# การเขียนโปรแกรมฟอร์แทรนเพื่อผลิตและคำนวณพลังงานการเกิดสารเชิงซ้อน สำหรับการพัฒนาฟังก์ชันศักย์คู่ระหว่างโมเลกุล

นางสาว มนชนก ทองเทพ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการคณนา ภาควิชาคณิตศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2544

ISBN 974-03-1142-3

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I20394664

# FORTRAN PROGRAMMING TO GENERATE AND CALCULATE COMPLEXATION ENERGY FOR THE DEVELOPMENT OF INTERMOLECULAR PAIR POTENTIAL FUNCTION

Miss Monchanok Thongthep

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science in Computational Science

Department of Mathmatics

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2001

ISBN 974-03-1142-3

| | |
|---|---|
| Thesis Title | FORTRAN PROGRAMMING TO GENERATE AND CALCULATE COMPLEXATION ENERGY FOR THE DEVELOPMENT OF INTERMOLECULAR PAIR POTENTIAL FUNCTION |
| By | Miss Monchanok Thongthep |
| Field of study | Computational Science |
| Thesis Advisor | Associate Professor Supot Hannongbua, Ph.D. |

---

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master 's Degree

..... Deputy Dean for Administrative Affairs
(Associate Professor Pipat Karntiang, Ph.D.) Acting Dean, Faculty of Science

THESIS COMMITTEE

..... Chairman
(Associate Professor Vudhichai Parasuk, Ph.D.)

..... Thesis Advisor
(Associate Professor Supot Hannongbua, Ph.D.)

..... Member
(Krung Sinapiromsaran, Ph.D.)

มนชนก ทองเทพ : การเขียนโปรแกรมฟอร์แทรนเพื่อผลิตและคำนวณพลังงานการเกิดสารเชิงซ้อนสำหรับการพัฒนาฟังก์ชันศักย์คู่ระหว่างโมเลกุล (FORTRAN PROGRAMMING TO GENERATE AND CALCULATE COMPLEXATION ENERGY FOR THE DEVELOPMENT OF INTERMOLECULAR PAIR POTENTIAL FUNCTION). อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.สุพจน์ หารหนองบัว, 65 หน้า. ISBN 974-03-1142-3.

ในการศึกษานี้ได้เขียนส่วนของโปรแกรมฟอร์แทรนกึ่ง-อัตโนมัติ เพื่อการพัฒนาฟังก์ชันศักย์คู่ระหว่างโมเลกุลบนพื้นฐานของการคำนวณเคมีควอนตัม ได้พัฒนาโปรแกรม GENERATE เวอร์ชัน 1.0 ขึ้นเพื่อผลิตโครงแบบของสารเชิงซ้อนและคำนวณพลังงานการเกิดสารเชิงซ้อนที่สอดคล้องกัน การผลิตโครงแบบของสารเชิงซ้อนจะเกี่ยวข้องกับสมมาตรของสองโมเลกุล โปรแกรมคอมพิวเตอร์จะผลิตโครงแบบของสารเชิงซ้อน จำนวนมากที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ที่ครอบคลุมช่องว่างล้อมรอบของทั้งสองโมเลกุล ขั้นตอนถัดไปคือการคำนวณเคมีควอนตัมสำหรับโครงแบบดังกล่าว การคำนวณทั้งหมดกระทำโดยใช้โปรแกรม Gaussian 98 โดยมีความเป็นไปได้ 2 แบบ คือ แบบที่ใช้และไม่ใช้การแก้ผลของ BSSE ในการศึกษานี้ได้เลือกระบบที่ใช้เพื่อพัฒนาและทดสอบโปรแกรม 2 ระบบ คือ $NH_3$-$Li^+$ และ $NH_3$-$NH_3$

| | |
|---|---|
| ภาควิชา ..... คณิตศาสตร์ ..... | ลายมือชื่อนิสิต ..... มนชนก ทองเทพ ..... |
| สาขาวิชา ..... วิทยาการคณนา ..... | ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ..... |
| ปีการศึกษา ..... 2544 ..... | ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ..... |

## 4172453723 : MAJOR MATHEMATICS
KEY WORD : PAIR POTENTIAL FUNCTION
MONCHANOK THONGTHEP : FORTRAN PROGRAMMING TO GENERATE AND CALCULATE COMPLEXATION ENERGY FOR THE DEVELOPMENT OF INTERMOLECULAR PAIR POTENTIAL FUNCTION. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SUPOT HANNONGBUA, Ph.D. , 65 pp. ISBN 974-03-1142-3.

Aim of this work is to write part of the semi-automatic Fortran program to develop the Intermolecular Pair Potential Function by means of quantum chemical calculations. The program GENERATE version 1.0 was developed to generate numerous configurations of the complex and calulate the corresponding complexation energies. Generated configuration of the complex involes symmetry of the two molecules. The program generates as many complex configurations as possible covering the space around each other. Consequently, quantum chemical calculations have been performed for the aforementioned configurations. All calculations were performed using Gaussian 98 program using the following two choices, with and without BSSE corrections. In this study, the $NH_3$-$Li^+$ and $NH_3$-$NH_3$ system have been used to develop and test the program.

Department ....Mathematics..... Student's signature Monchanok Thongthep
Field of study .....Computational Science..... Advisor's signature .....
Academic year ....2001..... Co-advisor's signature .....

# ACKNOWLEDGMENTS

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I would like to express my deeply felt gratitude to numerous people who have, directly and indirectly, contributed to this thesis. I am thankful to all of them for their encouragement and support, and I would particularly like to thank the following:

Associate Professor Dr. Supot Hannongbua, my dissertation advisor who always clever, gentle and caring. With his guiding, advising, understanding, encouraging and setting me on the right way when I started walking into a black box. I am very obliged to Associate Professor Dr. Vudhichai Parasuk and Dr. Krung Sinapiromsaran for their valuable suggestions as thesis examiners.

Furthermore, I am extremely grateful to the Austrain-Thai Centre (ATC) for Assisted Chemical Education and Research as computer resource supplements and other facilities. Financial supports by Austrian Ministry of Foreign Affairs and Graduate School are also gratefully acknowledged.

At the end, my absolute acknowledgment is dedicated to my parents for their stimulating force and support that make me strong and fight until I finally get a triumph today.

Monchanok Thongthep

# CONTENTS


Pages

ABSTRACT IN THAI ..... iv

ABSTRACT IN ENGLISH ..... v

ACKNOWLEDGEMENTS..... vi

LIST OF FIGURES ..... x

LIST OF TABLES ..... xii

CHAPTER 1 INTRODUCTION ..... 1

1.1 Problem Identification ..... 1

1.1.1 Computational Science ..... 1

1.1.2 Pair Potential Function ..... 3

1.1.3 Programming languages ..... 4

1.2 Objectives and Scope of the Research ..... 5

1.3 Expected output ..... 5

CHAPTER 2 LITERATURE REVIEW ..... 6

2.1 Definitions and Approximations ..... 7

2.1.1 Pair interaction approximation ..... 7

2.1.2 The Isotropic Atom-Atom Approximation ..... 9

2.1.3 Contributions to the Intermolecular Potential ..... 10

2.2 Classification of Intermolecular Potentials ..... 11

2.2.1 Model Intermolecular Potentials ..... 11

2.2.2 Empirical Intermolecular Potentials ..... 14

2.2.3 Quantum Mechanical Intermolecular Potentials ..... 16

Pages

CHAPTER 3 THEORETICAL BACKGROUND ..... 17

3.1 Selection of representative geometries of the pairs ..... 17
3.2 The *ab initio* calculations ..... 19
3.2.1 Basis Set ..... 19
3.2.2 Basis Set Superposition Error (BSSE) ..... 21
3.3 Fitting of pair interaction energies to a functional form ..... 23
3.4 Improving the quality of the function ..... 24
3.4.1 Testing the quality of the function ..... 24
3.4.2 Search for false minima of the function ..... 25

CHAPTER 4 DETAIL OF CALCULATIONS ..... 27

4.1 Reading initial input file ..... 28
4.2 Selection of representative geometries of the pairs ..... 33
4.3 The *ab initio* calculations ..... 36

CHAPTER 5 RESULTS AND DISCUSSION ..... 39

5.1 Selection of representative geometries of the pairs ..... 39
5.1.1 Narrow scope of distance (r) ..... 40
5.1.2 Assign scope of $\theta$ and $\phi$ ..... 42
5.1.3 Specification for the $NH_3$-$Li^+$ system ..... 44
5.2 The *ab initio* calculations ..... 46
5.3 Application for $NH_3$-$NH_3$ system ..... 49

Pages

REFERENCES ..... 52

APPENDICES ..... 55

APPENDIX I ..... 56

APPENDIX II ..... 58

CURRICULUM VITAE ..... 65

# LIST OF FIGURES


| Figures | | Pages |
|---|---|---|
| 2.1 | (a) the hard-sphere potential, (b) the square-well potential and (c) the soft-sphere potential with repulsion parameter K=1 ..... | 14 |
| 3.1 | The procedure for constructing the potential function by means of quantum chemical calculations ..... | 18 |
| 4.1 | The sequence of ***GENERATE*** program version 1.0 ..... | 28 |
| 4.2 | The initial input file structure ..... | 29 |
| 4.3 | Initial input file for $NH_3$-$Li^+$ system ..... | 30 |
| 4.4 | The flowchart of part 1; Reading initial input file..... | 32 |
| 4.5 | The flowchart of subroutine Generate_Configuration ..... | 35 |
| 4.6 | The flowchart of subroutine Calculate_energy ..... | 37 |
| 4.7 | The input file for Gaussian 98 program for calculate with BSSE corrections ..... | 38 |
| 5.1 | The output file from subroutine ***Generate_Configuration*** that contain the Cartesian coordinates of all configurations of molecule B ..... | 40 |
| 5.2 | Definition of geometries variable ($\theta$,$\phi$) for the configuration of ammonia-lithium ion ..... | 41 |
| 5.3 | $NH_3$-$Li^+$ interaction energies calculate without BSSE corrections used basis set d95** ($\theta = 0°$ and $\phi = 0°$,see Figure 5.2) ..... | 44 |
| 5.4 | The coordinates of all configurations of B and the corresponding interaction energies calculated without BSSE corrections ..... | 47 |
| 5.5 | The coordinates of all configurations of B and the corresponding interaction energies calculated with BSSE corrections ..... | 48 |

Figures Pages

5.6 Definition of geometries variable ($\theta$,$\phi$) for the configuration of ammonia-ammonia ..... 49

5.7 Definition of geometries of ammonia, its hydrogen atoms were turned $\alpha°$,$\beta°$ and $\gamma°$ around x, y and z axis, respectively ..... 49

A.1 Procedural detail of Main program ..... 56

# LIST OF TABLES

Tables Pages

5.1 Possible trajectories around $NH_3$ due to the conditions: $0° \leq \theta \leq 180°$, $\Delta\theta = 30°$ and $0° \leq \phi \leq 60°$, $\Delta\phi = 30°$ ..... 45