การหาโครงสร้างของสารละลายผสมระหว่างน้ำกับแอมโมเนียที่ล้อมรอบไอออนลิเธียม โดยวิธีมอนติ คาร์โล

นางสาว สุชาดา เกี่ยวศรีกุล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต
ภาควิชาเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2531

ISBN 974-569-600-5

THE SOLVATION STRUCTURE OF LITHIUM ION IN WATER-AMMONIA MIXTURE BY MONTE CARLO METHOD

MISS SUCHADA KHEAWSRIKUL

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1988

ISBN 974-569-600-5

Thesis Title The Solvation Structure of Lithium Ion in Water-Ammonia Mixture by Monte Carlo Method

By Miss Suchada Kheawsrikul

Department Chemistry

Thesis Advisor Dr.Supot Hannongbua

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.)

S. Hannongbua Thesis Advisor

(Supot Hannongbua, Ph.D.)

Sirirat Kokpol Member

(Associate Professor Sirirat Kokpol, Ph.D.)

Member

(Assistant Professor Jumras Limtrakul, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

สุชาดา เกี่ยวศรีกุล : การหาโครงสร้างของสารละลายผสมระหว่างน้ำกับแอมโมเนียที่ล้อมรอบไอออนลิเธียมโดยวิธีมอนติ คาร์โล (THE SOLVATION STRUCTURE OF LITHIUM ION IN WATER-AMMONIA MIXTURE BY MONTE CARLO METHOD) อ.ที่ปรึกษา : ดร.สุพจน์ หารหนองบัว, 153 หน้า.

ได้ทำการศึกษาหาโครงสร้างของสารละลายแอมโมเนียเข้มข้น 18.45 โมลเปอร์เซนต์ที่ล้อมรอบไอออนลิเธียมที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส โดยวิธีมอนติ คาร์โลตามแบบของเมโทรโปลิส ระบบที่ศึกษาประกอบด้วยอนุภาคทั้งหมด 202 อนุภาค คือ ไอออนลิเธียม 1 ไอออน แอมโมเนีย 37 โมเลกุล และน้ำ 164 โมเลกุล ค่าความหนาแน่นของสารละลายจากการทดลองที่นำมาใช้มีค่า 0.9307 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ความยาวของลูกบาศก์ซึ่งมีคุณสมบัติพีริออร์ดิกมีค่าเท่ากับ 18.56 อังสตรอม ได้นำสมการศักย์ฟังก์ชันทั้งหมด 5 สมการที่ได้จากการคำนวณโดยวิธีแอบ อินนิชิ-โอมาใช้เพื่อแทนแรงกระทำระหว่างอนุภาคทุกคู่ โดย 4 คู่ได้มาจากเอกสารอ้างอิง ส่วนศักย์ฟังก์ชันระหว่างลิเธียมและแอมโมเนียได้สร้างขึ้นใหม่ในการศึกษาครั้งนี้ ผลจากการคำนวณพบว่าไอออนลิเธียมถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของน้ำได้มากกว่าแอมโมเนีย โครงสร้างในชั้นแรกของไอออนลิเธียมประกอบด้วยน้ำ 4 โมเลกุล และ แอมโมเนีย 2 โมเลกุล ส่วนในชั้นที่สองประกอบด้วยน้ำและแอมโมเนีย 8 และ 4 โมเลกุล ตามลำดับ ซึ่งสามารถเขียนแทนได้ด้วย $Li[(H_2O)_4(NH_3)_2]^{I}$ $[(H_2O)_8(NH_3)_4]^{II}$ นอกจากนี้ยังได้วิจารณ์ผลจากการกระจายของเลขโคออร์ดิเนชัน และการกระจายพลังงานในลักษณะของกลไกการแลกเปลี่ยน

ภาควิชา เคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา เคมีอินทรีย์

ปีการศึกษา 2531 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

SUCHADA KHEAWSRIKUL : THE SOLVATION STRUCTURE OF LITHIUM ION IN WATER-AMMONIA MIXTURE BY MONTE CARLO METHOD. THESIS ADVISOR : SUPOT HANNONGBUA, Ph.D. 153 PP.

The solvation structure of lithium ion in 18.45 mole % aqueous ammonia at 20 ^{o} C is investigated, using the Metropolis Monte Carlo method. The system consists of 202 particles , one lithium ion, 37 ammonia and 164 water molecules. The experimental density of 18.45 mole % aqueous ammonia (0.9307 g.cm^{-3}) was used, leading to a periodic sidelength of 18.56 Å and half of this length was chosen as spherical cut-off. Five pair potential functions, based on ab inito calculations, are used in order to represent all pairs of interactions, four of them were taken from the literatures while the lithium ion/ammonia pair potential was newly constructed in this work. The results show that lithium ion is preferentially solvated by water molecule. There are 4 water and 2 ammonia molecules in the first shell of lithium ion, the second one 8 water and 4 ammonia molecules. The fully solvated lithium ion in 18.45 mole % aqueous ammonia can be characterized by $Li[(H_2O)_4(NH_3)_2]^{I}[(H_2O)_8(NH_3)_4]^{II}$. Distribution of coordination numbers and binding energies have been discussed with respect to exchange mechanisms.

ภาควิชา เคมี ลายมือชื่อนิสิต Suchada Kheawsrikul

สาขาวิชา เคมีอินทรีย์

ปีการศึกษา 2531 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา S. Hannongbua

A C K N O W L E D G E M E N T S

I would like to express my deeply felt gratitude to my advisor Dr.Supot Hannongbua, who was especially helpful in guiding, advising understanding and encouraging me throughout this research and also for preparing this thesis. I am very much 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 also want to express my special appreciation to visiting Professor Dr.Bernd M. Rode for his valuable discussions and partially proofreading this thesis, Dr.Michael M. Probst and Michael G. Schwendinger for computer-programming assistance, Miss Supa Polman for her encouragement. It is my pleasure to thank the Computational Chemistry Unit Cell for the facility of computer and other instruments throughout this research.

Further appreciation is due to the Department of Chemistry, Chulalongkorn University for providing a University Development Commission (UDC) scholarship for which made this investigation possible. Financial support by UDC and the generous supply of computer time by the Computer Center of Chulalongkorn University are also gratefully acknowledged.

Finally, I would like to extend my appreciation to my parents, sisters and brother, who have given me encouragement throughout the Master program.

C O N T E N T S

Contents continued

Content continued

Content continued

L I S T O F F I G U R E S

List of figures continued

List of figures continued

Figures Pages

L I S T O F T A B L E S

List of tables continued

Tables Pages

List of tables continued