution having liquid hydroxylamine as only one solvent of the system being studied. Each of three following systems investigated consist of NH_2OH 216 molecules together with one lithium ion, one chloride ion and one molecule of LiCl for the first, second and last system, respectively. According to the finding of this study, leading to the following conclusions: the first system shows that Li^+ is solvated by seven NH_2OH molecules, from which two are chelated, the others only via the oxygen binding site, the second system shows that Cl^- is solvated by eight NH_2OH molecules, which oriented its hydrogen adjacent to the oxygen for binding within the first shell structure, and the last system holding Li^+ and Cl^- reveals that the first solvation structure for Li^+ ion does not much change but the influence of this counter-ion can be seen from the coordination number for Cl^- which decreases from 8 to 5.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา เคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา เคมีฟิสิกส์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Sirirat Kokpol

ปีการศึกษา 2534 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม –

ACKNOWLEDGEMENT

I would like to express my appreciation and very thanks for Prof. Dr. Bernd Michael Rode and Assoc. Prof. Dr. Sirirat Kokpol who are very kind for being advisors and giving me their valuable comments, suggestions, contributions and helping throughout this thesis made of. I am deeply indebted to Assoc. Prof. Dr. Salag Dhabanandana who has provided me an appreciative time during a thesis examination. I am very grateful for useful guidance of Assoc. Prof. Dr. Supot Hannongbua and Dr. Vudhichai Parasuk. Special thanks to Assoc. Prof. Dr. Jamras Limtrakul who has given helpful recommendations. I would also like to thank to Mr. Yongyos Yongyai and Mr. Teerakiate Keardcharoen for giving some ideas. Besides, this thesis has been possible and owed to the followings: the Austrian Federal Government, the Austrian-Thai Center and Chulalongkorn University by providing an On-Place Scholarship, Work Station, computers and others.

Last but not least, my parent has willingly supported my education to overcome the problems. These supports are gratefully acknowledged.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

Pages

Abstract in Thai IV
Abstract in English V
Acknowledgement VI
List of Figures X
List of Tables XII

CHAPTER I INTRODUCTION 1

Review of Liquid State 1

Evolution of Computer Simulations 2

CHAPTER II THEORIES AND METHODS 6

Intermolecular Potential Functions 7
2.1 Selection of Conformations 8
2.2 *Ab Initio* Computations 10
2.2.1 Theories and Energy Expressions 11
2.2.2 Basis Sets for Computations 14
2.2.3 Effective Core Potential (ECP) 15
2.2.4 Basis Set Superposition Error (BSSE) 16
2.2.5 Obtaining the Interaction Energy (ΔE_{SCF}) 17
2.2.6 Mulliken Poppulation Analysis 18
2.3 Selection of Functional Forms 19
2.4 Fitting and Testing the Function 20

The Monte Carlo Methods 21
2.5 Basic Principles of Monte Carlo Methods 21
2.6 Conditions of Calculations 23

Pages

2.6.1 Defining The Cubic Size 23
2.6.2 The Amount of Particles for Simulation 24
2.6.3 Defining the Starting Configuration 24
2.6.4 Periodic Boundary Condition 24
2.6.5 Spherical Cut-off 25
2.6.6 Long-Range Interactions 26
2.7 Steps of Calculations 26
2.8 Radial Distribution Functions (RDFs) and the Integration Numbers..... 29

CHAPTER III THE SIMULATION OF ONE LITHIUM ION IN LIQUID HYDROXYLAMINE..... 30

Methods 30
3.1 Intermolecular Potential Function 30
3.1.1 Performance of *ab initio* calculations 30
3.1.2 Fitting of the Intermolecular Pair Potential 36
3.2 Monte Carlo Simulation 37

Results and Discussion 38
3.3 Potential Function 38
3.4 Solvation structure of Li^+-NH_2OH system..... 42

CHAPTER IV THE SIMULATION OF ONE CHLORIDE ION IN LIQUID HYDROXYLAMINE..... 49

Methods 49
4.1 Potential Function 49
4.1.1 Performance of *ab intio* calculations 49
4.1.2 Fitting of the Intermolecular Pair Potential 52
4.2 Monte Carlo Simulation 53

Pages

Results and Discussion 53
4.3 Potential Function 53
4.4 Solvation structure of Cl^--NH_2OH system 56

CHAPTER V THE SIMULATION OF ONE LiCl MOLECULE IN LIQUID HYDROXYLAMINE 61

Monte Carlo Simulation 61
Solvation structure of LiCl in NH_2OH 62

CHAPTER VI SUMMARY 68

REFERENCES 72

APPENDIX 76
Appendix I Programme Generates Hondo Input/Output 77
Appendix II Hondo Input File 80
Appendix III Programme Calculates Stabilization Energy and Coordinate from Hondo Output 81
Appendix IV Fitting Input File 82
Appendix V Explanations to Input-Variables for MC91 Programme 83
Appendix VI MC91 Output File 87
Appendix VII Radial Distribution Functions for the solvent
Figure (a) N-O, N-N, O-O 90
Figure (b) $N\text{-}H_N$, $O\text{-}H_N$ 91
Figure (c) $N\text{-}H_O$, $O\text{-}H_O$ 92
Appendix VIII Coordination Number and Energy Distribution Programme for MC91 93

CURRICULUM VITAE 100

LIST OF FIGURES

Figures		Pages
1.1	The connection between experiment, theory and computer simulation	4
2.1	The two mainly theoretical treatments for the study of MC method	6
2.2	The procedure for constructing the function	8
2.3	Definition of geometric variables (θ,ϕ) for the configuration of ion/NH_2OH	9
2.4	A two-dimensional periodic system	25
2.5	Procedure Diagram for MC simulation	28
3.1	The optimized Li^+-NH_2OH geometries at position (a) and (b)	34
3.2	Comparison between ab initio SCF calculated and potential fitted energy curves for Li^+-NH_2OH, according to (a) and (b) directions	40
3.3	Comparison of interaction energies: potential fitted values versus ab initio SCF calculated for all points in the set	41
3.4	Radial distribution functions for Li^+-O (a), Li^+-N (b) Li^+-H_O (c) and Li^+-H_N (d) and its integration (dotted line)	43
3.5	Coordination number distribution for Li^+-NH_2OH center of mass	46

Figures

Pages

3.6 Pair energy distribution for Li^+-NH_2OH considering all NH_2OH molecules..46

4.1 Atomic charges of NH_2OH and two positions of Cl^-,(a)and(b) for optimization 50

4.2 The corrected ΔE_{SCF} (solid line) and ΔE_{FIT} (dashed line) curves for the two lowest lying attractive forces (a) Cl^- -H_O and (b) Cl^--H_N 54

4.3 Comparison of interaction energies, potentialfitted values (ΔE_{FIT}) versus *ab intio* calculated (ΔE_{SCF}) for all points in the set 55

4.4 Radial distribution functions (solid line) for Cl^--O (a), Cl^--N (b), Cl^--H_O (c) and Cl^--H_N (d) and its integration (dotted line) devided by 10..... 57

5.1 Radial Distribution Functions (a)-(g) and its integration (dotted line) for 1 Li^+ + 1 Cl^- + 216 NH_2OH
(a)-(d) Li^+-O, Li^+-N, Li^+-H_O.and .Li^+-H_N.....63-64
(e)-(f) Cl^--O and Cl^--H_O 65

5.2 Coordination number distribution for Cl^--O up to 4.0 Å..... 66

6.1 The first solvation structures..... 69

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

Tables		Pages
2.1	Coordinates of hydroxylamine molecule (in Å)	9
3.1	NH_2OH geometry optimization for different basis set compare to experimental geometry	31
3.2	Orbital-exponent Gaussian basis sets correspond to atoms presented in Table 3.2	32
3.3	Effective core potential for atoms dealing with this work	33
3.4	Optimized geometrical parameters (in Å and degree) for NH_2OH and Li^+-NH_2OH	35
3.5	Fractional atomic charges	39
3.6	Final fitting parameters of Li^+-NH_2OH pair potential function	39
3.7	Characteristic values of Li^+ RDFs	45
3.8	Comparison of characteristic values of RDFs for Li^+ in various solvents	48
4.1	Fully optimized geometrical parameters (in Å and degree) for NH_2OH and Cl^--NH_2OH	50
4.2	Basis set superposition errors for the two lowest lying directions (a) and (b)	51
4.3	Final fitting parameters of the function	54
4.4	Characteristic radial distribution functions	56
4.5	Comparison of characteristic values of RDFs for Cl^- in various solvents	59
5.1	Characteristic values of LiCl RDFs	62