



โครงการ

การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ พลังงานส่วนย่อยโมเลกุล: ทางสู่การคำนวณระบบขนาดใหญ่และการประยุกต์ใช้กับโมเลกุลสายโซ่ยาวเชิงเส้น

Molecular fragment Energies: Way towards large scale computation and application to long-chain linear molecule

ชื่อนิสิต นางสาวเพชรดา จุลนวล

ภาควิชา เคมี

ปีการศึกษา 2559

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พลังงานส่วนย่อยโมเลกุล: ทางสู่การคำนวณระบบขนาดใหญ่และการประยุกต์ใช้กับ

โมเลกุลสายโซ่ยาวเชิงเส้น

(Molecular fragment Energies: Way towards large scale computation and application to long-chain linear molecule)

โดย

นางสาวเพชรดา จุลนวล

รายงานฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย


ปีการศึกษา 2559


เรื่อง พลังงานส่วนย่อยโมเลกุล: ทางสู่การคำนวณระบบขนาดใหญ่และการประยุกต์ใช้กับโมเลกุลสายโซ่ยาว
เชิงเส้น


โดย นางสาวเพชรดา จุลนวล

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ


ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปกรณ์ วรรณสุภากุล)


อาจารย์ที่ปรึกษา
(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)


กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ เพียรวิช)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่ เดือน เมษายน พ.ศ. 2560

คุณภาพของการเขียนรายงานฉบับนี้อยู่ในระดับ: ดีมาก ดี พอใช้

ชื่อโครงการ ผลงานส่วนย่อยโมเลกุล: ทางสู่การคำนวณระบบขนาดใหญ่และการประยุกต์ใช้กับโมเลกุลสาย
โซ่ยาวเชิงเส้น

ชื่อนิสิตในโครงการ นางสาวเพชรดา จุลนวล เลขประจำตัว 5633123023

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2559

บทคัดย่อ

งานวิจัยชิ้นนี้ใช้ระเบียบวิธี Molecular fragment energies เพื่อใช้ในการคำนวณพลังงานของโมเลกุลขนาดใหญ่ ซึ่งระเบียบวิธีดังกล่าวใช้หลักการแตกโมเลกุลขนาดใหญ่เป็นส่วนย่อย โดยมีหลักการที่คล้ายคลึงกับระเบียบวิธี Fragment molecular orbital (FMO) แต่วิธีคำนวณมีความซับซ้อนน้อยกว่า ซึ่งพลังงานของโมเลกุลจะคำนวณจาก พลังงานส่วนย่อย โมเลกุลบวกกับพลังงาน two-body interaction กับ three-body interaction จนถึง m-body interaction โดย m คือ จำนวนส่วนย่อยโมเลกุลที่สร้างขึ้น ซึ่งทำผลการศึกษาพบว่าลดขนาดการคำนวณลงได้อย่างมาก อีกทั้งยังได้มีการเปรียบเทียบความแตกต่างของค่าพลังงานและเวลาที่ใช้จาก 2 วิธี คือ Hartree-Fock (HF) และ 2nd order Møller-Plesset Perturbation theory (MP2) อีกทั้ง Molecular fragment และผลของค่าพลังงานที่เกิดขึ้นจากการเปลี่ยนค่าเบสิสเซต ในการคำนวณ เพื่อใช้เป็นแนวทางในการคำนวณพลังงานของโมเลกุลขนาดใหญ่

คำสำคัญ: ระเบียบวิธี Molecular fragment energies ระเบียบวิธี Fragment molecular orbital (FMO)

Title Molecular fragment Energies: Way towards large scale computation and
Student Name Mr. Petrada Chunnuan 5633123023
Advisor Name Assoc. Prof. Dr. Vudhichai Parasuk
Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2016

Abstract

This research used molecular fragment (MF) energies approach to calculate energy of large molecule. This approach decomposes a molecule into fragments in a similar manner to Fragment molecular orbital (FMO) approach but the calculation is less complicated. The energy of molecule is evaluated from fragment energies plus two-body interaction, three-body interaction, and up to m-body interaction, where m is the molecular fragments. From our study, we found that this approach can reduce the size of the calculation immensely. Energies obtained from Hartree-Fock (HF) and 2nd order Møller-Plesset Perturbation theory (MP2) were compared with those computed by molecular fragment. The effect of basis set was also considered, which will lead to the calculation of large molecule

Keywords: Molecular fragment energies method , Fragment molecular orbital (FMO)

กิตติกรรมประกาศ

รายงานฉบับนี้ได้สำเร็จลุล่วงอย่างสมบูรณ์ ด้วยความช่วยเหลือและเอาใจใส่เป็นอย่างสูงจากรองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ คอยให้ความรู้ คำแนะนำ คำชี้แนะ สอนการใช้งาน คำสั่งและโปรแกรมต่าง ๆ ตลอดจนถึงเทคนิคที่เกี่ยวข้องและคำแนะนำอื่น ๆ ที่เป็นประโยชน์ทำให้การดำเนินโครงการนี้เป็นไปอย่างราบรื่น

ขอขอบคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ เพ็ญรวณิช และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปกรณ์ วรรณสุภากุล ที่เสียสละเวลาในการปฏิบัติหน้าที่กรรมการสอบงานวิจัย

ขอขอบคุณหน่วยปฏิบัติการเคมีคอมพิวเตอร์ (Computational Chemistry Unit Cell; CCUC) ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนอุปกรณ์คอมพิวเตอร์แม่ข่ายสำหรับการคำนวณ และขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้มอบทุนสนับสนุนโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ในครั้งนี้

ขอขอบคุณผู้ที่ให้คำแนะนำทุกท่าน รวมถึงอาจารย์ เพื่อน พี่ น้อง และครอบครัว ที่คอยให้กำลังใจจนทำให้การดำเนินโครงการสำเร็จลุล่วงด้วยดี

ท้ายนี้ผู้จัดทำโครงการคาดหวังว่าความรู้ที่ได้รับจากงานวิจัยฉบับนี้จะก่อให้เกิดประโยชน์แก่ผู้ที่สนใจ และก่อให้เกิดแนวคิดในการพัฒนางานวิจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องต่อไป

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญรูปประกอบ	ช
สารบัญตารางประกอบ	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 มूलเหตุจูงใจ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 การศึกษาโดยวิธีการทางเคมีคอมพิวเตอร์	4
2.1.1 เคมีควอนตัมและการหาค่าพลังงานของอิเล็กตรอน	4
2.2 ระเบียบวิธีฮาร์รี-ฟอกค์ (Hartree-Fock)	6
2.2.1 การคำนวณด้วยระเบียบวิธี Hartree fock	7
2.3 ระเบียบวิธี Møller–Plesset perturbation (MP2)	8
2.3.1 การคำนวณด้วยระเบียบวิธี Perturbation (MP2)	8
2.4 ระเบียบวิธี Molecular fragment energies	8
2.4.1 การคำนวณด้วยระเบียบวิธี Molecular fragment energies	8
2.5 เบซิสฟังก์ชัน (basis function)	9
บทที่ 3 การทดลอง	10
3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่เกี่ยวข้อง	10
3.1.1 เครื่องคอมพิวเตอร์	10
3.1.2 ระบบปฏิบัติการ	10
3.1.3 โปรแกรมที่เกี่ยวข้อง	10
3.2 ขั้นตอนและวิธีการทดลอง	11
3.3 รูปแบบการคำนวณ	12

บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	15
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	75
เอกสารอ้างอิง	76
ภาคผนวก ก	77
ภาคผนวก ข	78
ประวัติผู้วิจัย	79



สารบัญรูปภาพ

รูปที่	หน้า
2.1 electronic configuration แบบเดี่ยว	8
2.2 ฟังก์ชันพื้นฐานของอะตอมและโมเลกุล	9
3.1 ตัวอย่างไฟล์นำเข้าที่แสดงผลโดยโปรแกรม Gaussview	11
3.2 โครงสร้างของ 4 อะตอมที่มีโครงสร้างแบบโมเลกุลเส้นตรง	12
4.1 โมเลกุลฮีเลียม 4 อะตอม โครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic)	16
4.2 โมเลกุลฮีเลียม 4 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสม	17
4.3 โมเลกุลฮีเลียม 5 อะตอม โครงสร้างเป็นสายโซ่ยาวเชิงเส้น	18
4.4 โมเลกุลฮีเลียม 5 อะตอม โครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic)	19
4.5 โมเลกุลฮีเลียม 5 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 1	20
4.6 โมเลกุลฮีเลียม 5 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 2	21
4.7 โมเลกุลฮีเลียม 6 อะตอม โครงสร้างเป็นสายโซ่ยาวเชิงเส้น	22
4.8 โมเลกุลฮีเลียม 6 อะตอม โครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic)	23
4.9 โมเลกุลฮีเลียม 6 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 1	24
4.10 โมเลกุลฮีเลียม 6 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 2	25
4.11 โมเลกุลฮีเลียม 6 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 3	26
4.12 โมเลกุลฮีเลียม 6 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 4	27
4.13 โมเลกุลฮีเลียม 7 อะตอม โครงสร้างเป็นสายโซ่ยาวเชิงเส้น	28
4.14 โมเลกุลฮีเลียม 7 อะตอม โครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic)	29
4.15 โมเลกุลฮีเลียม 7 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 1	30
4.16 โมเลกุลฮีเลียม 7 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 2	31
4.17 โมเลกุลฮีเลียม 7 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 3	32
4.18 โมเลกุลฮีเลียม 7 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 4	33
4.19 โมเลกุลฮีเลียม 7 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 5	34
4.20 โมเลกุลฮีเลียม 7 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 6	35
4.21 โมเลกุลฮีเลียม 7 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 7	36
4.22 โมเลกุลฮีเลียม 8 อะตอม โครงสร้างเป็นสายโซ่ยาวเชิงเส้น	37
4.23 โมเลกุลฮีเลียม 8 อะตอม โครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่ 1	38

4.51 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 10	67
รูปที่	หน้า
4.52 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 11	68
4.53 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 12	69
4.54 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 13	70
4.55 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 14	71
4.56 กราฟแสดงความสัมพันธ์เวลาที่ใช้ของโมเลกุลฮีเลียม 4 อะตอม ในแต่ละเบซิสเซต	72
4.57 กราฟแสดงความสัมพันธ์ความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นในการรันค่าพลังงานของโมเลกุลของโมเลกุลฮีเลียม 4 อะตอมแต่ละเบซิสเซต	74



สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1 พลังงาน (Hartree) ของโครงสร้างเชิงเส้นของ He4 และพลังงานส่วนย่อยโมเลกุล ของการคำนวณด้วย HF/6-31g(d)	14
4.1 พลังงานของ He 4 อะตอมที่มีโครงสร้างเชิงเส้น คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต	15
4.2 พลังงานของ He 4 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต	16
4.3 พลังงานของ He 4 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสม คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต	17
4.4 พลังงานของ He 5 อะตอมที่มีโครงสร้างเชิงเส้น คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต	18
4.5 พลังงานของ He 5 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่1 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต	19
4.6 พลังงานของ He 5 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่1 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต	20
4.7 พลังงานของ He 5 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่2 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต	21
4.8 พลังงานของ He 6 อะตอมที่มีโครงสร้างสายโซ่ยาวเชิงเส้น คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต	22
4.9 พลังงานของ He 6 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต	23
4.10 พลังงานของ He 6 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 1 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต	24
4.11 พลังงานของ He 6 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 2 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต	25
4.12 พลังงานของ He 6 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 3 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต	26

ตารางที่	หน้า
4.13 พลังงานของ He 6 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 4 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต	27
4.14 พลังงานของ He 7 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบสายโซ่ยาวเชิงเส้น คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต	28
4.15 พลังงานของ He 7 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต	29
4.16 พลังงานของ He 7 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 1 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต	30
4.17 พลังงานของ He 7 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 2 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต	31
4.18 พลังงานของ He 7 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 3 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต	32
4.19 พลังงานของ He 7 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 4 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต	33
4.20 พลังงานของ He 7 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 5 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต	34
4.21 พลังงานของ He 7 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 6 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต	35
4.22 พลังงานของ He 7 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 7 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต	36
4.23 พลังงานของ He 8 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นเส้นตรง คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต	37
4.24 พลังงานของ He 8 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่ 1 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต	38
4.25 พลังงานของ He 8 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่ 2 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต	39
4.26 พลังงานของ He 8 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่ 3 คำนวณด้วยระเบียบวิธี	40

และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต	
ตารางที่	หน้า
4.55 พลังงานของ He 9 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 13 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต	70
4.56 พลังงานของ He 9 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 14 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต	71
4.57 ผลของเบซิสเซ็ตแสดง Unsign energy error (UAE) ในหน่วย kcal/mol ของการคำนวณด้วยวิธี ส่วนย่อยโมเลกุลของโครงสร้างฮีเลียม 4 อะตอม	72
4.58 แสดง Unsign energy error (UAE) ในหน่วย kcal/mol ของการคำนวณด้วยวิธีส่วนย่อยโมเลกุล ของโครงสร้างฮีเลียม 4 อะตอม	73



บทที่ 1

บทนำ

1.1 มूलเหตุจูงใจและความสำคัญ

เราสามารถอธิบายการเคลื่อนที่ของวัตถุต่าง ๆ โดยใช้หลัก Classical Mechanics ซึ่งสามารถอธิบายได้เฉพาะอนุภาคที่มีขนาดใหญ่และมีความเร็วต่ำ แต่ไม่สามารถอธิบายอนุภาคที่มีขนาดเล็กและเคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูง (เช่น อิเล็กตรอน) จึงมีการพัฒนาไปสู่กลศาสตร์ควอนตัม (Quantum mechanics)

สมบัติของอะตอมและโมเลกุลขึ้นกับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนภายในอะตอมหรือโมเลกุลซึ่งการเคลื่อนที่นี้สามารถทราบได้จากการแก้สมการ Schrödinger โดยผลเฉลยของสมการคือ ฟังก์ชันคลื่น (Wave function) เทคนิคเชิงตัวเลขถูกนำมาใช้ในการแก้สมการ Schrödinger ทำให้คอมพิวเตอร์มีบทบาทในการศึกษาทางเคมี จึงมีซอฟต์แวร์ทางเคมีคอมพิวเตอร์สำหรับการคำนวณทางเคมีควอนตัมมากมาย การศึกษาโดยวิธีการทางเคมีคอมพิวเตอร์ (Computational chemistry) สามารถใช้ศึกษาสมบัติระดับโมเลกุลอันเป็นประโยชน์ต่องานวิจัยทางเคมี สามารถนำมาใช้ช่วยในการออกแบบปฏิกิริยาเคมี ตัวเร่งปฏิกิริยา วัสดุใหม่ๆ และสามารถศึกษาระบบที่ไม่สามารถศึกษาได้ในห้องปฏิบัติการ [1-3]

การคำนวณพลังงานของระบบโมเลกุลโดยระเบียบวิธีฮาร์ทรี่-ฟอกค์ (Hartree-Fock) นั้นคือวิธีที่ใช้ในการหาผลเฉลยของสมการ Schrödinger ของระบบอะตอมและโมเลกุลซึ่งสามารถนำไปใช้ในการหาสมบัติต่าง ๆ และพลังงานรวมของระบบที่สนใจได้ การประเมินค่าปริพันธ์หนึ่งและ สองอิเล็กตรอน (one- and two-electron integral) ของเบซิสฟังก์ชัน (basis function) ที่เป็นเกาส์เซียน-ไทป์ออร์บิทัล (Gaussian-Type Orbital) เป็นขั้นตอนสำคัญ แต่ใช้เวลาในการคำนวณนาน โดยการคำนวณมีค่าสเกล (scaling) เป็น N^4 โดย N คือจำนวนเบซิสฟังก์ชันซึ่งขึ้นกับขนาดและชนิดของอะตอมในโมเลกุล ทำให้การคำนวณระบบใหญ่ๆ ใช้เวลาคำนวณนานเกินไปจนไม่สามารถคำนวณได้

อย่างไรก็ตาม การหาค่าพลังงานรวมของระบบโดยระเบียบวิธี Hartree-Fock (HF) มีข้อจำกัดเพราะจะประเมินได้เฉพาะเทอม two-body interaction [1] เท่านั้น และไม่คำนึงถึงสหสัมพันธ์ระหว่างอิเล็กตรอน (Electron correlation) แต่ละคู่ [2] จึงมีการพัฒนา ระเบียบวิธีอื่น ที่สามารถประเมิน many-body interaction และประมาณค่าสหสัมพันธ์นี้ด้วย เช่น ระเบียบวิธี Perturbation เช่น MP2, MP3, ..., และ MPn แต่การคำนวณด้วยระเบียบวิธีเหล่านั้นมีความซับซ้อนและมีค่าสเกลที่สูงกว่า ระเบียบวิธี Hartree-Fock

จากงานวิจัยที่ผ่านมา ของ Tassuya Nakano และ Kitaura ที่มีการคำนวณพลังงานของสาย polypeptides เช่น $(\text{Gly})_n$ และ $(\text{Ala})_n$ โดยใช้ทฤษฎี fragment molecular orbital (FMO) บนพื้นฐานของการ

แตกโมเลกุลออกเป็น fragment ต่างๆ พบว่าค่าพลังงาน ที่คำนวณได้เมื่อเปรียบเทียบกับค่าจริง มีความคลาดเคลื่อนประมาณ 2 kcal/mol โดยการคำนวณนั้นใช้เวลาในการคำนวณที่ลดลง มาก วิธีนี้จึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่สามารถนำมาใช้กับการคำนวณ โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ได้ [4-8]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจพัฒนาระเบียบวิธี Molecular fragment energies เพื่อใช้ในการคำนวณพลังงานของโมเลกุลขนาดใหญ่ ซึ่งระเบียบวิธีดังกล่าวใช้หลักการแตกโมเลกุลขนาดใหญ่เป็นส่วนย่อย โดยมีหลักการที่คล้ายคลึงกับระเบียบวิธี Fragment molecular orbital (FMO) แต่วิธีคำนวณมีความซับซ้อนน้อยกว่า ซึ่งพลังงานของโมเลกุลจะคำนวณจาก พลังงานส่วนย่อย โมเลกุลบวกกับพลังงาน two-body interaction กับ three-body interaction จนถึง m-body interaction โดย m คือ จำนวนส่วนย่อยโมเลกุลที่สร้างขึ้น ค่า two-body interaction, three-body interaction, four-body interaction, จนถึง m-body interaction ประเมินได้จากพลังงานของ monomer, dimer, trimer, tetramer จนถึง m-mer ซึ่งพลังงาน โมเลกุลที่ประเมินได้ด้วยระเบียบวิธีนี้จะมีค่าสเกล mn^4 สำหรับระเบียบวิธี Hartree-Fock โดยที่ n คือจำนวนเบสิสฟังก์ชันของส่วนย่อยโมเลกุล ซึ่งทำให้ลดขนาดการคำนวณลงได้อย่างมาก

ซึ่งวิธี Molecular fragment energies มาใช้ศึกษาโมเลกุลขนาดใหญ่โดยจะเปรียบเทียบผลการคำนวณกับวิธี HF และ MP2

1.2 วัตถุประสงค์

เพื่อหาค่าพลังงานระบบขนาดใหญ่โดยใช้หลัก Molecular fragment energy และเพื่อคำนวณหา many-body interaction ระหว่าง Molecular fragment โดยมีการเปรียบเทียบเวลาที่ใช้ในการคำนวณ และ two-body interaction กับ three-body interaction จนถึง m-body interaction

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบค่าพลังงาน ตำแหน่ง ของโมเลกุลสายโซ่ยาวเชิงเส้น
2. ทราบค่าพลังงาน many-body interaction ระหว่าง Molecular fragment
3. ได้พัฒนาวีธีการคำนวณพลังงานของระบบโมเลกุลขนาดใหญ่ โดยใช้หลัก Molecular fragment energy เพื่อลดระยะเวลาในการคำนวณลง

บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 การศึกษาโดยวิธีการทางเคมีคอมพิวเตอร์

การศึกษาโดยวิธีการทางเคมีคอมพิวเตอร์นั้นได้รับความนิยมมากนับตั้งแต่มีการพัฒนาเกี่ยวกับเคมีควอนตัม และกลศาสตร์ควอนตัม ซึ่งวิธีการดังกล่าวสามารถคำนวณเพื่อศึกษาเกี่ยวกับพลังงานในระดับโมเลกุล หรือทำการทดลองในลักษณะที่ไม่สามารถทำได้ในการทดลองทางห้องปฏิบัติการ ตัวอย่างเช่นระบบกราฟีนบนพื้นผิวโลหะเป็นระบบที่ซับซ้อน การศึกษาทางห้องปฏิบัติการทำได้เพียงตรวจสอบรูปร่างของกราฟีนโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยายสูง แต่ไม่สามารถอธิบายถึงระดับพลังงานและกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ ในขณะที่วิธีการทางเคมีคอมพิวเตอร์สามารถศึกษาเกี่ยวกับพลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างกราฟีนกับพื้นผิวโลหะ ลักษณะโครงสร้าง ลักษณะการดูดซับ รวมถึงสถานะทรานซิชัน (transition state) ได้ อย่างไรก็ตามการศึกษาโดยวิธีการทางเคมีคอมพิวเตอร์นั้นยังมีข้อจำกัด เนื่องจากมีการใช้คณิตศาสตร์ขั้นสูงร่วมกับทฤษฎีทางเคมีควอนตัมในการคำนวณทำให้มีความซับซ้อนและยุ่งยากในการคำนวณมาก ดังนั้นในการศึกษาโดยวิธีการทางเคมีคอมพิวเตอร์จำเป็นต้องใช้คอมพิวเตอร์ที่มีสมรรถภาพสูงในการคำนวณ [9-11] โดยการศึกษาทางเคมีคอมพิวเตอร์นั้นเริ่มต้นมาจากเคมีควอนตัม

2.1.1 เคมีควอนตัมและการหาค่าพลังงานของอิเล็กตรอน

การที่จะเข้าใจธรรมชาติของสารนั้นมีหลากหลายวิธีด้วยกัน วิธีการหนึ่งคือการทำนายพฤติกรรม สมบัติ และพลังงานของอิเล็กตรอน เนื่องจากสารทุกชนิดนั้นประกอบด้วยอิเล็กตรอน ซึ่งอิเล็กตรอนในสารแต่ละชนิดมีพฤติกรรม สมบัติ และพลังงานที่แตกต่างกัน ส่งผลให้สารต่าง ๆ มีสมบัติทางเคมีต่างกันด้วย ดังนั้นหากเราเข้าใจธรรมชาติของอิเล็กตรอนว่าพฤติกรรมของอิเล็กตรอนต่าง ๆ นั้นมีผลอย่างไรต่อสมบัติของสารจะทำให้เราเข้าใจเกี่ยวกับธรรมชาติของสารรวมถึงสมบัติทางเคมีมากยิ่งขึ้น ในยุคปัจจุบันนี้วิธีการทำนายพฤติกรรมของอิเล็กตรอนมีความก้าวหน้าไปมากนับตั้งแต่การนำกลศาสตร์ควอนตัม (quantum mechanics) มาประยุกต์ใช้งานในวิชาเคมี โดยจะเรียกว่า เคมีควอนตัม (quantum chemistry) [9-10]

ยุคเริ่มต้นของเคมีควอนตัมนั้นเริ่มมาจากนักวิทยาศาสตร์มีความเข้าใจที่มากขึ้นเกี่ยวกับอนุภาคมูลฐานและพลังงานที่เกี่ยวข้องในระดับอนุภาค นับตั้งแต่การศึกษาการแผ่รังสีของวัตถุดำ (black body radiation) โดยแมกซ์ แพลงค์ (Max Planck) ในปี ค.ศ.1901 ซึ่งค้นพบว่าพลังงานที่เกี่ยวข้องกับการแผ่รังสีของวัตถุดำนั้นมีลักษณะที่ไม่ต่อเนื่อง (quantize) การค้นพบสมบัติทวิภาคของอนุภาค (wave-particle duality) โดยหลุยส์ เดอ บรอยล์ (Louis de Broglie) ในปีค.ศ.1924 ซึ่งเป็นพื้นฐานแนวคิดของกลศาสตร์ควอนตัม จนกระทั่งในปีค.ศ.

1926 เออร์วิน ชโรดิงเงอร์ (Erwin Schrödinger) ได้เสนอวิธีในการหาค่าพลังงานของอิเล็กตรอน โดยมีรูปแบบของสมการชโรดิงเงอร์ (Schrödinger equation) ดังนี้ [9]

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

\hat{H} คือ ตัวดำเนินการฮามิลโทเนียน (Hamiltonian operator) ซึ่งเป็นตัวดำเนินการสำหรับการวัดค่าพลังงานในระบบกลศาสตร์แบบฮามิลตัน (Hamilton mechanics) โดยตัวดำเนินการดังกล่าวจะแสดงถึงค่าพลังงานรวมของระบบ ซึ่งเป็นผลรวมของพลังงานจลน์ และพลังงานศักย์

E คือ ค่าไอเกน (eigen value) ซึ่งเป็นค่าพลังงานรวมของระบบ

Ψ คือ ฟังก์ชันคลื่น (wave function) รวมของระบบหรือฟังก์ชันไอเกน (eigen function)

สมการดังกล่าวสามารถใช้ได้ดีกับระบบที่มีอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียว เช่น อะตอมของไฮโดรเจน หรือไอออนของธาตุอื่น ๆ ที่มีอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียว แต่สำหรับระบบที่มีอิเล็กตรอนมากกว่าหนึ่งไม่สามารถแก้สมการเพื่อหาผลเฉลยได้

ฮามิลโทเนียนของระบบโมเลกุลประกอบด้วยพจน์ต่าง ๆ ดังนี้ [9]

$$\hat{H}_{tot} = T_e + T_n + V_{en} + V_{ee} + V_{nn}$$

T_e คือ ผลรวมของพลังงานจลน์จากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในระบบ

T_n คือ ผลรวมของพลังงานจลน์จากการเคลื่อนที่ของนิวเคลียสในระบบ

V_{en} คือ ผลรวมของพลังงานศักย์ที่เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างอิเล็กตรอนและนิวเคลียส

V_{ee} คือ ผลรวมของพลังงานศักย์ที่เกิดจากแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนและอิเล็กตรอน

V_{nn} คือ ผลรวมของพลังงานศักย์ที่เกิดจากแรงผลักระหว่างนิวเคลียสและนิวเคลียส

เนื่องจากพจน์หรือตัวแปรของผลรวมของพลังงานศักย์ที่เกิดระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน และอิเล็กตรอนกับนิวเคลียสนั้นจะทวีคูณตามจำนวนอิเล็กตรอนที่เพิ่มขึ้น จึงได้มีความพยายามในการประมาณค่าตัวแปรต่าง ๆ เพื่อลดความซับซ้อนในการคำนวณ โดยบอร์นและโอเพนไฮเมอร์ได้เสนอการประมาณการ (Born–Oppenheimer approximation) โดยแยกฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนและฟังก์ชันคลื่นของนิวเคลียสออกจากกันและมีอิสระต่อกัน เนื่องจากนิวเคลียสนั้นมีการเคลื่อนที่ช้ามากเทียบกับอิเล็กตรอนที่โคจรรอบนิวเคลียส ซึ่งทำให้การแก้สมการเพื่อหาค่าพลังงานสะดวกมากยิ่งขึ้น และจากการประมาณการดังกล่าวเมื่อใช้ร่วมกับวิธีการของฮาร์ทรี่และฟอร์ค (Hartree–Fock method) ซึ่งไม่สนใจอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนด้วยกัน ทำให้อิเล็กตรอนแต่ละตัวจะมีฟังก์ชันคลื่นเป็นของตนเอง และยังสามารถเขียนฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนให้อยู่ในรูปของดีเทอร์มิแนนต์ของเมตริกซ์ (slater determinant) ทำให้สามารถคำนวณได้ง่ายขึ้น [9]

อย่างไรก็ตามพบว่าพลังงานที่ได้จากวิธีการฮาร์ตรีและฟอร์คนั้นมีค่าสูงกว่าการทดลอง โดยจะเรียกพลังงานส่วนที่ต่างกับการทดลองนี้ว่า ค่าพลังงานสหสัมพันธ์ (correlation energy) ซึ่งเกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนที่มีสปินต่างกัน นอกจากนี้วิธีการประมาณดังกล่าวยังต้องการฟังก์ชันคลื่นที่แตกต่างกันสำหรับอิเล็กตรอนทุกตัว ทำให้ไม่เหมาะสมกับการนำมาใช้กับระบบที่มีอิเล็กตรอนมาก ๆ เพราะหากมีจำนวนอิเล็กตรอนมากจะทำให้การหาผลเฉลยจากดีเทอร์มิแนนท์ของเมตริกซ์ยุ่งยากมาก [11-13]

ดังนั้นจึงมีการคิดค้นทฤษฎีที่พยายามรวมทุกอันตรกิริยาของอนุภาคต่างๆแต่ละชนิดในระบบให้อยู่ในรูปแบบที่ง่ายหรือมีตัวแปรจำนวนน้อย เพื่อลดความยุ่งยากในการคำนวณ

2.2 ระเบียบวิธีฮาร์ตรี-ฟอกค์ (Hartree-Fock)

ระเบียบวิธีฮาร์ตรี-ฟอกค์ คือวิธีที่ใช้ในการประมาณค่าผลเฉลยของสมการ ของระบบโมเลกุล โดยหลักการของระเบียบวิธีฮาร์ตรี-ฟอกค์ ประกอบด้วยการประมาณต่างๆ ดังนี้

- **Born-Oppenheimer Approximation:** นิวเคลียสมีมวลมากและเคลื่อนที่ช้ากว่าอิเล็กตรอนจึงสามารถแยกการคำนวณออกจากกันได้
- **Linear Combination of Atomic Orbital (LCAO):** ฟังก์ชันคลื่นของโมเลกุลเขียนได้ในรูปของผลรวมของฟังก์ชันพื้นฐาน
- **Single Determinant Wave-Functions:** การเขียนฟังก์ชันคลื่นโดยใช้ดีเทอร์มิแนนท์เนื่องจากสมบัติ antisymmetric ของอิเล็กตรอน
- **Self Consistent Field:** เป็นเทคนิคเชิงตัวเลขสำหรับหาคำตอบที่.....

2.3 ระเบียบวิธี 2nd order Møller-Plesset Perturbation theory (MP2)

2.3.1 การคำนวณด้วยระเบียบวิธี MP2

เนื่องจากเทอมสหสัมพันธ์อิเล็กตรอนที่ไม่คำนึงถึงในระเบียบวิธี Hartree-Fock มีความสำคัญอย่างยิ่งในการศึกษาระบบต่าง ๆ จึงได้มีการพัฒนาระเบียบวิธีอื่น ๆ ซึ่งมีการประมาณค่าสหสัมพันธ์อิเล็กตรอนนี้ด้วยวิธีต่างๆ ซึ่งทำให้กระบวนการคำนวณมีความซับซ้อนและสิ้นเปลืองมากขึ้น เช่น การคำนวณด้วยระเบียบวิธี Perturbation Method (MP2, MP3 etc.)

2.4 ระเบียบวิธี Molecular fragment energies

2.4.1 การคำนวณด้วยระเบียบวิธี Molecular fragment energies

ระเบียบวิธีดังกล่าวใช้หลักการแตกโมเลกุลขนาดใหญ่เป็นส่วนย่อย โดยมีหลักการที่คล้ายคลึงกับระเบียบวิธี Fragment molecular orbital (FMO) แต่วิธีคำนวณมีความซับซ้อนน้อยกว่า ซึ่งพลังงานของโมเลกุลจะคำนวณจาก พลังงาน monomer (E_i) บวกกับพลังงาน 2-body interaction (Δ_{ij}) กับ 3-body interaction (Δ_{ijk}) จนถึง m-body interaction ($\Delta_{ij\dots}$) ดังสมการ

$$E = \sum_i E_i + \sum_{i<j} \Delta_{ij} + \sum_{i<j<k} \Delta_{ijk} + \dots$$

$$\Delta_{ij} = E_{ij} - E_i - E_j \quad (2)$$

$$\Delta_{ijk} = E_{ijk} - E_i - E_j - E_k - \Delta_{ij} - \Delta_{ik} - \Delta_{jk} \quad (3)$$

$$\Delta_{ijkl} = E_{ijkl} - E_i - E_j - E_k - E_l - \Delta_{ij} - \Delta_{ik} - \Delta_{il} - \Delta_{jk} - \Delta_{jl} - \Delta_{kl} - \Delta_{ijk} - \Delta_{ijl} - \Delta_{ikl} - \Delta_{jkl} \quad (4)$$

E_i = พลังงานของมอนอเมอร์

E_{ij} = พลังงานของไดเมอร์

E_{ijh} = พลังงานของไตรเมอร์

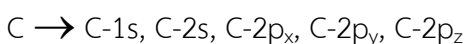
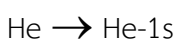
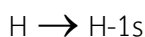
ซึ่งพลังงาน โมเลกุลที่ประเมินได้ด้วยระเบียบวิธีนี้จะมีค่าสเกล mn^4 แทนที่จะเป็น N^4 สำหรับระเบียบวิธี Hartree-Fock โดยที่ n คือจำนวนเบซิสฟังก์ชันของส่วนย่อยโมเลกุล และ $N=mn$ ซึ่งทำให้ลดขนาดการคำนวณลงได้อย่างมาก

2.5 เบซิสฟังก์ชัน (basis function)

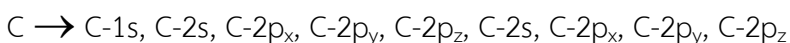
ฟังก์ชันคลื่นของโมเลกุลสามารถเขียนได้ในรูปของผลบวกเชิงเส้นของฟังก์ชันพื้นฐาน (basis functions) เช่น Gaussian-type orbitals (GTOs)

เซตของเบซิสฟังก์ชันก็คือ เบซิสเซต มีหลายประเภทด้วยกันดัง

Minimal STO-3G: ฟังก์ชันพื้นฐานประกอบด้วย occupied atomic orbital ของอะตอมนั้น ๆ เช่น



Split Valence: ใช้มากกว่าหนึ่งฟังก์ชันคลื่นมากกว่าหนึ่งชุดสำหรับวาเลนซ์อิเล็กตรอน เช่น 6-31G



Polarized basis set: เพิ่ม basis set ในเซตย่อยถัดไปให้กับวาเลนซ์ เช่น 6-31G(d,p)

C \rightarrow C-1s, C-2s, C-2p_x, C-2p_y, C-2p_z, C-2's, C-2p_x, C-2p_y, C-2p_z, C-2d_{xy}, C-2d_{yz}, C-2d_{zx}, C-2d_{x²-y²}, C-2d_{z²}



บทที่ 3

การทดลอง

3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่เกี่ยวข้อง

3.1.1 เครื่องคอมพิวเตอร์

- 3.1.1.1 เครื่องคอมพิวเตอร์แม่ข่าย (server computer) ของหน่วยปฏิบัติการเคมีคอมพิวเตอร์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- 3.1.1.2 เครื่องคอมพิวเตอร์ส่วนบุคคล (personal computer) เพื่อเข้าถึง ส่งคำสั่ง และรับข้อมูลจากเครื่องคอมพิวเตอร์แม่ข่าย

3.1.2 ระบบปฏิบัติการ

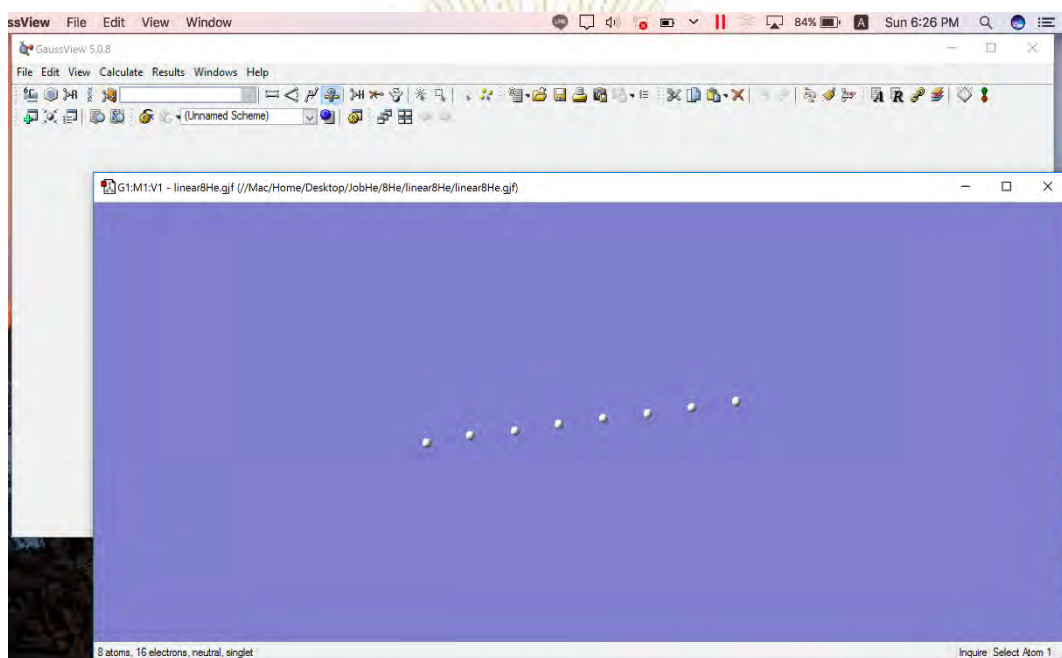
- 3.1.2.1 เครื่องคอมพิวเตอร์แม่ข่าย: ระบบปฏิบัติการ CentOS รุ่นที่ 6.5
- 3.1.2.2 เครื่องคอมพิวเตอร์ส่วนบุคคล: ระบบปฏิบัติการ Ubuntu รุ่นที่ 14.04

3.1.3 โปรแกรมที่เกี่ยวข้อง

- 3.1.3.1 vi Editor (The Visual Editor): เป็นโปรแกรมสำหรับแก้ไขเอกสารผ่านทางหน้าจอสำหรับระบบปฏิบัติการที่มี Unix เป็นพื้นฐานทุกประเภท โดยในงานวิจัยนี้ใช้สำหรับสร้างไฟล์นำเข้า (input) ที่อยู่ในรูปแบบของไฟล์โปรแกรม PWscf [หัวข้อ 2.1.3.4] รวมถึงไฟล์สคริปต์สำหรับส่งงานการคำนวณ
- 3.1.3.2 Terminal เป็นโปรแกรมสำหรับส่งคำสั่งควบคุม (command line) สำหรับระบบปฏิบัติการที่มี Unix เป็นพื้นฐานทุกประเภท
- 3.1.3.3 Visualization Software: GaussView เป็นโปรแกรมที่ใช้ในการกำหนดโครงสร้างเริ่มต้นของโมเลกุลที่จะใช้เป็นข้อมูล Input เป็นโปรแกรมเสรีที่อยู่ภายใต้สัญญาอนุญาตสาธารณะทั่วไปของกนู (GNU General Public License, GNU GPL, GPL) เพื่อสร้างไฟล์อินพุต (input file) ของ Gaussian input Files (*.gjf*.com)
- 3.1.3.4 gaussian 09 เป็นโปรแกรมสำหรับใช้คำนวณด้านเคมีในระดับควอนตัม เกี่ยวกับ พลังงาน รูปร่างโมเลกุล โดยใช้เบซิสเซต (basis set) โดยในงานวิจัยนี้ใช้เป็นโปรแกรมหลักในการหาค่าพลังงานของแต่ละโครงสร้าง รวมถึงใช้ในการหารูปร่างที่เสถียรที่สุดของโครงสร้างต่าง ๆ

3.2 ขั้นตอนและวิธีการทดลอง

- 3.2.1 เข้าใช้งานเครื่องคอมพิวเตอร์แม่ข่าย ผ่านทางเครื่องคอมพิวเตอร์ส่วนบุคคล โดยใช้โปรโตคอล SSH (Secure Shell) ผ่านโปรแกรม Terminal
- 3.2.2 เตรียมโปรแกรม Gaussview เพื่อสร้างไฟล์อินพุต (input file) ของ Gaussian input Files (*.gjf*.com)s ของโครงสร้างโมเลกุลสายโซ่ยาวเชิงเส้น (ที่ระบุชนิดของอะตอมที่ต้องการศึกษาและพิกัดคาร์ที่เขียนสามมิติของแต่ละอะตอม) ตัวอย่างไฟล์นำเข้าไปที่แสดงผลโดยโปรแกรม Gaussview ดังรูปที่ 3.1



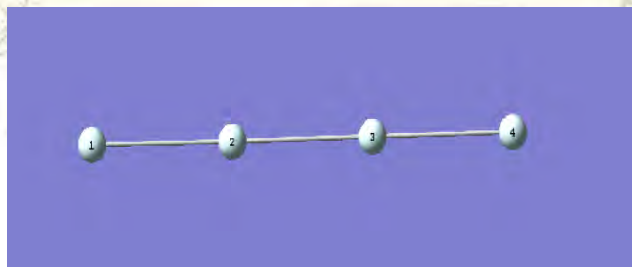
รูปที่ 3.1 ตัวอย่างไฟล์นำเข้าไปที่แสดงผลโดยโปรแกรม Gaussview

- 3.2.3 กำหนดขอบเขตของสิ่งที่ต้องการคำนวณ เช่น รูปร่างของโครงสร้าง จำนวนและชนิดของอะตอม พิกัดคาร์ที่เขียนสามมิติของแต่ละอะตอม
- 3.2.4 เขียนไฟล์สคริปต์สำหรับสั่งงานการคำนวณ โดยกำหนดประเภทของหน่วยประมวลผล (หน่วยประมวลผลกลาง; CPU หรือ หน่วยประมวลผลกราฟิก; GPU) จำนวนของหน่วยประมวลผลที่ต้องการใช้ ตำแหน่งของไฟล์โปรแกรม Gaussian ชื่อไฟล์นำเข้าไป และชื่อของไฟล์ที่ได้จากการคำนวณ โดยใช้โปรแกรม
- 3.2.5 เตรียมไฟล์นำเข้าไปสำหรับโปรแกรม Gaussian 09 ส่งไฟล์อินพุตเข้าเครื่อง server และทำการคำนวณด้วยโปรแกรม Gaussian 09 ได้ไฟล์เอาต์พุต (output file) ที่แสดงผลการคำนวณโครงสร้างออร์บิทัลที่เสถียร

- 3.2.6 ส่งคำสั่งผ่านไฟล์สคริปต์สำหรับสั่งงานการคำนวณ เพื่อให้เครื่องคอมพิวเตอร์แม่ข่ายทำการคำนวณตามคำสั่ง
- 3.2.7 รวบรวมผลการคำนวณ โดยสามารถตรวจสอบสถานะการคำนวณได้ เช่น โครงสร้างและค่าพลังงานรวมของโมเลกุล
- 3.2.8 หากการคำนวณประสบความสำเร็จ จะรายงานค่าพลังงาน และพิกัดคาร์ทีเซียนสามมิติสุดท้ายออกมาในไฟล์ที่ได้จากการคำนวณ
- 3.2.9 หากมีข้อผิดพลาด ระบบจะส่งข้อผิดพลาดเข้ามาในไฟล์แสดงปัญหา หากไม่มีข้อผิดพลาด ไฟล์แสดงปัญหาจะไม่มีข้อมูลใด ๆ
- 3.2.10 นำไฟล์เอาต์พุต (output file) ที่แสดงผลการคำนวณโครงสร้างออร์บิทัลที่เสถียร ย้ายมาเครื่องคอมพิวเตอร์ส่วนบุคคล ทำการแตกโมเลกุลขนาดใหญ่เป็นส่วนย่อยโดยใช้โปรแกรม Gaussview และสร้างไฟล์อินพุต (input file) ของ Gaussian input Files (*.gjf*.com)s ของโครงสร้างโมเลกุลส่วนย่อยของโมเลกุลใหญ่
- 3.2.11 ทำซ้ำตั้งแต่ข้อ 3.2.3-3.2.9
- 3.2.12 โดยจะคำนวณโมเลกุลของฮีเลียมอะตอม ตั้งแต่ 4-9 อะตอม โดยมีโครงสร้างที่แตกต่างกันทั้งที่เป็นแบบเส้นตรง วงกลม และแบบผสม โดยใช้ 3 ระเบียบวิธีคือ ระเบียบวิธี Hartree-fock ระเบียบวิธี MP2 และระเบียบวิธี Molecular fragment energies ใช้เบซิสเซต 6-31g (d) ในการคำนวณ และสำหรับโมเลกุลของฮีเลียม 4 อะตอมจะใช้เบซิสเซต cc-pVQZ , cc-pVTZ , cc-pV5Z , cc-pVDZ , 6-31g(d)

3.3 รูปแบบการคำนวณ

ตัวอย่างวิธีการคำนวณโครงสร้างของ 4 อะตอมที่มีโครงสร้างแบบโมเลกุลเส้นตรง



รูปที่ 3.2 โครงสร้างของ 4 อะตอมที่มีโครงสร้างแบบโมเลกุลเส้นตรง

โดยจำนวนส่วนย่อยโมเลกุลที่สร้างขึ้นจะแบ่งตามระยะห่างระหว่างอะตอมเพื่อคำนวณหาค่า m-body interaction

จะกำหนดรูปแบบแบบจำลองเพื่อใช้คำนวณ 2-body interaction ได้ 3 แบบ คือ

1. แบบ (1,2) HeHe
2. แบบ (1,3) HeXHe
3. แบบ (1,4) HeXXHe

แบบ HeHe มีระยะห่างระหว่างอะตอมประมาณ 3.33 \AA ประกอบด้วยแรงกระทำระหว่างอะตอม 1-2 (Δ_{12}), 2-3 (Δ_{23}) และ 3-4 (Δ_{34}) เป็นกลุ่มที่มีระยะห่างระหว่างอะตอมน้อยที่สุด

แบบ HeXHe มีระยะห่างระหว่างอะตอมประมาณ 6.27 \AA ประกอบด้วยแรงกระทำระหว่างอะตอม 1-3 (Δ_{13}) และ 2-4 (Δ_{24}) เป็นกลุ่มที่มีระยะห่างระหว่างอะตอมรองจาก (1,2)

แบบ HeXXHe มีระยะห่างระหว่างอะตอมประมาณ 9.40 \AA ประกอบด้วยแรงกระทำระหว่างอะตอม 1-4 (Δ_{14}) ซึ่งเป็นกลุ่มที่มีระยะห่างระหว่างอะตอมน้อยที่สุด

พลังงานของโครงสร้างแบบเชิงเส้นของ He₄ สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

$$E(\text{He}_4) = 4E(\text{He}) + \Delta_{12} + \Delta_{13} + \Delta_{14} + \Delta_{12} + \Delta_{23} + \Delta_{24} + \Delta_{34} + \Delta_{123} + \Delta_{124} + \Delta_{134} + \Delta_{1234} \quad (5)$$

เนื่องจาก $\Delta_{12} = \Delta_{23} = \Delta_{24}$, $\Delta_{13} = \Delta_{23}$ และ $\Delta_{124} = \Delta_{234}$ ดังนั้น

$$E(\text{He}_4) = 4E(\text{He}) + 3\Delta_{12} + 2\Delta_{13} + \Delta_{14} + 2\Delta_{124} + \Delta_{123} + \Delta_{1234} \quad (6)$$

สำหรับ HF แรงกระทำแบบ 3-body interaction และ 4-body interaction เป็นศูนย์และในกรณีที่คิดเฉพาะแรงกระทำแบบ 2-body interaction

$$E(\text{He}_4) = 4E(\text{He}) + 3\Delta_{12} + 2\Delta_{13} + \Delta_{14} \quad (7)$$

โดยที่ $\Delta_{12} = E(\text{HeHe}) - 2E(\text{He})$

$$\Delta_{13} = E(\text{HeXHe}) - 2E(\text{He})$$

และ $\Delta_{14} = E(\text{HeXXHe}) - 2E(\text{He})$ ผลการคำนวณแสดงดังในตารางที่ 1

ตารางที่ 3.1 พลังงาน (Hartree) ของโครงสร้างเชิงเส้นของ He₄ และพลังงานส่วนย่อยโมเลกุล ของการคำนวณด้วย HF/6-31g(d)

job name	time(s)	Energy (Hartree)	Δ_{ij}
He ₄	2.6	-11.420645	
HeHe	0.5	-5.7103192	1.6E-06
HeXHe	0.6	-5.7103209	-1E-07
HeXXHe	0.6	-5.7103209	-1E-07
He-atom	0.7	-2.8551604	
He ₄ (est)*	2.4	-11.4206371	

*ประมาณโดยอาศัยหลักส่วนย่อยโมเลกุล

จากการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาด 7.9×10^{-6} Hartree หรือ 0.005 kcal/mol ซึ่งเป็นความผิดพลาดที่ยอมรับได้

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

จากบทที่ 3 การคำนวณด้วยระเบียบวิธี Molecular fragment energies ใช้หลักการแตกโมเลกุลขนาดใหญ่เป็นส่วนย่อย ซึ่งพลังงานของโมเลกุลเชิงเส้นฮีเลียมจะคำนวณจาก สมการที่ (1) โดยมีการเปรียบเทียบ ความแตกต่างของค่าพลังงานและเวลาที่ใช้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธีแฮบอินซิโอและหลักส่วนย่อยโมเลกุลโดยจะศึกษาโมเลกุลฮีเลียมที่ต่อกันตั้งแต่ 4-9 อะตอม โดยจะแบ่งการเปรียบเทียบออกเป็น 3 กลุ่ม คือ

- ระเบียบวิธีพลังงานส่วนย่อยโมเลกุลกับระเบียบวิธีฮาตรี-ฟอกค์ (Hartree-Fock)
- ระเบียบวิธีพลังงานส่วนย่อยโมเลกุลกับระเบียบวิธี MP2
- ผลของเบซิสเซตที่มีต่อค่าพลังงานที่ประเมินได้โดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล

4.1 เปรียบเทียบค่าพลังงานที่ได้จากระเบียบวิธีพลังงานส่วนย่อยโมเลกุลกับระเบียบวิธี HF/MP2 ของโมเลกุลฮีเลียม 4 อะตอม ที่คำนวณโดยใช้เบซิสเซต 6-31g(d)

4.1.1 โมเลกุลฮีเลียม 4 อะตอม โครงสร้างเป็นสายโซ่ยาวเชิงเส้น ดังรูปที่ 3.2

การคำนวณพลังงานของ He_4 ที่มีโครงสร้างเชิงเส้น โดยวิธีส่วนย่อยโมเลกุลคำนวณดังแสดงในบทที่ 2 ผลของการคำนวณแสดงในตารางที่ 2

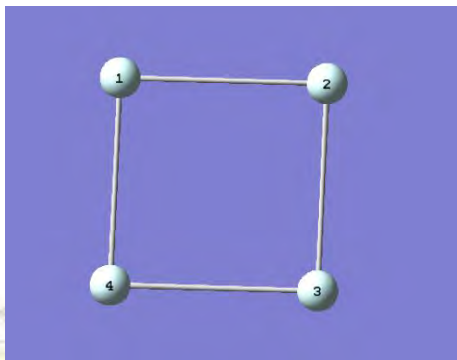
ตารางที่ 4.1 พลังงานของ He 4 อะตอมที่มีโครงสร้างเชิงเส้น คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2
He ₄	2.6	3.3	-11.420645	-11.4654465		
linHeHe	0.5	0.6	-5.7103192	-5.73272	1.6E-06	1E-06
linHeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
LinHeXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	0.7	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	2.4	2.8	-11.4206371	-11.465470		

จากตารางที่ 4.1 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 7.9×10^{-6} Hartree หรือ 0.005 kcal/mol ในวิธี HF และ 7.20×10^{-6} Hartree หรือ 0.004 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณ

โดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินิซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ระเบียบวิธี MP2

4.1.2 โมเลกุลฮีเลียม 4 อะตอม โครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic)



รูปที่ 4.1 โมเลกุลฮีเลียม 4 อะตอม โครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic)

โดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลพลังงานของ cyclic He₄ สามารถประเมินได้ดัง

$$E(\text{He}_4) = 4E(\text{He}) + 2\Delta_{12} + 4\Delta_{13} \quad (8)$$

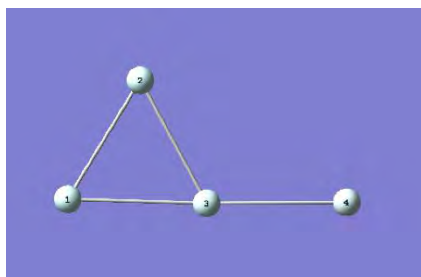
(คิดเฉพาะถึงแรงกระทำแบบ 2-body interaction) ค่าพลังงานที่ประเมินได้แสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 4.2 พลังงานของ He 4 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)	Energy		Δ_{ij}		
		HF	MP2	Hartree	MP2	
cyclic4He	3.1	4.8	-11.4206347	-11.4654376		
cycHeHe	0.6	0.6	-5.7103221	-5.7327197	-1.3E-06	1.3E-06
cycHeXHe	0.8	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	0.7	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	2.1	2.2	-11.420647	-11.4654		

จากตารางที่ 4.2 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง -1.23×10^{-5} Hartree หรือ 0.008 kcal/mol ในวิธี HF และ 6.00×10^{-7} Hartree หรือ 0.0004 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินิซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.1.3 โมเลกุลฮีเลียม 4 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสม



รูปที่ 4.2 โมเลกุลฮีเลียม 4 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสม

โดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลพลังงานของ He_4 โครงสร้างแบบผสมสามารถประเมินได้ดัง

$$E(\text{He}_4) = 4E(\text{He}) + 4\Delta_{12} + 2\Delta_{13} \quad (9)$$

ค่าพลังงานที่ประเมินได้แสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 พลังงานของ He 4 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสม คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2
2cyclic4He	2.6	3.5	-11.4206336	-11.4654476		
2cycHeHe	0.6	0.6	-5.7103186	-5.7327194	2.2E-06	1.6E-06
2cycHeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	0.7	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	1.9	2.2	-11.420633	-11.465488		

จากตารางที่ 4.3 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 6.00×10^{-7} Hartree หรือ 0.0003 kcal/mol ในวิธี HF และ 1.18×10^{-5} Hartree หรือ 0.0074 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินิซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.2 เปรียบเทียบค่าพลังงานที่ได้จากระเบียบวิธีพลังงานส่วนย่อยโมเลกุลกับระเบียบวิธี HF/MP2 ของโมเลกุลฮีเลียม 5 อะตอม ที่คำนวณโดยใช้เบซิสเซต 6-31g(d)

4.2.1 โมเลกุลฮีเลียม 5 อะตอม โครงสร้างเป็นสายโซ่ยาวเชิงเส้น



รูปที่ 4.3 โมเลกุลฮีเลียม 5 อะตอม โครงสร้างเป็นสายโซ่ยาวเชิงเส้น

พลังงานของโครงสร้างแบบเชิงเส้นของ He₅ สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

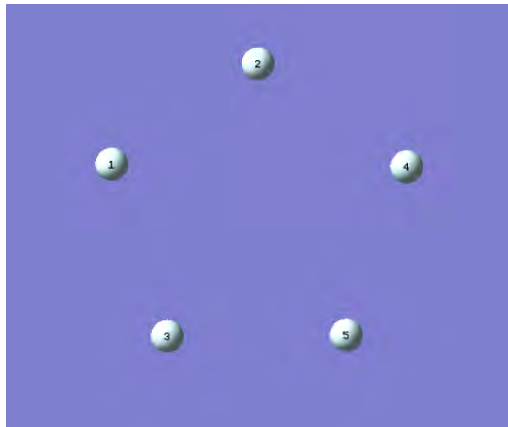
$$E(\text{He}_5) = 5E(\text{He}) + 4\Delta_{12} + 3\Delta_{13} + 2\Delta_{14} + \Delta_{15} \quad (10)$$

ตารางที่ 4.4 พลังงานของ He 5 อะตอมที่มีโครงสร้างเชิงเส้น คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2
lin5He	5.8	8.8	-14.2757955	-14.33181		
lin5HeHe	0.6	0.9	-5.7103192	-5.73272	1.6E-06	1E-06
lin5HeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
lin5HeXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
lin5HeXXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	3.5	3.7	-14.2757962	-14.3317991		

จากตารางที่ 4.4 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 6.99×10^{-7} Hartree หรือ 0.0004 kcal/mol ในวิธี HF และ 1.09×10^{-5} Hartree หรือ 0.0068 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอิงซิโ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.2.2 โมเลกุลฮีเลียม 5 อะตอม โครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic)



รูปที่ 4.4 โมเลกุลฮีเลียม 5 อะตอม โครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic)

พลังงานของโครงสร้างแบบเชิงเส้นของ He_5 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

$$E(\text{He}_5) = 5E(\text{He}) + 5\Delta_{12} + 5\Delta_{13} \quad (11)$$

ตารางที่ 4.5 พลังงานของ He 5 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่1 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	Hartree	MP2	Hartree	MP2	Hartree	MP2
cyclic5He	5.9	8.9	-14.2758086	-14.3318106		
cyc5HeHe	0.6	0.6	-5.7103192	-5.7327227	1.6E-06	-1.7E-06
cyc5HeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
cyc5HeXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	2.9	2.8	-14.2757945	-14.3318115		

จากตารางที่ 4.5 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 1.41×10^{-5} Hartree หรือ 0.0088 kcal/mol ในวิธี HF และ 9.00×10^{-7} Hartree หรือ 0.0005 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินซิโง โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.2.3 โมเลกุลฮีเลียม 5 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 1



รูปที่ 4.5 โมเลกุลฮีเลียม 5 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 1

พลังงานของโครงสร้างแบบผสมแบบที่ 1 He₅ สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

$$E(\text{He}_5) = 5E(\text{He}) + 5\Delta_{12} + 4\Delta_{13} + \Delta_{14} \quad (12)$$

ตารางที่ 4.6 พลังงานของ He 5 อะตอมที่มีโครงสร้างแบบผสม แบบที่ 1 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2
mix1cyclic5He	5.7	8.1	-14.2758072	-14.3318098		
mix1cyc5HeHe	0.9	0.7	-5.7103219	-5.7327225	-1.1E-06	-1.5E-06
mix1cyc5HeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix1cyc5HeXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	3.2	2.9	-14.2758079	-14.3318104		

จากตารางที่ 4.6 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 6.00×10^{-7} Hartree หรือ 0.0004 kcal/mol ในวิธี HF และ 8.00×10^{-7} Hartree หรือ 0.0003 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินิซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.2.4 โมเลกุลฮีเลียม 5 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 2



รูปที่ 4.6 โมเลกุลฮีเลียม 5 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 2

พลังงานของโครงสร้างแบบผสมแบบที่ 2 He_5 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

$$E(\text{He}_5) = 5E(\text{He}) + 5\Delta_{12} + 3\Delta_{13} + 2\Delta_{14} \quad (13)$$

ตารางที่ 4.7 พลังงานของ He 5 อะตอมที่มีโครงสร้างแบบผสม แบบที่ 2 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2
mix2cyclic5He	5.7	8.1	-14.2758077	-14.3318102		
mix2cyc5HeHe	0.6	0.7	-5.710322	-5.7327226	-1.2E-06	-1.6E-06
mix2cyc5HeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327221	-1E-07	-1.1E-06
mix2cyc5HeXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327221	-1E-07	-1.1E-06
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	2.9	2.9	-14.2758085	-14.331816		

จากตารางที่ 4.7 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 8.00×10^{-7} Hartree หรือ 0.0005 kcal/mol ในวิธี HF และ -5.8×10^{-6} Hartree หรือ 0.003 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินิซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.3 เปรียบเทียบค่าพลังงานที่ได้จากระเบียบวิธีพลังงานส่วนย่อยโมเลกุลกับระเบียบวิธี HF/MP2 ของโมเลกุลฮีเลียม 6 อะตอม ที่คำนวณโดยใช้เบซิสเซต 6-31g(d)

4.3.1 โมเลกุลฮีเลียม 6 อะตอม โครงสร้างเป็นสายโซ่ยาวเชิงเส้น



รูปที่ 4.7 โมเลกุลฮีเลียม 6 อะตอม โครงสร้างเป็นสายโซ่ยาวเชิงเส้น

พลังงานของโครงสร้างสายโซ่ยาวเชิงเส้น He_6 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

$$E(\text{He}_6) = 6E(\text{He}) + 5\Delta_{12} + 4\Delta_{13} + 3\Delta_{14} + 2\Delta_{15} + \Delta_{16} \quad (14)$$

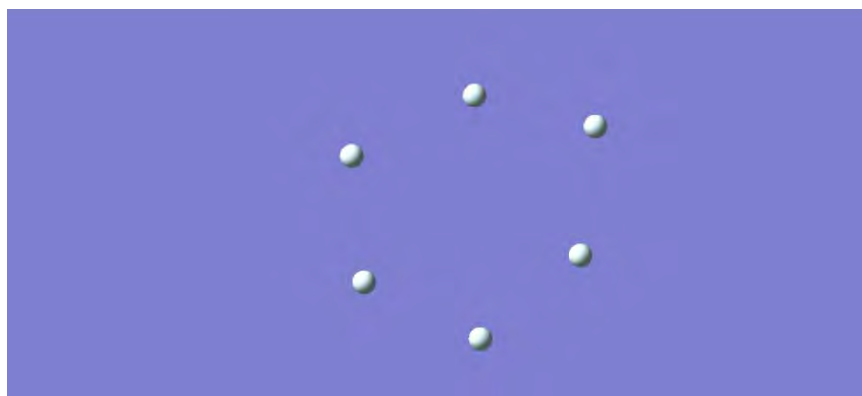
ตารางที่ 4.8 พลังงานของ He_6 อะตอมที่มีโครงสร้างสายโซ่ยาวเชิงเส้น คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2
lin6He	6.7	10.7	-17.1309677	-17.1981704		
lin6HeHe	0.6	0.7	-5.7103209	-5.7327225	-1E-07	-1.5E-06
lin6HeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
lin6HeXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
lin6HeXXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
lin6HeXXXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	4.1	4.1	-17.130964	-17.198172		

จากตารางที่ 4.8 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 3.70×10^{-6} Hatree หรือ 0.0023 kcal/mol ในวิธี HF และ 1.20×10^{-6} Hatree หรือ 0.0007 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการ

คำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินิซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.3.2 โมเลกุลฮีเลียม 6 อะตอม โครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic)



รูปที่ 4.8 โมเลกุลฮีเลียม 6 อะตอม โครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic)

พลังงานของโครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) He_6 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

$$E(\text{He}_6) = 6E(\text{He}) + 6\Delta_{12} + 6\Delta_{13} + 3\Delta_{14} \quad (15)$$

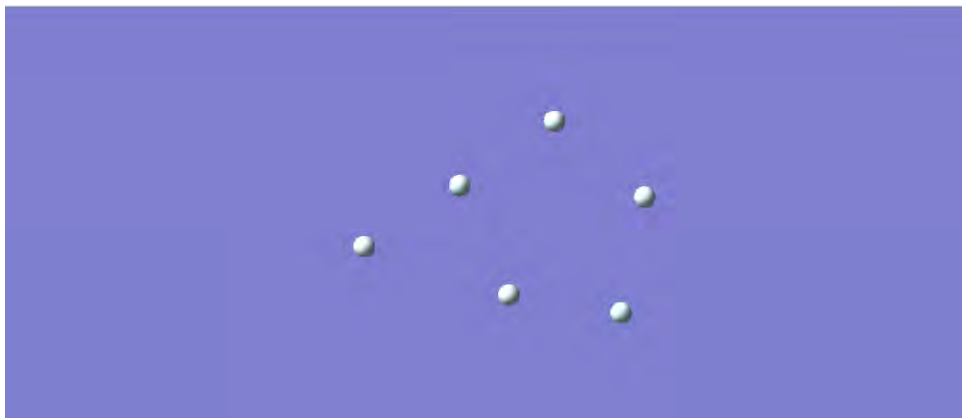
ตารางที่ 4.9 พลังงานของ He 6 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2
cyclic6He	7	9.6	-17.1309696	-17.1981718		
cyc6HeHe	0.6	0.7	-5.7103209	-5.7327226	-1E-07	-1.6E-06
cyc6HeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
cyc6HeXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	3.5	3.5	-17.130964	-17.198174		

จากตารางที่ 4.9 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 5.70×10^{-6} Hatree หรือ 0.0035 kcal/mol ในวิธี HF และ 1.70×10^{-6} Hatree หรือ 0.001 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการ

คำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินิซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.3.3 โมเลกุลฮีเลียม 6 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 1



รูปที่ 4.9 โมเลกุลฮีเลียม 6 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 1

พลังงานของโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 1 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

$$E(\text{He}_6) = 6E(\text{He}) + 6\Delta_{12} + 4\Delta_{13} + 2\Delta_{14} \quad (16)$$

ตารางที่ 4.10 พลังงานของ He 6 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 1 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2
mix1cyclic6He	8.4	12.4	-17.13097	-17.1981724		
mix1cyc6HeHe	0.6	0.6	-5.7103222	-5.7327226	-1.4E-06	-1.6E-06
mix1cyc6HeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix1cyc6HeXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	4.1	4	-17.130972	-17.198173		

จากตารางที่ 4.10 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 1.60×10^{-6} Hartree หรือ 0.0010 kcal/mol ในวิธี HF และ 1.00×10^{-6} Hartree หรือ 0.0006 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินิซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.3.4 โมเลกุลฮีเลียม 6 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 2



รูปที่ 4.10 โมเลกุลฮีเลียม 6 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 2

พลังงานของโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 2 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

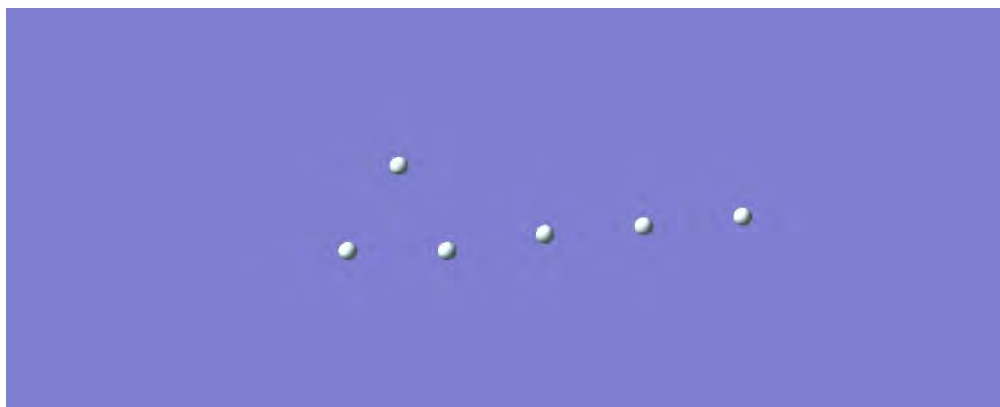
$$E(\text{He}_6) = 6E(\text{He}) + 6\Delta_{12} + 5\Delta_{13} + 3\Delta_{14} + \Delta_{15} \quad (17)$$

ตารางที่ 4.11 พลังงานของ He 6 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 2 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2
mix2cyclic6He	8.7	12.1	-17.1309686	-17.1981718		
mix2cyc6HeHe	0.7	0.7	-5.7103218	-5.7327225	-1E-06	-1.5E-06
mix2cyc6HeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix2cyc6HeXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix2cyc6HeXXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	3.5	-2.8551604	-2.8663605	-	
Estimate/totaltime	4.2		-17.130969	-17.198173		

จากตารางที่ 4.11 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 1.60×10^{-6} Hatree หรือ 0.0004 kcal/mol ในวิธี HF และ 9.00×10^{-7} Hatree หรือ 0.0005 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินิซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.3.5 โมเลกุลฮีเลียม 6 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 3



รูปที่ 4.11 โมเลกุลฮีเลียม 6 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 3

พลังงานของโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 3 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

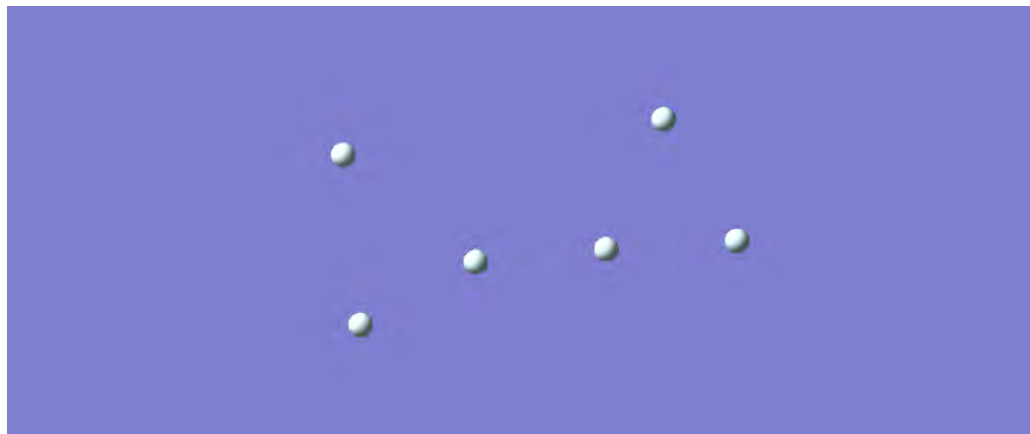
$$E(\text{He}_6) = 6E(\text{He}) + 6\Delta_{12} + 4\Delta_{13} + 3\Delta_{14} + 2\Delta_{15} \quad (18)$$

ตารางที่ 4.12 พลังงานของ He 6 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 3 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2
mix3cyclic6He	8.4	12.4	-17.1309703	-17.1981703		
mix3cyc6HeHe	0.6	0.9	-5.7103221	-5.7327226	-1.3E-06	-1.6E-06
mix3cyc6HeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix3cyc6HeXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix3cyc6HeXXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	3.5	3.7	-17.130971	-17.198174		

จากตารางที่ 4.12 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 8.00×10^{-7} Hartree หรือ 0.0005 kcal/mol ในวิธี HF และ 3.20×10^{-6} Hartree หรือ 0.002 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินิซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.3.6 โมเลกุลฮีเลียม 6 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 4



รูปที่ 4.12 โมเลกุลฮีเลียม 6 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 4

พลังงานของโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 4 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

$$E(\text{He}_6) = 6E(\text{He}) + 7\Delta_{12} + 4\Delta_{13} + 4\Delta_{14} \quad (19)$$

ตารางที่ 4.13 พลังงานของ He 6 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 3 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2
mix4cyclic6He	8.2	12.2	-17.1309678	-17.1981699		
mix4cyc6HeHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix4cyc6HeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix4cyc6HeXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	3.5	3.4	-17.130964	-17.198165		

จากตารางที่ 4.13 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 3.90×10^{-6} Hartree หรือ 0.002 kcal/mol ในวิธี HF และ 5.40×10^{-6} Hartree หรือ 0.003 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินิซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.4 เปรียบเทียบค่าพลังงานที่ได้จากระเบียบวิธีพลังงานส่วนย่อยโมเลกุลกับระเบียบวิธีฮาร์ทรีฟอค (Hartree-Fock) ของโมเลกุลฮีเลียม 7 อะตอม

4.4.1 โมเลกุลฮีเลียม 7 อะตอม โครงสร้างเป็นสายโซ่ยาวเชิงเส้น



รูปที่ 4.13 โมเลกุลฮีเลียม 7 อะตอม โครงสร้างเป็นสายโซ่ยาวเชิงเส้น

พลังงานของโครงสร้างเป็นสายโซ่ยาวเชิงเส้น สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

$$E(\text{He}_7) = 7E(\text{He}) + 6\Delta_{12} + 5\Delta_{13} + 4\Delta_{14} + 3\Delta_{15} + 2\Delta_{16} + \Delta_{17} \quad (20)$$

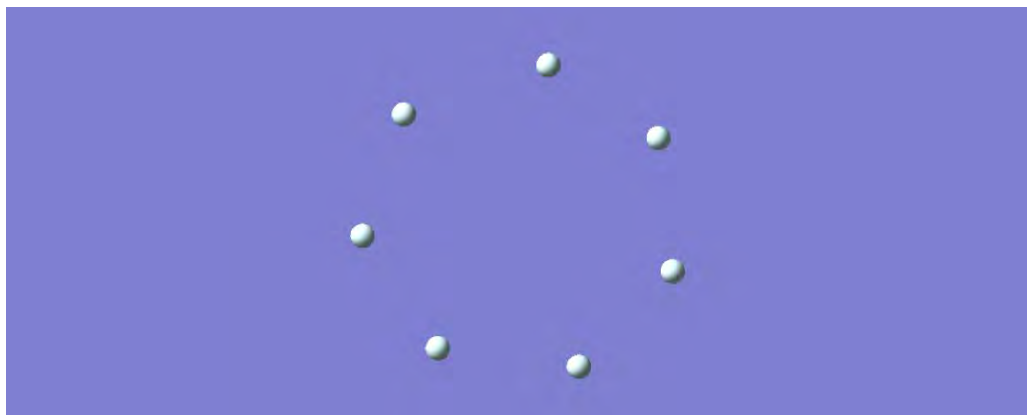
ตารางที่ 4.14 พลังงานของ He 7 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบสายโซ่ยาวเชิงเส้น คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	Hartree	MP2	Hartree	MP2	Hartree	MP2
lin7He	9.8	17.7	-19.986129	-20.0645323		
lin7HeHe	1	0.6	-5.7103219	-5.7327225	-1.1E-06	-1.5E-06
lin7HeXHe	0.8	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
lin7HeXXHe	0.9	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
lin7HeXXXHe	0.9	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
lin7He4XHe	0.9	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
lin7He5XHe	0.9	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	6.5	4.6	-19.9861309	-20.064534		

จากตารางที่ 4.14 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 1.90×10^{-6} Hartree หรือ 0.0011 kcal/mol ในวิธี HF และ 1.70×10^{-6} Hartree หรือ 0.0010 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการ

คำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินิซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.4.2 โมเลกุลฮีเลียม 7 อะตอม โครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic)



รูปที่ 4.14 โมเลกุลฮีเลียม 7 อะตอม โครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic)

พลังงานของโครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) He_6 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

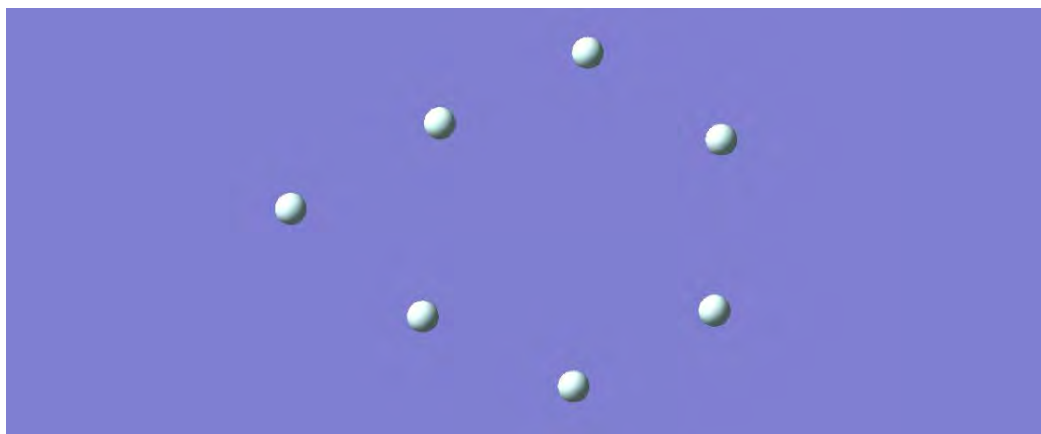
$$E(\text{He}_7) = 7E(\text{He}) + 7\Delta_{12} + 7\Delta_{13} + 7\Delta_{14} \quad (21)$$

ตารางที่ 4.15 พลังงานของ He_7 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2
cyclic7He	10.8	18.8	-19.98613	-20.0645324		
cyc7HeHe	0.9	0.6	-5.7103222	-5.7327227	-1.4E-06	-1.7E-06
cyc7HeXHe	0.8	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
cyc7HeXXHe	0.8	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	3.6	2.7	-19.986134	-20.064538		

จากตารางที่ 4.15 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 5.70×10^{-6} Hartree หรือ 0.0025 kcal/mol ในวิธี HF และ 4.40×10^{-6} Hartree หรือ 0.0027 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินิซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.4.3 โมเลกุลฮีเลียม 7 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 1



รูปที่ 4.15 โมเลกุลฮีเลียม 7 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 1

พลังงานของโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 1 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

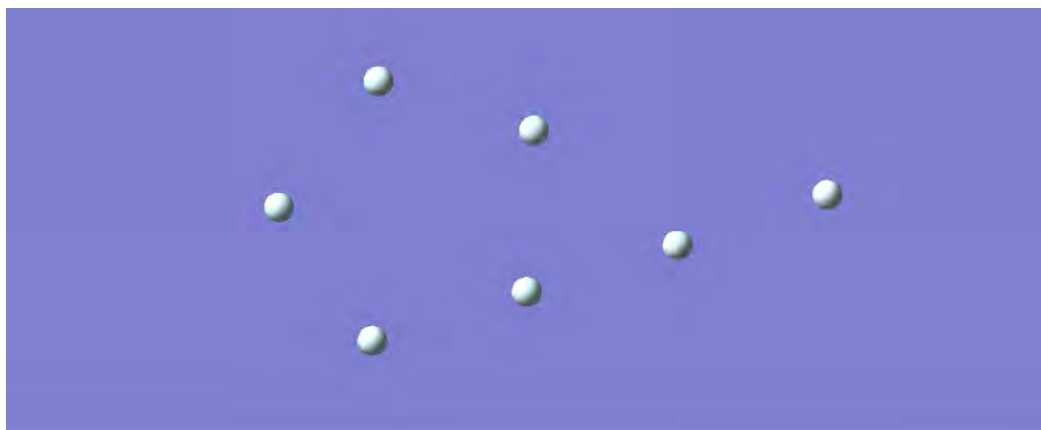
$$E(\text{He}_7) = 7E(\text{He}) + 7\Delta_{12} + 8\Delta_{13} + 5\Delta_{14} + \Delta_{15} \quad (22)$$

ตารางที่ 4.16 พลังงานของ He 7 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 1 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซีสเซ็ท

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2
mix1cyclic7He	9.7	15.7	-19.9861235	-20.0645349		
mix1cyc7HeHe	0.8	0.6	-5.7103222	-5.7327197	-1.4E-06	1.3E-06
mix1cyc7HeXHe	0.9	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix1cyc7HeXXHe	0.9	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix1cyc7HeXXXHe	0.9	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	4.6	3.4	-19.986135	-20.064514		

จากตารางที่ 4.16 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 5.70×10^{-6} Hartree หรือ 0.0074 kcal/mol ในวิธี HF และ 2.05×10^{-5} Hartree หรือ 0.0128 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาไม่น้อยกว่าวิธีแอบอินซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.4.4 โมเลกุลฮีเลียม 7 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 2



รูปที่ 4.16 โมเลกุลฮีเลียม 7 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 2

พลังงานของโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 2 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

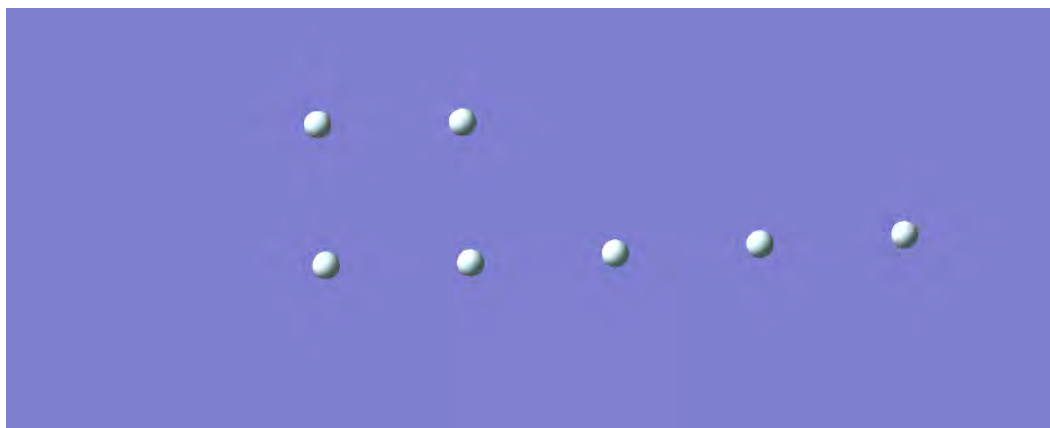
$$E(\text{He}_7) = 7E(\text{He}) + 7\Delta_{12} + 8\Delta_{13} + 4\Delta_{14} + 2\Delta_{15} \quad (23)$$

ตารางที่ 4.17 พลังงานของ He 7 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 2 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_j	
	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2
mix2cyclic7He	9.3	16.4	-19.9861321	-20.0645351		
mix2cyc7HeHe	0.9	0.6	-5.710322	-5.7327226	-1.2E-06	-1.6E-06
mix2cyc7HeXHe	0.8	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix2cyc7HeXXHe	0.8	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix2cyc7HeXXXHe	0.8	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	5.2	4.2	-19.9861337	-20.0645376		

จากตารางที่ 4.17 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 5.70×10^{-6} Hartree หรือ 0.001 kcal/mol ในวิธี HF และ 2.50×10^{-6} Hartree หรือ 0.001 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินิซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.4.5 โมเลกุลฮีเลียม 7 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 3



รูปที่ 4.17 โมเลกุลฮีเลียม 7 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 3

พลังงานของโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 3 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

$$E(\text{He}_7) = 7E(\text{He}) + 7\Delta_{12} + 6\Delta_{13} + 4\Delta_{14} + 3\Delta_{15} + \Delta_{16} \quad (24)$$

ตารางที่ 4.18 พลังงานของ He 7 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 3 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	Hartree	MP2	Hartree	MP2	Hartree	MP2
mix3cyclic7He	10.1	18.1	-19.9861299	-20.0645336		
mix3cyc7HeHe	1	0.6	-5.7103219	-5.7327225	-1.1E-06	-1.5E-06
mix3cyc7HeXHe	0.8	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix3cyc7HeXXHe	0.8	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix3cyc7HeXXXHe	0.8	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix3cyc7He4XHe	0.8	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	5.3	3.6	-19.9861319	-20.0645354		

จากตารางที่ 4.18 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 5.70×10^{-6} Hartree หรือ 0.0012 kcal/mol ในวิธี HF และ 1.80×10^{-6} Hartree หรือ 0.0011 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินซิโอบ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.4.6 โมเลกุลฮีเลียม 7 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 4



รูปที่ 4.18 โมเลกุลฮีเลียม 7 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 4

พลังงานของโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 4 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

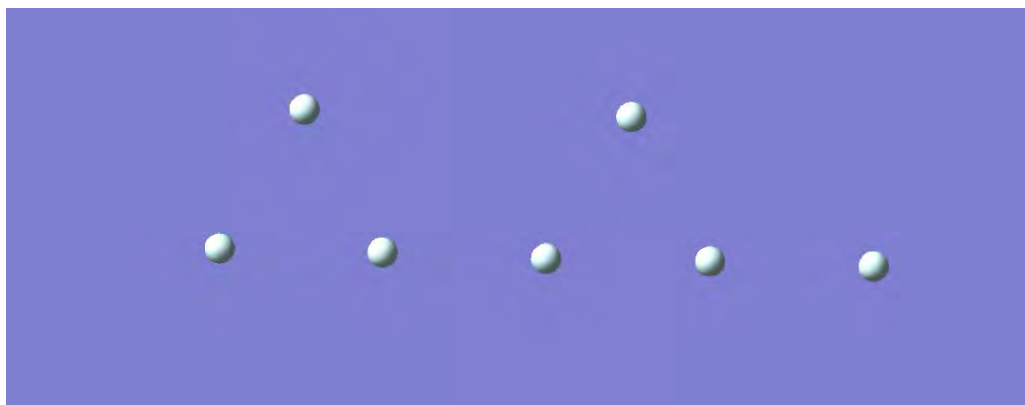
$$E(\text{He}_7) = 7E(\text{He}) + 7\Delta_{12} + 5\Delta_{13} + 4\Delta_{14} + 3\Delta_{15} + 2\Delta_{16} \quad (25)$$

ตารางที่ 4.19 พลังงานของ He 7 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 4 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	Hartree	MP2	Hartree	MP2	Hartree	MP2
mix4cyclic7He	9.6	9.6	-19.9861299	-20.0645334		
mix4cyc7HeHe	0.6	0.6	-5.710322	-5.7327225	-1.2E-06	-1.5E-06
mix4cyc7HeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix4cyc7HeXXHe	0.5	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix4cyc7HeXXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix4cyc7He4XHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	6.4	6.3	-19.9861326	-20.0645354		

จากตารางที่ 4.19 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 2.70×10^{-6} Hartree หรือ 0.0016 kcal/mol ในวิธี HF และ 2.00×10^{-6} Hartree หรือ 0.0012 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินซิโ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.4.7 โมเลกุลฮีเลียม 7 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 5



รูปที่ 4.19 โมเลกุลฮีเลียม 7 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 5

พลังงานของโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 5 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

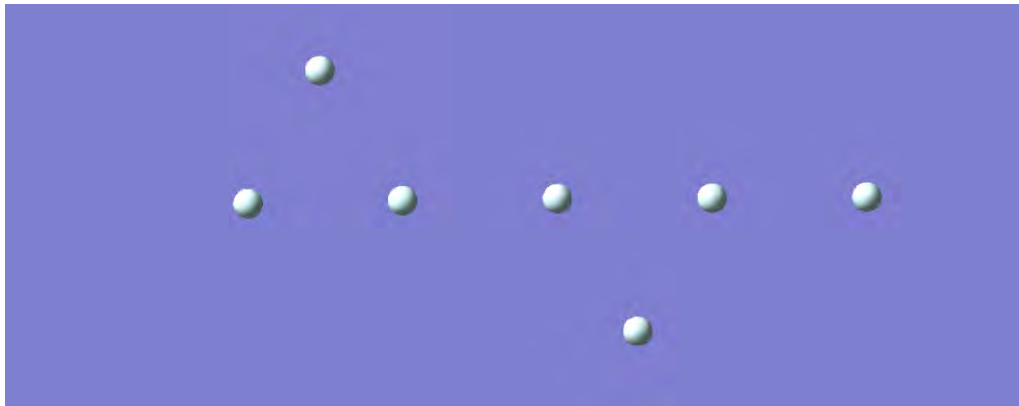
$$E(\text{He}_7) = 7E(\text{He}) + 8\Delta_{12} + 6\Delta_{13} + 5\Delta_{14} + 2\Delta_{15} \quad (26)$$

ตารางที่ 4.20 พลังงานของ He 7 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 5 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	Hartree	MP2	Hartree	MP2	Hartree	MP2
mix5cyclic7He	10.2	10.2	-19.9861334	-20.0645234		
mix5cyc7HeHe	0.6	0.6	-5.710322	-5.7327227	-1.2E-06	-1.7E-06
mix5cyc7HeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix5cyc7HeXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix5cyc7HeXXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	3.7	2.7	-19.9861337	-20.0645384		

จากตารางที่ 4.20 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 3.00×10^{-7} Hartree หรือ 0.0001 kcal/mol ในวิธี HF และ 1.50×10^{-5} Hartree หรือ 0.0094 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.4.8 โมเลกุลฮีเลียม 7 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 6



รูปที่ 4.20 โมเลกุลฮีเลียม 7 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 6

พลังงานของโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 6 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

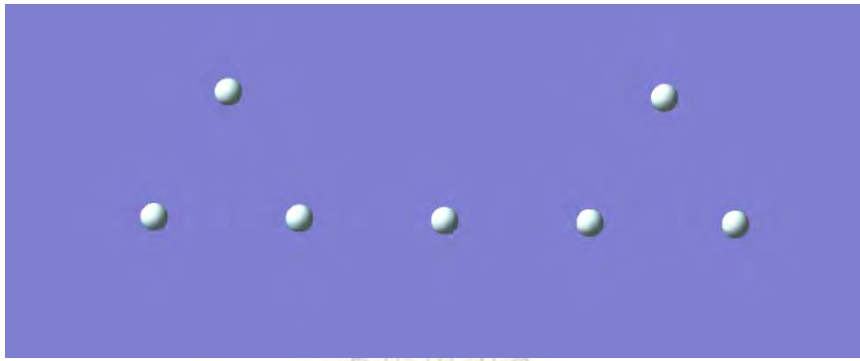
$$E(\text{He}_7) = 7E(\text{He}) + 8\Delta_{12} + 6\Delta_{13} + 5\Delta_{14} + 2\Delta_{15} \quad (27)$$

ตารางที่ 4.21 พลังงานของ He 7 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 6 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2
mix6cyclic7He	9.6	16.6	-19.9861309	-20.064535		
mix6cyc7HeHe	0.9	0.9	-5.7103219	-5.7327225	-1.1E-06	-1.5E-06
mix6cyc7HeXHe	0.9	0.7	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix6cyc7HeXXHe	0.9	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix6cyc7HeXXXHe	0.9	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	7.4	5.1	-19.9861329	-20.0645368		

จากตารางที่ 4.21 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 2.00×10^{-6} Hartree หรือ 0.0012 kcal/mol ในวิธี HF และ 1.80×10^{-6} Hartree หรือ 0.0011 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.4.9 โมเลกุลฮีเลียม 7 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 7



รูปที่ 4.21 โมเลกุลฮีเลียม 7 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 7

พลังงานของโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 7 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

$$E(\text{He}_7) = 7E(\text{He}) + 8\Delta_{12} + 5\Delta_{13} + 4\Delta_{14} + 4\Delta_{15} \quad (28)$$

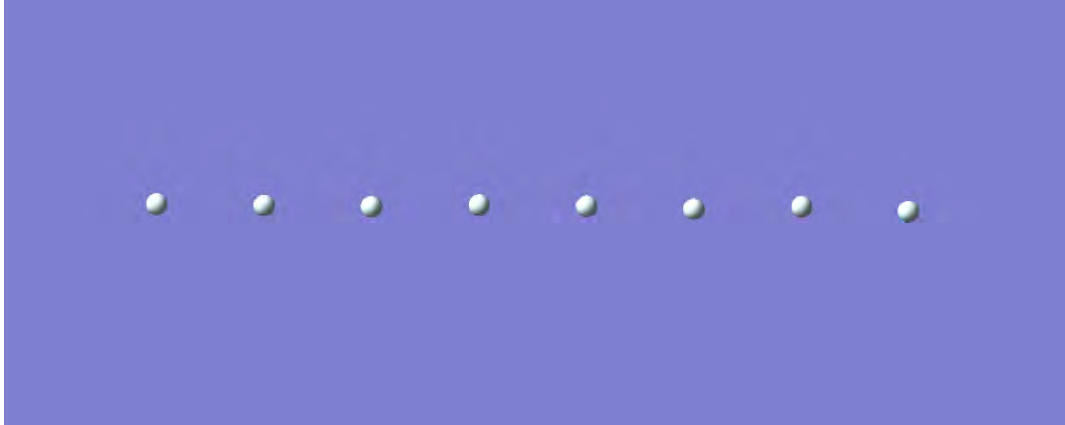
ตารางที่ 4.22 พลังงานของ He 7 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 7 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2
mix7cyclic7He	9.6	16.9	-19.9861309	-20.064535		
mix7cyc7HeHe	0.6	0.9	-5.7103219	-5.7327225	-1.1E-06	-1.5E-06
mix7cyc7HeXHe	0.6	0.7	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix7cyc7HeXXHe	0.6	0.7	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix7cyc7HeXXXHe	0.6	0.7	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		-
Estimate/totaltime	5.2	6.1	-19.9861329	-20.0645368		

จากตารางที่ 4.22 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 2.00×10^{-6} Hartree หรือ 0.0012 kcal/mol ในวิธี HF และ 1.80×10^{-6} Hartree หรือ 0.0011 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.5 เปรียบเทียบค่าพลังงานที่ได้จากระเบียบวิธีพลังงานส่วนย่อยโมเลกุลกับระเบียบวิธีฮาร์ทรีฟอค (Hartree-Fock) ของโมเลกุลฮีเลียม 8 อะตอม

4.5.1 โมเลกุลฮีเลียม 8 อะตอม โครงสร้างเป็นสายโซ่ยาวเชิงเส้น



รูปที่ 4.22 โมเลกุลฮีเลียม 8 อะตอม โครงสร้างเป็นสายโซ่ยาวเชิงเส้น

พลังงานของโครงสร้างแบบสายโซ่ยาวเชิงเส้นสามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

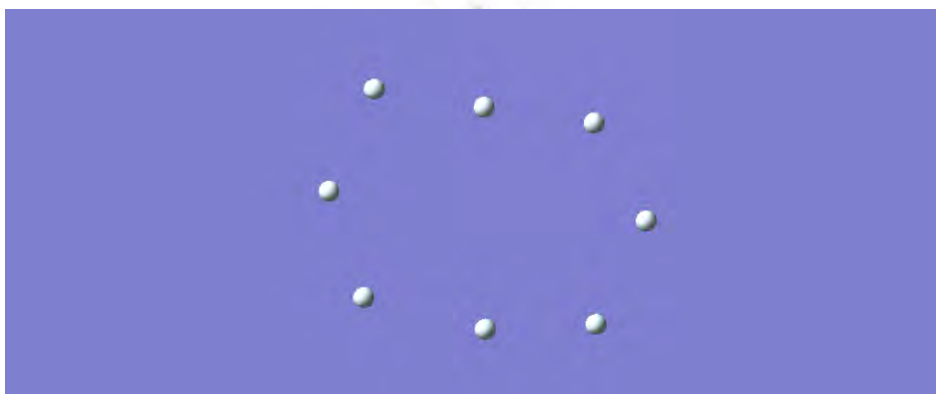
$$E(\text{He}_8) = 8E(\text{He}) + 7\Delta_{12} + 6\Delta_{13} + 5\Delta_{14} + 4\Delta_{15} + 3\Delta_{16} + 2\Delta_{17} + \Delta_{18} \quad (29)$$

ตารางที่ 4.23 พลังงานของ He 8 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นเส้นตรง คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2
lin8He	12.9	22.8	-22.8412718	-22.9308985		
lin8HeHe	0.6	0.6	-5.7103192	-5.73272	1.6E-06	1E-06
lin8HeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
lin8HeXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
lin8HeXXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
lin8He4XHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
lin8He5XHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
lin8He6XHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	5.3	5.2	-22.841274	-22.9308791		

จากตารางที่ 4.23 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 2.30×10^{-6} Hartree หรือ 0.0014 kcal/mol ในวิธี HF และ 1.94×10^{-5} Hartree หรือ 0.0121 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินิซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.5.2 โมเลกุลฮีเลียม 8 อะตอม โครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่ 1



รูปที่ 4.23 โมเลกุลฮีเลียม 8 อะตอม โครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่ 1

พลังงานของโครงสร้างแบบเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่ 1 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

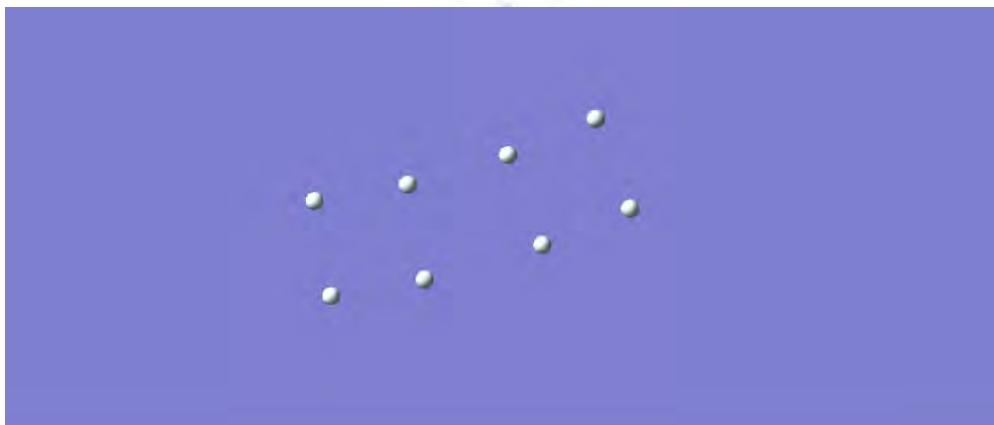
$$E(\text{He}_8) = 8E(\text{He}) + 8\Delta_{12} + 8\Delta_{13} + 8\Delta_{14} + 4\Delta_{15} \quad (30)$$

ตารางที่ 4.24 พลังงานของ He 8 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่ 1 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2
1cyclic8He	12.6	22.2	-22.8412919	-22.9308954		
1cyc8HeHe	0.6	0.6	-5.7103219	-5.7327225	-1.1E-06	-1.5E-06
1cyc8HeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
1cyc8HeXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
1cyc8HeXXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	4.7	4.6	-22.841294	-22.930898		

จากตารางที่ 4.24 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 2.10×10^{-6} Hartree หรือ 0.0013 kcal/mol ในวิธี HF และ 2.60×10^{-6} Hartree หรือ 0.0016 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินิชิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.5.3 โมเลกุลฮีเลียม 8 อะตอม โครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่ 2



รูปที่ 4.24 โมเลกุลฮีเลียม 8 อะตอม โครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่ 2

พลังงานของโครงสร้างแบบเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่ 2 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

$$E(\text{He}_8) = 8E(\text{He}) + 9\Delta_{12} + 8\Delta_{13} + 6\Delta_{14} + 4\Delta_{15} \quad (31)$$

ตารางที่ 4.25 พลังงานของ He 8 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่ 2 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2
2cyclic8He	12.6	22.3	-22.8412935	-22.9308975		
2cyc8HeHe	0.6	0.6	-5.710322	-5.7327226	-1.2E-06	-1.6E-06
2cyc8HeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
2cyc8HeXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
2cyc8HeXXXHe	0.7	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	4.8	4.6	-22.841296	-22.9309003		

จากตารางที่ 4.25 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 2.10×10^{-6} Hartree หรือ 0.0015 kcal/mol ในวิธี HF และ 2.80×10^{-6} Hartree หรือ 0.0017 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอิงิโ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.5.4 โมเลกุลฮีเลียม 8 อะตอม โครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่ 3



รูปที่ 4.25 โมเลกุลฮีเลียม 8 อะตอม โครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่ 3

พลังงานของโครงสร้างแบบเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่ 3 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

$$E(\text{He}_8) = 8E(\text{He}) + 9\Delta_{12} + 9\Delta_{13} + 6\Delta_{14} + 4\Delta_{15} \quad (32)$$

ตารางที่ 4.26 พลังงานของ He 8 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่ 3 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2
3cyclic8He	12.6	22.4	-22.8412935	-22.9308963		
3cyc8HeHe	0.6	0.7	-5.7103222	-5.7327227	-1.4E-06	-1.7E-06
3cyc8HeXHe	0.6	0.7	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
3cyc8HeXXHe	0.6	0.7	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
3cyc8HeXXXHe	0.6	0.7	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	6.5	7.3	-22.841299	-22.9309028		

จากตารางที่ 4.26 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 5.50×10^{-6} Hartree หรือ 0.0034 kcal/mol ในวิธี HF และ 6.00×10^{-6} Hartree หรือ 0.0040 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการ

คำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินิซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.5.5 โมเลกุลฮีเลียม 8 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 1



รูปที่ 4.26 โมเลกุลฮีเลียม 8 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 1

พลังงานของโครงสร้างแบบเป็นแบบผสมแบบที่ 1 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

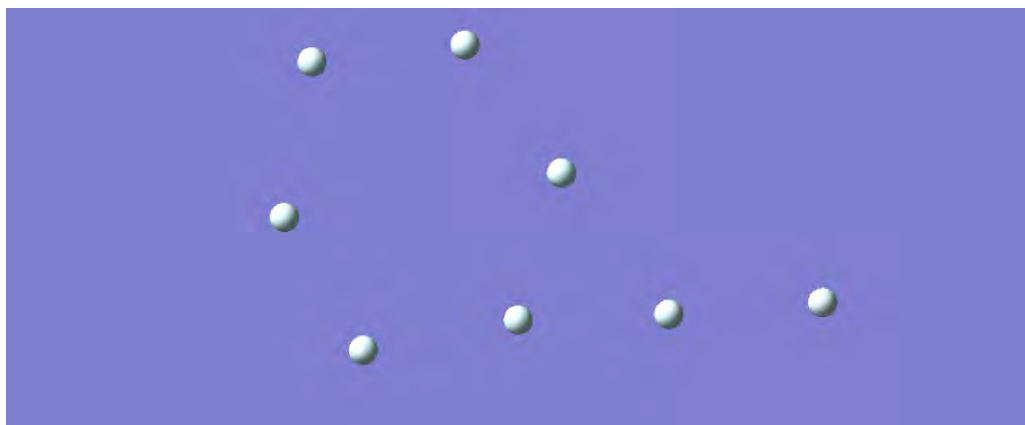
$$E(\text{He}_8) = 8E(\text{He}) + 8\Delta_{12} + 9\Delta_{13} + 9\Delta_{14} + 2\Delta_{15} \quad (33)$$

ตารางที่ 4.27 พลังงานของ He 8 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 1 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2
mix1cyclic8He	13.1	25.6	-22.8412904	-22.9308929		
mix1cyc8HeHe	0.6	0.6	-5.710322	-5.7327224	-1.2E-06	-1.4E-06
mix1cyc8HeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix1cyc8HeXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix1cyc8HeXXXHe	0.9	0.9	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	5.6	5.5	-22.84125	-22.9308972		

จากตารางที่ 4.27 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 4.40×10^{-6} Hatree หรือ 0.0027 kcal/mol ในวิธี HF และ 4.30×10^{-6} Hatree หรือ 0.0026 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินิซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.5.6 โมเลกุลฮีเลียม 8 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 2



รูปที่ 4.27 โมเลกุลฮีเลียม 8 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 2

พลังงานของโครงสร้างแบบเป็นแบบผสมแบบที่ 2 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

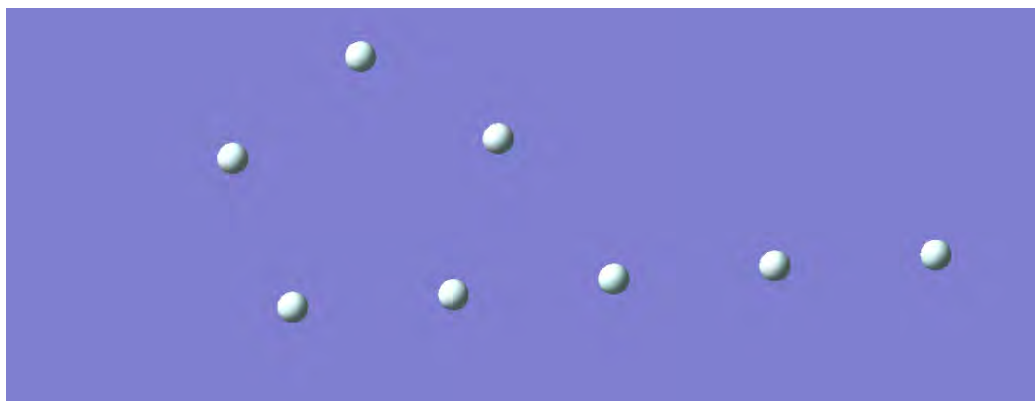
$$E(\text{He}_8) = 8E(\text{He}) + 8\Delta_{12} + 8\Delta_{13} + 6\Delta_{14} + 5\Delta_{15} + \Delta_{16} \quad (34)$$

ตารางที่ 4.28 พลังงานของ He 8 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 2 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิส์เซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2
mix2cyclic8He	12.6	24.6	-22.8412934	-22.930897		
mix2cyc8HeHe	0.6	0.6	-5.710322	-5.73237226	-1.2E-06	0.00034874
mix2cyc8HeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix2cyc8HeXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix2cyc8HeXXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix2cyc8He4XHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	4.1	4	-22.841296	-22.927747		

จากตารางที่ 4.28 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 2.50×10^{-6} Hartree หรือ 0.0015 kcal/mol ในวิธี HF และ 3.14×10^{-2} Hartree หรือ 1.9765 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.5.7 โมเลกุลฮีเลียม 8 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 3



รูปที่ 4.28 โมเลกุลฮีเลียม 8 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 3

พลังงานของโครงสร้างแบบเป็นแบบผสมแบบที่ 3 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

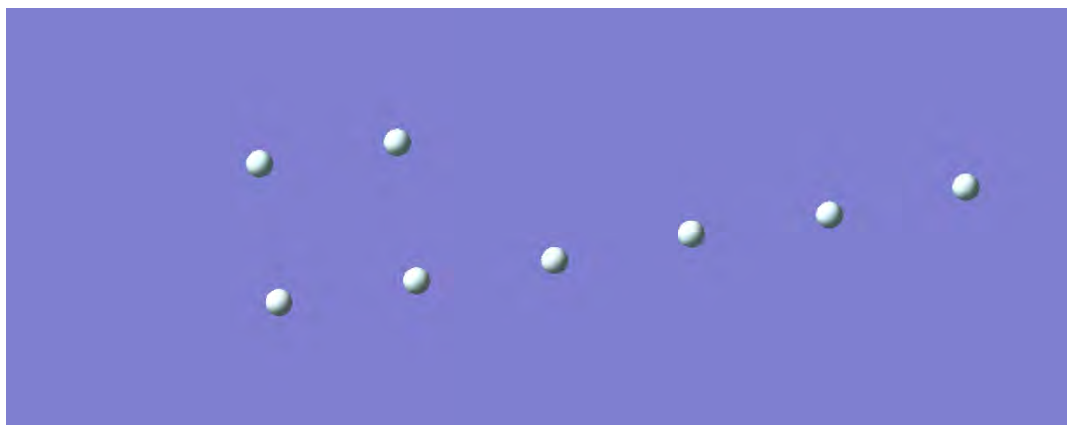
$$E(\text{He}_8) = 8E(\text{He}) + 8\Delta_{12} + 9\Delta_{13} + 5\Delta_{14} + 4\Delta_{15} + 2\Delta_{16} \quad (35)$$

ตารางที่ 4.29 พลังงานของ He 8 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 3 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ท

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2
mix3cyclic8He	12.6	22.2	-22.8412919	-22.9308962		
mix3cyc8HeHe	0.6	0.6	-5.7103219	-5.7327225	-1.1E-06	-1.5E-06
mix3cyc8HeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix3cyc8HeXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix3cyc8HeXXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix3cyc8He4XHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	5.3	5.2	-22.841295	-22.9308994		

จากตารางที่ 4.29 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 3.10×10^{-6} Hartree หรือ 0.0019 kcal/mol ในวิธี HF และ 3.20×10^{-6} Hartree หรือ 0.0020 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.5.8 โมเลกุลฮีเลียม 8 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 4



รูปที่ 4.29 โมเลกุลฮีเลียม 8 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 4

พลังงานของโครงสร้างแบบเป็นแบบผสมแบบที่ 4 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

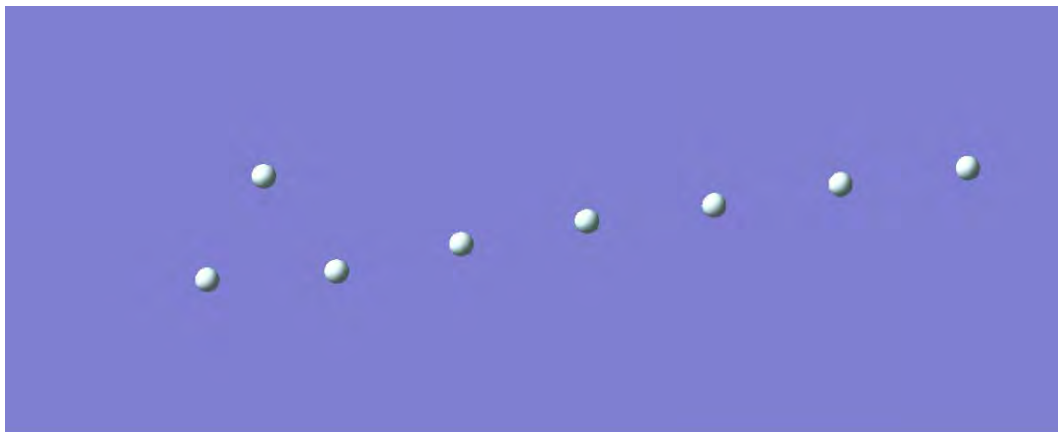
$$E(\text{He}_8) = 8E(\text{He}) + 8\Delta_{12} + 7\Delta_{13} + 5\Delta_{14} + 4\Delta_{15} + 3\Delta_{16} + \Delta_{17} \quad (36)$$

ตารางที่ 4.30 พลังงานของ He 8 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 4 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิส์เซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2
mix4cyclic8He	13	23.6	-22.8412913	-22.9308955		
mix4cyc8HeHe	0.6	0.7	-5.7103218	-5.7327225	-1E-06	-1.5E-06
mix4cyc8HeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix4cyc8HeXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix4cyc8HeXXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix4cyc8He4XHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix4cyc8He5XHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	4.7	4.7	-22.841293	-22.930898		

จากตารางที่ 4.30 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 1.90×10^{-6} Hartree หรือ 0.0011 kcal/mol ในวิธี HF และ 2.50×10^{-6} Hartree หรือ 0.0015 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.5.9 โมเลกุลฮีเลียม 8 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 5



รูปที่ 4.30 โมเลกุลฮีเลียม 8 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 5

พลังงานของโครงสร้างแบบเป็นแบบผสมแบบที่ 5 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

$$E(\text{He}_8) = 8E(\text{He}) + 8\Delta_{12} + 6\Delta_{13} + 5\Delta_{14} + 4\Delta_{15} + 3\Delta_{16} + 2\Delta_{17} \quad (37)$$

ตารางที่ 4.31 พลังงานของ He 8 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 5 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	HF	MP2	Hartree	MP2	HF	MP2
mix5cyclic8He	12.6	22.8	-22.8412919	-22.9280959		
mix5cyc8HeHe	0.6	0.6	-5.710322	-5.73237227	-1.2E-06	0.00034873
mix5cyc8HeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix5cyc8HeXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix5cyc8HeXXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix5cyc8He4XHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix5cyc8He5XHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		-
Estimate/totaltime	7.7	7.6	-22.841295	-22.9280961		

จากตารางที่ 4.31 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 1.90×10^{-6} Hartree หรือ 0.0018 kcal/mol ในวิธี HF และ 2.60×10^{-7} Hartree หรือ 0.0001 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการ

คำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินิซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.5.10 โมเลกุลฮีเลียม 8 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 6



รูปที่ 4.31 โมเลกุลฮีเลียม 8 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 6

พลังงานของโครงสร้างแบบเป็นแบบผสมแบบที่ 6 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

$$E(\text{He}_8) = 8E(\text{He}) + 9\Delta_{12} + 9\Delta_{13} + 5\Delta_{14} + 3\Delta_{15} + 2\Delta_{16} \quad (38)$$

ตารางที่ 4.32 พลังงานของ He 8 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 6 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2
mix6cyclic8He	12.6	22.6	-22.841294	-22.9277898		
mix6cyc8HeHe	0.6	0.7	-5.7103221	-5.73237227	-1.3E-06	0.00034873
mix6cyc8HeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix6cyc8HeXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix6cyc8HeXXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix6cyc8He4XHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	5.9	5.9	-22.841297	-22.9277473		

จากตารางที่ 4.32 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 2.10×10^{-6} Hartree หรือ 0.0013 kcal/mol ในวิธี HF และ 4.25×10^{-5} Hartree หรือ 0.0266 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินิซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.5.11 โมเลกุลฮีเลียม 8 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 7



รูปที่ 4.33 โมเลกุลฮีเลียม 8 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 8

พลังงานของโครงสร้างแบบเป็นแบบผสมแบบที่ 8 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

$$E(\text{He}_8) = 8E(\text{He}) + 9\Delta_{12} + 6\Delta_{13} + 5\Delta_{14} + 4\Delta_{15} + 4\Delta_{16} \quad (39)$$

ตารางที่ 4.34 พลังงานของ He 8 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 8 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_j	
	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2
mix8cyclic8He	13	23.2	-22.8412925	-22.9308971		
mix8cyc8HeHe	0.6	0.7	-5.7103218	-5.7327225	-1E-06	-1.5E-06
mix8cyc8HeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix8cyc8HeXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix8cyc8HeXXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix8cyc8He4XHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	4.1	4.1	-22.841294	-22.9308994		

จากตารางที่ 4.34 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 1.60×10^{-6} Hartree หรือ 0.0010 kcal/mol ในวิธี HF และ 2.30×10^{-6} Hartree หรือ 0.0014 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอิงิชิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเปรียบเทียบวิธี MP2

4.5.12 โมเลกุลฮีเลียม 8 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 10



รูปที่ 4.35 โมเลกุลฮีเลียม 8 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 10

พลังงานของโครงสร้างแบบเป็นแบบผสมแบบที่ 10 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

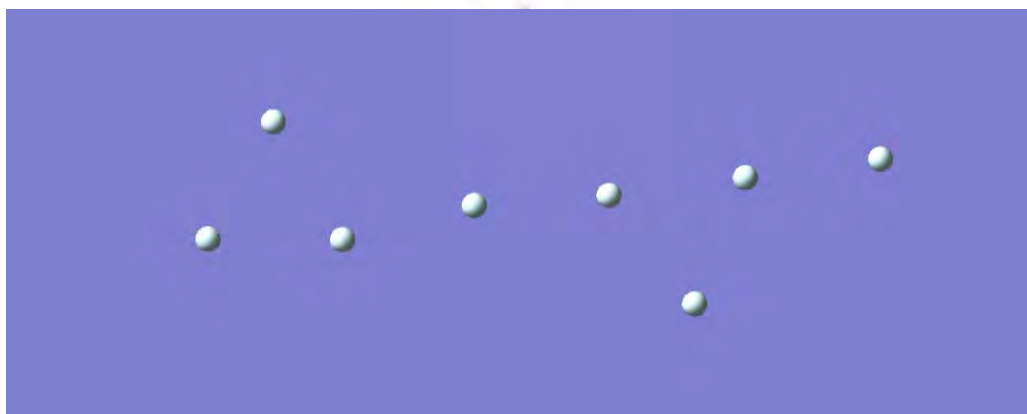
$$E(\text{He}_8) = 8E(\text{He}) + 9\Delta_{12} + 7\Delta_{13} + 5\Delta_{14} + 5\Delta_{15} + 2\Delta_{16} \quad (40)$$

ตารางที่ 4.36 พลังงานของ He 8 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 10 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2
mix10cyclic8He	12.9	22.9	-22.8412293	-22.9308974		
mix10cyc8HeHe	0.6	0.8	-5.7103221	-5.7327227	-1.3E-06	-1.7E-06
mix10cyc8HeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix10cyc8HeXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix10cyc8HeXXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix10cyc8He4XHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	6.5	6.6	-22.841296	-22.9308995		

จากตารางที่ 4.36 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 6.62×10^{-5} Hartree หรือ 0.0415 kcal/mol ในวิธี HF และ 2.10×10^{-6} Hartree หรือ 0.0013 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอิงิโนอิโ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.5.13 โมเลกุลฮีเลียม 8 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 11



รูปที่ 4.36 โมเลกุลฮีเลียม 8 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 11

พลังงานของโครงสร้างแบบเป็นแบบผสมแบบที่ 11 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

$$E(\text{He}_8) = 8E(\text{He}) + 9\Delta_{12} + 7\Delta_{13} + 5\Delta_{14} + 5\Delta_{15} + 2\Delta_{16} \quad (41)$$

ตารางที่ 4.37 พลังงานของ He 8 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 11 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2
mix11cyclic8He	12.9	22.9	-22.8412951	-22.9308985		
mix11cyc8HeHe	0.6	0.8	-5.7103221	-5.7327227	-1.3E-06	-1.7E-06
mix11cyc8HeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix11cyc8HeXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix11cyc8HeXXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix11cyc8He4XHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	6.5	6.6	-22.841297	-22.9309012		

จากตารางที่ 4.37 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 6.62×10^{-5} Hartree หรือ 0.0010 kcal/mol ในวิธี HF และ 2.70×10^{-6} Hartree หรือ 0.0016 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอิงอิทธิพล โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.6 เปรียบเทียบค่าพลังงานที่ได้จากระเบียบวิธีพลังงานส่วนย่อยโมเลกุลกับระเบียบวิธีฮาทรี่ฟอค (Hartree-Fock) ของโมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม

4.6.1 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นสายโซ่ยาวเชิงเส้น



รูปที่ 4.37 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นสายโซ่ยาวเชิงเส้น

พลังงานของโครงสร้างแบบเป็นเป็นสายโซ่ยาวเชิงเส้น สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

$$E(\text{He}_9) = 9E(\text{He}) + 8\Delta_{12} + 7\Delta_{13} + 6\Delta_{14} + 5\Delta_{15} + 4\Delta_{16} + 3\Delta_{17} + 2\Delta_{18} + \Delta_{19} \quad (42)$$

ตารางที่ 4.38 พลังงานของ He 8 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นเป็นสายโซ่ยาวเชิงเส้น คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2
lin9He	16.7	32.7	-25.6964517	-25.79728993		
lin9HeHe	0.6	0.6	-5.7103218	-5.73272275	-1E-06	-1.75E-06
lin9HeXHe	0.5	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
lin9HeXXHe	0.5	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
lin9HeXXXHe	0.5	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
lin9He4XHe	0.5	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
lin9He5XHe	0.5	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
lin9He6XHe	0.5	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07

lin9He7XHe	0.5	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		-
Estimate/totaltime	5.2	5.8	-25.6964538	25.7972607		

จากตารางที่ 4.38 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 2.10×10^{-6} Hartree หรือ 0.0013 kcal/mol ในวิธี HF และ 2.92×10^{-6} Hartree หรือ 0.0183 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินิชิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.6.2 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่ 1



รูปที่ 4.38 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่ 1

พลังงานของโครงสร้างแบบเป็นเป็นสายโซ่ยาวเชิงเส้น สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

$$E(\text{He}_9) = 9E(\text{He}) + 9\Delta_{12} + 9\Delta_{13} + 9\Delta_{14} + 9\Delta_{15} \quad (43)$$

ตารางที่ 4.39 พลังงานของ He 9 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่ 1 คำนวณด้วยระเบียบวิธี

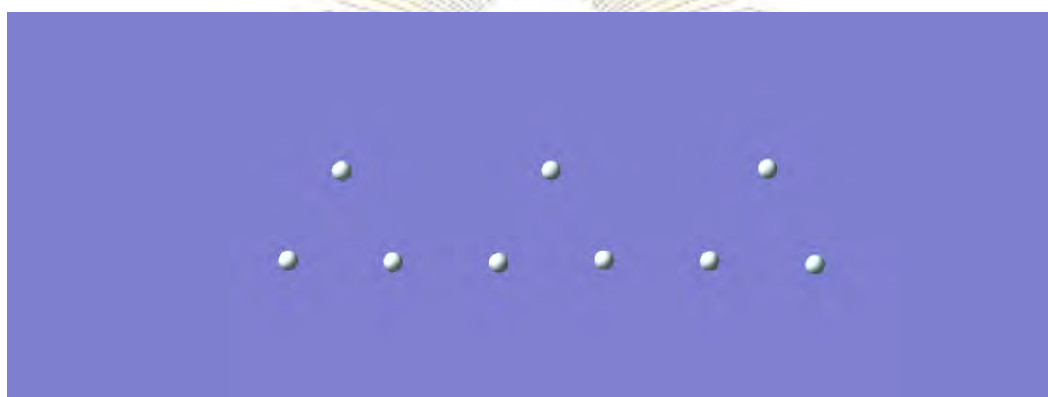
HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	Hartree	MP2	Hartree	MP2	Hartree	MP2
1cyclic9He	19.6	37.6	-25.6964505	-25.7972527		
1cyc9HeHe	0.7	0.8	-5.710321	-5.7327212	-2E-07	-2E-07
1cyc9HeXHe	0.7	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
1cyc9HeXXHe	0.7	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
1cyc9HeXXXHe	0.7	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07

He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	3.9	3.6	-25.6964481	-25.797249		

จากตารางที่ 4.39 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 2.10×10^{-6} Hartree หรือ 0.0015 kcal/mol ในวิธี HF และ 3.60×10^{-6} Hartree หรือ 0.0023 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินชิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.6.3 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่ 2



รูปที่ 4.39 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่ 2

พลังงานของโครงสร้างแบบโครงสร้างเป็นวงกลม cyclic แบบที่ 2 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุล ดังนี้

$$E(\text{He}_9) = 9E(\text{He}) + 11\Delta_{12} + 8\Delta_{13} + 9\Delta_{14} + 4\Delta_{15} + 4\Delta_{16} \quad (44)$$

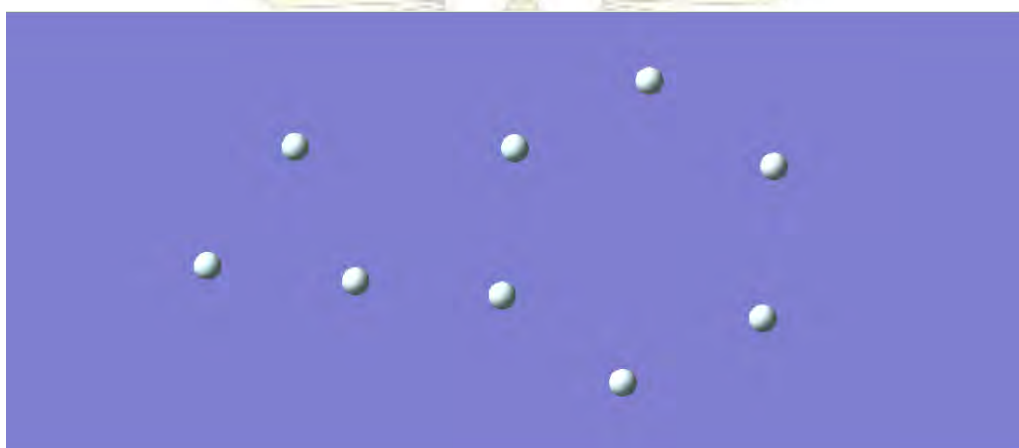
ตารางที่ 4.40 พลังงานของ He 9 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่ 2 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2
2cyclic9He	21.3	38.3	-25.6964578	-25.7972622		
2cyc9HeHe	0.6	0.6	-5.7103221	-5.7327227	-1.3E-06	-1.7E-06
2cyc9HeXHe	0.5	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
2cyc9HeXXHe	0.6	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
2cyc9HeXXXHe	0.6	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07

2cyc9He4XHe	0.6	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		-
Estimate/totaltime	4.0	4.8	-25.6964604	-25.7972657		

จากตารางที่ 4.40 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 1.16×10^{-5} Hartree หรือ 0.0016 kcal/mol ในวิธี HF และ 8.00×10^{-7} Hartree หรือ 0.0021 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินิซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.6.4 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่ 3



รูปที่ 4.40 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่ 3

พลังงานของโครงสร้างแบบโครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่ 3 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุล ดังนี้

$$E(\text{He}_9) = 9E(\text{He}) + 10\Delta_{12} + 10\Delta_{13} + 9\Delta_{14} + 5\Delta_{15} + 2\Delta_{16} \quad (45)$$

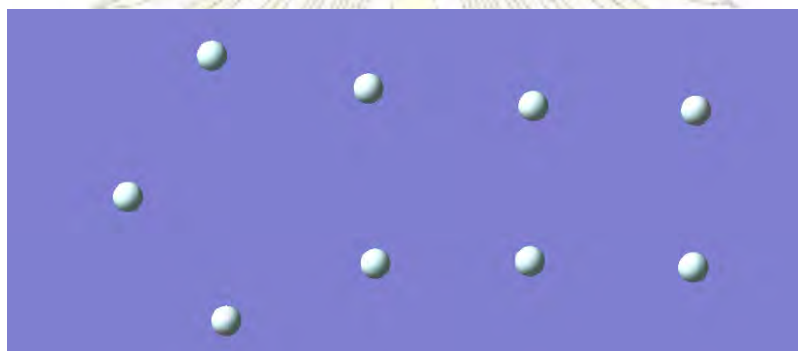
ตารางที่ 4.41 พลังงานของ He 9 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่ 3 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	HF	MP2	HF	MP2	HF	MP2
3cyclic9He	21.3	38.9	-25.6964556	-25.7972601		
3cyc9HeHe	0.6	0.9	-5.7103222	-5.7327226	-1.4E-06	-1.6E-06
3cyc9HeXHe	0.5	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07

3cyc9HeXXHe	0.6	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
3cyc9HeXXXHe	0.6	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
3cyc9He4XHe	0.6	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	7	6.7	-25.6964602	-25.7972631		

จากตารางที่ 4.41 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 4.60×10^{-6} Hartree หรือ 0.0028 kcal/mol ในวิธี HF และ 3.00×10^{-6} Hartree หรือ 0.0018 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินิซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.6.5 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่ 4



รูปที่ 4.41 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่ 4

พลังงานของโครงสร้างแบบโครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่ 4 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุล ดังนี้

$$E(\text{He}_9) = 9E(\text{He}) + 10\Delta_{12} + 10\Delta_{13} + 7\Delta_{14} + 7\Delta_{15} + 2\Delta_{16} \quad (46)$$

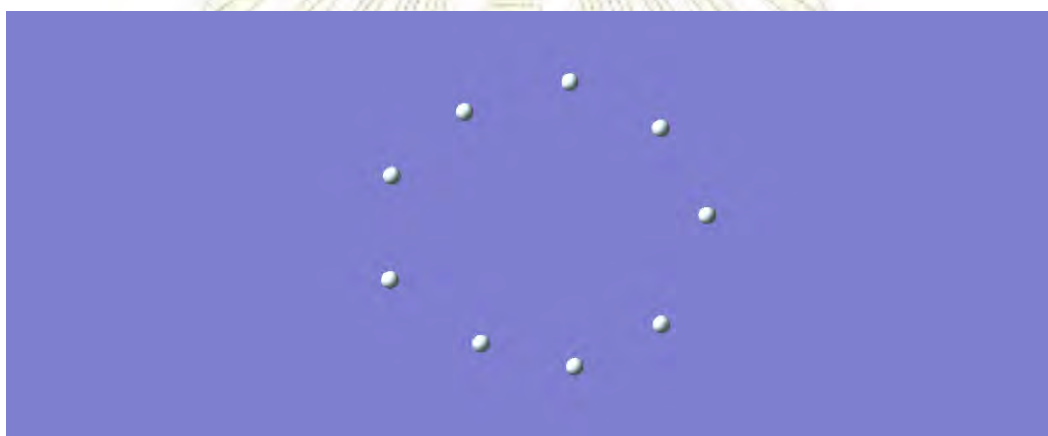
ตารางที่ 4.42 พลังงานของ He 9 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นวงกลม (cyclic) แบบที่ 4 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	Hartree	MP2	Hartree	MP2	Hartree	MP2
4cyclic9He	24.3	46.3	-25.6964569	-25.7972613		
4cyc9HeHe	0.5	0.9	-5.7103222	-5.7327227	-1.4E-06	-1.7E-06

4cyc9HeXHe	0.5	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
4cyc9HeXXHe	0.5	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
4cyc9HeXXXHe	0.5	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
4cyc9He4XHe	0.5	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	5.6	6.7	-25.6964615	-25.7972657		

จากตารางที่ 4.42 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 4.60×10^{-6} Hartree หรือ 0.0029 kcal/mol ในวิธี HF และ 4.40×10^{-6} Hartree หรือ 0.0028 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินิซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.6.6 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 1



รูปที่ 4.42 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 1

พลังงานของโครงสร้างแบบโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 1 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

$$E(\text{He}_9) = 9E(\text{He}) + 10\Delta_{12} + 10\Delta_{13} + 9\Delta_{14} + 7\Delta_{15} \quad (47)$$

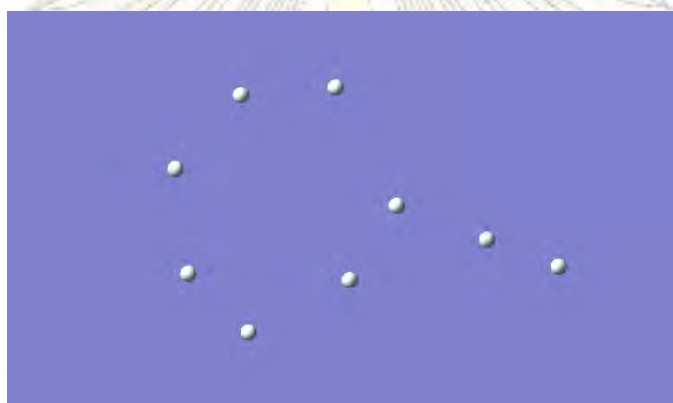
ตารางที่ 4.43 พลังงานของ He 9 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 1 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_j	
	Hartree	MP2	Hartree	MP2	Hartree	MP2
mix1cyclic9He	21.8	38.3	-25.696446	-25.7972475		
mix1cyc9HeHe	0.5	0.6	-5.7103211	-5.7327214	-3E-07	-4E-07

mix1cyc9HeXHe	0.5	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix1cyc9HeXXHe	0.5	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix1cyc9HeXXXHe	0.5	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	5.6	6.4	-25.6964492	-25.7972511		

จากตารางที่ 4.43 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 3.20×10^{-6} Hartree หรือ 0.0020 kcal/mol ในวิธี HF และ 3.60×10^{-6} Hartree หรือ 0.0023 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินิซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.6.7 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 2



รูปที่ 4.43 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 2

พลังงานของโครงสร้างแบบโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 2 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

$$E(\text{He}_9) = 9E(\text{He}) + 9\Delta_{12} + 10\Delta_{13} + 11\Delta_{14} + 4\Delta_{15} + 2\Delta_{16} \quad (48)$$

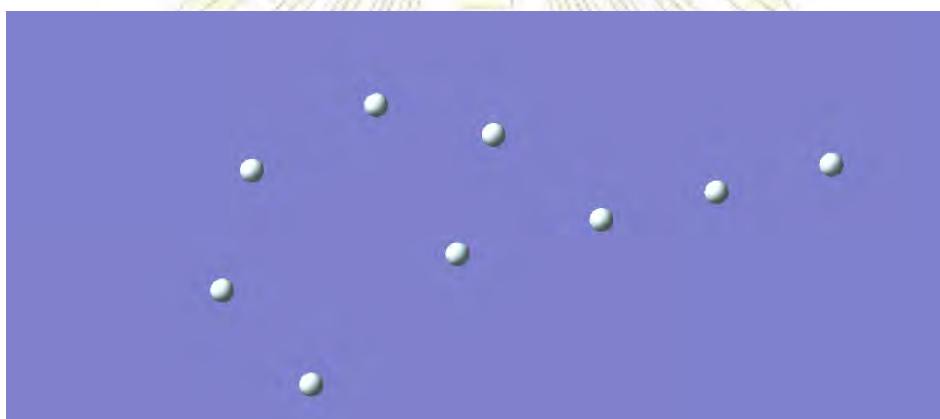
ตารางที่ 4.44 พลังงานของ He 9 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 2 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_j	
	Hartree	MP2	Hartree	MP2	Hartree	MP2
mix2cyclic9He	25.8	42.8	-25.6964464	-25.7972482		
mix2cyc9HeHe	0.6	0.6	-5.7103221	-5.7327212	-1.3E-06	-2E-07
mix2cyc9HeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07

mix2cyc9HeXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix2cyc9HeXXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix2cyc9He4XHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	4.1	4.0	-25.696458	-25.797249		

จากตารางที่ 4.44 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 1.16×10^{-5} Hartree หรือ 0.0073 kcal/mol ในวิธี HF และ 8.00×10^{-7} Hartree หรือ 0.0005 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.6.8 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 3



รูปที่ 4.44 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 3

พลังงานของโครงสร้างแบบโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 3 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

$$E(\text{He}_9) = 9E(\text{He}) + 9\Delta_{12} + 10\Delta_{13} + 8\Delta_{14} + 5\Delta_{15} + 3\Delta_{16} + \Delta_{17} \quad (49)$$

ตารางที่ 4.45 พลังงานของ He 9 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 3 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซีสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_j	
	Hartree	MP2	Hartree	MP2	Hartree	MP2
mix3cyclic9He	28.7	48.7	-25.6964517	-25.7972546		
mix3cyc9HeHe	0.8	0.7	-5.7103215	-5.7327218	-7E-07	-8E-07
mix3cyc9HeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix3cyc9HeXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix3cyc9HeXXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix3cyc9He4XHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix3cyc9He5XHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	7.9	7.7	-25.6964538	-25.7972558		

จากตารางที่ 4.45 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 2.10×10^{-6} Hartree หรือ 0.0013 kcal/mol ในวิธี HF และ 1.20×10^{-6} Hartree หรือ 0.0008 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอิงิโ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.6.9 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 4



รูปที่ 4.45 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 4

พลังงานของโครงสร้างแบบโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 4 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

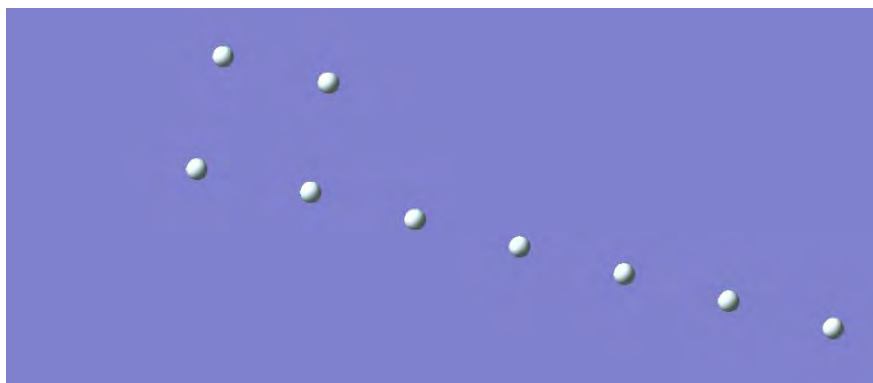
$$E(\text{He}_9) = 9E(\text{He}) + 9\Delta_{12} + 10\Delta_{13} + 6\Delta_{14} + 5\Delta_{15} + 4\Delta_{16} + 2\Delta_{17} \quad (50)$$

ตารางที่ 4.46 พลังงานของ He 9 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 4 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซีสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	Hartree	MP2	Hartree	MP2	Hartree	MP2
mix4cyclic9He	21.3	35.3	-25.6964557	-25.7974557		
mix4cyc9HeHe	0.6	0.6	-5.7103218	-5.7327227	-1E-06	-1.7E-06
mix4cyc9HeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix4cyc9HeXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix4cyc9HeXXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix4cyc9He4XHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix4cyc9He5XHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	7.7	7.6	-25.6964561	-25.797264		

จากตารางที่ 4.46 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 4.00×10^{-7} Hartree หรือ 0.0003 kcal/mol ในวิธี HF และ 1.92×10^{-4} Hartree หรือ 0.1203 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินซิโ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.6.10 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 5



รูปที่ 4.46 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 5

พลังงานของโครงสร้างแบบโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 5 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

$$E(\text{He}_9) = 9E(\text{He}) + 9\Delta_{12} + 8\Delta_{13} + 6\Delta_{14} + 5\Delta_{15} + 4\Delta_{16} + 3\Delta_{17} + \Delta_{18} \quad (51)$$

ตารางที่ 4.47 พลังงานของ He 9 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 5 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	Hartree	MP2	Hartree	MP2	Hartree	MP2
mix5cyclic9He	20.7	34.7	-25.6964541	-25.8196684		
mix5cyc9HeHe	0.9	0.5	-5.7103221	-5.7327227	-1.3E-06	-1.7E-06
mix5cyc9HeXHe	0.6	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix5cyc9HeXXHe	0.6	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix5cyc9HeXXXHe	0.6	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix5cyc9He4XHe	0.6	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix5cyc9He5XHe	0.5	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix5cyc9He6XHe	0.5	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	8.1	7	-25.696459	-25.7972639		

จากตารางที่ 4.47 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 4.90×10^{-6} Hartree หรือ 0.0003 kcal/mol ในวิธี HF และ 2.24×10^{-2} Hartree หรือ 14.0590 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินิซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.6.11 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 6



รูปที่ 4.47 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 6

พลังงานของโครงสร้างแบบโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 6 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

$$E(\text{He}_9) = 9E(\text{He}) + 9\Delta_{12} + 7\Delta_{13} + 6\Delta_{14} + 5\Delta_{15} + 4\Delta_{16} + 3\Delta_{17} + 2\Delta_{18} \quad (52)$$

ตารางที่ 4.48 พลังงานของ He 9 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 6 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	Hartree	MP2	Hartree	MP2	Hartree	MP2
mix6cyclic9He	21.3	35.3	-25.6964556	-25.7972592		
mix6cyc9HeHe	0.7	0.6	-5.7103221	-5.7327227	-1.3E-06	-1.7E-06
mix6cyc9HeXHe	0.7	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix6cyc9HeXXHe	0.7	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix6cyc9HeXXXHe	0.7	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix6cyc9He4XHe	0.7	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix6cyc9He5XHe	0.7	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix6cyc9He6XHe	0.7	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	11.5	10	-25.696458	-25.7972625		

จากตารางที่ 4.48 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 2.40×10^{-6} Hartree หรือ 0.0015 kcal/mol ในวิธี HF และ 3.30×10^{-6} Hartree หรือ 0.0021 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินซิโ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.6.12 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 7



รูปที่ 4.48 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 7

พลังงานของโครงสร้างแบบโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 7 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

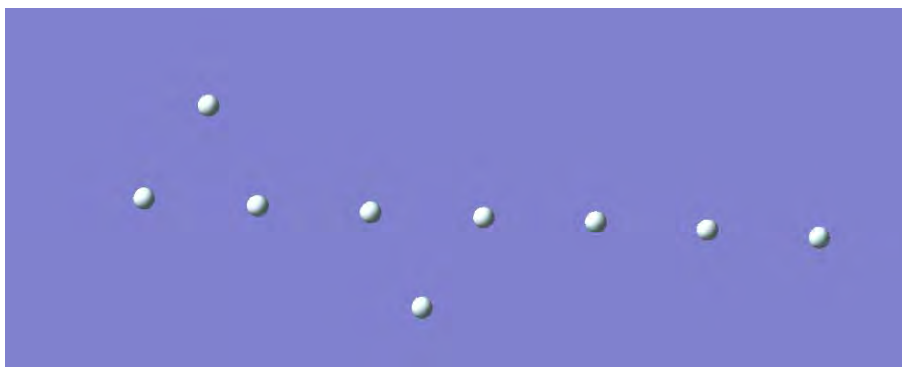
$$E(\text{He}_9) = 9E(\text{He}) + 10\Delta_{12} + 8\Delta_{13} + 8\Delta_{14} + 5\Delta_{15} + 3\Delta_{16} + 2\Delta_{17} \quad (53)$$

ตารางที่ 4.49 พลังงานของ He 9 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 7 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	Hartree	MP2	Hartree	MP2	Hartree	MP2
mix7cyclic9He	20.7	34.7	-25.6964539	-25.797259		
mix7cyc9HeHe	0.7	0.6	-5.7103221	-5.7327227	-1.3E-06	-1.7E-06
mix7cyc9HeXHe	0.7	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix7cyc9HeXXHe	0.7	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix7cyc9HeXXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix7cyc9He4XHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix7cyc9He5XHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	8	7.6	-25.6964592	-25.7972641		

จากตารางที่ 4.49 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 5.30×10^{-6} Hartree หรือ 0.0033 kcal/mol ในวิธี HF และ 5.10×10^{-6} Hartree หรือ 0.0032 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินิซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.6.13 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 8



รูปที่ 4.49 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 8

พลังงานของโครงสร้างแบบโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 8 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

$$E(\text{He}_9) = 9E(\text{He}) + 10\Delta_{12} + 8\Delta_{13} + 8\Delta_{14} + 5\Delta_{15} + 3\Delta_{16} + 2\Delta_{17} \quad (54)$$

ตารางที่ 4.50 พลังงานของ He 9 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 8 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซีสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	Hartree	MP2	Hartree	MP2	Hartree	MP2
mix8cyclic9He	20.7	34.5	-25.6964539	-25.797249		
mix8cyc9HeHe	0.6	0.6	-5.7103221	-5.7327226	-1.3E-06	-1.6E-06
mix8cyc9HeXHe	0.5	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix8cyc9HeXXHe	0.5	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix8cyc9HeXXXHe	0.5	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix8cyc9He4XHe	0.5	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix8cyc9He5XHe	0.5	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	8	7.6	-25.6964592	-25.7972631		

จากตารางที่ 4.50 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 5.30×10^{-6} Hartree หรือ 0.0033 kcal/mol ในวิธี HF และ 1.41×10^{-5} Hartree หรือ 0.0088 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.6.14 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 9



รูปที่ 4.50 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 9

พลังงานของโครงสร้างแบบโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 9 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

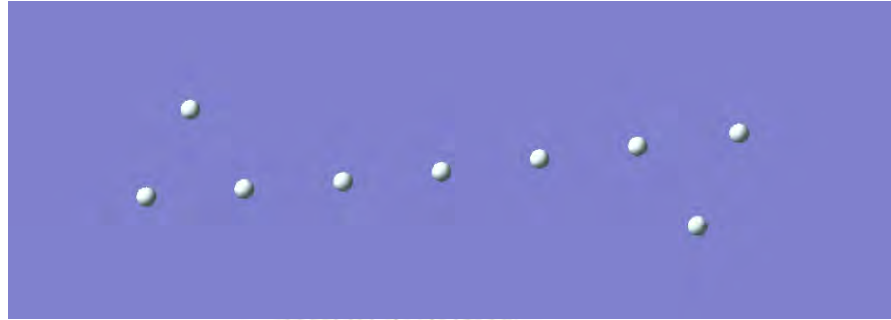
$$E(\text{He}_9) = 9E(\text{He}) + 10\Delta_{12} + 7\Delta_{13} + 6\Delta_{14} + 5\Delta_{15} + 4\Delta_{16} + 4\Delta_{17} \quad (55)$$

ตารางที่ 4.51 พลังงานของ He 9 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 9 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	Hartree	MP2	Hartree	MP2	Hartree	MP2
mix9cyclic9He	21.3	35.9	-25.69645609	-25.7972605		
mix9cyc9HeHe	0.5	0.5	-5.7103221	-5.7327227	-1.3E-06	-1.7E-06
mix9cyc9HeXHe	0.5	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix9cyc9HeXXHe	0.5	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix9cyc9HeXXXHe	0.5	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix9cyc9He4XHe	0.5	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix9cyc9He5XHe	0.5	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	4.1	4.0	-25.6964592	-25.7972641		

จากตารางที่ 4.51 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 3.11×10^{-6} Hartree หรือ 0.0020 kcal/mol ในวิธี HF และ 3.60×10^{-6} Hartree หรือ 0.0022 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.6.15 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 10



รูปที่ 4.51 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 10

พลังงานของโครงสร้างแบบโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 10 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

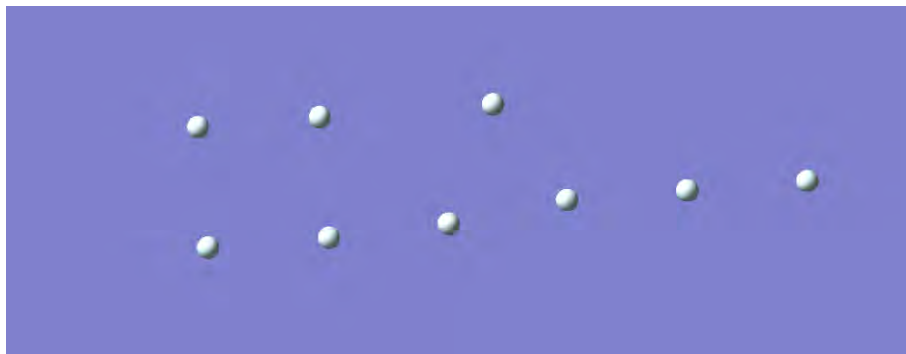
$$E(\text{He}_9) = 9E(\text{He}) + 10\Delta_{12} + 7\Delta_{13} + 6\Delta_{14} + 5\Delta_{15} + 4\Delta_{16} + 4\Delta_{17} \quad (56)$$

ตารางที่ 4.52 พลังงานของ He 9 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 10 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซีสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	Hartree	MP2	Hartree	MP2	Hartree	MP2
mix10cyclic9He	18.6	32.6	-25.6964332	-25.7972587		
mix10cyc9HeHe	0.6	0.6	-5.7103221	-5.73272	-1.3E-06	1E-06
mix10cyc9HeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix10cyc9HeXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix10cyc9HeXXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix10cyc9He4XHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix10cyc9He5XHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	7.7	7.6	-25.6964592	-25.7972371		

จากตารางที่ 4.52 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 2.60×10^{-5} Hartree หรือ 0.016 kcal/mol ในวิธี HF และ 2.16×10^{-5} Hartree หรือ 0.014 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.6.16 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 11



รูปที่ 4.52 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 11

พลังงานของโครงสร้างแบบโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 11 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

$$E(\text{He}_9) = 9E(\text{He}) + 10\Delta_{12} + 9\Delta_{13} + 8\Delta_{14} + 5\Delta_{15} + 3\Delta_{16} + 4\Delta_{17} \quad (57)$$

ตารางที่ 4.53 พลังงานของ He 9 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 11 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	Hartree	MP2	Hartree	MP2	Hartree	MP2
mix11cyclic9He	21.3	35.3	-25.6964562	-25.7972604		
mix11cyc9HeHe	0.6	0.6	-5.7103221	-5.7327227	-1.3E-06	-1.7E-06
mix11cyc9HeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix11cyc9HeXXHe	0.6	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix11cyc9HeXXXHe	0.6	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix11cyc9He4XHe	0.6	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix11cyc9He5XHe	0.6	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	7.7	6.7	-25.6964592	-25.7972641		

จากตารางที่ 4.53 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 3.00×10^{-6} Hartree หรือ 0.019 kcal/mol ในวิธี HF และ 3.70×10^{-6} Hartree หรือ 0.023 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการ

คำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินิซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.6.17 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 12



รูปที่ 4.53 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 512 พลังงานของโครงสร้างแบบโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 12 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

$$E(\text{He}_9) = 9E(\text{He}) + 10\Delta_{12} + 8\Delta_{13} + 6\Delta_{14} + 5\Delta_{15} + 5\Delta_{16} + 2\Delta_{17} \quad (58)$$

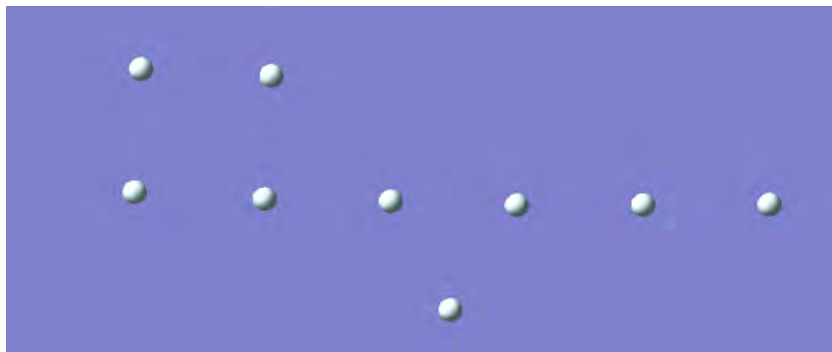
ตารางที่ 4.54 พลังงานของ He 9 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 12 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	Hartree	MP2	Hartree	MP2	Hartree	MP2
mix12cyclic9He	21.3	35.3	-25.6964569	-25.7972607		
mix12cyc9HeHe	0.6	0.6	-5.7103221	-5.7327227	-1.3E-06	-1.7E-06
mix12cyc9HeXHe	0.6	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix12cyc9HeXXHe	0.6	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix12cyc9HeXXXHe	0.6	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix12cyc9He4XHe	0.6	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix12cyc9He5XHe	0.6	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	8.9	7.6	-25.6964592	-25.7972641		

จากตารางที่ 4.54 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 2.30×10^{-6} Hartree หรือ 0.014 kcal/mol ในวิธี HF และ 3.40×10^{-6} Hartree หรือ 0.021 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการ

คำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินิซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.6.18 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 13



รูปที่ 4.54 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 13

พลังงานของโครงสร้างแบบโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 13 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

$$E(\text{He}_9) = 9E(\text{He}) + 10\Delta_{12} + 9\Delta_{13} + 8\Delta_{14} + 5\Delta_{15} + 3\Delta_{16} + 4\Delta_{17} \quad (59)$$

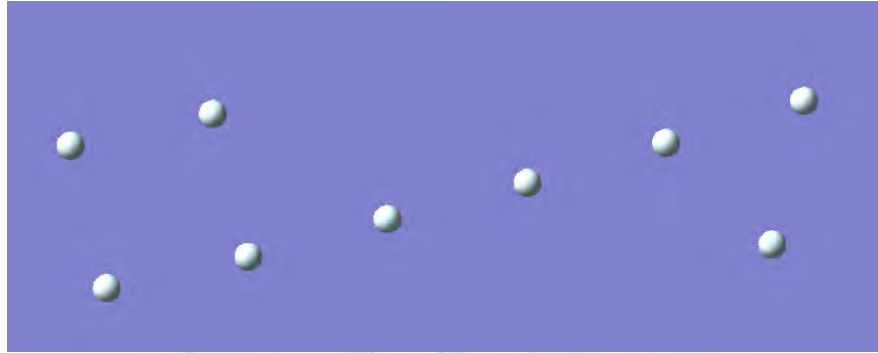
ตารางที่ 4.55 พลังงานของ He 9 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 13 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	Hartree	MP2	Hartree	MP2	Hartree	MP2
mix13cyclic9He	20.7	34.7	-25.6964544	-25.7972593		
mix13cyc9HeHe	0.6	0.6	-5.7103221	-5.7327227	-1.3E-06	-1.7E-06
mix13cyc9HeXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix13cyc9HeXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix13cyc9HeXXXHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix13cyc9He4XHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix13cyc9He5XHe	0.6	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	4.7	4.6	-25.6964592	-25.7972641		

จากตารางที่ 4.55 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 4.80×10^{-6} Hartree หรือ 0.030 kcal/mol ในวิธี HF และ 4.80×10^{-6} Hartree หรือ 0.030 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการ

คำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินิซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระเบียบวิธี MP2

4.6.19 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 14



รูปที่ 4.55 โมเลกุลฮีเลียม 9 อะตอม โครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 14

พลังงานของโครงสร้างแบบโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 14 สามารถประมาณโดยใช้หลักส่วนย่อยโมเลกุลดังนี้

$$E(\text{He}_9) = 9E(\text{He}) + 10\Delta_{12} + 8\Delta_{13} + 6\Delta_{14} + 5\Delta_{15} + 5\Delta_{16} + 2\Delta_{17} \quad (60)$$

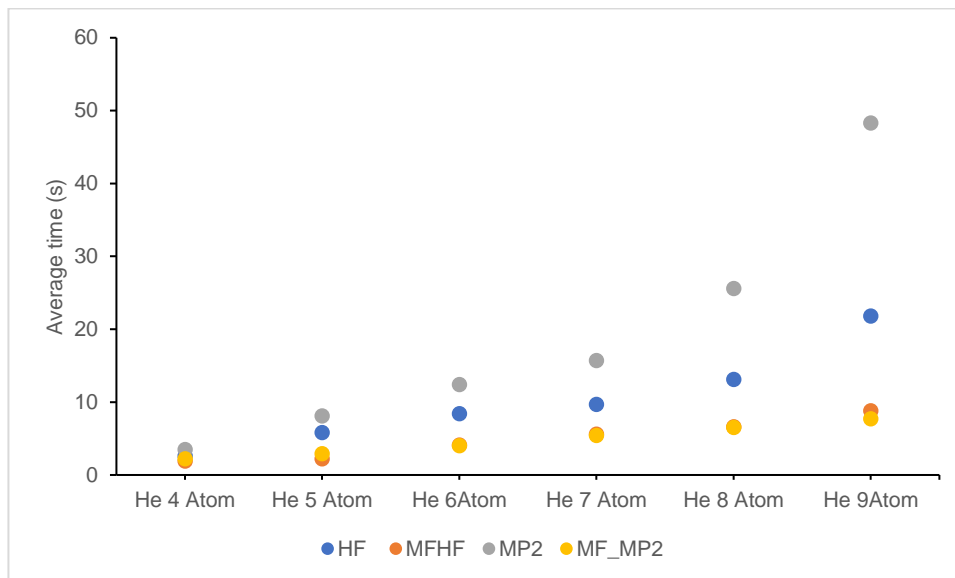
ตารางที่ 4.56 พลังงานของ He 9 อะตอมที่มีโครงสร้างเป็นแบบผสมแบบที่ 14 คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/MP2 และ 6-31g(d) เบซิสเซ็ต

job name	time(s)		Energy		Δ_{ij}	
	Hartree	MP2	Hartree	MP2	Hartree	MP2
mix14cyclic9He	20.7	34.7	-25.6964544	-25.7972593		
mix14cyc9HeHe	0.5	0.6	-5.7103221	-5.7327227	-1.3E-06	-1.7E-06
mix14cyc9HeXHe	0.5	0.6	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix14cyc9HeXXHe	0.5	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix14cyc9HeXXXHe	0.5	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix14cyc9He4XHe	0.5	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
mix14cyc9He5XHe	0.5	0.5	-5.7103209	-5.7327211	-1E-07	-1E-07
He-atom	1.1	1	-2.8551604	-2.8663605		
Estimate/totaltime	7.6	7.5	-25.6964592	-25.7972641		

จากตารางที่ 4.56 การคำนวณโดยหลักส่วนย่อยโมเลกุล พบว่ามีข้อผิดพลาดเพียง 4.80×10^{-6} Hartree หรือ 0.030 kcal/mol ในวิธี HF และ 4.80×10^{-6} Hartree หรือ 0.030 kcal/mol ในวิธี MP2 เวลาที่ใช้ในการคำนวณ

โดยหลักส่วนย่อยโมเลกุลถึงแม้ต้องคำนวณหลายครั้งแต่ก็ใช้เวลาน้อยกว่าวิธีแอบอินิซิโอ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ระเบียบวิธี MP2

4.7 กราฟแสดงการเปรียบเทียบเวลาที่ใช้ในการหาค่าพลังงานของโมเลกุลฮีเลียม



รูปที่ 4.56 กราฟแสดงความสัมพันธ์เวลาที่ใช้ของโมเลกุลฮีเลียม 4 อะตอม ในแต่ละเบซิสเซต

จากกราฟเมื่อนำเวลาที่ใช้ในการรันค่าพลังงานของโมเลกุลฮีเลียมของแต่ละโมเลกุลด้วยระเบียบวิธีต่างๆ ในการคำนวณ ได้แก่ระเบียบวิธีฮาทรี่ ฟอค HF/6-31g(d) วิธี Pertubation MP2/6-31g(d) และการนำวิธีพลังงานส่วนย่อยโมเลกุล (Molecular fragment Energies) มาใช้ในการคำนวณ พบว่าเวลาที่ใช้ในการพลังงานของโมเลกุลฮีเลียมในโครงสร้างที่เป็นแบบเส้นตรง วงกลม และแบบผสม มีการเพิ่มขึ้นตามจำนวนอะตอม การคำนวณโดยวิธีพลังงานส่วนย่อยโมเลกุล (Molecular fragment Energies) จะใช้เวลาน้อยสุด โดยระเบียบวิธีฮาทรี่-ฟอค HF/6-31g(d) จะใช้เวลาในการคำนวณน้อยกว่าวิธี Pertubation MP2/6-31g(d)

ตารางที่ 4.57 ผลของเบซิสเซตแสดง Unsign energy error (UAE) ในหน่วย kcal/mol ของการคำนวณด้วยวิธีส่วนย่อยโมเลกุลของโครงสร้างฮีเลียม 4 อะตอม

	6-31g	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV5Z
error-mix	6.00E-07	8.00E-07	3.20E-06	3.90E-06	3.80E-06
error-lin	7.90E-06	0.00E+00	-1.82E-03	-3.00E-07	-2.00E-07
error-cyc	-1.23E-05	9.00E-07	2.00E-06	2.70E-06	2.50E-06
UAE	6.93E-06	5.67E-07	6.08E-04	2.30E-06	2.17E-06
UAE(kcal/mol)	4.35E-03	3.56E-04	3.82E-01	1.44E-03	1.36E-03

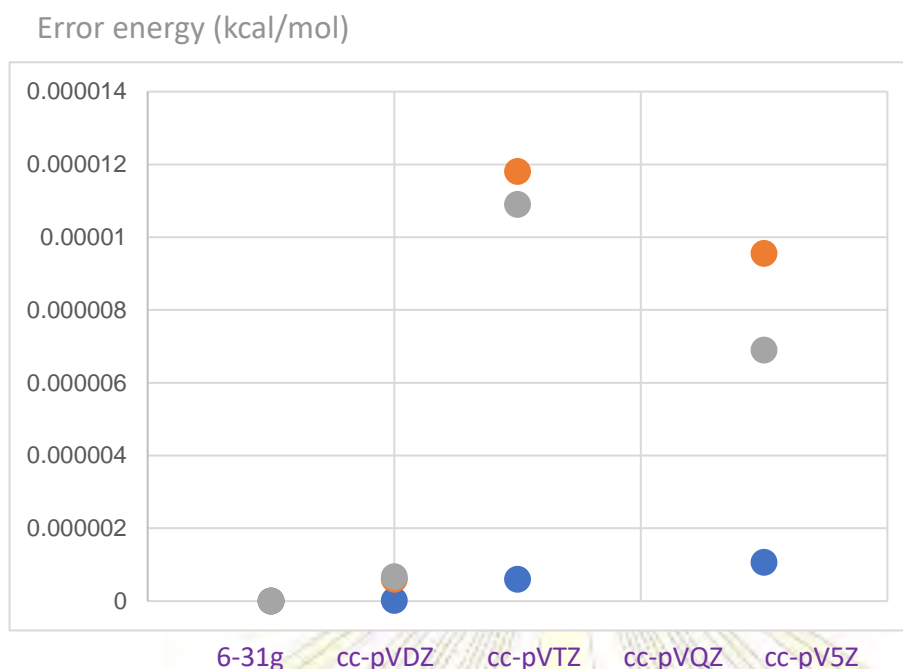
ตารางที่ 4.58 แสดง Unsign energy error (UAE) ในหน่วย kcal/mol ของการคำนวณด้วยวิธีส่วนย่อยโมเลกุลของโครงสร้างฮีเลียมโมเลกุล

จำนวนอะตอม(n)	โครงสร้าง	HF	MP2
4	เส้นตรง	7.90E-06	7.20E-06
	วงกลม	1.23E-08	6.00E-07
	แบบผสม	6.00E-07	1.18E-05
5	เส้นตรง	6.69E-07	1.09E-05
	วงกลม	1.41E-07	9.00E-07
	แบบผสม	7.50E-07	3.20E-06
6	เส้นตรง	3.70E-06	1.20E-06
	วงกลม	5.70E-06	1.70E-06
	แบบผสม	4.40E-07	8.20E-07
7	เส้นตรง	1.90E-06	1.70E-06
	วงกลม	4.00E-06	4.40E-06
	แบบผสม	2.98E-06	8.00E-07
8	เส้นตรง	2.30E-06	1.94E-05
	วงกลม	3.34E-06	3.97E-06
	แบบผสม	8.53E-06	3.00E-03
9	เส้นตรง	2.10E-06	2.92E-05
	วงกลม	2.35E-06	1.80E-06
	แบบผสม	5.66E-06	1.61E-03

จากตารางเปรียบเทียบความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นในการคำนวณค่าพลังงานของโมเลกุลฮีเลียม 4-9 อะตอม จากระเบียบวิธีพลังงานส่วนย่อยโมเลกุลกับระเบียบวิธีฮาร์ทรีฟอค)Hartree-Fock(HF/6-31g(d) และ MP2/6-31g(d) พบว่าความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นในการคำนวณค่าพลังงานของโมเลกุลฮีเลียมอยู่ในช่วง 0.0001 - 1.000 kcal/mol ซึ่งมีค่าน้อยมาก จึงความเหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นทางเลือกหนึ่งในการคำนวณระบบโมเลกุลขนาดใหญ่ได้

4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นในการรันค่าพลังงานของโมเลกุลของโมเลกุลฮีเลียม

4 อะตอมแต่ละเบซิสเซต



รูปที่ 4.57 กราฟแสดงความสัมพันธ์ความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นในการรันค่าพลังงานของโมเลกุลของโมเลกุลฮีเลียม 4 อะตอมแต่ละเบซิสเซต

จากกราฟเปรียบเทียบความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นในการคำนวณค่าพลังงานของโมเลกุลฮีเลียม 4 อะตอม จากระเบียบวิธีพลังงานส่วนย่อยโมเลกุลกับระเบียบวิธีฮาทรี่ฟอค (Hartree-Fock) HF/6-31g(d) ของโมเลกุลฮีเลียม 4 อะตอม โดยดูผลจากการเปลี่ยน basis set พบว่าความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นในการคำนวณค่าพลังงานของโมเลกุลฮีเลียมเรียงลำดับได้เป็น โมเลกุลฮีเลียมในโครงสร้างที่เป็นแบบเส้นตรง มีความคลาดเคลื่อนมากที่สุดในการเลือกใช้ฟังก์ชันพื้นฐานเป็น CC-PVTZ โดยความคลาดเคลื่อนโมเลกุลฮีเลียมในโครงสร้างที่เป็นแบบผสมและวงกลม ด้วยฟังก์ชันพื้นฐาน CC-PVQZ , CC-PVTZ , CC-PV5Z , CC-PVDZ , 6-31g(d) จะมีค่าความคลาดเคลื่อนอยู่ในเส้นแกน X โดยมีค่าใกล้ 0

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

ในการศึกษาระบบโมเลกุลขนาดใหญ่ การคำนวณพลังงานของระบบโมเลกุล ซึ่งสามารถนำไปใช้ในการหาสมบัติต่าง ๆ และพลังงานรวมของระบบที่สนใจได้ จึงจำเป็นต้องหาวิธีที่ใช้ในการคำนวณให้ประหยัดเวลามากที่สุด ในบางครั้งการคำนวณระบบใหญ่ๆ ใช้เวลาคำนวณนานเกินไปจนไม่สามารถคำนวณ ได้ อีกทั้งการหาค่าพลังงานรวมของระบบโดยระเบียบวิธีที่มีอยู่ในปัจจุบันมีข้อจำกัด

สำหรับการในงานวิจัยนี้การระเบียบวิธี Molecular fragment energies เพื่อใช้ในการคำนวณพลังงานของโมเลกุลขนาดใหญ่ ซึ่งระเบียบวิธีดังกล่าวใช้หลักการแตกโมเลกุลขนาดใหญ่เป็นส่วนย่อย ทำให้วิธีคำนวณมีความซับซ้อนน้อยกว่า โมเลกุลที่ประเมินได้ด้วยระเบียบวิธีนี้จะมีค่าเสถียรต่ำลงมาก ซึ่งทำให้ลดขนาดการคำนวณลงได้อย่างมาก โดยเวลาที่ใช้ในการคำนวณเมื่อเปรียบเทียบกับกันแล้วสามารถลดได้เป็นจำนวนหลายเท่า หากคำนวณโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ที่ใช้เวลาคำนวณเป็นเดือน หรือหลายวัน ก็สามารถลดเวลาได้อย่างมาก โดยเมื่อเปรียบเทียบค่าความคลาดเคลื่อนโดยวิธีมาตรฐานเช่น การคำนวณด้วยระเบียบวิธีฮาทรี่ พอค HF/6-31g(d) และวิธี Perturbation MP2/6-31g(d) มีความคลาดเคลื่อนอยู่ในช่วง 0.0001 - 1.000 kcal/mol ซึ่งมีค่าน้อยมาก จึงความเหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นทางเลือกหนึ่งในการคำนวณระบบโมเลกุลขนาดใหญ่ได้



เอกสารอ้างอิง

- 1.Parasuk V., “Derivation of Hartree-Fock Equation and Perturbation Theory”
- 2.Nakata, H.; Fedorov, D. G.; Yokojima, S.; Kitaura, K.; Nakamura, S. Efficient vibrational analysis for unrestricted Hartree–Fock based on the fragment molecular orbital method. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *603*, 67-74.
3. Fukuzawa, K.; Watanabe C.; Kurisaki, I.; Taguchi, N.; Mochizuki Y.; Nakano T.; Tanaka S.; Komeiji Y. Accuracy of the fragment molecular orbital (FMO) calculations for DNA: Total energy, molecular orbital, and inter-fragment interaction energy. *Comp. Theor. Chem.* **2014**, *1034*, 7-16
4. Nakano, T.; Kaminuma, T.; Sato, T.; Akiyama, Y.; Uebayasi, M.; Kitaura, K. Fragmentmolecular orbital method: application to polypeptides. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *318*, 614-618
- 5.Engel, T.; Hehre, W. J.; Engel, T. *Quantum Chemistry & Spectroscopy, 3rd ed.*; Prentice Hall: New York, 2010.
6. Atkins, P. W.; Paula, J. D. *Physical chemistry, 8th ed.*; W.H. Freeman: New York, 2006.
7. Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry, 2nd ed.*; Wiley: New York, 2007.
8. Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover Publications: Mineola, New York, 1996.
9. Lewars, E. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*; Springer: Dordrecht, 2011.
10. Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D. Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total-Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients. *Rev. Mod. Phys.* **1992**, *64*, 1045–1097.
11. Oberg, H.; Brinck, T., Fragment molecular orbital study of the cAMP-dependent protein kinase catalyzed phosphoryl Transfer and comparison with the differential transition state stabilization method. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016** ,*18*, 15153-15161.
12. Documentation for Murnaghan Fit Code http://th.fhi-berlin.mpg.de/th/fhi98_md/murn/readme_murn.html (accessed Jan 9, 2017).
13. https://en.wikipedia.org/wiki/Fragment_molecular_orbital (accessed Jan 9, 2017).

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก ตัวอย่างไฟล์นำเข้า (input) โดยใช้โปรแกรม GaussView

chk=linear6He.chk

opt hf/6-31g(d) geom=connectivity

Title Card Required

0 1

He	0.07163500	7.85138300	0.00000000
He	-0.00584800	4.71123300	0.00000000
He	0.00000000	1.57014400	0.00000000
He	-0.05079900	-1.57053900	0.00000000
He	0.02090700	-4.71081400	0.00000000
He	-0.03589400	-7.85140600	0.00000000

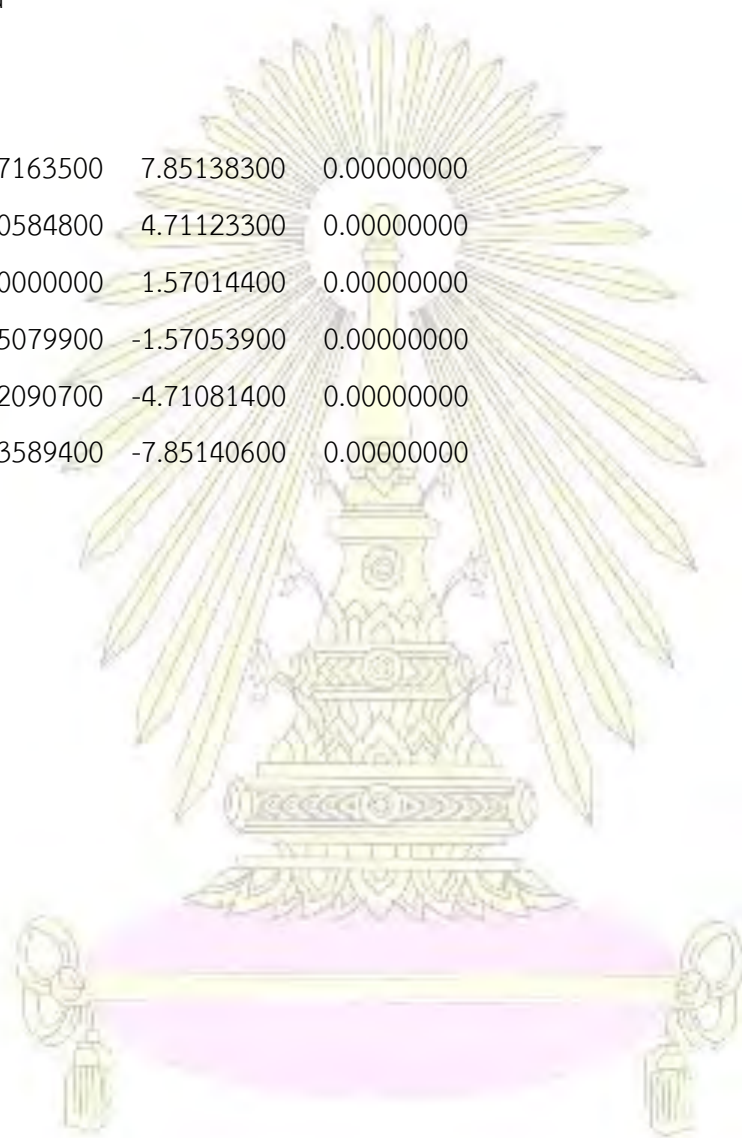
1

2

3

4

5



ภาคผนวก ข ตัวอย่างไฟล์สคริปต์สำหรับสั่งงานการคำนวณ โดยใช้โปรแกรม GaussView

```
#!/bin/bash
#
#$ -q gen.q
#$ -pe orte 16
#$ -cwd
#$ -j y
#$ -S /bin/bash
#

export g09root="/fs/export/apps/software/g09linux/g09"
export GAUSS_SCRDIR="$PWD"
export GAUSS_EXEDIR="/fs/export/apps/software/g09linux/g09"
if [ -e $g09root/g09/bsd/g09.profile ]; then
    source $g09root/g09/bsd/g09.profile
fi

/fs/export/apps/software/g09linux/g09/g09< lin6HeXHe.gjf > lin6HeXHe.log
/fs/export/apps/software/g09linux/g09/g09< lin6HeXXHe.gjf > lin6HeXXHe.log
/fs/export/apps/software/g09linux/g09/g09< lin6HeXXXHe.gjf > lin6HeXXXHe.log
/fs/export/apps/software/g09linux/g09/g09< lin6HeXXXXHe.gjf > lin6HeXXXXHe.log
/fs/export/apps/software/g09linux/g09/g09< lin6HeXXXXXHe.gjf > lin6HeXXXXXHe.log
```

ประวัติผู้ทำการวิจัย

นางสาวเพชรดา จุลนวล เกิดเมื่อวันที่ 18 กันยายน พ.ศ. 2537 ที่อำเภอเมือง จังหวัดนครศรีธรรมราช จบการศึกษาชั้นประถมศึกษาจากโรงเรียนเทศบาลวัดเสมาเมือง จังหวัดนครศรีธรรมราช จบการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาจากโรงเรียนเบญจมราชูทิศนครศรีธรรมราช จังหวัดนครศรีธรรมราช ปัจจุบันกำลังศึกษาในระดับชั้นปริญญาตรี สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ชั้นปีที่ 4 อีเมล petch_peepet@hotmail.com

