

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การหาฟังก์ชันค่าพลังงานศักย์ระหว่างปรอท (II) ไอออน
กับคลอไรด์ไอออน และระหว่างปรอท (II) ไอออนกับโมเลกุลน้ำ



รพ.
ก 541 ก
2534

นายวิชัย บุญฤทธิ์ธัญกุล

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน.....
วันเดือนปี.....

612-2/772

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชา ฟิสิกส์ประยุกต์

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2534

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Curve fitting for pair potential function of
mercury (II) ion-chloride ion and mercury (II) ion-water

Mr. Wichai Boonritthanyakul

A Special Project Submitted in Partial Fulfillment of the
Requirement for the Degree of Bachelor of Science

Department of Applied Physics

Faculty of Science

King Monkut's Institute of Technology Ladkrabang

1991

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การหาฟังก์ชันค่าพลังงานศักย์ระหว่างปรอท (II) ไอออน กับคลอไรด์ไอออน และระหว่างปรอท (II) ไอออนกับโมเลกุลน้ำ
นักศึกษา	นาย วิชัย บุญฤทธิ์ธัญกุล
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ. สุรพล รักวิชัย ดร. ประยงค์ ดวงดี ผศ. ดร. สุพจน์ หารหนองบัว
ภาควิชา	ฟิสิกส์ประยุกต์
ปีการศึกษา	2534

บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์ของโครงการพิเศษชิ้นนี้ คือ การพยายามหาฟังก์ชันอย่างง่าย เพื่อใช้แทนพลังงานศักย์ระหว่างปรอท (II) ไอออนกับคลอไรด์ไอออน และระหว่างปรอท (II) ไอออนกับโมเลกุลของน้ำได้อย่างเหมาะสมและมีประสิทธิภาพ ซึ่งต้องอาศัยการคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัมโดยวิธี แอบอินิชิโอ โดยมีขั้นตอนในการทำ 4 ขั้นตอนดังนี้คือ ขั้นตอนแรก เป็นการเลือกตำแหน่งโมเลกุลของน้ำและคลอไรด์ไอออนรอบ ๆ ปรอท (II) ไอออนเพื่อใช้เป็นตัวแทนในการศึกษา โดยพยายามเลือกตำแหน่งที่เป็นไปได้ทั้งหมด ขั้นตอนที่ 2 เป็นการคำนวณโดยวิธี แอบอินิชิโอ ซึ่งต้องอาศัยโปรแกรมชอนโค เพื่อคำนวณหาค่าพลังงานเสถียรของกาวเกิดสารประกอบในแต่ละตำแหน่งที่เลือกมาทำการศึกษา ขั้นตอนที่ 3 เป็นการคำนวณหาฟังก์ชันอย่างง่ายเพื่อใช้แทนพลังงานศักย์ของระบบซึ่งปรากฏผลดังนี้ สำหรับสำหรับฟังก์ชันค่า

ศักย์ระหว่างปรอท (II) ไอออน กับคลอไรด์ไอออน คือ
$$\Delta E_{fit} = \frac{A_1}{R^{12}} + \frac{A_2}{R^6} + \frac{A_3}{R^1} + \frac{A_4}{R^2} + \frac{A_5}{R^3} + \frac{A_6}{R^4}$$
 โดย R เป็นระยะทางระหว่างปรอท (II) ไอออนกับคลอไรด์ไอออนซึ่งมีพารามิเตอร์ $A_1 = 19251.0$, $A_2 = -41389.0$, $A_3 = -4004.3$, $A_4 = 26261.0$, $A_5 = -80969.0$, $A_6 = 93972.0$ ตามลำดับ สำหรับฟังก์ชันค่า

พลังงานศักย์ระหว่างปรอท (II) ไอออนกับโมเลกุลของน้ำ คือ
$$\Delta E_{fit} = \frac{A_1}{R_{11}^6} + \frac{A_2}{R_{11}^8} + \frac{A_3}{R_{11}^1} + \frac{A_4}{R_{11}^5} + \frac{A_1}{R_{12}^6} + \frac{A_2}{R_{12}^8} + \frac{A_5}{R_{12}^1} + \frac{A_6}{R_{12}^5} + \frac{A_1}{R_{13}^6} + \frac{A_2}{R_{13}^8} + \frac{A_5}{R_{13}^1} + \frac{A_6}{R_{13}^5}$$

โดย R_{11} เป็นระยะทางระหว่างปรอท (II) ไอออนกับออกซิเจนของโมเลกุลน้ำ ; R_{12} เป็นระยะทางระหว่างปรอท (II) ไอออนกับไฮโดรเจนหนึ่ง ของโมเลกุลน้ำและ R_{13} เป็นระยะทางระหว่างปรอท (II) ไอออนกับไฮโดรเจนสอง ของโมเลกุลน้ำ ซึ่งมีพารามิเตอร์ $A_1 = -42953.0$, $A_2 = 29292.0$, $A_3 = 246.49$, $A_4 = 18700.0$, $A_5 = -228.94$, $A_6 = -242.55$ ตามลำดับ และเมื่อได้ฟังก์ชันมาแล้ว ขั้นตอนสุดท้ายคือ การทดสอบฟังก์ชันดังกล่าว โดยการเลือกตำแหน่งใหม่ที่นอกเหนือออกไปโดยขั้นตอนแรก และพยายามให้ได้ตำแหน่งหลาย ๆ ชุดเท่าที่เป็นไปได้ ซึ่งจากผลการทดสอบสรุปได้ว่า ฟังก์ชันทั้งสองดังกล่าว สามารถใช้เป็นตัวแทนในการศึกษาของการเกิดสารประกอบดังกล่าวได้เป็นอย่างดี และเป็นฟังก์ชันพื้นฐานในการศึกษาต่อไปในขั้นสูงโดยวิธี Monte Carlo (MC) และ Molecular Dynamics (MD) ของระบบสารละลายที่มีปรอท(II)ไอออน, น้ำ และคลอไรด์ไอออน เป็นองค์ประกอบต่อไป



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Special Project Title	Curve fitting for pair potential function of mercury (II) ion-chloride ion and mercury (II) ion-water
Name	Wichai Boonritthanyakul
Special Project Advisor	Assoc. Prof. Surapol Rukvichai Dr. Prayong Doungdee Asst. Prof. Supot Hannongbua
Department	Applied Physics
Academic Year	1991

ABSTRACT

The aim of this project is to fit curve pair potential function of mercury (II) ion-chloride ion and mercury (II) ion-water to use for further calculation of interactions between them accurately and effectively. This potential function will be gain from calculations in quantum mechanics by using ab initio method. The performance is calculated on DEC 3000 work station. The calculation procedures compose of 4 steps : The first step is the selection of water and chloride. Ion geometries to cover the 3 dimensional spaces around mercury (II) ion. The second step is the performance of the SCF calculations (ab initio method) This step using Hondo programe to calculate the stabilization energy of the geometries selected in the first step and will be used as the data for evaluation the potential function henceforthly. The third step is fitting of pair interaction energies to a functional form by using data of stabilization energies gain from the second step. From the computer calculations, For mercury (II) ion and chloride ion have potential function come out as

$$\Delta E_{\text{fit}} = \frac{A_1}{R^{12}} + \frac{A_2}{R^6} + \frac{A_3}{R^1} + \frac{A_4}{R^2} + \frac{A_5}{R^3} + \frac{A_6}{R^4}$$

which R is distance between

mercury (II) ion and chloride ion and the optimized parameters also given as $A_1 = 19251.0$, $A_2 = -41389.0$, $A_3 = -4004.3$, $A_4 = 26261.0$, $A_5 = -80969.0$, $A_6 = 93972.0$ For mercury (II) ion-water have the potential function come

out as
$$\Delta E_{\text{fit}} = \frac{A_1}{R_{11}^6} + \frac{A_2}{R_{11}^8} + \frac{A_3}{R_{11}^1} + \frac{A_4}{R_{11}^5} + \frac{A_1}{R_{12}^6} + \frac{A_2}{R_{12}^8} + \frac{A_5}{R_{12}^1} + \frac{A_6}{R_{12}^5}$$

$$+ \frac{A_1}{R_{13}^6} + \frac{A_2}{R_{13}^8} + \frac{A_5}{R_{13}^1} + \frac{A_6}{R_{13}^5}$$
 which R_{11} is distance between mercury (II) ion and oxygen of water, R_{12} , R_{13} is distance between mercury (II) ion and 1st and 2nd hydrogen of water respectively and the optimized parameters also given as $A_1 = -42953.0$, $A_2 = 29292.0$, $A_3 = 246.49$, $A_4 = 18700.0$, $A_5 = -228.94$, $A_6 = -242.55$. The final step is testing the quality of potential function given from fitting many data points into a function. From testing, we can finally conclude that we can use this potential function to calculation further such pair interaction energies effectively and capable to used as the basic function for further study by using Monte Carlo (MC) and Molecular Dynamics (MD) method of the liquid solution system that comprise of Hg^{+2} , H_2O and Cl^-

กิติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ รศ.สุรพล รักรวิชัย, ดร.ประยงค์ ดวงดี จากภาควิชาเคมี และฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง , ผศ. ดร.สุพจน์ ทารหนองบัว จากภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และอาจารย์ทุกท่าน ที่ได้กรุณาให้ความช่วยเหลือในด้านต่าง ๆ สำหรับทำโครงการพิเศษในครั้งนี้

ขอขอบพระคุณ ท่านคณะกรรมการการตรวจสอบ โครงการพิเศษทุกท่านที่ได้ให้คำแนะนำและเป็นประโยชน์แก่ผู้เข้าศึกษา เพื่อใช้ในการแก้ไขปรับปรุงให้รายงานฉบับนี้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ หน่วยปฏิบัติการเคมี คอมพิวเตอร์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้เอื้อเฟื้อในเรื่องสถานที่และอุปกรณ์คอมพิวเตอร์ ซึ่งเป็นส่วนสำคัญในการทำโครงการพิเศษ พร้อมกันนี้ ขอขอบคุณ พี่ ๆ จากภาควิชาฟิสิกส์ และเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, เพื่อน ๆ และน้อง ๆ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และทุก ๆ คน ที่มีส่วนช่วยให้โครงการพิเศษฉบับนี้ สามารถเสร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์เกี่ยวกับค่าใช้จ่าย และสนับสนุนเป็นกำลังใจในการศึกษาเล่าเรียนมาโดยตลอด

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ฃ
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป.....	ฅ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
บทที่ 2 ทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัม.....	3
2.1 สมการชโรดิงเงอร์.....	3
2.2 อะตอมไฮโดรเจน.....	6
2.3 ฟังก์ชันคลื่นของหลายอิเล็กตรอน และโอเปอร์เรเตอร์.....	12
2.4 การประมาณโดยวิธี ฮาร์ทรี่-พอค.....	31
บทที่ 3 การคำนวณ.....	45
3.1 การเลือกตำแหน่งอะตอมรอบๆปรอท(II)ไอออน.....	45
3.2 การคำนวณโดยวิธีแอบอินิชิโอ.....	48
3.3 การสร้างฟังก์ชันที่ใช้แทนพลังงานศักย์.....	54
3.4 การทดสอบฟังก์ชัน.....	57
บทที่ 4 ผลการคำนวณ.....	58
4.1 ผลการคำนวณโดย วิธีแอบอินิชิโอ.....	58
4.2 การสร้างฟังก์ชันค่าพลังงานศักย์ เพื่อแทนแรงกระทำ ระหว่างคู่อะตอม.....	85
บทที่ 5 สรุปและวิจารณ์ผลการคำนวณ.....	88
เอกสารอ้างอิง.....	99
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก.....	101
ภาคผนวก ข.....	108

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้าที่
2.1	Angular factors for hydrogen-atom orbitals.....	9
2.2	Example of radial Function $R(r)$ with $\sigma = -zr/a_0$..	11
2.3	conversion of atomic units to SI units	16
3.1	แสดงการเลือก internal coordinate parameters ของ คลอไรด์ไอออน สำหรับการคำนวณหาค่าพลังงานของ สารประกอบปรอท (II) ไอออนกับคลอไรด์ไอออน	46
3.2	แสดงการเลือก internal coordinate parameters ของ โมเลกุลของน้ำ สำหรับการคำนวณหาค่าพลังงานของ สารประกอบ ปรอท (II) ไอออนกับโมเลกุลของน้ำ.....	47
3.3	แสดง basis set ของ $Hg^{2+}, Cl^-, O-H_2O$ และ $H-H_2O$	48
3.4	แสดง-ECP- POTENTIAL(S) ของ Hg^{2+}, Cl^- และ $O-H_2O$	50
3.5	แสดง internal coordinate parameters สำหรับ โมเลกุลของน้ำ เพื่อคำนวณหาค่าพลังงานของโมเลกุลน้ำ	52
3.6	แสดงค่าประจุของ $Hg^{2+}-H_2O$ และ $Hg^{2+}-Cl^-$ ในอินพุทของโปรแกรม Fit.....	55
3.7	แสดงพารามิเตอร์ A ที่เกิดขึ้นมาของ $Hg^{2+}-H_2O$ และ $Hg^{2+}-Cl^-$ ในอินพุทของโปรแกรม Fit	55
3.8	แสดงคู่อันตรกิริยา, จำนวนเทอม และลำดับใน การใช้ พารามิเตอร์ของ $Hg^{2+}-H_2O$ และ $Hg^{2+}-Cl^-$ ในอินพุทของโปรแกรม Fit	56
4.1	แสดงพลังงานของการเกิดสารประกอบระหว่าง ปรอท(II)ไอออน กับคลอไรด์ไอออนมีหน่วยเป็นฮาร์ตรี และโคออร์ดิเนตของคลอไรด์ ไอออน ในขณะที่ปรอท (II) ไอออนอยู่ที่ตำแหน่ง (0,0,0).....	58
4.2	แสดงพลังงานของการเกิดสารประกอบระหว่าง ปรอท(II)ไอออนกับ โมเลกุลของน้ำมีหน่วยเป็นฮาร์ตรี และโคออร์ดิเนตของโมเลกุลของน้ำ ซึ่งประกอบด้วย ออกซิเจน ไฮโดรเจนหนึ่ง และไฮโดรเจนสองตาม ลำดับ ในขณะที่ปรอท (II) ไอออนอยู่ที่ตำแหน่ง (0,0,0) ที่มี internal coordinate parameters เป็น O-H2O LC a.b000 000.0000 000.0000, H-H2O TCT 0.9570 127.7500 000.0000, H-H2O TCT 0.9570 232.2500 000.0000,	63

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่		หน้า
4.3	แสดงพลังงานของการเกิดสารประกอบระหว่าง ปรอท(II)ไอออนกับ โมเลกุลของน้ำมีหน่วยเป็นฮาร์ทรี และโคออร์ดิเนตของโมเลกุลของน้ำ ซึ่งประกอบด้วย ออกซิเจน ไฮโดรเจนหนึ่ง และไฮโดรเจนสองตาม ลำดับ ในขณะที่ปรอท (II) ไอออนอยู่ที่ตำแหน่ง (0,0,0) ที่มี internal coordinate parameters เป็น O-H2O LC a.b000 000.0000 000.0000, H-H2O TCT 0.9570 30.0000 000.0000, H-H2O TCT 0.9570 134.5000 000.0000,	68
4.4	แสดงพลังงานของการเกิดสารประกอบระหว่าง ปรอท(II)ไอออนกับ โมเลกุลของน้ำมีหน่วยเป็นฮาร์ทรี และโคออร์ดิเนตของโมเลกุลของน้ำ ซึ่งประกอบด้วย ออกซิเจน ไฮโดรเจนหนึ่ง และไฮโดรเจนสองตาม ลำดับ ในขณะที่ปรอท (II) ไอออนอยู่ที่ตำแหน่ง (0,0,0) ที่มี internal coordinate parameters เป็น O-H2O LC a.b000 000.0000 000.0000, H-H2O TCT 0.9570 60.0000 000.0000, H-H2O TCT 0.9570 164.5000 000.0000,	71
4.5	แสดงพลังงานของการเกิดสารประกอบระหว่าง ปรอท(II)ไอออนกับ โมเลกุลของน้ำมีหน่วยเป็นฮาร์ทรี และโคออร์ดิเนตของโมเลกุลของน้ำ ซึ่งประกอบด้วย ออกซิเจน ไฮโดรเจนหนึ่ง และไฮโดรเจนสองตาม ลำดับ ในขณะที่ปรอท (II) ไอออนอยู่ที่ตำแหน่ง (0,0,0) ที่มี internal coordinate parameters เป็น O-H2O LC a.b000 000.0000 000.0000, H-H2O TCT 0.9570 90.0000 000.0000, H-H2O TCT 0.9570 194.5000 000.0000,	74
4.6	แสดงพลังงานของการเกิดสารประกอบระหว่าง ปรอท(II)ไอออนกับ โมเลกุลของน้ำมีหน่วยเป็นฮาร์ทรี และโคออร์ดิเนตของโมเลกุลของน้ำ ซึ่งประกอบด้วย ออกซิเจน ไฮโดรเจนหนึ่ง และไฮโดรเจนสองตาม ลำดับ ในขณะที่ปรอท (II) ไอออนอยู่ที่ตำแหน่ง (0,0,0) ที่มี internal coordinate parameters เป็น O-H2O LC a.b000 000.0000 000.0000, H-H2O TCT 0.9570 120.0000 000.0000, H-H2O TCT 0.9570 224.5000 000.0000,	77

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.7	แสดงพลังงานของการเกิดสารประกอบระหว่าง ปรอท(II)ไอออนกับ โมเลกุลของน้ำมีหน่วยเป็นฮาร์ตรี และโคออร์ดิเนตของโมเลกุลของน้ำ ซึ่งประกอบด้วย ออกซิเจน ไฮโดรเจนหนึ่ง และไฮโดรเจนสองตาม ลำดับ ในขณะที่ปรอท (II) ไอออนอยู่ที่ตำแหน่ง (0,0,0) ที่มี internal coordinate parameters เป็น O-H2O LC a.b000 000.0000 000.0000, H-H2O TCT 0.9570 150.0000 000.0000, H-H2O TCT 0.9570 254.5000 000.0000, 80
4.8	แสดงพลังงานของการเกิดสารประกอบระหว่าง ปรอท(II)ไอออนกับ โมเลกุลของน้ำมีหน่วยเป็นฮาร์ตรี และโคออร์ดิเนตของโมเลกุลของน้ำ ซึ่งประกอบด้วย ออกซิเจน ไฮโดรเจนหนึ่ง และไฮโดรเจนสองตาม ลำดับ ในขณะที่ปรอท (II) ไอออนอยู่ที่ตำแหน่ง (0,0,0) ที่มี internal coordinate parameters เป็น O-H2O LC a.b000 000.0000 000.0000, H-H2O TCT 0.9570 1.0000 000.0000, H-H2O TCT 0.9570 105.5000 000.0000, 83
4.9	แสดงค่าพารามิเตอร์ และ ค่าโคสแควร์ ที่ได้จากการเลือก ข้อมูลจำนวน 132 จุด เพื่อทำการสร้างฟังก์ชันค่าพลังงานศักย์ ของการเกิด สารประกอบปรอท(II)ไอออน กับ คลอไรด์ 86
4.10	แสดงค่าพารามิเตอร์ และ ค่าโคสแควร์ ที่ได้จากการเลือก ข้อมูลจำนวน 180 จุด เพื่อทำการสร้างฟังก์ชันค่าพลังงานศักย์ ของการเกิด สารประกอบปรอท(II)ไอออน กับ โมเลกุลของน้ำ 87
5.1	แสดงค่าพารามิเตอร์ และ ค่าโคสแควร์ ที่ได้จากการเลือก ข้อมูลจำนวน 132 จุด เพื่อทำการสร้างฟังก์ชันค่าพลังงานศักย์ ของการเกิด สารประกอบปรอท(II)ไอออน กับ คลอไรด์ 89
5.2	แสดงค่าพารามิเตอร์ และ ค่าโคสแควร์ ที่ได้จากการเลือก ข้อมูลจำนวน 180 จุด เพื่อทำการสร้างฟังก์ชันค่าพลังงานศักย์ ของการเกิด สารประกอบปรอท(II)ไอออน กับ โมเลกุลของน้ำ 90

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	The square of the radial part of the wave function the n - 1, 2 and 3 states of the hydrogen atom	11
2.2	The radial distribution function $r^2R^2(r)$ for hydrogen-atom orbitals	12
2.3	A molecular coordinate system;	14
2.4	Schematic illustration of a potential surface.	18
2.5	Probability of electron-one being in dr_1 and electron-two being in dr_2	26
2.6	Coordinate system of minimal basis H_2	28
2.7	Three different representations of the Hartree-Fock ground state of minimal basis H_2 .	31
3.1	แสดงโคออร์ดิเนตของคู่อะตอม $Hg^{2+}-Cl^-$	45
3.2	แสดง โคออร์ดิเนตปรอท(II)ไอออน และ โมเลกุลน้ำ	46
5.1	กราฟแสดงการเปรียบเทียบพลังงานระหว่าง พลังงานที่ได้จากการคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัม, $\Delta E_{SCF} (\square)$ และพลังงานที่คำนวณได้จากฟังก์ชัน, $\Delta E_{fit} (+)$ ของการเกิดสารประกอบปรอท (II) ไอออน กับคลอไรด์ไอออนที่มี internal coordinate parameters ดังนี้ CL LC b.cd00 000.0000 000.0000,	91
5.2	กราฟแสดงการเปรียบเทียบพลังงานระหว่าง พลังงานที่ได้จากการคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัม, $\Delta E_{SCF} (\square)$ และพลังงานที่คำนวณได้จากฟังก์ชัน, $\Delta E_{fit} (+)$ ของการเกิดสารประกอบปรอท(II)ไอออน กับโมเลกุลน้ำที่มี internal coordinate parameters ดังนี้ O-H2O LC a.b000 000.0000 000.0000, H-H2O TCT 0.9570 127.7500 000.0000, H-H2O TCT 0.9570 232.2500 000.0000,	92

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
5.3	<p>กราฟแสดงการเปรียบเทียบพลังงานระหว่าง พลังงานที่ได้จากการคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัม, ΔE_{SCF} (□) และพลังงานที่คำนวณได้จากฟังก์ชัน, ΔE_{fit} (+) ของการเกิดสารประกอบปรอท(II)ไอออน กับโมเลกุลน้ำที่มี internal coordinate parameters ดังนี้</p> <p>O-H2O LC a.b000 000.0000 000.0000, H-H2O TCT 0.9570 30.0000 000.0000, H-H2O TCT 0.9570 134.5000 000.0000, 93</p>
5.4	<p>กราฟแสดงการเปรียบเทียบพลังงานระหว่าง พลังงานที่ได้จากการคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัม, ΔE_{SCF} (□) และพลังงานที่คำนวณได้จากฟังก์ชัน, ΔE_{fit} (+) ของการเกิดสารประกอบปรอท(II)ไอออน กับโมเลกุลน้ำที่มี internal coordinate parameters ดังนี้</p> <p>O-H2O LC a.b000 000.0000 000.0000, H-H2O TCT 0.9570 60.0000 000.0000, H-H2O TCT 0.9570 164.5000 000.0000, 94</p>
5.5	<p>กราฟแสดงการเปรียบเทียบพลังงานระหว่าง พลังงานที่ได้จากการคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัม, ΔE_{SCF} (□) และพลังงานที่คำนวณได้จากฟังก์ชัน, ΔE_{fit} (+) ของการเกิดสารประกอบปรอท(II)ไอออน กับโมเลกุลน้ำที่มี internal coordinate parameters ดังนี้</p> <p>O-H2O LC a.b000 000.0000 000.0000, H-H2O TCT 0.9570 90.0000 000.0000, H-H2O TCT 0.9570 194.5000 000.0000, 95</p>
5.6	<p>กราฟแสดงการเปรียบเทียบพลังงานระหว่าง พลังงานที่ได้จากการคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัม, ΔE_{SCF} (□) และพลังงานที่คำนวณได้จากฟังก์ชัน, ΔE_{fit} (+) ของการเกิดสารประกอบปรอท(II)ไอออน กับโมเลกุลน้ำที่มี internal coordinate parameters ดังนี้</p> <p>O-H2O LC a.b000 000.0000 000.0000, H-H2O TCT 0.9570 120.0000 000.0000, H-H2O TCT 0.9570 224.5000 000.0000, 96</p>

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่		หน้า
5.7	กราฟแสดงการเปรียบเทียบพลังงานระหว่าง พลังงานที่ได้จากการคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัม, ΔE_{SCF} (□) และพลังงานที่คำนวณได้จากฟังก์ชัน, ΔE_{fit} (+) ของการเกิดสารประกอบปรอท(II)ไอออน กับโมเลกุลน้ำที่มี internal coordinate parameters ดังนี้ O-H2O LC a.b000 000.0000 000.0000, H-H2O TCT 0.9570 150.0000 000.0000, H-H2O TCT 0.9570 254.5000 000.0000,	97
5.8	กราฟแสดงการเปรียบเทียบพลังงานระหว่าง พลังงานที่ได้จากการคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัม, ΔE_{SCF} (□) และพลังงานที่คำนวณได้จากฟังก์ชัน, ΔE_{fit} (+) ของการเกิดสารประกอบปรอท(II)ไอออน กับโมเลกุลน้ำที่มี internal coordinate parameters ดังนี้ O-H2O LC a.b000 000.0000 000.0000, H-H2O TCT 0.9570 1.0000 000.0000, H-H2O TCT 0.9570 105.5000 000.0000,	98

บทที่ 1

บทนำ (INTRODUCTION)

ในปัจจุบัน ระบบสารละลายที่เป็นของเหลว ซึ่งประกอบด้วยตัวทำละลาย (solvent) ที่มีสถานะเป็นของเหลว และตัวถูกละลาย (solute) ได้เข้ามามีบทบาทสำคัญเป็นอย่างมากในกระบวนการเกิดปฏิกิริยาเคมี ทั้งในระดับห้องปฏิบัติการทางเคมี และระดับอุตสาหกรรม โดยเฉพาะอย่างยิ่งกับระบบที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย (Aqueous Solution) จากข้อมูลดังกล่าวเบื้องต้นนี้ ทำให้ผู้ศึกษาเกิดความสนใจที่จะทำการศึกษาถึงพฤติกรรมต่างๆ ที่เกิดขึ้นระหว่าง อนุภาคของตัวทำละลาย และตัวถูกละลายภายในระบบรวมไปถึงการศึกษาเกี่ยวกับแรงกระทำระหว่างอนุภาคในทิศทางต่าง ๆ ว่าเป็นแรงชนิดใด มีความแข็งแรงเพียงใด ทั้งนี้เพื่อใช้เป็นข้อมูลเบื้องต้นในการทำนายโครงสร้างการจัดเรียงตัวที่น่าจะเป็นไปได้ของอนุภาคต่าง ๆ ในระบบสารละลายนั้น ๆ ซึ่งจะนำไปสู่ความเข้าใจเกี่ยวกับคุณสมบัติต่างๆ ของของเหลวหรือสารละลาย โดยสามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีที่นำมาใช้ประกอบว่าทำไมระบบสารละลายจึงมีพฤติกรรมเป็นเช่นนั้น

การศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของของเหลวหรือสารละลายดังกล่าวข้างต้นค่อนข้างที่จะประสบปัญหาอยู่มากในระยะ 10-20 ปีที่ผ่านมา ทั้งนี้เนื่องจากสาเหตุว่า การทำการศึกษายังไม่สามารถที่จะนำเอาศาสตร์ หรือความรู้ในสาขาวิชาใดวิชาหนึ่งมาใช้ได้อย่างสมบูรณ์ ถึงแม้ว่าความก้าวหน้าทางเทคโนโลยีต่าง ๆ จะได้รับการพัฒนาอย่างรวดเร็วในยุคปัจจุบัน อย่างไรก็ตามระบบสารละลายที่เป็นของเหลวก็ยังคงมีความยุ่งยากในการศึกษา และการคำนวณมากกว่าระบบของแข็งและระบบของที่เป็นก๊าซ เนื่องจากว่าระบบสารที่เป็นของแข็งมีการจัดเรียงตัวของอนุภาคที่แน่นอนเป็นระเบียบ ส่วนในระบบสารละลายที่เป็นก๊าซมีระยะห่างระหว่างโมเลกุลค่อนข้างมากทำให้อิทธิพลของแรงกระทำระหว่างอนุภาคมีน้อยมากจนสามารถละทิ้งได้

การศึกษาโครงสร้างของสารละลายในยุคแรก ๆ นั้น มักใช้หลักฐานอ้างอิงจากผลการศึกษาโดยวิธีการทดลองเป็นหลัก เช่น การศึกษาโดยใช้เทคนิค X-ray Diffraction หรือ NMR (Nuclear Magnetic Resonance Technics) แต่อย่างไรก็ตามการศึกษาดังกล่าวมาแล้วข้างต้น จะมีความยุ่งยากอยู่มากโดยเฉพาะอย่างยิ่ง ในการเตรียมระบบต่าง ๆ ที่จะศึกษาการควบคุมตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อโครงสร้างของสารละลาย หรือเพื่อรักษาให้สารละลายเสถียรอยู่ได้ในโครงสร้างที่ควรจะเป็น นอกจากนั้นยังมีหลายระบบที่ไม่สามารถศึกษาได้ เช่น ระบบที่มีแรงกระทำที่อ่อนมาก ๆ เป็นต้นสืบเนื่องมาจนถึงปัจจุบันวิวัฒนาการทางด้านศาสตร์ ความรู้ต่างๆ รวมไปถึงเทคโนโลยีสมัยใหม่ได้มีการพัฒนาก้าวหน้าไปอย่างไม่หยุดยั้ง ซึ่งทำให้มีการศึกษาการประยุกต์โดยการใช้พื้นฐานทางวิชาเคมีควอนตัม (Quantum Chemistry) เข้ามาเกี่ยวข้องในการทำการศึกษาวิจัยซึ่งพบว่าหลังจากที่มีการทดสอบผลการคำนวณในช่วงแรก ๆ โดยนำผลที่ได้ไปเปรียบเทียบกับผลการทดลอง ผลที่ได้มีความถูกต้องและสอดคล้องกัน ข้อได้เปรียบที่สำคัญของการศึกษาทาง

ทฤษฎี คือสามารถศึกษาได้ทุกระบบ ไม่ว่าจะระบบนั้นจะมีแรงกระทำอ่อนเพียงใด ไม่ว่าจะระบบนั้นจะเสถียรหรือสามารถเตรียมได้จริงในห้องปฏิบัติการหรือไม่ก็ตาม และสามารถศึกษาในรายละเอียดคลึงลงไปถึงหน่วยที่เล็กที่สุดของสารละลาย เช่น แรงกระทำระหว่างสองอนุภาคในสารละลายได้ ผนวกกับการผสมผสานเข้ากับเทคโนโลยีทางด้านคอมพิวเตอร์ที่มีวิวัฒนาการและสมรรถนะที่สูงในปัจจุบัน และแนวโน้มของการลดลงของราคาของเครื่องคอมพิวเตอร์อย่างเห็นได้ชัด จึงมีส่วนช่วยให้ผู้ศึกษาสามารถที่จะคำนวณประมวลผลได้อย่างรวดเร็ว และมีประสิทธิภาพสูงขึ้น

การคำนวณเกี่ยวกับสารละลายที่เป็นของเหลวโดยใช้พื้นฐานความรู้ทางวิชาเคมีควอนตัม สามารถบ่งบอกได้ถึงค่าพลังงานของอนุภาคตัวทำละลาย ตัวถูกละลาย ค่าพลังงานเสถียรของการเกิดสารประกอบ ชนิดของแรงกระทำระหว่างไอออน และระหว่างโมเลกุลในทิศทางต่างๆ ค่าประจุสุทธิของแต่ละอะตอมที่ประกอบกันเป็นโมเลกุลของสาร (Net charges) และข้อมูลอื่น ๆ ทั้งนี้ข้อมูลดังกล่าวสามารถที่จะนำไปใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานในการศึกษาขั้นสูงต่อไป

สำหรับโครงการพิเศษนี้ เราได้ศึกษาแรงกระทำระหว่างปรอท (II) ไอออนกับคลอไรด์ไอออน และระหว่างปรอท (II) ไอออนกับโมเลกุลน้ำ โดยอาศัยพื้นฐาน LCAO-MO-SCF (Linear Combination Of Atomic Orbitals Molecular Orbitals Self-Consistent-Field Method) โดยใช้เบสิท เซต (Basis set) ชนิด ECP สำหรับปรอท (II) ไอออน ออกซิเจน และคลอไรด์ไอออน และชนิด DZP สำหรับไฮโดรเจน และจากการประมวลผลข้อมูลทั้งหมด ทำให้สามารถที่จะสร้างฟังก์ชันที่ชี้แทนแรงกระทำระหว่าง $Hg^{2+}-Cl^-$ และระหว่าง $Hg^{2+}-H_2O$ ที่ตำแหน่งต่าง ๆ ทุกทิศทางได้ ซึ่งฟังก์ชันที่ชี้แทนการหาค่าพลังงานแรงกระทำของการเกิดสารประกอบดังกล่าวจะต้องผ่านขั้นตอนการตรวจสอบแล้วว่าสามารถให้ผลการคำนวณที่น่าเชื่อถือได้ คือ ให้ผลใกล้เคียงกับผลที่ได้จากการคำนวณโดยวิธีทางควอนตัม และฟังก์ชันดังกล่าวจะสามารถนำไปใช้เป็นสมการพื้นฐานสำหรับการศึกษาในระดับสูงโดยวิธี Monte Carlo (MC) และMolecular Dynamic (MC) เพื่อหาโครงสร้างของสารละลายที่มีน้ำ คลอไรด์ และปรอท (II) ไอออนเป็นองค์ประกอบต่อไป

บทที่ 2

ทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัม

(Quantum Mechanics theory)

ในบทนี้ เราจะกล่าวถึงทฤษฎีควอนตัมต่างๆ ไป ตั้งแต่สมการชโรดิงเจอร์ของระบบ 1 อิเล็กตรอนไปจนกระทั่งของระบบหลายอิเล็กตรอน ซึ่งจะอธิบายถึงฟังก์ชันคลื่น, ตัวดำเนินการฮาร์มิลโทเนียนและค่าไอเกน จากนั้นเราก็จะกล่าวถึงการประมาณฮาร์ทรีฟอค (Hartree-Fock Approximation) และการคำนวณโดยวิธี SCF (Self-Consistent-Field)

2.1 สมการชโรดิงเจอร์ (The Schrödinger equation)

2.1.1 เคอบรอยล์และชโรดิงเจอร์ (De Broglie and Schrödinger)

ปี 1924 เคอบรอยล์ บอกว่า อนุภาค เช่น อิเล็กตรอนอาจประพฤติตัวเป็นคลื่นหรืออนุภาคก็ได้ เหมือนกับพฤติกรรมของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (electro-magnetic radiation) และโฟตอน (photon) ซึ่งได้สมการความสัมพันธ์เฉพาะ และลักษณะคลื่นสำหรับอนุภาค (particle) ซึ่งสมการนี้ไม่อยู่ภายใต้แรงที่กระทำ และการเคลื่อนที่ด้วยความเร็วคงที่

$$mv = \frac{h}{\lambda} \quad (1)$$

ซึ่ง m , v เป็นมวล และความเร็วของอนุภาคตามลำดับ และ λ เป็นความยาวคลื่น (wave length) ของคลื่นที่สอดคล้อง ; h เป็นค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant) สมการนี้คล้ายกับสมการของพลังค์ คือ $E = h\nu$ ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะเฉพาะของโฟตอน และพฤติกรรมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่สอดคล้อง

สมการสำหรับคลื่นนิ่ง (standing sine wave) ของความยาวคลื่น λ คือ :

$$\psi = A \sin \left(2\pi \frac{x}{\lambda} \right) \quad (2)$$

ซึ่ง ψ เป็นปริมาณที่ขนาดของมันเปลี่ยนแปลงไปตามลักษณะคลื่น, A เป็นแอมพลิจูดสูงสุด (maximum Aplitude) ของปริมาณนี้ และ x เป็นพิกัดในที่ว่าง (space coordinat) หาอนุพันธ์ 2 ครั้งของสมการ (2) เทียบกับ x (Double differentiation) จะได้

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} A \sin \left(2\pi \frac{x}{\lambda} \right) = -\frac{4\pi^2\psi}{\lambda^2} \quad (3)$$

จากสมการที่ (1) จะได้พลังงานจลน์ (Kinetic energy), T ดังนี้

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2m} \frac{h^2}{\lambda^2} \quad (4)$$

โดยใช้สมการ (3) ขจัด λ^2 ในสมการ (4) จะได้

$$T = -\frac{h^2}{2\pi^2 m} \cdot \frac{1}{\psi} \frac{d^2\psi}{dx^2} \quad (5)$$

ซึ่งสมการนี้อาจพิจารณาในรูปกลับกันของสมการเดอบอยล์ อย่างไรก็ตามมันใช้กับอนุภาคที่เคลื่อนที่ในสเปซอิสระ (field free space) เท่านั้น นั่นคือ ในสเปซซึ่งพลังงานศักย์ (Potential energy) U คงที่ และอนุภาคสามารถพิจารณาเพียงพลังงานจลน์เท่านั้น ถ้าพลังงานศักย์มีการเปลี่ยนแปลง พลังงานจลน์จะเท่ากับผลต่างระหว่างพลังงานรวม, E กับพลังงานศักย์, U :

$$T = E - U \quad (6)$$

ปี 1926 โชรดิ้งเจอร์ เสนอว่า สำหรับระบบที่ไม่ขึ้นกับเวลา และพลังงานรวม E มีค่าคงที่ สมการ (6) และ (5) รวมกันจะได้

$$E - U = -\frac{h^2}{2\pi^2 m} \cdot \frac{1}{\psi} \frac{d^2\psi}{dx^2} \quad (7)$$

สมการนี้คือ สมการโชรดิ้งเจอร์ ของ 1 อนุภาคใน 1 มิติ โดยปกติจะเขียนเป็น

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0 \quad (8)$$

ในกลศาสตร์คลื่น (wave mechanics) สมการนี้จะใช้พลังงานศักย์ U เหมือนกับกลศาสตร์ตามแบบฉบับ (classical mechanics) อย่างเช่น ประจุ e_1 และ e_2 ถูกแยกออกจากด้วยระยะทาง R จะมีพลังงานศักย์

$$U = \frac{e_1 \cdot e_2}{R}$$

2.1.2 ความหมายของ ψ (The interpretation of ψ)

ψ ถูกอย่างไม่แน่ชัด ถึง "ปริมาณซึ่งขนาดของมันเปลี่ยนไปตามชนิดของคลื่น" เมื่อเป็นอย่างนี้ ψ ถูกกำหนดไว้อย่างไร? ด้วยรังสีของแม่เหล็กไฟฟ้ากำลังสองของอัมปลิจูด ถูกแปลเป็นการวัดความเข้มของรังสี หรือความหนาแน่นของโฟตอนซึ่งในกลศาสตร์คลื่น (wave mechanics) นี้ ψ^2 ก็มีความหมายสอดคล้องกัน อย่างไรก็ตามสำหรับระบบที่ประกอบด้วยอนุภาคเพียงตัวเดียว เป็นไปได้ว่า (a) การพิจารณา ψ^2 เป็นการวัด "ความหนาแน่นของสาร" อนุภาคก็จะสูญเสียความเป็นลักษณะที่ไม่ต่อเนื่องของมัน และ (b) อาจแปล $\psi^2 dx$ ว่าเป็นการวัด โอกาสที่จะพบอนุภาคในระยะ dx ระหว่าง x กับ $x+dx$ ซึ่งยังคงรักษาเนื้อหาสำคัญของอนุภาคอยู่ และในการแปลในข้อ (b) ได้ถูกยอมรับกันและ ψ^2 ถูกแปลเป็นการวัดความน่าจะเป็น

ในการทดลองด้วยลำอิเล็กตรอน ได้สังเกตเห็นปรากฏการณ์เลี้ยวเบน (Diffraction effects) แบบแผน (pattern) ของอะตอม และไอออนในผลึกถูกใช้เป็นเกรตติง (gratings) (Davisson and Germer (1927), and G.P. Thomson (1928)) ซึ่งยังคงยืนยันข้อเสนอบนของเดอบรอกลี ลำแสงเลี้ยวเบนสามารถรับด้วยฟิล์มถ่ายรูป (photographic plate) หรือจากซึ่งหลังจากอิเล็กตรอนมากระทบจากจะเกิดโฟลควงขึ้นมา ซึ่งโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนบนตำแหน่งต่าง ๆ สามารถคำนวณโดยใช้สมการที่มีรูปแบบคลื่น (The de Broglie or Schrödinger equations) ถ้าทำการทดลองนานๆ และใช้ฟิล์มถ่ายรูป ψ^2 ที่จุดๆ หนึ่งจะเป็นการวัดความจำของเพลท เนื่องจากมันขึ้นอยู่กับจำนวนอิเล็กตรอนที่ตกกระทบ แต่ถ้าใช้ฉากดังกกล่าว ψ^2 จะเป็นการวัดจำนวนโฟลควงต่อ 1 หน่วยพื้นที่ ซึ่งก็คือจำนวนอิเล็กตรอนนั่นเอง

2.1.3 ข้อจำกัดบน ψ (Limitation on ψ)

ความหมายข้างบนของ ψ^2 เป็นความน่าจะเป็น อยู่บนข้อจำกัดของผลเฉพาะซึ่งสามารถยอมได้สำหรับฟังก์ชัน จากสมการชโรดิงเจอร์ (8) ซึ่งมีข้อจำกัดที่สำคัญดังนี้

1. ψ มีค่าจำกัดสำหรับทุกค่า x
2. ψ มีค่าๆ เดียว คือ แต่ละค่าของ x จะมีค่า ψ เพียงค่าเดียวเท่านั้น
3. ψ มีความต่อเนื่อง

ซึ่งข้อจำกัดทั้ง 3 ข้อนี้ต่างก็เป็นเหตุผลซึ่งกันและกัน

2.1.4 สมการชโรดิงเจอร์ ใน 3 มิติ (Schrödinger Equation in Three Dimension)

สมการ (4) และ (5) อาจถูกเขียนเป็น

$$\frac{1}{2}mv_x^2 = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{1}{\psi} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad (9)$$

ซึ่ง V_x เป็นความเร็วตามแกน x ทำนองเดียวกันสามารถเขียนสมการ

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 \\ &= -\frac{h^2}{8\pi^2m} \cdot \frac{1}{\psi} \cdot \left\{ \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} \right\} \end{aligned} \quad (10)$$

ดังนั้นสมการชโรดิงเจอร์ สำหรับอนุภาค 1 ตัวใน 3 มิติ คือ

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} (E - U)\psi = 0 \quad (11)$$

ดังนั้น สมการชโรดิงเจอร์ที่ไม่ขึ้นกับเวลา สำหรับอนุภาคมวล m ใน 3 มิติ และภายใต้พลังงานศักย์ U คือ

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \nabla^2 \psi + U\psi = E\psi \quad (12)$$

ซึ่ง $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, ψ เป็นฟังก์ชันคลื่นใน 3 มิติ

E เป็นพลังงานรวมใน 3 มิติ และ U เป็นพลังงานศักย์ใน 3 มิติเช่นกัน

จาก (12) สามารถเป็นสมการของตัวดำเนินการ (operator equation) ดังนี้

$$\left[-\frac{h^2}{2m} \nabla^2 + U \right] \psi = E\psi \quad (13)$$

และ $\mathcal{H} \psi = E \psi \quad (14)$

โดย $\mathcal{H} = -\frac{h^2}{2m} \nabla^2 + U$ เป็นตัวดำเนินการ (operator) เรียกว่า ฮามิลโทเนียน (Hamiltonian)

2.2 อะตอมไฮโดรเจน (The Hydrogen atom)

ในหัวข้อนี้ เราจะประยุกต์ใช้สมการชโรดิงเจอร์กับอะตอมที่มีอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียวเช่น อะตอมไฮโดรเจน โดยใช้พิกัดเชิงขั้ว (Polar Coordinates) ซึ่งเป็นการอธิบายพฤติกรรมของอิเล็กตรอนภายในอะตอมไฮโดรเจน ว่ามีลักษณะพฤติกรรมเป็นอย่างไร? โดยเราจะพิจารณารายละเอียดในหัวข้อนี้

2.2.1 องค์ประกอบของโมเมนตัมเชิงมุม (Component of Angular momentum)

ขั้นตอนแรกในผลเฉลยของสมการชโรดิงเงอร์ในปัญหาอะตอมไฮโดรเจนแสดงองค์ประกอบของโมเมนตัมเชิงมุม ตามทิศทางใดๆ มีลักษณะเป็นค่า ๆ เรียกว่า ควอนไทซ์ (Quantized)

ฮามิลโทเนียน สำหรับอิเล็กตรอนที่เคลื่อนภายใน รัศมีของนิวเคลียส คือ

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(r) \quad (15)$$

ดังนั้นสมการชโรดิงเงอร์ $\mathcal{H} \psi = \epsilon \psi$ สำหรับอะตอมไฮโดรเจน คือ

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U(r) \psi = \epsilon \psi \quad (16)$$

เขียนเป็นพิกัดเชิงขั้ว จะได้

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] + U(r) \psi = \epsilon \psi \quad (17)$$

และฟังก์ชันคลื่น ψ สามารถเขียนเป็นตัวประกอบ (factor) ที่แยกตัวแปร r, θ, ϕ ออกจากกัน จะได้ฟังก์ชันที่เป็นอิสระต่อกัน

$$\psi = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (18)$$

นำฟังก์ชันนี้ไปแทนในสมการ (17) แล้วจัดเทอมใหม่ จะได้

$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + \frac{em_e r^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2} [\epsilon - U(r)] = 0 \quad (19)$$

จะเห็นว่าในเทอมที่ 3 มีตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับ ϕ เพียงตัวเดียว และไม่มีตัวแปรนี้ในเทอมอื่นเลย ดังนั้นสมการที่สอดคล้องกับทุกค่า ϕ เมื่อเทอมที่ 3 นี้มีค่าคงที่

ดังนั้น

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = \text{const.} \quad (20)$$

แก้สมการหาฟังก์ชัน Φ จะได้ $\Phi = Ae^{im\phi}$ และทำเป็นแบบอย่าง (normalization)

$$\int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\phi = 1 \quad \text{จะได้} \quad A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \quad \text{ดังนั้น}$$

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (21)$$

และเมื่อหาอนุพันธ์สองครั้งเทียบกับ ϕ จะได้

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m^2\Phi \quad \text{หรือ} \quad \frac{1}{\Phi} \cdot \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m^2 \quad (22)$$

ซึ่ง $-m^2$ เป็น const. เมื่อเทียบกับสมการ (20) และกำหนดให้ m เป็นเลขควอนตัมแม่เหล็ก มีค่า $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ จะเห็นว่า เราต้องการ Φ มีค่าเหมือนกันที่มุม ϕ หนึ่งๆ โดยไม่สนใจว่ามันจะหมุนรอบแกน z เท่าไร เมื่อถึงตอนนี้เราก็สามารถหาค่าไอเกน สำหรับองค์ประกอบ

โมเมนตัมเชิงมุม ตามทิศ z โดยใช้ตัวดำเนินการโมเมนตัมเชิงมุม $L_z = \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$

$$L_z\Phi = \left(\frac{-\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \right) e^{im\phi} = m\hbar \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \right) e^{im\phi} = m\hbar\Phi \quad (23)$$

สรุปได้ค่า ไอเกน โดย $m\hbar = \pm 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

2.2.2 โมเมนตัมเชิงมุมรวม (Total angular momentum)

ขั้นตอนที่ 2 แสดงโมเมนตัมเชิงมุมรวม ซึ่งมีลักษณะเป็นควอนไทซ์ และนำไปสู่ฟังก์ชันคลื่นตัวใหม่ คือ Θ

จากหัวข้อ 2.2.1 เราสามารถแทน $-m^2$ ในทอมที่ 3 ได้ ดังนั้น

$$\frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} = -\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} [\epsilon - U(r)] \quad (24)$$

จะเห็นว่าค่าของสมการ ไม่เกี่ยวกับตัวแปร θ เลย ซึ่งสมการทั้ง 2 จะเท่ากัน สำหรับทุกค่า θ ก็ต่อเมื่อด้านซ้ายของสมการต้องไม่ขึ้นกับค่า θ ด้วย ให้ β เป็นค่าคงที่ ซึ่งทำให้ทั้ง 2 ข้างเท่ากัน เมื่อเปลี่ยนแปลงค่า θ ดังนี้

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \Theta + \beta \Theta = 0 \quad (25)$$

ผลเฉลยของฟังก์ชันนี้ ได้แสดงในตารางที่ 2.1 เมื่อ $\beta = l(l+1)$ ซึ่ง $l \geq m$ (l เป็นจำนวนเต็มบวก) หรือ $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

Related to Angular Momentum				Related to Cartesian Axes			
l	m	Φ	Θ	θ	$\Theta\Phi(\theta, \phi)^\dagger$	$\Theta\Phi(x, y, z, r)^\ddagger$	x
0(s)	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	
1(p)	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta$		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{z}{r}$	
	+1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi}$	$\sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta$		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta \cos \phi$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{x}{r}$	
	-1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi}$	$\sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta$		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta \sin \phi$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{y}{r}$	
2(d)	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2}} (3 \cos^2 \theta - 1)$		$\frac{1}{4\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{15}{2}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$\frac{1}{4\sqrt{\pi}} \frac{(2z^2 - x^2 - y^2)}{r^2}$	
	+1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{2} \sin \theta \cos \theta$		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{15}{2}} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{xz}{r^2}$	
	-1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{2} \sin \theta \cos \theta$		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{15}{2}} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{yz}{r^2}$	
	+2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{2i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta$		$\frac{1}{4\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{15}{2}} \sin^2 \theta \cos^2 \phi$	$\frac{1}{4\sqrt{\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^2}$	
	-2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-2i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta$		$\frac{1}{4\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{15}{2}} \sin^2 \theta \sin^2 \phi$	$\frac{1}{4\sqrt{\pi}} \frac{xy}{r^2}$	

† The relations $(e^{i\phi} - e^{-i\phi})/(2i) = \sin \phi$ and $(e^{i\phi} + e^{-i\phi})/2 = \cos \phi$ have been used

‡ The relations $x = r \sin \theta \cos \phi$, $y = r \sin \theta \sin \phi$ and $z = r \cos \theta$ have been used

ตารางที่ 2.1 Angular Factors for Hydrogen-Atom Orbitals

ความหมายโดยนัยของฟังก์ชัน Θ และ Φ ที่ระบุด้วย l และ m สามารถเข้าใจ โดยการประยุกต์ใช้ตัวดำเนินการ โมเมนตัมเชิงมุมรวม (total-angular momentum operator) กับฟังก์ชัน $\Theta \Phi$ ของตารางที่ 1 จะได้ค่า โยเคน (eigen value) ซึ่งเป็น ค่าของโมเมนตัมเชิงมุมรวมของฟังก์ชันทั้ง 2 คือ เท่ากับ $\hbar \sqrt{l(l+1)}$ $l = 0, 1, 2, \dots$ ซึ่งมีลักษณะเป็นค่าๆ ในเทอม l

2.2.3 พลังงานและตัวประกอบรัศมี (energy and Radial factor)

ขั้นตอนสุดท้าย ที่เราจะหาค่าพลังงาน และตัวประกอบรัศมีของอะตอมไฮโดรเจน ให้ คำนวณของสมการ (24) เท่ากับ $\beta = l(l+1)$ จะได้

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} [\epsilon - U(r)] = l(l+1) \quad (26)$$

$U(r)$ เป็นฟังก์ชันพลังงานศักย์ ขึ้นอยู่กับระยะ r เพียงอย่างเดียว คือ $-Z [e^2/4\pi\epsilon_0] / r$ โดย Z เป็นเลขอะตอมของอะตอม หรือไอออน และ $-e$ เป็นประจุของอิเล็กตรอน , $+Ze$ เป็น ประจุของนิวเคลียส ดังนั้น

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \left[\epsilon + \frac{Z [e^2 / (4\pi\epsilon_0)]}{r} \right] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0$$

และแทน $\Theta = Zr/a_0$ ซึ่ง $a_0 = \frac{\hbar^2}{[e^2 / (4\pi\epsilon_0)] m_e} = 52.918 \text{ Pm.}$

ซึ่งเป็นรัศมีของบอร์ (Bohr radius) จะได้

$$\frac{1}{\sigma^2} \frac{d}{d\sigma} \left(\sigma^2 \frac{dR}{d\sigma} \right) + \left[\frac{2m_e}{\hbar^2} \left(\frac{a_0}{Z} \right)^2 \epsilon + \frac{2}{\sigma} + \frac{l(l+1)}{\sigma^2} \right] R = 0 \quad (27)$$

ซึ่งมีผลเฉลย (Solutions) ดังในตารางที่ 2.2 แต่ละฟังก์ชันนี้ ระบุด้วยค่าของ เลขควอนตัมหลัก (principal quantum number) โดย n เป็นจำนวนเต็มมีค่าตั้งแต่ 1 ขึ้นไป และมากกว่าค่า l ซึ่ง $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

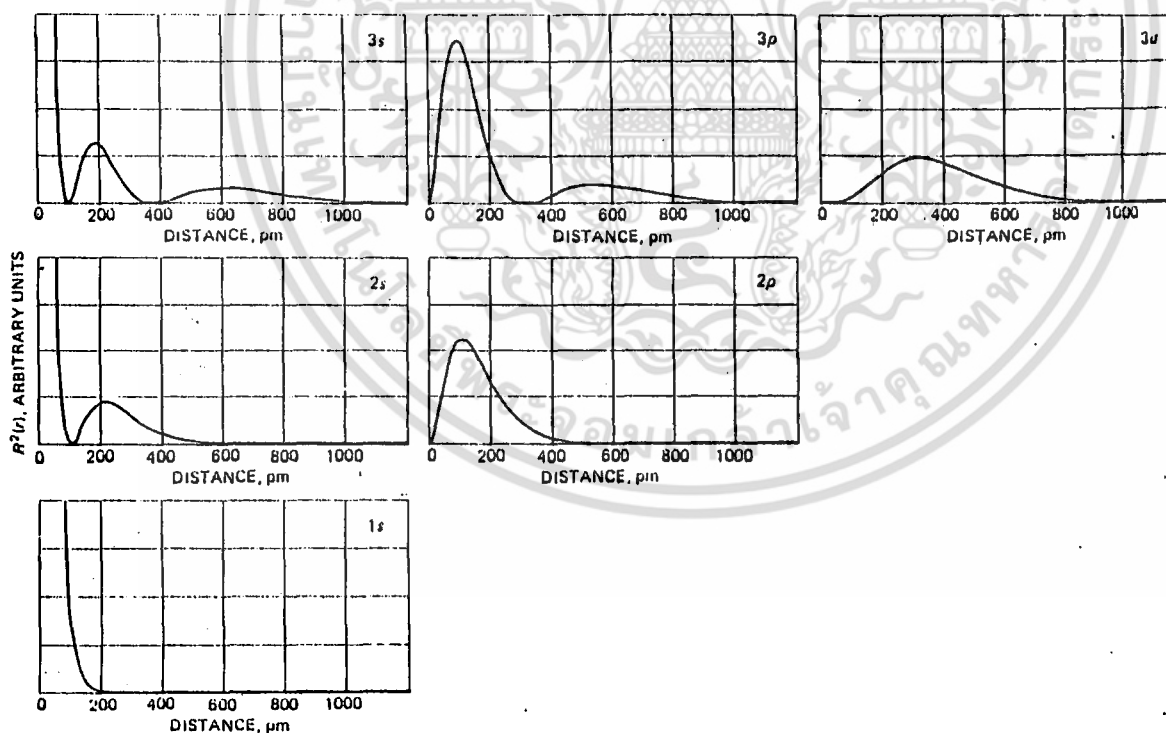
n	l	$R(r)$
1	0	$R_{1s} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\sigma}$
2	0	$R_{2s} = \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} (2 - \sigma) e^{-\sigma/2}$
	1	$R_{2p} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2}$
3	0	$R_{3s} = \frac{2}{27} \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} (27 - 18\sigma + 2\sigma^2) e^{-\sigma/3}$
	1	$R_{3p} = \frac{1}{81\sqrt{3}} \left(\frac{2Z}{a_0} \right)^{3/2} (6 - \sigma) \sigma e^{-\sigma/3}$
	2	$R_{3d} = \frac{1}{81\sqrt{15}} \left(\frac{2Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3}$

ตารางที่ 2.2 Examples of Radial Function $R(r)$ with $\sigma = Zr/a_0$

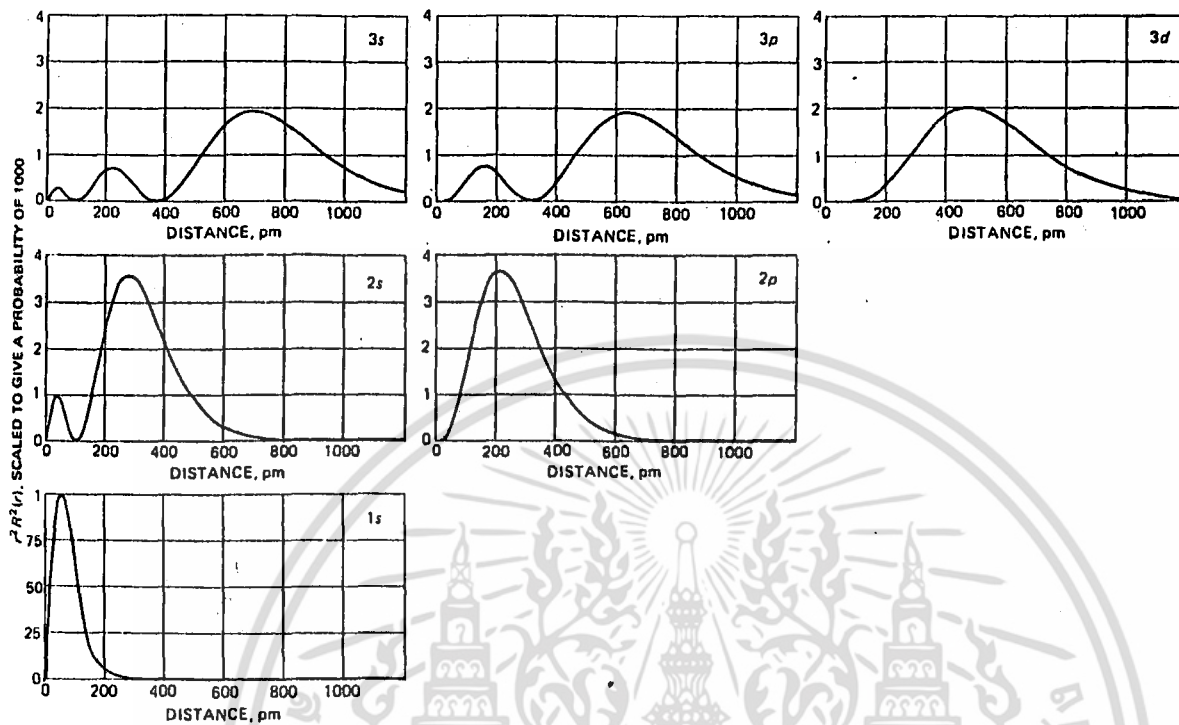
เมื่อแทนฟังก์ชันซึ่งเป็นผลเฉลย ของตารางที่ 2.2 ลงในสมการ (27) จะได้พลังงาน ϵ

$$\epsilon = \frac{-\hbar^2}{2m_e a_0^2} \cdot \frac{1}{n^2} = \frac{m_e z^2}{2\hbar^2} [e^2 / (4\pi\epsilon_0)]^2 \cdot \frac{1}{n^2}$$

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (28)$$



รูปที่ 2.1 The square of the radial part of the wave functions for the $n = 1, 2,$ and 3 states of the hydrogen atom.



รูปที่ 2.2 The radial-distribution functions $r^2R^2(r)$ for hydrogen-atom orbitals

2.3 ฟังก์ชันคลื่นของระบบหลายอิเล็กตรอน และตัวดำเนินการ (Many-electron wave functions and Operators)

หัวข้อนี้จะแนะนำ เนื้อหาพื้นฐาน, เทคนิคพื้นฐาน และสัญลักษณ์ (notation) ของเคมีควอนตัม (Quantum Chemistry) เราพิจารณาโครงสร้างของตัวดำเนินการของระบบหลายอิเล็กตรอน (many-electron operators) หมายถึง ฮามิลโทเนียน (Hamiltonian) และอธิบายรูปแบบฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนหลายตัว (Slater determinants และ linear Combination ของ determinants) เราจะอธิบายการหาสมาชิกของเมตริกซ์ที่เป็นตัวดำเนินการ ระหว่างสเลเตอร์ดีเทอร์มิแนนต์ (Slater determinants) เราจะแนะนำความคิดพื้นฐานของประมาณฮาร์ทรีฟอค์ (Hartree-Fock approximation)

ในหัวข้อย่อย 2.3.1 ปัญหาของอิเล็กตรอน (electronic problem) จะมีขึ้น หมายถึง ปัญหาในการอธิบาย การเคลื่อนอิเล็กตรอนในสนามซึ่งให้นิวเคลียสอยู่กับที่ (fixed nuclear) มันเป็นปัญหาหนึ่งในปัญหาหลักของควอนตัมเคมี ซึ่งเราเริ่มด้วยสมการชโรดิงเจอร์ที่ไม่ขึ้นกับเวลาที่สมบูรณ์ก่อน (full nonrelativistic time-independent schrödinger equation) และนำการประมาณของบอร์น ออพเพนไฮเมอร์ (Born-Oppenheimer approximation) แล้วก็อธิบายประโยคต่างๆ ไปของหลักการกีดกันโดยพอลลี (Pauli exclusion principle) ซึ่งเรียกว่า หลักการไม่สมมาตร (antisymmetry principle) ให้ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนหลายตัว จำเป็นต้องไม่สมมาตรเทียบกับการเปลี่ยนแปลงระหว่าง 2 อิเล็กตรอนใดๆ

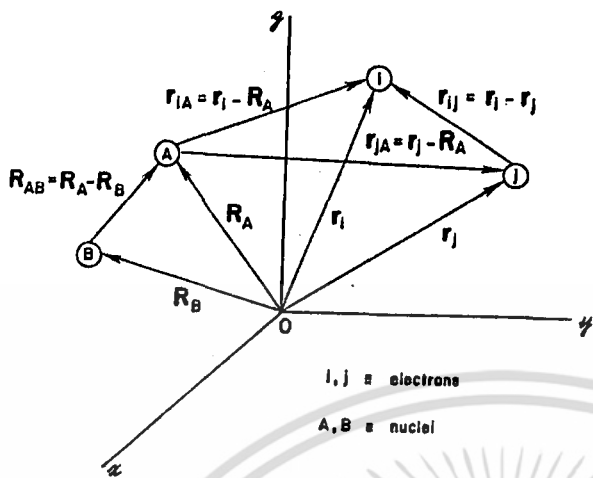
ในหัวข้อ 2.3.2 อธิบายฟังก์ชัน 1 อิเล็กตรอน (spatial and spin orbital) และแนะนำฟังก์ชันของระบบหลายอิเล็กตรอน (many electrons function (Hartree products and Slater determinants) ในทอมของฟังก์ชันของระบบ 1 อิเล็กตรอน (one-electron functions) แล้วก็พิจารณาการประมาณฮาร์ตรี-ฟอก ซึ่งฟังก์ชันคลื่นที่แท้จริง (exact wave functions) ของระบบถูกประมาณโดยสเตเตอร์ ดีเทอร์มิแนนต์เชิงเดี่ยว (Single determinant) และยังอธิบายรายละเอียดของมันอีกด้วย ถึงตรงนี้เราจะอธิบายระบบง่ายๆ ของ minimal basis (1s orbital บนแต่ละอะตอม) ซึ่งจะใช้โมเดลของแอบอินิซิโอ (ab initio model) ของโมเลกุลไฮโดรเจน สุดท้ายเราจะอธิบายการกระจายดีเทอร์มิแนนท์ทวีคูณ (multideterminant expansion) ของฟังก์ชันคลื่นที่แท้จริงของระบบหลายอิเล็กตรอน

2.3.1 ปัญหาเกี่ยวกับอิเล็กตรอน (ELECTRONIC PROBLEM)

สิ่งที่น่าสนใจที่สำคัญ คือ การหาผลเฉลยโดยประมาณของ nonrelativistic time-independent Schrödinger equation

$$\mathcal{H} |\Phi\rangle = \epsilon |\Phi\rangle \quad (29)$$

ซึ่ง \mathcal{H} เป็นตัวดำเนินการ ฮาร์มิลโทเนียน สำหรับระบบนิวเคลียส (nuclei) และอิเล็กตรอนที่อธิบายโดย เวกเตอร์ตำแหน่ง (position vectors), R_A และ r_i ตามลำดับ ระบบพิกัด (coordinate systems) ของโมเลกุลแสดงดังรูป 2.3 ระยะทางระหว่างอิเล็กตรอนตัวที่ i และนิวเคลียส ตัวที่ A คือ $r_{iA} = |r_{iA}| = |r_i - R_A|$ และระยะระหว่างอิเล็กตรอน ตัวที่ i และ j คือ $r_{ij} = |r_i - r_j|$



รูปที่ 2.3 A molecular coordinate system

และระยะทางระหว่างนิวเคลียส A และ นิวเคลียส B คือ $R_{AB} = |R_A - R_B|$
 ในอะตอมมิก ยูนิต (Atomic units) ชาร์จอิเล็กตรอน สำหรับ N อิเล็กตรอนและ
 M นิวเคลียส คือ

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} = & -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \\
 & + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}
 \end{aligned}
 \tag{30}$$

M_A - อัตราส่วนมวลของนิวเคลียส A กับมวลของอิเล็กตรอน

Z_A - เลขอะตอมของนิวเคลียส

ลาปลาเชียน โอเปอเรเตอร์ (Laplacian operators) ∇_i^2 และ ∇_A^2 เป็นอนุพันธ์เทียบกับพิกัดของอิเล็กตรอน i และนิวเคลียส A เทอมแรกในสมการ (30) เป็นตัวดำเนินการสำหรับพลังงานจลน์ ของอิเล็กตรอน, เทอมที่ 2 เป็นตัวดำเนินการสำหรับพลังงานจลน์ของนิวเคลียส เทอมที่ 3 แทนแรงดึงดูดทางคูลอมบ์ ระหว่างอิเล็กตรอน และนิวเคลียส, เทอมที่ 4 และ 5 แทนแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอน และระหว่างนิวเคลียสด้วยกัน ตามลำดับ



2.3.1.1 หนึ่งหน่วยอะตอม (Atomic Units)

หน่วยที่ใช้ซึ่งเป็นที่นิยม คือ อะตอมมิก ยูนิต เพื่อที่แสดงให้เห็นว่า หน่วยนี้มาได้อย่างไร โดยพิจารณาสมการไชรดิงเงอร์ สำหรับไฮโดรเจนอะตอม ในหน่วย เอสไอ (SI units) คือ

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e \lambda^2} \nabla'^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda r'} \right] \phi' = \mathcal{E} \phi' \quad (31)$$

ซึ่ง \hbar เป็น ค่าคงที่ของพลังค์หารด้วย 2π , m_e เป็น มวลของอิเล็กตรอน, $-e$ เป็นประจุของอิเล็กตรอน เพื่อคำนวณสมการนี้เป็นแบบไม่มีหน่วย (dimensionless form) เราให้ $x, y, z \rightarrow \lambda x', \lambda y', \lambda z'$ จะได้

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla'^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r'} \right] \phi = \mathcal{E} \phi \quad (32)$$

ค่าคงที่หน้าตัวดำเนินการ พลังงานจลน์ และพลังงานศักย์ สามารถแยกตัวประกอบ และเลือก λ เป็น

$$\frac{\hbar^2}{m_e \lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda} = \mathcal{E}_a \quad (33)$$

ซึ่ง \mathcal{E}_a เป็น 1 หน่วยอะตอมของพลังงาน เรียกว่า Hartree แก่สมการ (33) หาก λ จะได้

$$\lambda = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = a_0 \quad (34)$$

ดังนั้น λ จึงเป็นรัศมีบอร์น (Bohr radius), a_0 ซึ่งเป็น 1 หน่วยอะตอมของความยาว เรียกว่า บอร์รัศมี ดังนั้นสุดท้ายจะได้

$$\mathcal{E}_a \left[-\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right] \phi' = \mathcal{E} \phi' \quad (35)$$

ถ้าเราให้ $\mathcal{E}' = \mathcal{E}/\mathcal{E}_a$, เราจะได้สมการที่ไม่มีหน่วย (dimensionless eq.)

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right) \phi' = \mathcal{E}' \phi' \quad (36)$$

ซึ่งเป็นสมการชโรดิงเจอร์ ใน 1 หน่วยอะตอม (atomic units) โดยผลเฉลยของสมการนี้ สำหรับสภาวะพื้นของอะตอมไฮโดรเจนได้พลังงาน $\mathcal{E}' = -0.5$ atomic units หรือ เท่ากับ -0.5 Hartrees ซึ่งเราได้แสดงการเปลี่ยนตัวประกอบ x ระหว่างหน่วยอะตอม และเอสไอ ยูนิต ในตารางที่ 3 เช่น ค่าเอสไอ ของปริมาณ Q ใดๆ สัมพันธ์กับค่าใน 1 หน่วยอะตอม Q' โดย

$$Q = XQ' \quad (37)$$

Physical quantity	Conversion factor X	Value of X (SI)
Length	a_0	5.2918×10^{-11} m
Mass	m_e	9.1095×10^{-31} kg
Charge	e	1.6022×10^{-19} C
Energy	\mathcal{E}_a	4.3598×10^{-18} J
Angular momentum	\hbar	1.0546×10^{-34} Js
Electric dipole moment	ea_0	8.4784×10^{-30} Cm
Electric polarizability	$e^2 a_0^3 \mathcal{E}_a^{-1}$	1.6488×10^{-41} C ² m ³ J ⁻¹
Electric field	$\mathcal{E}_a e^{-1} a_0^{-1}$	5.1423×10^{11} V m ⁻¹
Wave function	$a_0^{-3/2}$	2.5978×10^{15} m ^{-3/2}

ตาราง 2.3 conversion of atomic units to SI units

ตัวประกอบที่เปลี่ยนเป็นหน่วยอื่น ซึ่งไม่สัมพันธ์กับหน่วย เอส ไอ แต่จำเป็นต้องใช้ มีดังนี้

1 หน่วยอะตอม ของความยาว	-	0.52917 Angstrom (Å)
1 หน่วยอะตอม ของโคโพล โมเมนต์	-	2.5418 Debyes (D)
1 หน่วยอะตอม ของพลังงาน	-	27.211 electron Volts (ev)
หรือ	-	627.51 kcal/mole

2.3.1.2 การประมาณโดย บอร์น ออปเพนไฮเมอร์ (The Born-Oppenheimer Approximation)

การประมาณโดย บอร์น ออปเพนไฮเมอร์ เนื่องจาก นิวเคลียส มีมวลหนักกว่าอิเล็กตรอน มันจึงเคลื่อนที่ช้ามาก ดังนั้น เพื่อเป็นการประมาณที่ดี จึงคิดพิจารณาว่า อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในสนามที่นิวเคลียสอยู่กับที่ จากการประมาณดังกล่าวนี้จะได้ว่า เทอมที่ 2 ของสมการ (30) ซึ่งเป็นพลังงานจลน์ของนิวเคลียสสามารถตัดทิ้งได้ และเทอมสุดท้ายของ (30) ซึ่งเป็นแรงผลักระหว่างนิวเคลียสเอง สามารถพิจารณาเป็นค่าคงที่ ซึ่งค่าคงที่ใดๆ ที่เพิ่มเข้าไปในตัวดำเนินการนั้น เป็นเพียงการเพิ่มตัวดำเนินการค่าไอเกินเท่านั้น ไม่เกี่ยวกับตัวดำเนินการฟังก์ชันไอเกินเลย เทอมที่เหลือใน (30) ถูกเรียกว่า อิเล็กทรอนิกส์ ฮามิลโทเนียน (electronic Hamiltonian) หรือ ฮามิลโทเนียน ที่อธิบายการเคลื่อนที่ของ N อิเล็กตรอนในสนามของ M จุดประจุ

$$\mathcal{H}_{\text{elec}} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (38)$$

ผลเฉลยของ สมการไชร์ดิงเจอร์พัวพันธ์กับ อิเล็กตรอนิก ฮามิลโทเนียน

$$\mathcal{H}_{elec}\Phi_{elec} = \mathcal{E}_{elec}\Phi_{elec} \quad (39)$$

คือ ฟังก์ชันเคลื่อนที่ของ อิเล็กตรอน (electronic wave function)

$$\Phi_{elec} = \Phi_{elec}(\{r_i\}; \{R_A\}) \quad (40)$$

ซึ่งอธิบายการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและขึ้นกับ อิเล็กตรอนิก โคออร์ดิเนต โดยชัดแจ้ง (electronic coordinates explicitly) แต่ขึ้นอยู่กับนิวเคลียร์ โคออร์ดิเนต โดยพารามิเตอร์ (nuclear coordinates parametrically) เช่นเดียวกับพลังงานของ อิเล็กตรอน (electronic energy)

$$\mathcal{E}_{elec} = \mathcal{E}_{elec}(\{R_A\}) \quad (41)$$

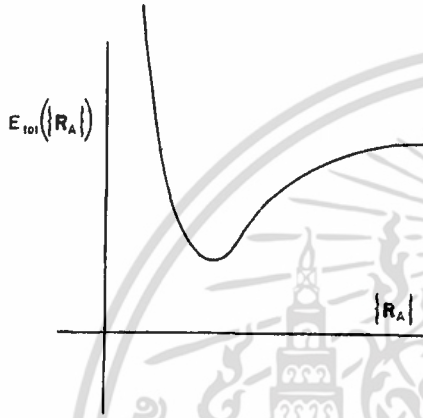
ซึ่งขึ้นอยู่กับ R_A โดยพารามิเตอร์ หมายความว่า สำหรับการเตรียมนิวเคลียสที่ต่างกัน Φ_{elec} เป็นฟังก์ชันต่างๆ ของอิเล็กตรอนิก โคออร์ดิเนต ไม่ปรากฏนิวเคลียร์โคออร์ดิเนตอย่างชัดแจ้งใน Φ_{elec} และพลังงานรวมสำหรับนิวเคลียสที่ไม่เคลื่อนที่อยู่กับที่ จำเป็นต้องรวมค่าคงที่ของแรงผลัทางนิวเคลียร์ด้วย

$$\mathcal{E}_{tot} = \mathcal{E}_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (42)$$

ตั้งแต่สมการ (38) ถึง (42) เป็นปัญหาของอิเล็กตรอนซึ่งเรากำลังสนใจอยู่ ถ้าหากมันแก้ปัญหานี้ได้ มันก็สามารถแก้ปัญหาสำหรับนิวเคลียส ที่เคลื่อนที่ได้ภายใต้สมมติฐานอันเดียวกันกับที่ใช้สร้างปัญหาของอิเล็กตรอน เมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนที่เร็วกว่านิวเคลียส มันคือ การประมาณด้วยสาเหตุใน (30) เพื่อแทนพิกัดของอิเล็กตรอน โดยค่าเฉลี่ยของมันเฉลี่ยบนฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนซึ่งมันกำเนิดนิวเคลียร์ฮามิลโทเนียน สำหรับนิวเคลียสที่เคลื่อนที่ในสนามของอิเล็กตรอนโดยเฉลี่ย

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{\text{nucl}} &= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \left\langle - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle \\
&+ \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\
&= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \mathcal{E}_{\text{elec}}(\{\mathbf{R}_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\
&= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \mathcal{E}_{\text{tot}}(\{\mathbf{R}_A\})
\end{aligned} \tag{43}$$

พลังงานรวม $\mathcal{E}_{\text{tot}}(\{\mathbf{R}_A\})$ จะให้พลังงานศักย์สำหรับการเคลื่อนที่ของนิวเคลียส ฟังก์ชันนี้ตั้ง
เป็นพลังงานศักย์ที่ผิว ดังที่แสดงไว้ในรูป 2.4



รูปที่ 2.4 Schematic illustration of a potential surface

ดังนั้น นิวเคลียส ในการประมาณของ บอร์น ออพเพนไฮเมอร์ ที่เคลื่อนบนพลังงานศักย์ที่ผิว ได้
จากการแก้ปัญหของอิเล็กตรอน โดยผลเฉลยของสมการชโรดิงเงอร์ของนิวเคลียส

$$\mathcal{H}_{\text{nucl}} \Phi_{\text{nucl}} = \mathcal{E} \Phi_{\text{nucl}} \tag{44}$$

อธิบายการสั่น การหมุน และการเคลื่อนย้ายของโมเลกุล

$$\Phi_{\text{nucl}} = \Phi_{\text{nucl}}(\{\mathbf{R}_A\}) \tag{45}$$

และ \mathcal{E} เป็นพลังงานรวมที่ได้จากการประมาณโดยบอร์น ออพเพนไฮเมอร์ของสมการ (29) ซึ่ง
รวมพลังงานทางไฟฟ้า, การสั่น, การหมุน, การเคลื่อนย้าย และการประมาณที่สอดคล้อง
กับฟังก์ชันคลื่นรวมของ (29) คือ

$$\Phi(\{r_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) = \Phi_{\text{elec}}(\{r_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) \Phi_{\text{nucl}}(\{\mathbf{R}_A\}) \tag{46}$$

ตั้งแต่ต่อไป เราจะไม่พิจารณาปัญหาการสั่น-การหมุน แต่จะมุ่งไปยังปัญหาของอิเล็กตรอนใน
(39) ถึง (42) ดังนั้นเราจึงไม่ต้องห้อย elec และพิจารณาเพียงอิเล็กตรอนิก ฮามิลโทเนียน
และฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอน

2.3.1.3 หลักความไม่สมมาตร หรือหลักการกีดกันของพอลลี
(The Antisymmetry or Pauli Exclusion Principle)

อิเล็กตรอนิก ฮามิลโทเนียน ในสมการ (38) ขึ้นอยู่กับพิกัดพิเศษ (Spatial coordinates) ของอิเล็กตรอนเพียงเท่านั้น และจะให้สมบูรณก็ต่อระบบสปินของมันด้วย โดยฟังก์ชันสปิน $\alpha(\omega)$ และ $\beta(\omega)$ สอดคล้องกับสปินขึ้น (spin up) และสปินลง (spin down) ตามลำดับ ซึ่งเป็นฟังก์ชันของตัวแปรที่ไม่ระบบสปิน ω โดยฟังก์ชันทั้ง 2 เป็นฟังก์ชันสปินที่สมบูรณ และเป็นออร์โธนอร์มอล (orthonormal)

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\alpha(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\beta(\omega) = 1 \quad (47a)$$

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad (47b)$$

และ

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\beta(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\alpha(\omega) = 0 \quad (48a)$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \quad (48b)$$

ซึ่ง อิทีเกชัน ถูกใช้ในรูปแบบ (formal way) ในรูปแบบนี้ อิเล็กตรอนถูกอธิบาย ไม่ใช่เพียง 3 พิกัดพิเศษ r แต่ยั้งรวมอีก 1 พิกัดสปิน ω เราได้แสดง 4 พิกัดนี้ เป็น

$$x = \{r, \omega\} \quad (49)$$

ฟังก์ชันคลื่นสำหรับระบบ N อิเล็กตรอน คือ ฟังก์ชันของ X_1, X_2, \dots, X_N ซึ่งเราจะเขียนเป็น $\Phi (X_1, X_2, \dots, X_N)$

เนื่องจากตัวดำเนินการ ฮามิลโทเนียน ไม่ได้อ้างถึงสปินและฟังก์ชันคลื่นที่สร้างอย่างง่าย และขึ้นกับสปิน ไม่ได้นำไปไหน ซึ่งทฤษฎีที่สอดคล้องกันนี้สามารถเกิดขึ้น ถ้าเราสร้างข้อกำหนดเพิ่มขึ้นบน ฟังก์ชันคลื่น คือ ฟังก์ชันคลื่นของหลายอิเล็กตรอน จำเป็นต้องมีความไม่สมมาตรเทียบกับการเปลี่ยนแปลงระหว่างพิกัด X (ทั้งสเปซ และสปิน) ของ 2 อิเล็กตรอนใดๆ

$$\Phi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\Phi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N) \quad (50)$$

ข้อกำหนดนี้ บางครั้งเรียกว่า หลักการไม่สมมาตร เป็นประโยคทั่วไปของหลักการกีดกันของพอลลี มันเป็นสิ่งยืนยันที่ไม่ขึ้นต่อกันของกลศาสตร์ควอนตัม ดังนั้นฟังก์ชันคลื่นที่แท้จริงนั้นไม่เพียงแต่สอดคล้องกับสมการชโรดิงเจอร์ มันยังเป็นการไม่สมมาตร ในลักษณะของสมการ (50) ดังที่เราจะเห็นข้อกำหนดการไม่สมมาตร เป็นไปตามโดยง่ายในการใช้ สเตเตอร์ ดีเทอร์มิแนนท์

2.3.2 ออร์บิทัล, สแลเตอร์ ดีเทอร์มิแนนท์ และ เบซิชฟังก์ชัน

(Orbitals, Slater Determinants and Basis Function)

ในหัวข้อนี้ เราจะกล่าวถึงวิธีการใช้ชื่อ, ระเบียบแบบแผน และการปฏิบัติสำหรับการเขียนฟังก์ชันคลื่นที่ใช้อธิบายอิเล็กตรอนหลายตัว ซึ่งจะพิจารณาเพียงฟังก์ชันคลื่นหลายอิเล็กตรอนที่เป็นทั้งสแลเตอร์ ดีเทอร์มิแนนท์เชิงเดียว และการรวมกันเชิงเส้นของ สแลเตอร์ ดีเทอร์มิแนนท์ อย่างไรก็ตามเราก็ต้องพิจารณาฟังก์ชันคลื่น สำหรับอิเล็กตรอนตัวเดียวก่อน

2.3.2.1 สปิน ออร์บิทัล และ สเปเชียล ออร์บิทัล

(Spin Orbital and Spatial Orbital)

เรากำหนดออร์บิทัลเป็นฟังก์ชันคลื่นสำหรับอนุภาคเดียว, อิเล็กตรอนเนื่องจากเกี่ยวข้องกับโครงสร้างโมเลกุลทางอิเล็กทรอนิกส์ เราจะใช้โมเลกุลออร์บิทัล สำหรับฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนในโมเลกุล สเปเชียล ออร์บิทัล $\psi_i(\mathbf{r})$ เป็นฟังก์ชันของเวกเตอร์ตำแหน่ง \mathbf{r} และอธิบายการกระจายพิเศษ (spatial-distribution) ของอิเล็กตรอน เช่น $|\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$ เป็นโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนในปริมาตรเล็กๆ $d\mathbf{r}$ รอบๆ \mathbf{r} สเปเชียล โมเลกุลออร์บิทัลจะถูกสมมติอยู่ในรูป ออร์โธนอร์มอล เซต

$$\int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij} \quad (51)$$

ถ้าเซตของสเปเชียล ออร์บิทัล $\{\psi_i\}$ สมบูรณ์แล้ว ฟังก์ชันโดยไม่ว่าจะจริงใดๆ สามารถกระจายเป็น

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^K a_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (52)$$

ซึ่ง a_i เป็นค่าคงที่ โดยทั่วๆ ไป เซตต้องมีไม่จำกัด ถึงจะสมบูรณ์ อย่างไรก็ตามในทางปฏิบัติเราไม่เคยได้ค่าเซตที่สมบูรณ์เลย เพียงแต่เซตจำกัด $\{\psi_i \mid i = 1, 2, 3, \dots, K\}$ ของ K ออร์บิทัลดังกล่าว เซตจำกัดนี้เป็นเพียงการวัดในส่วนของสเปซที่สมบูรณ์ แต่เราไม่สามารถอธิบายผลได้โดยชัดเจน ภายในสเปซย่อยที่วัดโดยเซตจำกัด ของออร์บิทัล

เพื่ออธิบายอิเล็กตรอนให้สมบูรณ์ ก็ต้องระบุสปินของมันด้วย เซตที่สมบูรณ์ที่ใช้อธิบายสปินของอิเล็กตรอน ประกอบด้วย 2 ออร์โธนอร์มอล ฟังก์ชัน $\alpha(\omega)$, $\beta(\omega)$ คือ spin \uparrow และ spin \downarrow โดยฟังก์ชันคลื่นสำหรับอิเล็กตรอนที่อธิบายทั้งการกระจายพิเศษ และสปินของมัน เป็นสปินออร์บิทัล, $\chi(\mathbf{x})$ ซึ่ง \mathbf{x} ี่ทั้งสเปซ และสปิน โคออร์ดิเนต (ดูสมการ (49)) จากแต่ละสเปเชียล ออร์บิทัล, $\psi(\mathbf{r})$ มันสามารถสร้างได้ 2 รูปที่ต่างกัน คือ สปินขึ้นและสปินลง โดยการคูณด้วย α และ β สปินตามลำดับ นั่นคือ

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \text{or} \\ \psi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (53)$$

ให้เซตของ K สเปเชียล ออร์บิตอล $\{ \psi_i | i=1, 2, \dots, K \}$ ดังนั้น มันสามารถ สร้างได้ $2K$ สปิน ออร์บิตอล $\{ \chi_j | j=1, 2, \dots, 2K \}$ เป็น

$$\left. \begin{aligned} \chi_{2i-1}(\mathbf{x}) &= \psi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(\mathbf{x}) &= \psi_i(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{aligned} \right\} i = 1, 2, \dots, K \quad (54)$$

ถ้า สเปเชียล ออร์บิตอล เป็นออร์โธนอร์มอล ดังนั้นจึงเป็นสปิน ออร์บิตอล ดังนี้

$$\int d\mathbf{x} \chi_i^*(\mathbf{x})\chi_j(\mathbf{x}) = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (55)$$

2.3:2.2 ผลคูณฮาร์ทรี (Hartree Products)

เราได้เห็นการอธิบายฟังก์ชันคลื่น ด้วยอิเล็กตรอนเดี่ยวเป็นสปิน ออร์บิตอลมาแล้ว ต่อไปเราจะพิจารณาฟังก์ชันคลื่นสำหรับกลุ่มอิเล็กตรอน คือ ฟังก์ชันคลื่น N อิเล็กตรอน ก่อนที่จะไปพิจารณารูปแบบฟังก์ชันคลื่นที่แท้จริง สำหรับระบบที่มีแรงกระทำต่อกันที่สมบูรณ์ อันดับแรกให้เราพิจารณาระบบที่ง่ายกว่าประกอบด้วย อิเล็กตรอนที่ไม่มีอันตรกิริยาต่อกัน มีฮาร์มิลโทเนียนเป็น

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (56)$$

ซึ่ง $h(i)$ เป็นตัวดำเนินการที่อธิบายพลังงานจลน์ และพลังงานศักย์ของอิเล็กตรอน i ถ้าเราไม่สนใจแรงผลักรหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน และอิเล็กตรอนทอโรนิกฮาร์มิลโทเนียนที่สมบูรณ์ก็เหมือนกับสมการนี้ ในทางกลับกัน $h(i)$ อาจเป็นฮาร์มิลโทเนียนยังผลของ 1 อิเล็กตรอนที่รวมประสิทธิผลของแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอน โดยวิธีเฉลี่ยบางวิธี

ตอนนี้ตัวดำเนินการ $h(i)$ จะมีเซตฟังก์ชันไอเกนที่เราสามารถทำเป็นเซตของสปิน ออร์บิตอล χ_j .

$$h(i)\chi_j(x_i) = \epsilon_j\chi_j(x_i) \quad (57)$$

เนื่องจาก \mathcal{H} เป็นผลรวมของ ฮาร์มิลโทเนียน 1 อิเล็กตรอน ดังนั้นฟังก์ชันคลื่น คือ ผลคูณของ สปิน ออร์บิตอล สำหรับแต่ละอิเล็กตรอน

$$\mathcal{H}\Psi^{\text{HP}} = E\Psi^{\text{HP}} \quad (58)$$

เป็นฟังก์ชันไอเกน ของ \mathcal{H} ,

$$\Psi^{\text{HP}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) \cdots \chi_N(\mathbf{x}_N) \quad (59)$$

ด้วยค่าไอเกน E ซึ่งเป็นผลรวมของพลังงานสปิน ออร์บิตอลของแต่ละสปิน ออร์บิตอลที่ปรากฏใน ψ^{HP}

$$E = \epsilon_i + \epsilon_j + \dots + \epsilon_k \quad (60)$$

ฟังก์ชันคลื่นของหลายอิเล็กตรอน ดังกล่าวอยู่ในเทอมผลคูณฮาร์ตรีด้วยอิเล็กตรอนหนึ่ง ที่อธิบายโดยสปิน ออร์บิตอล χ_i และอิเล็กตรอนสอง ถูกอธิบายด้วย χ_j เป็นต้น ผลคูณฮาร์ตรีไม่มีความสัมพันธ์หรือเป็นอิสระฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนอิสระ (Independent-electron wave function) เพราะว่า

$$|\psi^{HP}(x_1, \dots, x_N)|^2 dx_1 \cdots dx_N$$

ซึ่งก็คือ โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนหนึ่ง ในปริมาตรเล็กๆ dx_1 ที่ x_1 อิเล็กตรอนสองใน dx_2 เป็นต้น ซึ่ง

$$|\chi_i(x_1)|^2 dx_1 |\chi_j(x_2)|^2 dx_2 \cdots |\chi_k(x_N)|^2 dx_N$$

เท่ากับผลคูณของความน่าจะเป็น dx_1 คู่กับความน่าจะเป็นที่อิเล็กตรอน สองอยู่ใน dx_2 เป็นต้น คล้ายกับโอกาสที่จะพบ เอช (ace) โพธิ์แดงเป็น 1/52 เท่ากับ โอกาสที่จะจั่วพบเอช (1/13) คู่กับโอกาสจั่วพบ โพธิ์แดง (1/4) เนื่องจากโอกาสของไฟเป็น เอช เป็นอิสระหรือไม่เกี่ยวกับโอกาสที่จั่วพบโพธิ์แดง โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนหนึ่งที่จุดในสเปซเป็นอิสระกับตำแหน่งอิเล็กตรอนสอง เมื่อฟังก์ชันคลื่นของผลคูณฮาร์ตรี ถูกใช้ในสภาพความจริงอิเล็กตรอนหนึ่งและอิเล็กตรอนสองจะผละออกจากกันทันที โดยอันตรกิริยาทางคูลอมบ์ และอิเล็กตรอนหนึ่งจะหลีกเลี่ยงแดนของสเปซ ที่ครอบครองโดยอิเล็กตรอนสอง ดังนั้นการเคลื่อนที่ของ 2 อิเล็กตรอนจึงมีความสัมพันธ์กันอย่างซัดเซง

การสมมติอิเล็กตรอนอิสระ และฮามิลโทเนียนของสมการ (56) ยังคงมีข้อบกพร่องขั้นพื้นฐานในผลคูณฮาร์ตรี ไม่นับอิเล็กตรอนที่มีความแตกต่างกัน แต่อิเล็กตรอนหนึ่งที่แตกต่างกันถูกระบุเป็น สปิน ออร์บิตอลที่ถูกครอบครอง (occupying spin orbital) χ_i , อิเล็กตรอนสองเป็น χ_j เป็นต้น หลักการไม่สมมาตรไม่มีความแตกต่างระหว่างอิเล็กตรอนที่เหมือนกันและข้อกำหนดที่ฟังก์ชันคลื่นอิเล็กตรอนเป็นการไม่สมมาตร (เปลี่ยนเครื่องหมาย) เทียบกับการเปลี่ยนของสเปซ และสปิน โคออร์ดิเนตของ 2 อิเล็กตรอนใดๆ

2.3.2.3 สเลเตอร์ ดีเทอร์มิแนนต์ (Slater determinants)

ผลคูณฮาร์ตรี ไม่มีความสอดคล้องกับหลักความไม่สมมาตร อย่างไรก็ตามเราได้ฟังก์ชันคลื่นที่ไม่สมมาตร (antisymmetrized wave functions) ที่ถูกต้องดังต่อไปนี้ พิจารณากรณี 2 อิเล็กตรอนซึ่งเราครอบครองสปิน ออร์บิตอล χ_i และ χ_j ถ้าเราใส่อิเล็กตรอนหนึ่งลงใน χ_i และอิเล็กตรอนสองใน χ_j เราจะได้

$$\Psi_{12}^{HP}(x_1, x_2) = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2) \quad (61a)$$

อีกทางหนึ่ง ถ้าเราใส่ อิเล็กตรอน หนึ่งใน χ_j และอิเล็กตรอน สองใน χ_j เราจะได้

$$\Psi_{21}^{HP}(x_1, x_2) = \chi_i(x_2)\chi_j(x_1) \quad (61b)$$

แต่ละผลคูณ ฮาร์ทรีมีความแตกต่างอย่างชัดเจนระหว่างอิเล็กตรอน อย่างไรก็ตามเราก็ได้ฟังก์ชันคลื่นซึ่งไม่ใช่ และสอดคล้องกับข้อกำหนดของหลักการไม่สมมาตร ทำโดยการรวม 2 ผลคูณฮาร์ทรีเข้าด้วยกัน

$$\Psi(x_1, x_2) = 2^{-1/2}(\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) - \chi_j(x_1)\chi_i(x_2)) \quad (62)$$

ตัวประกอบ $2^{-1/2}$ เป็นตัวประกอบแบบอย่าง (normalization factor) เครื่องหมายลบ หมายถึงว่า เป็น $\Psi(x_1, x_2)$ เป็นการไม่สมมาตรเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงระหว่างพิกัดของอิเล็กตรอนหนึ่ง และ สอง

$$\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1) \quad (63)$$

จากสมการ (62) มันเป็นหลักฐานว่าฟังก์ชันคลื่นจะหายไป ถ้าหากอิเล็กตรอนทั้งสองเข้าครอบครอง สปิน ออร์บิตอล เดียวกัน (ถ้า $i = j$) ดังนั้นข้อกำหนดความไม่สมมาตรก็นำไปสู่หลักการกีดกันของพอลลีโดยทันที ซึ่งก็คือ มีอิเล็กตรอนไม่มากกว่า 1 ที่สามารถเข้าครอบครอง สปิน ออร์บิตอล ได้

ฟังก์ชันคลื่น ที่ไม่สมมาตร ของสมการ (62) สามารถเขียนใหม่เป็น

$$\Psi(x_1, x_2) = 2^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) \end{vmatrix} \quad (64)$$

และเรียกว่า สเลเตอร์ ดีเทอร์มิแนนท์ (Slater determinant) สำหรับ N อิเล็กตรอน

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \dots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \dots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \dots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (65)$$

ตัวประกอบ $(N!)^{-1/2}$ เป็นตัวประกอบแบบอย่าง ซึ่งสเตเตอร์ ดีเทอร์มิแนนต์นี้ มี N อิเล็กตรอน เข้าครอบครอง N สปิน ออร์บิตอล $(\chi_i, \chi_j, \dots, \chi_k)$ โดยไม่ระบุว่า อิเล็กตรอนอยู่ ออร์บิตอลไหน สังเกตว่า แถวของดีเทอร์มิแนนต์ ระบุด้วยอิเล็กตรอน โดยแถวแรก (x_1) และที่แถว 2 เป็น (x_2) เป็นต้น และคอลัมน์ถูกระบุด้วย สปิน ออร์บิตอลโดยคอลัมน์แรกระบุ เป็น (χ_i) และคอลัมน์ที่ 2 ระบุเป็น (χ_j) เป็นต้น การเปลี่ยนพิกัดระหว่าง 2 อิเล็กตรอน สอดคล้องกับการสลับแถวของดีเทอร์มิแนนต์ ซึ่งเครื่องหมายดีเทอร์มิแนนต์ จะเปลี่ยนได้ด้วย ดังนั้นสเตเตอร์ ดีเทอร์มิแนนต์ กับข้อกำหนดของหลักการไม่สมมาตร จึงมาพบกัน โดยมี 2 อิเล็กตรอนเข้าครอบครองสปิน ออร์บิตอลเดียวกัน สอดคล้องกับการมี 2 คอลัมน์ของดีเทอร์มิแนนต์เท่ากันนั่นคือ ดีเทอร์มิแนนต์เท่ากับ 0 ดังนั้นสรุปได้ว่า ไม่มีอิเล็กตรอนมากกว่า 1 ตัวที่ เข้าครอบครอง สปิน ออร์บิตอล (หลักการกีดกันของพอลลี) มันจะสะดวกกว่า ถ้าจะแนะนำ สัญลักษณ์ (notation) สั้นๆ สำหรับสเตเตอร์ ดีเทอร์มิแนนต์แบบอย่าง ซึ่งรวมค่าคงที่ของการเป็นแบบอย่าง และแสดงเพียงสมาชิกเส้นทแยงมุมของดีเทอร์มิแนนต์

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) \dots \chi_k(x_N)| \quad (66)$$

ถ้าเราเลือกอิเล็กตรอนที่ระบุเป็นลำดับ x_1, x_2, \dots, x_N เสมอแล้ว สมการ (66) ก็สามารถ ทำให้สั้นกว่าอีกเป็น

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\chi_i \chi_j \dots \chi_k| \quad (67)$$

เนื่องจากการสลับ 2 คอลัมน์ใดๆ จะเปลี่ยนเครื่องหมายของดีเทอร์มิแนนต์ ดังนั้น ลำดับของ สปิน ออร์บิตอล ที่ระบุในสมการ (67) จะสำคัญมาก และคุณสมบัติความไม่สมมาตรของ ดีเทอร์มิแนนต์ เป็น

$$| \dots X_m \dots X_n \dots | = - | \dots X_n \dots X_m \dots | \quad (68)$$

ภายในเครื่องหมาย สเตเตอร์ ดีเทอร์มิแนนต์ ถูกระบุอย่างสมบูรณ์โดย สปิน ออร์บิตอล จากสิ่ง ที่มันถูกสร้างขึ้น (คือ สปิน ออร์บิตอล ที่ถูกครอบครอง) สเตเตอร์ ดีเทอร์มิแนนต์ ถูกสร้างจาก ออร์โธนอร์มอล สปิน ออร์บิตอล (orthonormal spin orbitals) ที่เป็นแบบอย่าง (normalized) และสเตเตอร์ ดีเทอร์มิแนนต์ ของ N อิเล็กตรอน ที่มี ออร์โธนอร์มอล สปิน ออร์บิตอล ต่าง ๆ กัน จะเข้าครอบครองเป็น ออร์โธนอร์มอล (orthogonal)

เราได้เห็นแล้วว่า ผลคูณฮาร์ตรีเป็นฟังก์ชันคลื่น อิเล็กตรอนอิสระ (independent-electron wave function) โดยตรง เนื่องจากโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนหนึ่ง ใน dx_1 ที่ x_1 , อิเล็กตรอนสอง ใน dx_2 ที่ x_2 ในเวลาเดียวกัน เป็นต้น เท่ากับผลคูณของโอกาสของ อิเล็กตรอนหนึ่ง อยู่ใน dx_1 , อิเล็กตรอนสอง อยู่ใน dx_2 เป็นต้น การทำความเข้าใจความไม่สมมาตรของผล คูณฮาร์ตรี เพื่อให้ได้สเตเตอร์ ดีเทอร์มิแนนต์ เกิดจากการแลกเปลี่ยนผล (effect) ที่เป็น อย่างนั้น เพราะว่ามันเกิดจากข้อกำหนด $|\Psi|^2$ มีค่าไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อแลกเปลี่ยน สเปซ และ

สปิน คอโรออร์ดิเนต ของ 2 อิเล็กตรอนใดๆ ในกรณีเฉพาะสเตอริโอเทอริมีเนนทร์รวมกับความสัมพัทธ์ร่วมกันในการแลกเปลี่ยน ซึ่งหมายความว่า การเคลื่อนที่ของสองอิเล็กตรอนด้วยทิศสปินที่ขนานกันมีความสัมพันธ์ร่วมกัน เนื่องจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่มีทิศสปินที่ตรงข้ามกัน ยังคงไม่มีความสัมพันธ์ร่วมกัน ทำให้อ้างถึงฟังก์ชันคลื่นที่เป็น ตีเทอริมีเนนทร์เชิงเดี่ยว เป็นฟังก์ชันคลื่นที่ไม่มีความสัมพันธ์ร่วมกัน

เพื่อให้สัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงร่วมกัน เราจะกลับไปหาผลของความไม่สมมาตรของผลคูณ ฮาร์ทรี บนความหนาแน่นของอิเล็กตรอน พิจารณาตีเทอริมีเนนทร์ ของ 2 อิเล็กตรอน ซึ่ง สปิน ออร์บิตอล χ_1 และ χ_2 ถูกครอบครอง

$$\Psi(x_1, x_2) = |\chi_1(x_1)\chi_2(x_2)\rangle \quad (69)$$

ถ้าหาก 2 อิเล็กตรอนมีสปิน ตรงกันข้ามกัน และเข้าครอบครอง สเตอริโอ ออร์บิตอล ต่างกัน

$$\chi_1(x_1) = \psi_1(r_1)\alpha(\omega_1) \quad (70)$$

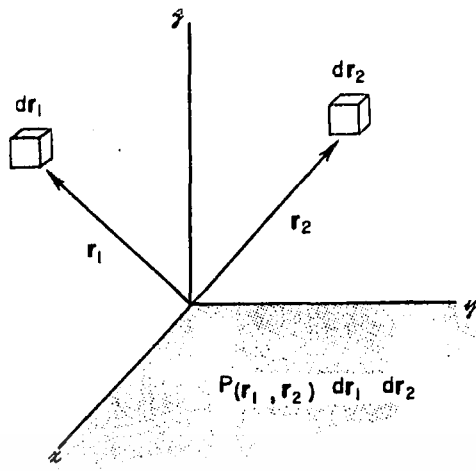
$$\chi_2(x_2) = \psi_2(r_2)\alpha(\omega_2) \quad (71)$$

แล้วกระจาย ตีเทอริมีเนนทร์ จะได้

$$|\Psi|^2 dx_1 = \frac{1}{2} |\psi_1(r_1)\alpha(\omega_1)\psi_2(r_2)\beta(\omega_2) - \psi_1(r_2)\alpha(\omega_2)\psi_2(r_1)\beta(\omega_1)|^2 dx_1 dx_2 \quad (72)$$

สำหรับโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนหนึ่งใน dx_1 และอิเล็กตรอนสองใน dx_2 ในเวลาเดียวกันให้ $P(r_1, r_2) dr_1 dr_2$ เป็นโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนหนึ่ง ใน dr_1 ที่ r_1 พร้อมกับอิเล็กตรอนสองใน dr_2 ที่ r_2 ดังที่แสดงในรูป 2.5 ซึ่งเป็นความน่าจะเป็นที่ได้จากการอินทิเกรต (โดยเฉลี่ย) สมการ (72) บน สปิน ของ 2 อิเล็กตรอน

$$\begin{aligned} P(r_1, r_2) dr_1 dr_2 &= \int d\omega_1 d\omega_2 |\Psi|^2 dr_1 dr_2 \\ &= \frac{1}{2} [|\psi_1(r_1)|^2 |\psi_2(r_2)|^2 + |\psi_1(r_2)|^2 |\psi_2(r_1)|^2] dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad (73)$$



รูปที่ 2.5 Probability of electron-one being in dr_1 and electron-two being in dr_2

เทอมแรกในสมการ เป็นผลคูณของความน่าจะเป็นของอิเล็กตรอนหนึ่ง ใน dr_1 ที่ r_1 คูณกับความน่าจะเป็นของอิเล็กตรอนสอง ใน dr_2 ที่ r_2 ถ้าอิเล็กตรอนหนึ่ง เข้าครอบครอง ψ_1 และอิเล็กตรอนสอง เข้าครอบครอง ψ_2 และเทอมที่ 2 มีอิเล็กตรอนหนึ่ง เข้าครอบครอง ψ_2 และอิเล็กตรอนสอง เข้าครอบครอง ψ_1 เนื่องจากว่าอิเล็กตรอนไม่มีความแตกต่างกันและความน่าจะเป็นที่ถูกต้อง ก็คือ ค่าเฉลี่ยของ 2 เทอม ดังที่แสดงให้เห็น ดังนั้น การเคลื่อนที่ของ 2 อิเล็กตรอนก็ไม่มีความสัมพันธ์ร่วมกันเลย สำหรับกรณี $\psi_1 - \psi_2$ จะได้อย่างชัดเจนเลยว่า

$$P(r_1, r_2) = |\psi_1(r_1)|^2 |\psi_2(r_2)|^2 \quad (74)$$

หมายเหตุเมื่อ $P(r_1, r_2) \neq 0$ ดังนั้น ความน่าจะเป็นจำกัดที่ระบบอิเล็กตรอน 2 ตัว ด้วยสปินตรงกันข้ามกัน ที่จุดเดียวกันใน สเปซ

ถ้า 2 อิเล็กตรอน มีสปินที่เหมือนกัน (คือเป็น β) จะได้

$$\chi_1(x_1) = \psi_1(r_1)\beta(\omega_1) \quad (75)$$

$$\chi_2(x_2) = \psi_2(r_2)\beta(\omega_2) \quad (76)$$

โดยขึ้นตอนเดียวกัน จะได้

$$P(r_1, r_2) = \frac{1}{2} \{ |\psi_1(r_1)|^2 |\psi_2(r_2)|^2 + |\psi_1(r_2)|^2 |\psi_2(r_1)|^2 - [\psi_1^*(r_1)\psi_2(r_1)\psi_2^*(r_2)\psi_1(r_2) + \psi_1(r_1)\psi_2^*(r_1)\psi_2(r_2)\psi_1^*(r_2)] \}$$

(77)

ซึ่งตอนนี้เรามีทอมโซว์ เกินขึ้น ที่สร้าง ความน่าจะเป็น ที่สัมพันธ์กัน สิ่งนี้เป็นการเปลี่ยนแปลงร่วมกันระหว่างอิเล็กตรอนที่มีสปินขนานกัน เป็นที่สังเกตว่า เมื่อ $P(r_1, r_1) = 0$ ดังนั้นโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอน 2 ตัว ด้วยสปินที่ขนานกัน ที่จุดเดียวกันในสเปซ เป็นศูนย์ เฟอมี โฮล (Fermi hole) เกิดรอบ ๆ อิเล็กตรอน

สรุป ในการอธิบาย สเตเตอร์ ดีเทอร์มิแนนท์เชิงเดียว จะมีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนด้วยสปินขนานกัน ซึ่งมีความสัมพันธ์กัน แต่การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน ด้วยสปินที่ตรงข้ามกัน ไม่มีความสัมพันธ์ดังกล่าว

2.3.2.4 หลักการการคำนวณแบบแอบอินิซิโอ (Method of abinitio calculation)

การหาและการอธิบายผลเฉลยโดยประมาณของสมการชโรดิงเจอร์ ที่เป็นของอิเล็กตรอน (electronic schrödinger equation) เป็นงานหลักของเคมีควอนตัม เพราะว่ามันทำให้เกิดกลศาสตร์ควอนตัม (Quantum mechanics) ยกเว้นสำหรับกรณีง่ายๆ เช่น H_2 ซึ่งเคมีควอนตัมถูกแสดงด้วยปัญหาหลายอิเล็กตรอน หัวใจของการแก้ปัญหาดังกล่าว คือ การใช้การประมาณฮาร์ทรี่-ฟอค นอกจากนั้น มันประกอบเป็นขั้นตอนแรกที่จะนำไปสู่การประมาณที่แม่นยำกว่า ความคิดพื้นฐานมีดังต่อไปนี้

ฟังก์ชันคลื่นที่เป็นแบบไม่สมมาตร (antisymmetric wave functions) อย่างง่ายที่สุด ซึ่งสามารถใช้อธิบายสภาวะพื้นของระบบ N-อิเล็กตรอนเป็นดีเทอร์มิแนนท์เชิงเดียว

$$|\Psi_0\rangle = |x_1 x_2 \dots x_N\rangle \quad (78)$$

สภาวะหลักของการเปลี่ยนแปลง ซึ่งฟังก์ชันคลื่นที่ดีที่สุดของ รูปแบบนี้สามารถให้พลังงานต่ำสุด

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle \quad (79)$$

ซึ่ง \mathcal{H} เป็นอิเล็กทรอนิก ฮามิลโทเนียนที่สมบูรณ์ ความยึดหยุ่นของฟังก์ชันคลื่นใน (78) ขึ้นอยู่กับการเลือกของสปิน ออร์บิตอลโดย E_0 ถูกทำให้ต่ำ (minimizing E_0) เทียบกับการเลือกสปินออร์บิตอล ซึ่งสามารถหาจากสมการที่เรียกว่า สมการฮาร์ทรี่-ฟอค ซึ่งกำหนดสปินออร์บิตอลที่ดีที่สุดที่จะอธิบายในหัวข้อ 2.4 ซึ่งสมการฮาร์ทรี่-ฟอคมีสมการค่าไอเกน เป็น

$$f(i)\chi(x_i) = \epsilon\chi(x_i) \quad (80)$$

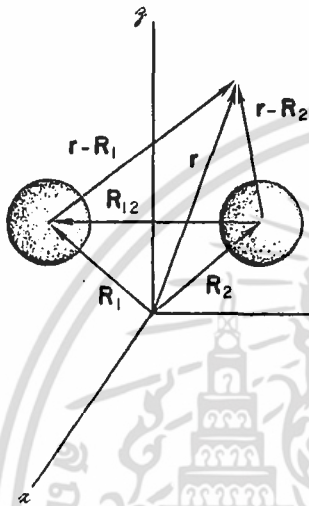
ซึ่ง $f(i)$ เป็นตัวดำเนินการยังผลของ 1 อิเล็กตรอน (Effective one-electron operator) เรียกว่า ตัวดำเนินการฟอค (Fock operator) ซึ่งอยู่ในรูป

$$f(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i) \quad (81)$$

ซึ่ง VHF (i) เป็นพลังงานศักย์เฉลี่ย ที่ทดสอบโดยอิเล็กตรอนที่ i อันเนื่องมาจากอิเล็กตรอนตัวอื่น ซึ่งหลักการของการประมาณฮาร์ตรี-ฟอก คือ การแทนปัญหาหลายๆ ของหลายอิเล็กตรอนด้วย ปัญหา 1 อิเล็กตรอน ซึ่งแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนคิดเป็นค่าเฉลี่ย

เราจะแนะนำ ระบบโมเดลง่าย ๆ (Model System) ซึ่งเป็นโมเดลพื้นฐาน และโมเดลที่ใช้เป็นชุด Minimal basis MO-LCAO ที่ใช้อธิบาย H_2

ในแต่ละอะตอมไฮโดรเจนมี 1s อะตอมมิก ออร์บิทัล จะถูกรวมเป็นโมเดลควิลาร์ ออร์บิทัล (MOs) ซึ่งเป็นการรวมเชิงเส้นของอะตอมมิกออร์บิทัล (LCAO) ระบบพิกัดได้แสดงไว้ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 Coordinate system of minimal basis H_2

อะตอมมิกออร์บิทัลแรก, ϕ_1 อยู่กลางอะตอม 1 ที่ R_1 ค่าของ ϕ_1 ที่จุดในสเปซ คือ $\phi_1(r)$ หรืออาจกล่าวได้ว่า ค่าของมันขึ้นกับระยะทางจากจุดกำเนิด บางครั้งเราเขียนเป็น $\phi_1 \equiv \phi_1(r - R_1)$ ส่วนอะตอมมิกออร์บิทัลที่ 2 อยู่กลางอะตอม 2 ที่ R_2 คือ $\phi_2 \equiv \phi_2(r - R_2)$ โดย 1s ออร์บิทัลที่แท้จริงของอะตอมไฮโดรเจนที่ R เป็นดังสมการ

$$\phi(r - R) = (\zeta^3/\pi)^{1/2} e^{-\zeta|r-R|} \quad (82)$$

ซึ่ง ζ orbital exponent -1.0 และเป็นตัวอย่างของ สเลเตอร์ ออร์บิทัล (slater orbital) ส่วนใหญ่จะใช้เป็น เกาส์เซียน ออร์บิทัล (Gaussian orbital) เป็นส่วนใหญ่ ซึ่งหาค่า อิทธิกรัด ได้ง่ายกว่า สเลเตอร์ ออร์บิทัล ซึ่ง 1s เกาส์เซียน ออร์บิทัล คือ

$$\phi(r - R) = (2\alpha/\pi)^{3/4} e^{-\alpha|r-R|^2} \quad (83)$$

ซึ่งมี α เป็น Gaussian orbital exponent แต่ตอนนี้เรายังไม่ต้องไปสนใจมันมากนัก สมมุติว่า ϕ_1, ϕ_2 ถูกทำเป็นแบบอย่างแล้ว (normalized) แต่ยังไม่เป็นออร์โธโกนอล (orthogonal) มันจึงซ้อนกัน (overlap) ดังนั้น overlap integral คือ

$$S_{12} = \int dr \phi_1^*(r)\phi_2(r) \quad (84)$$

การซ้อนกัน จะขึ้นอยู่กักระยะทาง $R_{12} = |R_1 - R_2|$, ดังนั้น $S_{12} = 1$ เมื่อ $R_{12} = 0$ และ $S_{12} = 0$ เมื่อ $R_{12} = \infty$

จากอะตอมมิกออร์บิทัลที่ถูกจำกัดวง (localized atomic orbitals) ϕ_1 และ ϕ_2 มันสามารถสร้างจากการรวมกันเชิงเส้นของ โมเลคิวลาร์ ออร์บิทัล ที่ไม่ถูกจำกัดวง (delocalized molecular orbitals) ซึ่งการรวมกันโดยสมมาตร จะนำไปสู่บอนด์ โมเลคิวลาร์ ออร์บิทัล (bonding molecular orbital) ของ gerade Symmetry (หมายถึง สมมาตรเทียบกับ จุดกึ่งกลางระหว่างนิวเคลียสทั้งสอง)

$$\psi_1 = [2(1 + S_{12})]^{-1/2}(\phi_1 + \phi_2) \quad (85)$$

ขณะที่การรวมกันอย่างไม่สมมาตร (antisymmetric combination) นำไปสู่แอนตี้บอนด์ โมเลคิวลาร์ ออร์บิทัล (Antibonding molecular orbital) ของ ungerade symmetry (คือ ความไม่สมมาตรเทียบกับ จุดกึ่งกลางระหว่างนิวเคลียสทั้งสอง)

$$\psi_2 = [2(1 - S_{12})]^{-1/2}(\phi_1 - \phi_2) \quad (86)$$

การกระทำดังกล่าว เป็นตัวอย่างง่ายๆ ของเทคนิคต่างๆ ไป ของการกระจายเชิงตัวของโมเลคิวลาร์ ออร์บิทัล ในเซตของสเปเชียล เบซิช ฟังก์ชันที่ทราบกันดี

$$\psi_i(r) = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_{\mu}(r) \quad (87)$$

เพื่อให้ได้ โมเลคิวลาร์ ออร์บิทัล ที่แท้จริงของไฮโดรเจน (H_2) การกระจายดังกล่าวต้องเป็นจำนวนจำกัด สำหรับ H_2 แล้ว เราใช้เพียง 2 เบซิชฟังก์ชัน ซึ่งเป็นมินิมอล เบซิช เซต และเลือกฟังก์ชัน ϕ_1 และ ϕ_2 เป็น 1s อะตอมมิก ออร์บิทัล ของอะตอมทั้ง 2 การรวมกันเชิงเส้นที่ถูกต้องสำหรับตัวเลือกนี้ถูกกำหนดให้สมมาตร และไม่จำเป็นต้องแก้สมการชาร์ที-ฟอค ซึ่ง ψ_1 และ ψ_2 ในสมการ (85) และสมการ (86) ซึ่งเป็นชาร์ที-ฟอค สเปเชียล ออร์บิทัล (Hartree-Fock spatial orbital) ในสเปซที่วัดโดย ϕ_1 และ ϕ_2

ให้ 2 สเปเชียล ออร์บิทัลเป็น ψ_1 และ ψ_2 เราสามารถสร้าง 4 สปิน ออร์บิทัล

$$\begin{aligned}
\chi_1(\mathbf{x}) &= \psi_1(\mathbf{r}) \alpha(\omega) \\
\chi_2(\mathbf{x}) &= \psi_1(\mathbf{r}) \beta(\omega) \\
\chi_3(\mathbf{x}) &= \psi_2(\mathbf{r}) \alpha(\omega) \\
\chi_4(\mathbf{x}) &= \psi_2(\mathbf{r}) \beta(\omega)
\end{aligned}
\tag{88}$$

พลังงานของออร์บิทัลร่วมกับสปิน ออร์บิทัลนี้ สามารถได้มาโดยพิจารณาตัวดำเนินการฮาร์ตรี-ฟอก โดยชัดแจ้งเพียงเท่านั้น แต่อาจคิดว่า χ_1 และ χ_2 เป็นดีเจเนอเรท (degenerate) และมีพลังงานที่ต่ำกว่า สอดคล้องกับการเกิดพันธะขณะที่ χ_3 และ χ_4 ก็เป็น ดีเจเนอเรท ด้วย และมีพลังงานที่สูงกว่า เทียบกับสถานะแอนตี้ บอนด์ดิ้ง (anti bonding situation)

ฮาร์ตรี-ฟอกที่สถานะพื้น ในโมเดลนี้เป็นดีเทอร์มิแนนท์เชิงเดียว

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\rangle \tag{89}$$

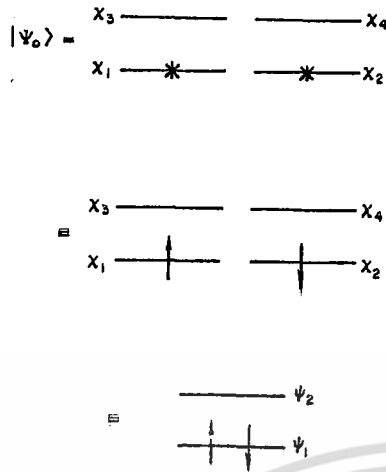
แสดงดังรูปที่ 2.7 ซึ่งบางครั้งมันก็สะดวกที่จะใช้ สัญลักษณ์ที่สปิน ออร์บิทัล โดยส่วนพิเศษของมัน (spatial part) การใช้บาร์ (bar) หรือไม่มีบาร์แสดงถึง β และ α สปินฟังก์ชัน ดังนั้น

$$\begin{aligned}
\chi_1 &\equiv \psi_1 & \chi_2 &\equiv \bar{\psi}_1 \\
\chi_3 &\equiv \psi_2 & \chi_4 &\equiv \bar{\psi}_2
\end{aligned}
\tag{90}$$

สัญลักษณ์ (notation) นี้มีผลคูณฮาร์ตรี ที่สถานะพื้นเป็น

$$|\Psi_0\rangle = |\psi_1\bar{\psi}_1\rangle = |1\bar{1}\rangle \tag{91}$$

ซึ่งบอกให้เราเห็นว่า อิเล็กตรอนทั้งสอง เข้าครอบครอง สเปนเชียล ออร์บิทัล ψ_1 เดียวกัน แต่อันหนึ่งมี α สปิน อีกอันก็เป็น β สปิน



รูปที่ 2.7 Three different representations of the Hartree-Fock ground state of minimal basis H₂.

2.4 การประมาณโดยวิธี ฮาร์ทรี-ฟอก (THE HARTREE-FOCK APPROXIMATION)

การประมาณโดยวิธีฮาร์ทรี-ฟอก ซึ่งสมมูลกับการประมาณโมเลคูลาร์ ออร์บิทัล (Molecular orbital approximation) เป็นหัวใจของวิชาเคมี เราจะอธิบายรายละเอียดของทฤษฎีฮาร์ทรี-ฟอก และหลักแอบอินิซิโอ (ab initio) ในการคำนวณฮาร์ทรี-ฟอก

2.4.1 สมการ ฮาร์ทรี-ฟอก (The Hartree-Fock Equations)

สำหรับจุดประสงค์ของเรา คือ สามารถพิจารณา ทฤษฎี ฮาร์ทรี-ฟอก สมมูลกับทฤษฎี ดีเทอร์มิแนนท์ เชิงเดี่ยว (single determinant theory) ดังนั้นทำให้เราสนใจที่จะหา กลุ่ม สปิน ออร์บิทัล (spin orbital) $\{\chi_a\}$ ดีเทอร์มิแนนท์เชิงเดี่ยวที่สร้างจากสปิน ออร์บิทัล นี้คือ

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_a\chi_b \cdots \chi_N\rangle \quad (92)$$

ซึ่งเป็นการประมาณที่ดีที่สุดเท่าที่เป็นไปได้ที่สภาวะพื้นของระบบ N-อิเล็กตรอน ที่อธิบายด้วยฮามิลโทเนียน \mathcal{H} ตามหลักการเปลี่ยนแปลง สปินออร์บิทัลที่ดีที่สุด คือ ตัวที่ทำให้พลังงานทางอิเล็กตรอนต่ำสุด

$$\begin{aligned}
E_0 &= \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab | | ab \rangle \\
&= \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} [aa | bb] - [ab | ba]
\end{aligned} \tag{93}$$

เราสามารถปรับ สปิน ออร์บิตอล $\{\chi_a\}$ อย่างเป็นระบบบังคับให้ออร์โธนอร์มอล (orthonormal)

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab} \tag{94}$$

จนกระทั่งพลังงาน E_0 ต่ำสุด ในการกระทำที่เป็นวิธีที่ถูกต้องจะได้ฟังก์ชันซึ่งกำหนด สปิน ออร์บิตอล ที่ดีที่สุด ตัวที่ทำให้พลังงาน E_0 ให้ได้ค่าต่ำสุด สมการนี้สำหรับ (ฮาร์ตรี-ฟอก) สปิน ออร์บิตอล ที่ดีที่สุด คือ HARTREE-FOCK INTEGRO-DIFFERENTIAL EQUATION

$$\begin{aligned}
h(1)\chi_a(1) + \sum_{b \neq a} \left[\int dx_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \chi_a(1) - \sum_{b \neq a} \left[\int dx_2 \chi_b^*(2) \chi_a(2) r_{12}^{-1} \right] \chi_b(1) \\
= \epsilon_a \chi_a(1)
\end{aligned} \tag{95}$$

ซึ่ง
$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \tag{96}$$

เป็นพลังงานจลน์ และพลังงานศักย์ สำหรับแรงดึงดูดเข้าสู่ นิวคลีไอ (nuclei) ของอิเล็กตรอน เดียวที่เลือกเป็นอิเล็กตรอนหนึ่ง พลังงานออร์บิตอลของสปินออร์บิตอล χ_a คือ ϵ_a

2.4.1.1 ตัวดำเนินการคูลอมบ์ และตัวดำเนินการแลกเปลี่ยน (The Coulomb and Exchange Operators)

พิจารณาสมการ (95) มีอยู่ 2 เทอมที่เกี่ยวกับผลรวม (sum) บน b ซึ่งในทฤษฎี ดีเทอร์มิแนนท์ ฮาร์ตรี-ฟอก เดียว (Single determinant Hartree-Fock) แทนอันตรกิริยา (interaction) อิเล็กตรอน-อิเล็กตรอน โดยปราศจากเทอมเหล่านี้

$$h(1)\chi_a(1) = \epsilon_a \chi_a(1) \tag{97}$$

จึงลดสมการลงเป็นสมการ สมการไชรด์ิงเงอร์ของ 1 อิเล็กตรอน สำหรับสถานะสปิน ออร์บิตอล ของอิเล็กตรอนเดี่ยวในสนามของนิวคลีไอ เทอมแรกของสองอิเล็กตรอน เป็นเทอม คูลอมบ์ ซึ่งแสดงในทฤษฎี ฮาร์ตรีด้วย ซึ่งเป็นทฤษฎีที่ใช้ ฟังก์ชันคลื่นของ ผลคูณฮาร์ตรี (Hartree product) มากกว่าเป็น ฟังก์ชันคลื่นของความไม่สมมาตรของผลคูณ ฮาร์ตรี (antisymmetrized Hartree product) (สเลเตอร์ ดีเทอร์มิแนนท์) เทอมที่ 2 ของสอง

อิเล็กตรอนเป็นทอมแลกเปลี่ยน (exchange term) ซึ่งเกิดเนื่องมาจากความไม่สมมาตร โดยธรรมชาติ ของฟังก์ชันคลื่นที่กำหนด

เทอม คูลอมบ์ มีการแปลความหมายง่าย ๆ ในทฤษฎีที่ชัดเจน ซึ่งอันตรกิริยา คูลอมบ์ ถูกแทนโดยตัวดำเนินการสองอิเล็กตรอน r_{ij}^{-1} ในการประมาณ ฮาร์ตรี หรือ ฮาร์ตรี-ฟอก สมการ (95) แสดงให้เห็นว่า อิเล็กตรอนหนึ่งใน χ_a ผ่านศักย์ทางคูลอมบ์ของหนึ่งอิเล็กตรอน (one-electron)

$$e_a^{coul}(1) = \sum_{b \neq a} \int dx_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \quad (98)$$

ให้เราพิจารณาศักย์นี้ โดยสมมติว่า อิเล็กตรอนตัวที่ 2 เข้าครอบครอง χ_b ศักย์ของสองอิเล็กตรอน r_{12}^{-1} ที่รู้สึกโดยอิเล็กตรอนหนึ่ง และร่วมกับตำแหน่งของอิเล็กตรอนสอง ดังนั้นจึงถูกแทนด้วยศักย์ของหนึ่งอิเล็กตรอน โดยการเฉลี่ยอันตรกิริยา r_{12}^{-1} ของอิเล็กตรอนหนึ่ง และอิเล็กตรอนสองบนทุกสเปซ และสปิน โคออร์ดิเนต x_2 ของอิเล็กตรอนสอง ถูกถ่วงโดยความน่าจะเป็น $dx_2 |\chi_b(2)|^2$ ซึ่งอิเล็กตรอนสอง เข้าครอบครองปริมาตร dx_2 ที่ x_2 โดยการรวมบนทุก $b \neq a$ ก็จะได้ศักย์เฉลี่ยรวมที่กระทำบนอิเล็กตรอนใน χ_a ซึ่งเกิดจาก N-1 อิเล็กตรอนใน สปิน ออร์บิตอลอื่น ๆ การแปลความหมายรวมด้วยอย่างนี้ ทำให้สะดวกในการกำหนด ตัวดำเนินการคูลอมบ์ (Coulomb Operator)

$$J_b(1) = \int dx_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \quad (99)$$

ซึ่งแทนศักย์เฉลี่ย (average local potential) ที่ตำแหน่ง x_1 ซึ่งเกิดจากอิเล็กตรอนใน χ_b

เทอมแลกเปลี่ยนใน (95) เกิดจากความไม่สมมาตรทางธรรมชาติ ของดีเทอร์มิแนนท์เชิงเดี่ยว มีบางสิ่งบางอย่างที่แปลกไป และไม่ได้มีการแปลตามแบบฉบับได้โดยง่ายเหมือนกับเทอม คูลอมบ์ อย่างไรก็ตามเราสามารถเขียนสมการ (95) เป็นฟังก์ชันค่าไอเกน

$$\left[h(1) + \sum_{b \neq a} J_b(1) - \sum_{b \neq a} K_b(1) \right] \chi_a(1) = \epsilon_a \chi_a(1) \quad (100)$$

จัดให้ตัวดำเนินการแลกเปลี่ยน $K_b(1)$ ซึ่งถูกกำหนดโดย ปฏิกิริยาของมัน เมื่อกระทำบนสปิน ออร์บิตอล $\chi_a(1)$

$$K_b(1) \chi_a(1) = \left[\int dx_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_b(1) \quad (101)$$

สมการนี้ เปรียบเทียบกับผลลัพธ์อันก่อน (99) สำหรับตัวดำเนินการ คูลอมบ์

$$J_b(1) \chi_a(1) = \left[\int dx_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(2) \right] \chi_a(1) \quad (102)$$

การดำเนินการด้วย $\mathcal{J}_b(1)$ บน $\chi_a(1)$ พัวพันกับ "exchange" ของอิเล็กตรอน 1 และอิเล็กตรอน 2 เข้าทางขวาของ r_{12}^{-1} ใน (101) เทียบกับ (102) ความถี่ไม่เหมือน local coulomb operator ทำให้ตัวดำเนินการแลกเปลี่ยนถูกกล่าวว่าเป็น nonlocal operator เนื่องจากไม่มีค่าศักย์อย่างง่าย $\mathcal{J}_b(1)$ ซึ่งถูกกำหนดเพียงอย่างเดียวที่ local point ในสเปซ x_1 ผลของการดำเนินการด้วย $\mathcal{J}_b(1)$ บน $\chi_a(x_1)$ ขึ้นกับค่า χ_a ตลอดทุกสเปซไม่ใช่เฉพาะ x_1 คูได้จากสมการ (101) ตัวอย่างเช่น มันไม่สามารถเขียนคอนทัวร์ (contour plots) ของศักย์แลกเปลี่ยน เหมือนกับที่มันเขียนสำหรับศักย์คูลอมบ์

2.4.1.2 ตัวดำเนินการฟอก (The Fock Operator)

สมการฮาร์ตรี-ฟอก คือ

$$\left[h(1) + \sum_{b \neq a} \mathcal{J}_b(1) - \sum_{b=a} \mathcal{K}_b(1) \right] \chi_a(1) = \epsilon_a \chi_a(1) \quad (103)$$

สมการนี้เป็นรูปแบบของค่าไอเกน อย่างไรก็ตาม ตัวดำเนินการในวงเล็บใหญ่ มีความแตกต่างกัน สำหรับทุก สปิน ออร์บิทัล χ_a (เนื่องจากมันอยู่ภายใต้การรวมบน $b \neq a$) คูสมการ (101) และ (102) แสดงไว้อย่างชัดเจนว่า

$$[\mathcal{J}_a(1) - \mathcal{K}_a(1)] \chi_a(1) = 0 \quad (104)$$

ดังนั้น มันจึงเป็นไปได้ที่จะรวมเทอมนี้ลงไป ใน (105) เพื่อขจัดข้อจำกัดบนการรวมออก และกำหนดตัวดำเนินการฟอก f ด้วย

$$f(1) = h(1) + \sum_b \mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1) \quad (105)$$

ก็จะได้สมการ ฮาร์ตรี-ฟอก ดังนี้

$$f|\chi_a\rangle = \epsilon_a |\chi_a\rangle \quad (106)$$

ตัวดำเนินการ ฟอก $f(1)$ เป็นผลรวมของตัวดำเนินการของ คอร์-ฮามิลโทเนียน (core-Hamiltonian operator) และศักย์ฮาร์ตรี-ฟอก (Hartree-Fock Potential) หรือตัวดำเนินการประสิทธิภาพผลของศักย์ 1 อิเล็กตรอน (effective one-electron potential operator) $v^{\text{HF}}(1)$,

$$v^{\text{HF}}(1) = \sum_b \mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1) \quad (107)$$

ซึ่ง

$$f(1) = h(1) + v^{HF}(1) \quad (108)$$

บางครั้งจะสะดวกกว่า ถ้าเขียนศักย์แลกเปลี่ยนในเทอมของตัวดำเนินการ \mathcal{P}_{12} ซึ่งกระทำบนด้านของสมการ แล้วเปลี่ยนอิเล็กตรอน 1 เป็นอิเล็กตรอน 2 ดังนี้

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_b(1)\chi_a(1) &= \left[\int dx_2 \chi_b^*(2)r_{12}^{-1}\chi_a(2) \right] \chi_b(1) \\ &= \left[\int dx_2 \chi_b^*(2)r_{12}^{-1}\mathcal{P}_{12}\chi_b(2) \right] \chi_a(1) \end{aligned} \quad (109)$$

ดังนั้น ตัวดำเนินการ ฟอก เมื่อใช้ \mathcal{P}_{12} จะเป็น

$$\begin{aligned} f(1) &= h(1) + v^{HF}(1) \\ &= h(1) + \sum_b \int dx_2 \chi_b^*(2)r_{12}^{-1}(1 - \mathcal{P}_{12})\chi_b(2) \end{aligned} \quad (110)$$

และสมการ ฮาร์ตรี-ฟอก

$$f|\chi_a\rangle = \epsilon_a|\chi_a\rangle \quad (111)$$

เป็นสมการค่าไอเกนที่มี สปิน ออร์บิตอล เป็นฟังก์ชันไอเกน และมีพลังงานของสปิน ออร์บิตอลเป็นค่าไอเกน โดยผลเฉลยที่แน่นอน (exact solution) ของสมการ Integro differential นี้ สอดคล้องกับ ฮาร์ตรี-ฟอก สปิน ออร์บิตอล ที่แน่นอน (exact Hartree-Fock spin orbitals) ในทางปฏิบัติที่เป็นไปได้ที่สามารถแก้สมการนี้ได้อย่างละเอียด (หมายถึง integro differential equation) สำหรับอะตอม และต้องมี เซ็ตของเบสิคฟังก์ชัน (basis function) สำหรับการกระจาย สปินออร์บิตอล และแก้เซตสมการเมตริกซ์เป็นลำดับย่อยลงมามีเพียงเบสิคเซตเดียวเท่านั้นที่ใส่เข้า หมายความว่า มันเข้าสู่ ฮาร์ตรี-ฟอก ลิ้มิตที่เป็น สปิน ออร์บิตอล ที่เข้าสู่ ฮาร์ตรี-ฟอก สปิน ออร์บิตอล (Hartree-Fock spin orbitals)

ขณะที่ (111) เขียนเป็นสมการค่าไอเกนเชิงเส้น มันอาจอธิบายเป็นสมการค่าไอเกนดววง (pseudo-eigenvalue equation) เนื่องจากตัวดำเนินการฟอก ขึ้นกับฟังก์ชัน ตลอดจนตัวดำเนินการคูณอมบ์ และตัวดำเนินการแลกเปลี่ยน บนผลเฉลย (χ_a) ของสมการค่าไอเกนดววง ดังนั้นสมการฮาร์ตรี-ฟอกจึงเป็นสมการไม่เชิงเส้น และต้องแก้สมการโดยการกระทำซ้ำ ๆ

2.4.2 ฮาร์ทรี-ฟอค ที่จำกัดในเชลล์ปิด (Restricted closed-shell Hartree-Fock)

ในหัวข้อนี้ จะทำการคำนวณฟังก์ชันคลื่น ฮาร์ทรี-ฟอค จำกัด (restricted Hartree-Fock wave functions) โดยเฉพาะการคำนวณที่เป็นเพียงเชลล์ปิดเท่านั้น ดังนั้นสถานะโมเลกุลยอมให้มีจำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ N ซึ่งทุกคู่อิเล็กตรอน เช่น $n - N/2$ สเปเชียล ออร์บิตอลจะถูกครอบครองเป็นคู่ ซึ่งการจำกัดเป็นแบบนี้ เราอธิบายเป็นเชลล์ปิดที่สถานะพื้น (closed shell ground states)

2.4.2.1 ฮาร์ทรี-ฟอค ที่เป็นเชลล์ปิด : สปิน ออร์บิตอล ที่ถูกจำกัด (Closed-shell Hartree-Fock : Restricted Spin Orbitals)

เซตของ สปิน ออร์บิตอล ที่ถูกจำกัด คือ

$$\chi_i(x) = \begin{cases} \psi_j(r)\alpha(\omega) \\ \psi_j(r)\beta(\omega) \end{cases} \quad (112)$$

และเชลล์ปิด ที่ถูกจำกัดบนสถานะพื้น คือ

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_{N-1}\chi_N\rangle = |\psi_1\bar{\psi}_1 \cdots \psi_{N/2}\bar{\psi}_{N/2}\rangle \quad (113)$$

เราต้องการเปลี่ยน สมการ ฮาร์ทรี-ฟอค ที่เป็นสปิน ออร์บิตอล ทั่วไป $f^{(1)}\chi_i(1) = \epsilon_i\chi_i(1)$ ไปเป็นสมการค่าไอเกน พิเศษ (Spatial eigenvalue equation) ซึ่งแต่ละค่าเข้าครอบครองสเปเชียล โมเลกุลาร์ ออร์บิตอล $\{\psi_a | a = 1, 2, \dots, N/2\}$ ซึ่งถูกครอบครองด้วยอิเล็กตรอน 2 ตัว เราจำเป็นต้องอินทิเกรตโดยไม่มีฟังก์ชันสปิน อันดับแรก ให้เราใช้เทคนิคนี้กับสมการ ฮาร์ทรี-ฟอค

$$f(x_1)\chi_i(x_1) = \epsilon_i\chi_i(x_1) \quad (114)$$

สปิน ออร์บิตอล $\chi_i(x_1)$ จะมีทั้ง α หรือ β ฟังก์ชันสปิน ใดๆอย่างหนึ่ง หรือทั้งสองอย่าง โดยสมมติว่า α จะมีผลเหมือนกับที่ได้สมมติเป็น β

$$f(x_1)\psi_j(r_1)\alpha(\omega_1) = \epsilon_j\psi_j(r_1)\alpha(\omega_1) \quad (115)$$

ซึ่ง ϵ_j เป็นพลังงานของ สเปเชียล ออร์บิตอล ψ_j เหมือนกับ ϵ_i เป็นพลังงานของสปินออร์บิตอล χ_i คูณด้วย $\alpha^*(\omega_1)$ และอินทิเกรตบนสปิน จะได้

$$\left[\int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(x_1)\alpha(\omega_1) \right] \psi_j(r_1) = \epsilon_j\psi_j(r_1) \quad (116)$$

เพื่อคำนวณต่อไป เราจำเป็นต้องหาค่าทางด้านซ้ายมือของสมการก่อน ให้เราเขียนตัวดำเนินการสปิน ออร์บิตอล ฟอค (spin orbital fock Operator) เป็น

$$f(x_1) = h(r_1) + \sum_c^N \int dx_2 \chi_c^*(x_2) r_{12}^{-1} (1 - \mathcal{P}_{12}) \chi_c(x_2) \quad (117)$$

ดังนั้น (116) จะกลายเป็น

$$\begin{aligned} \left[\int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(x_1) \alpha(\omega_1) \right] \psi_j(r_1) &= \left[\int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) h(r_1) \alpha(\omega_1) \right] \psi_j(r_1) \\ &+ \left[\sum_c \int d\omega_1 dx_2 \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(x_2) r_{12}^{-1} (1 - \mathcal{P}_{12}) \chi_c(x_2) \alpha(\omega_1) \right] \psi_j(r_1) \\ &= \epsilon_j \psi_j(r_1) \end{aligned} \quad (118)$$

ถ้าเราให้ $f(r_1)$ เป็นตัวดำเนินการ ฟอค บน เซลล์ปิด

$$f(r_1) = \int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(x_1) \alpha(\omega_1) \quad (119)$$

แล้ว

$$\begin{aligned} f(r_1) \psi_j(r_1) &= h(r_1) \psi_j(r_1) + \sum_c \int d\omega_1 dx_2 \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(x_2) r_{12}^{-1} \chi_c(x_2) \alpha(\omega_1) \psi_j(r_1) \\ &\quad - \sum_c \int d\omega_1 dx_2 \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(x_2) r_{12}^{-1} \chi_c(x_1) \alpha(\omega_2) \psi_j(r_2) \\ &= \epsilon_j \psi_j(r_1) \end{aligned} \quad (120)$$

ซึ่งเราแสดงการอินทิเกรต บน $d\omega_1$ ในสมการที่พัวพัน $h(r_1)$ และใช้ \mathcal{P}_{12} เพื่อให้เกิดเทอมการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน ถ้าทำเป็นเซลล์ปิดการรวมบนสปิน ออร์บิตอลที่เข้าครอบครองเท่ากับ การรวมบนสปิน ออร์บิตอล ที่เข้าครอบครองด้วย ฟังก์ชัน สปิน α และ β

ดังนี้

$$\sum_c^N \rightarrow \sum_c^{N/2} + \sum_c^{N/2} \quad (121)$$

ดังนั้น

$$\begin{aligned}
 f(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1) &= h(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1) \\
 &+ \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 d\mathbf{r}_2 \alpha^*(\omega_1)\psi_c^*(\mathbf{r}_2)\alpha^*(\omega_2)r_{12}^{-1}\psi_c(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\alpha(\omega_1)\psi_j(\mathbf{r}_1) \\
 &+ \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 d\mathbf{r}_2 \alpha^*(\omega_1)\psi_c^*(\mathbf{r}_2)\beta^*(\omega_2)r_{12}^{-1}\psi_c(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2)\alpha(\omega_1)\psi_j(\mathbf{r}_1) \\
 &- \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 d\mathbf{r}_2 \alpha^*(\omega_1)\psi_c^*(\mathbf{r}_2)\alpha^*(\omega_2)r_{12}^{-1}\psi_c(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\alpha(\omega_2)\psi_j(\mathbf{r}_2) \\
 &- \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 d\mathbf{r}_2 \alpha^*(\omega_1)\psi_c^*(\mathbf{r}_2)\beta^*(\omega_2)r_{12}^{-1}\psi_c(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)\psi_j(\mathbf{r}_2) \\
 &= \varepsilon_j\psi_j(\mathbf{r}_1)
 \end{aligned} \tag{122}$$

เราสามารถ แสดงการอินทิเกรต บน $d\omega_1$ และ $d\omega_2$ ได้ และในเทอมสุดท้ายของ (122) เป็น เพราะสปินตั้งฉาก (spin orthogonality) สะท้อนให้เห็นว่า มันมีเพียงอันตรกิริยาแลกเปลี่ยนระหว่างอิเล็กตรอนที่มีสปินทิศทางการเดียวกัน ดังนั้น เทอมคู่ออมป์ 2 เทอมถึงเท่ากันจะได้ว่า

$$\begin{aligned}
 f(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1) &= h(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1) + \left[2 \sum_c^{N/2} \int d\mathbf{r}_2 \psi_c^*(\mathbf{r}_2)r_{12}^{-1}\psi_c(\mathbf{r}_2) \right] \psi_j(\mathbf{r}_1) \\
 &- \left[\sum_c^{N/2} \int d\mathbf{r}_2 \psi_c^*(\mathbf{r}_2)r_{12}^{-1}\psi_j(\mathbf{r}_2) \right] \psi_c(\mathbf{r}_1) \\
 &= \varepsilon_j\psi_j(\mathbf{r}_1)
 \end{aligned} \tag{123}$$

และตัวดำเนินการ ฟอก ของเชลล์ปิด จะอยู่ในรูป

$$f(\mathbf{r}_1) = h(\mathbf{r}_1) + \sum_a^{N/2} \int d\mathbf{r}_2 \psi_a^*(\mathbf{r}_2)(2 - \mathcal{O}_{12})r_{12}^{-1}\psi_a(\mathbf{r}_2) \tag{124}$$

หรือ

$$f(1) = h(1) + \sum_a^{N/2} 2J_a(1) - K_a(1) \tag{125}$$

ซึ่งตัวดำเนินการ คู่ออมป์ และตัวดำเนินการแลกเปลี่ยน ของเชลล์ปิด กำหนดเป็น

$$J_a(1) = \int d\mathbf{r}_2 \psi_a^*(2)r_{12}^{-1}\psi_a(2) \tag{126}$$

$$K_a(1)\psi_i(1) = \left[\int d\mathbf{r}_2 \psi_a^*(2)r_{12}^{-1}\psi_i(2) \right] \psi_a(1) \tag{127}$$

เป็นที่แน่นอนว่า การรวมของสมการ (124) ก็ต้องเป็นการรวมบน $N/2$ ออร์บิทัล ที่เข้าครอบครอง $\{\psi_a\}$ และสมการ สเปเชียล ฮาร์ทรี่-ฟอก ของเชลล์ปิด คือ

$$f(1)\psi_j(1) = \varepsilon_j\psi_j(1) \tag{128}$$

พลังงาน ฮาร์ตรี-ฟอก ของ เซลส์ปีค สามารถหาได้โดยการเปลี่ยนจากสปิน ออร์บิตอล ไปเป็น สเปเชียล orbitals สำหรับดีเทอร์มิแนนท์ ของ เซลส์ปีค ; $|\Psi_0\rangle = |\psi_1\psi_1 \dots \psi_a\psi_a \dots \psi_{N/2}\psi_{N/2}\rangle$ และจะได้

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle = 2 \sum_a (a|h|a) + \sum_a \sum_b 2(aa|bb) - (ab|ba) \\ = 2 \sum_a h_{aa} + \sum_a \sum_b 2J_{ab} - K_{ab} \quad (129)$$

2.4.2.2 สมการรูธาน (The Roothaan Equation)

ตอนนี้เราได้ขจัดสปินออกไปแล้ว ดังนั้นการคำนวณ โมเลคิวลาร์ ออร์บิตอล (molecular orbitals) จึงกลายเป็นปัญหาในการแก้สมการสเปเชียล อินทิกรอ ดิฟเฟอเรนเชียล (spatial integro-differential equation)

$$f(r_1)\psi_i(r_1) = \epsilon_i\psi_i(r_1) \quad (130)$$

มันอาจจะน่าสนใจที่จะแก้สมการเชิงตัวเลข : ผลเฉลยเชิงตัวเลข (numerical solutions) เป็นสิ่งที่ร่วมกันในการคำนวณเชิงอะตอม อย่างไรก็ตามในทางปฏิบัติ จะไม่มีการกระทำ เพื่อให้ได้ผลเฉลยสำหรับโมเลกุลจากการร่วมมือของรูธาน (Roothaan) ได้แสดงให้เห็นว่าจะทำได้อย่างไร ? โดยการแนะนำเซต เบซิช ฟังก์ชัน พิเศษที่ทราบกันดีแล้วเปลี่ยนสมการ ดิฟเฟอเรนเชียล ไปเป็นสมการพีชคณิตธรรมดา และแก้ด้วยเทคนิคเมตริกซ์มาตรฐาน

ดังนั้น เราจึงแนะนำ เบซิชฟังก์ชันที่ทราบกันดี K ฟังก์ชัน $\{\phi_\mu(r)|\mu = 1, 2, \dots, K\}$ และการกระจาย โมเลคิวลาร์ ออร์บิตอล ที่ไม่ทราบ เป็นการกระจายเชิงเส้น

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (131)$$

ถ้า เซต $\{\phi_\mu\}$ สมบูรณ์มันก็ควรเป็นการกระจายที่ละเอียด (exact expansion) และเซต สมบูรณ์ใด ๆ $\{\phi_\mu\}$ ก็สามารถใช้ได้ แต่ในทางปฏิบัติมักจะมีจำกัดค่า K ซึ่งก็ควรมีค่าเท่าที่เป็นไปได้ การกระจายที่แม่นยำสำหรับโมเลคิวลาร์ ออร์บิตอลที่แท้จริง $\{\psi_i\}$ โดยเฉพาะ ψ_a ซึ่งถูกเข้าครอบครองใน $|\Psi_0\rangle$ และกำหนดพลังงานที่สภาวะพื้น, E_0 สำหรับจุดประสงค์ของเราในที่นี้ เราต้องการเพียง สมมุติ $\{\phi_\mu\}$ เป็นเซตของฟังก์ชันที่ทราบกันดี เมื่อเบซิช เซตได้ กลายเป็นเซตที่สมบูรณ์ยิ่งขึ้น การกระจาย (131) ก็จะเป็นตัวแทนที่สมบูรณ์ยิ่ง ๆ ขึ้นของ exact molecular orbitals หมายความว่า โมเลคิวลาร์ ออร์บิตอล ลู่เข้าสู่ไอเกน ฟังก์ชันจริงของตัวดำเนินการฟอกของสมการ (130) สำหรับเบซิช เซต จำกัดใด ๆ จะได้

โมเดลควิลาร์ ออร์บิตอล จากหลาย ๆ ของการกระจาย (131) ซึ่งอยู่ใน สเปซที่แท้จริงในเบซิก ฟังก์ชัน เพียงเท่านั้น

จาก (131) ซึ่งปัญหาการคำนวณ โมเดลควิลาร์ ออร์บิตอลของ ฮาร์ทรี่-ฟอค ก็จะลด เป็นปัญหาการคำนวณของ เซ็ต ของการกระจาย สัมประสิทธิ์ $C_{\mu i}$ เราสามารถได้สมการ เมตริกซ์ $C_{\mu i}$ โดยการแทนการกระจายเชิงเส้น (131) ลงในสมการฮาร์ทรี่-ฟอค (130) โดยใช้ คำนี บ

$$f(1) \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu}(1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu}(1) \quad (132)$$

โดยการคูณ $\phi_{\mu}(1)$ ทางซ้าย และอินทิเกรตจะเปลี่ยน integro-differential equation ไปเป็นสมการเมตริกซ์

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} \int dr_1 \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\nu}(1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \int dr_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) \quad (133)$$

ดังนั้นเราจะกำหนดเป็น 2 เมตริกซ์ ดังนี้

1. overlap matrix S ที่มีสมาชิก

$$S_{\mu\nu} = \int dr_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) \quad (134)$$

เป็น ฮามิเลียล $K \times K$ เมตริกซ์ และเบซิกฟังก์ชัน $\{\phi_{\mu}\}$ ซึ่งสมมุติว่าถูกทำเป็นแบบอย่างแล้ว และเป็นอิสระเชิงเส้น (linearly independent) ไม่ใช่ตั้งฉากซึ่งกันและกัน ดังนั้นจึงซ้อนกัน (overlap) ด้วยขนาด $0 \leq |S_{\mu\nu}| \leq 1$ หมายความว่า สมาชิกตามเส้นทะแยงมุมของ S เป็น 1 ส่วนสมาชิกตัวอื่นมีจำนวนน้อยกว่า 1 และเครื่องหมายของมันขึ้นอยู่กับ เครื่องหมาย สัมพัทธ์กันของ 2 เบซิกฟังก์ชัน และทิศการวางตัวสัมพัทธ์ (relative orientation) ของมัน และแยกออกจากกันใน สเปซ ถ้าหาก 2 สมาชิกที่ไม่ใช่สมาชิกเส้นทะแยงมุมมีขนาดเข้า สู่ 1 (หมายความว่า เข้าสู่การซ้อนกันโดยสมบูรณ์) แล้ว 2 เบซิกฟังก์ชัน เข้าสู่ linear dependence เพราะว่า เมตริกซ์ที่ซ้อนกัน (overlap matrix) มันสามารถทำให้เป็น เมตริกซ์ทะแยงโดย เมตริกซ์ 1 หน่วย (Unitary matrix) ซึ่งค่าไอเกนของเมตริกซ์ที่ซ้อน กันจะแสดงค่าเป็นบวก ดังนั้น เมตริกซ์ที่ซ้อนกันนี้ กล่าวว่าเป็น positive-definit matrix ซึ่งการขึ้นต่อกันแบบเชิงเส้น (linear dependence) ใน เบซิก เซ็ต ร่วมกับ ค่าไอเกน ของ overlap matrix เข้าสู่ศูนย์ ซึ่งเมตริกซ์นี้ บางครั้งเรียกว่า metric matrix

2. ฟอค เมทริกซ์, F (Fock Matrix) มีสมาชิกดังนี้

$$F_{\mu\nu} = \int dr_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) \quad (135)$$

และเป็น K x K ฮามิเลียล เมทริกซ์ โดยตัวดำเนินการฟอค f(1) เป็นตัวดำเนินการของ 1 อิเล็กตรอน และเซตใด ๆ ของฟังก์ชัน 1 อิเล็กตรอนที่กำหนด ตัวแทนเมทริกซ์ ของตัวดำเนินการฟอค ด้วย สปิน ออร์บิตอล ซึ่งตัวดำเนินการฟอค, F เป็นตัวแทนเมทริกซ์ของตัวดำเนินการฟอค กับ เบซิท ฟังก์ชัน $\{\phi_\mu\}$

ด้วยข้อกำหนดนี้ของ F และ S เราสามารถเขียนสมการ อินทิเกรท ฮาร์ทรี-ฟอค (integrated Hartree-Fock equation) (133) เป็น

$$\sum_\nu F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_\nu S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (136)$$

นี่คือ สมการ Roothan และสามารถเขียนให้กระชับได้เป็น

$$FC = SC\epsilon \quad (137)$$

ซึ่ง C เป็นเมทริกซ์จัตุรัส K x K ของการกระจายสัมประสิทธิ์ $C_{\mu i}$

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1K} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2K} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{K1} & C_{K2} & \dots & C_{KK} \end{pmatrix} \quad (138)$$

และ E เป็นเมทริกซ์ทแยง ของ พลังงานออร์บิตอล ϵ_i

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & & & \\ & \epsilon_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \epsilon_K \end{pmatrix} \quad (139)$$

สังเกตเห็นว่า จากสมการ (131) และ (138) ที่เป็นคอลัมน์ของ C ซึ่งอธิบาย โมเลกุลาร์ ออร์บิตอล หมายถึง การอธิบายสัมประสิทธิ์ ψ_1 อยู่ในคอลัมน์แรกของ C ส่วนการอธิบาย สัมประสิทธิ์ ψ_2 อยู่ในคอลัมน์ที่ 2 ของ C เป็นต้น

2.4.2.3 สมการ ของ ฟอค เมตริกซ์
(Expression for the Fock Matrix)

ฟอค เมตริกซ์ เป็นเมตริกซ์ตัวแทนของ ตัวดำเนินการ ฟอค

$$f(1) = h(1) + \sum_a^{N/2} 2J_a(1) - K_a(1) \quad (140)$$

ใน เบซิช $\{\phi_\mu\}$ คือ

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= \int dr_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) \\ &= \int dr_1 \phi_\mu^*(1) h(1) \phi_\nu(1) + \sum_a^{N/2} \int dr_1 \phi_\mu^*(1) [2J_a(1) - K_a(1)] \phi_\nu(1) \\ &= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_a^{N/2} 2(\mu\nu|aa) - (\mu a|a\nu) \end{aligned} \quad (141)$$

ซึ่งเราได้กำหนดเป็น core-Hamiltonian matrix

$$H_{\mu\nu}^{\text{core}} = \int dr_1 \phi_\mu^*(1) h(1) \phi_\nu(1) \quad (142)$$

สมาชิกของ Core-Hamiltonian matrix เป็นอินทิกรัลที่พัวพันกับ ตัวดำเนินการของ 1 อิเล็กตรอน $h(1)$ ซึ่งอธิบาย พลังงานจลน์และแรงดึงดูดทางนิวเคลียร์ ของอิเล็กตรอน คือ

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|r_1 - R_A|} \quad (143)$$

ดังนั้นการคำนวณสมาชิก ของ Core-Hamiltonian matrix ที่พัวพันกับ อินทิกรัล ของพลังงานจลน์

$$T_{\mu\nu} = \int dr_1 \phi_\mu^*(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \phi_\nu(1) \quad (144)$$

และอินทิกรัลของแรงดึงดูดของนิวเคลียร์

$$V_{\mu\nu}^{\text{nuc}} = \int dr_1 \phi_\mu^*(1) \left[-\sum_A \frac{Z_A}{|r_1 - R_A|} \right] \phi_\nu(1) \quad (145)$$

ซึ่ง
$$H_{\mu\nu}^{\text{core}} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{\text{nuc}} \quad (146)$$

ให้เบซิช เซต เฉพาะ $\{\phi_\mu\}$, อินทิกรัลของ T และ V^{nuc} จำเป็นต้องถูกหาค่า และ Core-Hamiltonian matrix ก็จะถูกสร้างขึ้นโดยเมตริกซ์นี้ ไม่เหมือนกับ ฟอค เมตริกซ์

โดยสมบรูณ์ (Full Fock matrix) ซึ่งต้องการเพียง เป็นค่าคงที่ในระหว่างการคำนวณ โดยซ้ำ ๆ

กลับไปยังสมการ (141) สำหรับ ฟอค เมตริกซ์ ซึ่งเราจะแทรกการกระจายเชิงเส้น สำหรับโมเลกุลาร์ ออร์บิตอล (131) ในทอมสอง-อิเล็กตรอน เพื่อให้ได้

$$\begin{aligned}
 F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_a \sum_{\lambda\sigma} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^* [2(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)] \\
 &= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu)] \\
 &= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + G_{\mu\nu}
 \end{aligned}
 \tag{147}$$

ซึ่ง $G_{\mu\nu}$ เป็นส่วนของสอง-อิเล็กตรอนของ ฟอค เมตริกซ์ ซึ่งขึ้นกับ density matrix, P และเซตของอินทิกรัลของ สอง-อิเล็กตรอน

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int dr_1 dr_2 \phi_\mu^*(1)\phi_\nu(1)r_{12}^{-1}\phi_\lambda^*(2)\phi_\sigma(2)
 \tag{148}$$

เนื่องจากเป็นจำนวนที่ใหญ่มาก ดังนั้นการหาค่าและการกระทำของอินทิกรัลของสอง-อิเล็กตรอน นี้เป็นความยาก ที่สำคัญมากในการคำนวณ ฮาร์ตรี-ฟอค

2.4.2.4 การกระทำ SCF (The SCF Procedure)

ด้วยพื้นฐานของหัวข้อก่อน ๆ เราจะอธิบายขบวนการกระทำ สำหรับ restricted closed-shell Hartree-Fock wave functions สำหรับโมเลกุล คือ ฟังก์ชันคลื่น $|\psi_0\rangle$ หรือจำกัดทอม ผลเฉลย ฮาร์ตรี-ฟอค เป็น ฮาร์ตรี-ฟอค ลิมิต ซึ่งเบซิซ เซต เป็น เซตที่สมบรูณ์ และใช้ทอม ผลเฉลย self-consistent-field (SCF) สำหรับเบซิซ เซตที่ได้มาต้องเบซเซตจำกัดและเบซิซเซตเล็ก ๆ เราใช้ทอม ฮาร์ตรี-ฟอค และ SCF ในการเปลี่ยนแปลงภายใน อย่างไรก็ตามเราก็อ้างถึง ฮาร์ตรี-ฟอค ลิมิต เมื่อจำเป็น ซึ่งขบวนการ SCF จะกระทำดังต่อไปนี้

1. ระบุโมเลกุล (เซตของ พิกัด นิวเคลียร์ (R_A) , เลขอะตอม (Z_A) และจำนวน อิเล็กตรอน N) และ เบซิซ เซต $\{\phi_\mu\}$
2. คำนวณ อินทิกรัลของโมเลกุลที่ต้องการ, $S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$ และ $(\mu\nu|\lambda\sigma)$
3. Diagonalized overlap matrix S และให้ได้ เมตริกซ์ เปลี่ยน X โดย transformed matrix X กำหนดเป็น

$$X = U S^{-1/2}
 \tag{150}$$

ซึ่ง U เป็นเมตริกซ์ 1 หน่วย และ S เป็นเมตริกซ์ทแยงของค่าไอเกน S

4. ค่า density matrix P ขึ้นมา
5. คำนวณ เมตริกซ์ G จาก P ในข้อ 4 และอินทิกรัลของ 2 อิเล็กตรอน ($\mu\nu\lambda\sigma$)
6. รวม G กับ H_{core} จะได้ $F = H_{core} + G$
7. คำนวณ ฟอก-เมตริกซ์ ที่ใช้เปลี่ยน $F' = X + FX$
8. Diagonalize F' ได้ C' และ ϵ โดยสมการ รูธาน (Roothaan) ที่เป็นสมการเปลี่ยน

$$F' C' = C' \epsilon \quad (151)$$

ซึ่งสามารถแก้สมการหา C' , ϵ โดย diagonalize F'

9. คำนวณ $C = X C'$
10. สร้าง density matrix, P ใหม่จาก C โดย

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \quad (152)$$

11. ทดสอบว่ามีการลู่อเข้าหรือไม่ คือ ทดสอบว่า density matrix ใหม่ของขั้นตอนที่ 10 ว่าเหมือนกับตัวก่อนหรือไม่ ถ้าไม่ลู่อเข้าก็ให้กลับไปทำขั้นตอนที่ 5 ด้วย density matrix ตัวใหม่

12. ถ้าขบวนการมีการลู่อเข้าแล้วใช้ผลเฉลยแทนโดย C, P, F เป็นต้น เพื่อคำนวณค่าคาดหวัง และปริมาณอื่นที่น่าสนใจต่อไป

หมายเหตุ : Diagonalize คือ การทำ เมตริกซ์ทั่วไป ให้เป็นเมตริกซ์เส้นทแยง

บทที่ 3

การคำนวณ (calculations procedures)

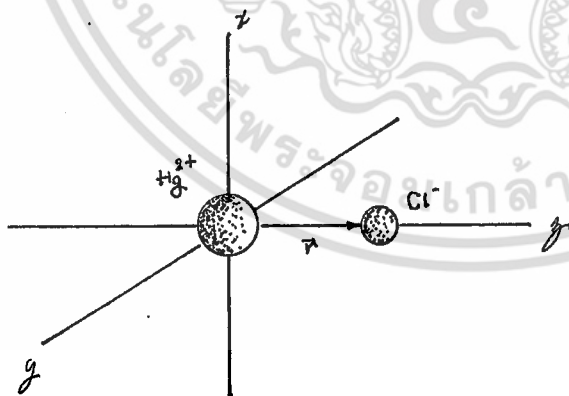
ในบทนี้ เราจะกล่าวถึงขั้นตอนต่างๆในการคำนวณ เพื่อให้ได้ฟังก์ชันที่แทนค่าพลังงานศักย์ของคู่อะตอมซึ่งมีทั้งสิ้น 4 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนแรกเป็นการหาค่าแห่งที่เป็นไปได้ของคู่อะตอม ขั้นตอนที่ 2 เป็นการคำนวณโดยวิธีแอบอิงิซิโอ โดยอาศัยโปรแกรมฮอนโด (Hondo programe) เพื่อให้ได้พลังงานศักย์ของคู่อะตอมที่ตำแหน่งต่างๆ จากการเลือกในขั้นตอนแรก ขั้นตอนที่ 3 เป็นขั้นตอนที่สำคัญและเป็นหัวใจของโครงการพิเศษฉบับนี้โดยที่เดี่ยวนั้นคือ การพยายามหาฟังก์ชันแทนค่าพลังงานศักย์ที่ได้จากขั้นตอนที่ 2 หรือเรียกอีกอย่างว่า ฟิตติง (Fitting) เมื่อได้ฟังก์ชันเป็นที่เรียบร้อยแล้ว เราก็มาทำการทดสอบฟังก์ชันดังกล่าวเพื่อความมั่นใจว่าฟังก์ชันที่แทนค่าพลังงานศักย์นี้มีความถูกต้อง แม่นยำแค่ไหน โดยทำในขั้นตอนที่ 4 ซึ่งในการคำนวณของบทนี้ เราได้ทำการคำนวณพร้อมกัน 2 คู่ คือ ระหว่างปรอท (II) ไอออนกับโมเลกุลน้ำ และปรอท (II) ไอออนกับคลอไรด์ไอออน

3.1 การเลือกตำแหน่งอะตอมรอบๆ ปรอท (II) ไอออน

ในการเลือกตำแหน่งดังกล่าว เราให้ปรอท (II) ไอออนเป็นส่วนที่อยู่กับที่ และส่วนอื่นก็คือ คลอไรด์ไอออน และโมเลกุลของน้ำเป็นส่วนเคลื่อนที่

3.1.1 การเลือกตำแหน่งของคลอไรด์ไอออนรอบๆ ปรอท (II) ไอออน

เนื่องจากทั้งคลอไรด์ไอออน และปรอท (II) ไอออนต่างก็เป็นอะตอมเดี่ยวที่มีความสมมาตรทุกทิศทาง ดังนั้นเราจึงคิดเพียงระยะห่างระหว่างอะตอมทั้ง 2 ก็เพียงพอแล้ว ดังแสดงในรูป 3.1



รูปที่ 3.1 แสดงโคออร์ดิเนตของคู่อะตอม $Hg^{2+}-Cl^{-}$

จะเห็นว่า เราให้ปรอท (II) ไอออนเป็นส่วนที่อยู่กับที่ และคลอไรด์ไอออนเป็นส่วนที่เคลื่อนที่ซึ่งห่างจากปรอท (II) ไอออนเป็นระยะทาง r ด้วยทิศทางที่ชี้ด้วยเวกเตอร์ตำแหน่ง r สำหรับ

กรณีนี้ โคออร์ดิเนตของปรอท (II) ไอออนอยู่ที่ (0,0,0) ส่วนคลอไรด์ไอออนอยู่ที่ (0,0,z) โดยเคลื่อนที่บนแกน z และได้แสดงการเลือกตำแหน่งเป็น internal coordinate paramiters เป็นดังตารางที่ 3.1

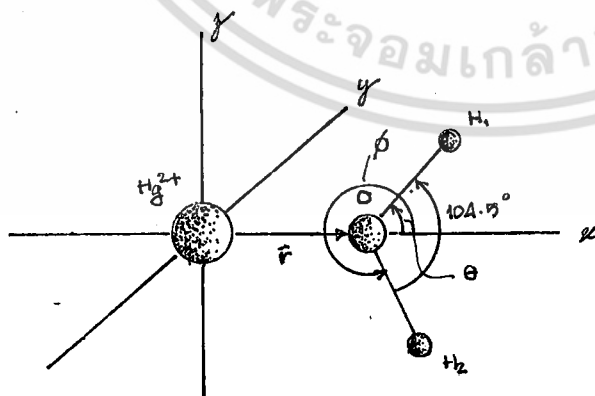
ตารางที่ 3.1 แสดง การเลือก internal coordinate parameters ของคลอไรด์ไอออน

ATOM	CHAGE	internal	coordinate	parameters
CL	17.LC	b.cd000	000.00000	000.00000

โดย b.cd000 สามารถปรับค่าได้ ซึ่งเราได้ปรับค่านี้ไป 132 ค่า เพื่อใช้ในการหา cartesian coordinates และพลังงานของการเกิดสารประกอบต่อไป

3.1.2 การเลือกตำแหน่งของ โมเลกุลน้ำ รอบๆ ปรอท (II) ไอออน

พิจารณาโครงสร้างของน้ำ ประกอบด้วย อะตอมออกซิเจน และไฮโดรเจน 2 อะตอม มีความยาวพันธะ O-H เท่ากับ 0.957 อังสตรอม และมุมระหว่างแขนของ O-H เท่ากับ 104.5 องศา พิจารณาเป็นส่วนที่เคลื่อนที่ ส่วนปรอท (II) ไอออนพิจารณาเป็นส่วนที่อยู่กับที่ในการเลือกโคออร์ดิเนตเราพิจารณาเป็น 2 ระบบ คือ ระยะที่วัดระหว่างอะตอม O-H₂O และ Hg²⁺ และระบบที่ 2 เป็นระยะระหว่าง Hg²⁺ และ H-H₂O เราให้แขนของไฮโดรเจนหนึ่ง ทำมุมกับแกน x ด้วยมุม θ และแขนของไฮโดรเจนสอง ทำมุมกับแกน x เป็นมุม ϕ และให้อะตอมออกซิเจน เคลื่อนที่บนแกน x ที่เราพิจารณาโมเลกุลน้ำบนแกน x เพียงแกนเดียว ก็เพราะว่า ไม่ว่าจะใช้แกนไหนเป็นแกนอ้างอิงก็มีลักษณะของการเข้าหาปรอท (II) ไอออนเหมือนกัน ดังนั้นเราจึงใช้แกน x เป็นแกนอ้างอิง และเป็นตัวแทนของแกนอื่นในขณะเดียวกัน ดังแสดงไว้ในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 แสดง โคออร์ดิเนตปรอท (II) ไอออน และโมเลกุลน้ำ

และโคออร์ดิเนตที่เราเลือกไว้ ดังตารางที่ 3.2 เราจะเห็นว่าเราเลือก r เป็นระยะระหว่าง
 ปรอท (II) ไฮดรอกซิล และออกซิเจนของโมเลกุลน้ำซึ่งเราแสดงเป็น a.b000 หมายถึงว่า สำหรับ
 ค่ามุม θ และ ϕ 1 ชุด เราจะปรับระยะทาง r นี้ทั้งหมดอีกไม่ต่ำกว่า 25 ค่า

ตารางที่ 3.2 แสดงการเลือก internal coordinate parameters ของโมเลกุลน้ำ

ATOM	CHAGE	internal coordinate parameters			
O-H2O	8.	LC	a.b0000	000.00000	000.00000
H-H2O	1.	TCT	0.95700	127.75000	000.00000
H-H2O	1.	TCT	0.95700	232.25000	000.00000
O-H2O	8.	LC	a.b0000	000.00000	000.00000
H-H2O	1.	TCT	0.95700	30.00000	000.00000
H-H2O	1.	TCT	0.95700	134.50000	000.00000
O-H2O	8.	LC	a.b0000	000.00000	000.00000
H-H2O	1.	TCT	0.95700	60.00000	000.00000
H-H2O	1.	TCT	0.95700	164.50000	000.00000
O-H2O	8.	LC	a.b0000	000.00000	000.00000
H-H2O	1.	TCT	0.95700	90.00000	000.00000
H-H2O	1.	TCT	0.95700	194.50000	000.00000
O-H2O	8.	LC	a.b0000	000.00000	000.00000
H-H2O	1.	TCT	0.95700	120.00000	000.00000
H-H2O	1.	TCT	0.95700	224.50000	000.00000
O-H2O	8.	LC	a.b0000	000.00000	000.00000
H-H2O	1.	TCT	0.95700	150.00000	000.00000
H-H2O	1.	TCT	0.95700	254.50000	000.00000
O-H2O	8.	LC	a.b0000	000.00000	000.00000
H-H2O	1.	TCT	0.95700	1.00000	000.00000
H-H2O	1.	TCT	0.95700	105.50000	000.00000

LC - LINEAR CONNECTION

TCT - TRI ANGLE CONNECTION

3.2 การคำนวณโดยวิธีแอบอินิซิโอ (ab initio method)

ขั้นตอนนี้เราอาศัยโปรแกรมฮอนโด ในการคำนวณหาพลังงานที่ตำแหน่งต่างๆ ของคู่อะตอมดังกล่าวในหัวข้อ 3.1 ซึ่งขั้นตอนนี้เป็นการคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัม ทั้งนี้เราต้องเลือกเบสิท เซ็ตต่างๆ ให้เหมาะสมกับอะตอมแต่ละตัว โดยอะตอมหนักเช่น Hg^{2+} , O , Cl^- เราจะใช้เบสิท เซ็ต ชนิด ECP (effective core potential) ส่วนอะตอมไฮโดรเจน เราใช้เบสิท เซ็ต ชนิด DZP (double zeta plus polarize function) ดังได้แสดงในตาราง 3.3 และ 3.4

ตารางที่ 3.3 แสดง basis set

ATOM	SHELL	TYPE	PRIM	EXPONENTS
HG	1	S	1	0.527500
	1	S	2	0.233400
	2	S	3	0.068610
	3	P	4	0.650300
	3	P	5	0.136800
	4	P	6	0.042560
	5	D	7	1.484000
	5	D	8	0.560500
	6	D	9	0.192300
	7	P	10	0.093000
O-H2O	8	SP	11	8.519000
	8	SP	12	2.073000
	8	SP	13	0.647100
	9	SP	14	0.200000
	10	D	15	0.864000

ATOM	SHELL	TYPE	PRIM	EXPONENTS
H-H2O	11	S	16	19.238400
	11	S	17	2.898720
	11	S	18	0.653472
	12	S	19	0.163064
	13	P	20	1.000000
H-H2O	14	S	21	19.238400
	14	S	22	2.898720
	14	S	23	0.653472
	15	S	24	0.163064
	16	P	25	1.000000
CL	8	S	11	2.231000
	8	S	12	0.472000
	9	S	13	0.163100
	10	P	14	6.296000
	10	P	15	0.633300
	11	P	16	0.181900
	12	D	17	0.514000

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.4 แสดง-ECP-POTENTIAL(S)

PARAMETERS FOR HG - ECP ON CENTER 1 WITH ZCORE 68 AND LMAX 4

FOR L - 4	COEFF	N	ZETA
1	-0.17034	0	318.34604
2	-24.51897	1	95.61872
3	-28.23053	1	17.56526
4	-50.21602	2	8.63368
5	-13.83255	2	3.00255
6	-1.39773	2	1.10048

FOR L - 0	COEFF	N	ZETA
1	2.74404	0	180.00819
2	68.86713	1	60.97821
3	246.80061	2	22.94447
4	97.78642	2	6.86815
5	26.54659	2	1.33452

FOR L - 1	COEFF	N	ZETA
1	1.94465	0	260.54813
2	64.93158	1	89.57290
3	272.35217	2	37.14614
4	138.57944	2	12.49604
5	41.21582	2	3.78335
6	15.17128	2	0.90420

FOR L - 2	COEFF	N	ZETA
1	3.11535	0	72.05862
2	44.55802	1	53.87687
3	230.25883	2	19.65570
4	98.52711	2	3.43867
5	-43.37189	2	2.75521
6	-0.32609	2	0.49233

FOR L - 3	COEFF	N	ZETA
1	4.00273	0	86.90085
2	53.96002	1	31.38448
3	25.27560	2	33.56833
4	145.91843	2	10.60470
5	11.76376	2	2.21212
6	-0.67597	2	0.76705

PARAMETERS FOR O - ECP ON CENTER 2 WITH ZCORE 2 AND LMAX 1

FOR L - 1	COEFF	N	ZETA
1	-0.92550	1	16.11718

FOR L - 0	COEFF	N	ZETA
1	1.96069	0	5.05348
2	29.13442	2	15.95333

PARAMETERS FOR CL - ECP ON CENTER 2 WITH ZCORE 10 AND LMAX 2

FOR L - 2	COEFF	N	ZETA
1	-10.00000	1	94.81300
2	66.27292	2	165.64400
3	-28.96860	2	30.83170
4	-12.86634	2	10.58410
5	-1.71022	2	3.77040

FOR L - 0	COEFF	N	ZETA
1	3.00000	0	128.83910
2	12.85285	1	120.37860
3	275.67239	2	63.56220
4	115.67771	2	18.06950
5	35.06061	2	3.81420

FOR L - 1	COEFF	N	ZETA
1	5.00000	0	216.52631
2	7.47949	1	46.57230
3	613.03198	2	147.46851
4	280.80069	2	48.98690
5	107.87882	2	13.20960
6	15.34396	2	3.18310

ในการคำนวณมีขบวนการย่อยๆ ดังนี้

3.2.1 การคำนวณหาพลังงานรวมของแต่ละโมเลกุล และแต่ละไอออน

3.2.1.1 การหาพลังงานรวมของ ปรอท (II) ไอออน

ทำโดยการใส่พารามิเตอร์ต่างๆ ที่จำเป็นลงในโปรแกรมฮอนโด ซึ่งโคออร์ดิเนตของปรอท (II) ไอออน อยู่ตรงจุดกำเนิดและใช้เบสิท เซต ชนิด ECP ดังที่แสดงในตาราง 3.4 จากนั้น เราได้คำนวณออกมา ซึ่งมีพลังงานรวม, E_{Hg} เท่ากับ -40.493893973 ฮาร์ทรี ที่ โคออร์ดิเนต (0.0,0.0,0.0)

3.2.1.2 การหาพลังงานรวมของโมเลกุลของน้ำ

ทำนองเดียวกันเราใช้โคออร์ดิเนตดังในตาราง 3.5 และใช้เบสิท เซต สำหรับออกซิเจน เป็นชนิด ECP และสำหรับไฮโดรเจนทั้งสองเป็นชนิด DZP ดังที่แสดงในตารางที่ 3.3 ซึ่งผลการคำนวณได้พลังงานรวม E_{H_2O} ที่เรากำหนดสนใจออกมา เท่ากับ -16.861511045 ฮาร์ทรี ที่โคออร์ดิเนตในตารางดังกล่าว

ตารางที่ 3.5 แสดง internal coordinate parameters ของโมเลกุลน้ำ

ATOM	CHAGE	internal coordinate parameters		
O-H2O	8.	LC	0.00000	000.00000 000.00000
H-H2O	1.	TCT	0.95700	0.00000 000.00000
H-H2O	1.	TCT	0.95700	104.50000 000.00000

3.2.1.3 การหาพลังงานของคลอไรด์ไอออน

เช่นเดียวกันกับการหาพลังงานรวมของปรอท (II) ไอออน ซึ่งสามารถคำนวณหาพลังงานรวม, E_{Cl} เท่ากับ -14.75074927 ที่โคออร์ดิเนต $(0.0, 0.0, 0.0)$

3.2.2 การหาพลังงานรวมของคูโมเลกุล

3.2.2.1 การหาพลังงานรวมของคูไอออน ปรอทกับคลอไรด์

ในขั้นตอนนี้เราต้องใส่พารามิเตอร์ต่างๆ พร้อมกันทั้ง 2 ไอออนลงไปอินพุทของโปรแกรมชอนโค แล้วจะได้เอาต์พุตออกมาสอดคล้องกับไอออนทั้งสองสร้างพันธะเป็นสารประกอบ 1 โมเลกุล ณ. ตำแหน่งที่เราป้อนเข้าไป ซึ่งพลังงานรวม, E_{HgCl} ได้แสดงให้เห็นในบทที่ 4

3.2.2.2 การหาพลังงานรวมของคูปรอท (II) ไอออน กับ โมเลกุลของน้ำ

ในหัวข้อนี้ก็เช่นเดียวกัน เราได้ใช้โคออร์ดิเนตที่เราเลือกจากหัวข้อแรกป้อนลงไปอินพุทของโปรแกรมชอนโค และสุดท้ายจะได้พลังงานรวม, E_{HgH_2O} ที่เราสนใจออกมา ซึ่งแสดงอย่างชัดเจนใน บทที่ 4 อีกที

หมายเหตุ อินพุทของ โปรแกรมชอนโค แสดงในภาคผนวก ก.

3.2.3 การคำนวณหาค่าพลังงานเสถียร

ให้	E_{Hg}	-	พลังงานรวมของปรอท (II) ไอออน หน่วย ชาร์ทรี
	E_{H_2O}	-	พลังงานรวมของโมเลกุลน้ำ หน่วย ชาร์ทรี
	E_{Cl}	-	พลังงานรวมของคลอไรด์ไอออน หน่วย ชาร์ทรี
	E_{HgCl}	-	พลังงานรวมของการเกิดสารประกอบ $Hg^{2+}-Cl^-$ หน่วย ชาร์ทรี
	E_{HgH_2O}	-	พลังงานรวมของการเกิดสารประกอบ $Hg^{2+}-H_2O$ หน่วย ชาร์ทรี

ดังนั้น

$$ESCF1 - (E_{HgCl} - E_{Hg} - E_{Cl}) * 627.5$$

$$ESCF2 - (E_{HgH_2O} - E_{Hg} - E_{H_2O}) * 627.5$$

โดย

$$ESCF1 - \text{พลังงานเสถียรของสารประกอบ } Hg^{2+}-Cl^- \text{ มีหน่วยเป็น } K.Cal.mol^{-1}$$

$$ESCF2 - \text{พลังงานเสถียรของสารประกอบ } Hg^{2+}-H_2O \text{ มีหน่วยเป็น } K.Cal.mol^{-1}$$

ซึ่ง $ESCF \propto R$ คือ พลังงานเสถียรซึ่งจะขึ้นอยู่กับระยะทาง R เท่านั้น ถ้าค่าพลังงานเสถียร, $ESCF$ นี้ มีค่าต่ำเท่าใด สารประกอบนั้นก็จะมีเสถียรมากขึ้นเท่านั้น

หมายเหตุ 1 ชาร์ทรี - $627.5 K.Cal. mol^{-1}$

3.3 การสร้างฟังก์ชันที่ใช้แทนพลังงานศักย์ (ESCF)

ในขั้นตอนนี้ เราได้นำเอาพลังงานเสถียรของสารประกอบที่เกิดขึ้นแต่ละคูโมเลกุลซึ่งได้จากการคำนวณในขั้นตอนที่ 3.2.3 ซึ่งเป็นการคำนวณโดยวิธี self-consistent-field (SCF) มาทำการสร้างฟังก์ชัน เพื่อใช้แทนมันโดยฟังก์ชันที่เราเคาขึ้นมา โดยมีรูปแบบดังนี้

$$\Delta E_{fit} = \sum_1^k \frac{A_i}{r_i^N}$$

N เป็นจำนวนเต็มใดๆ ที่เราเคาขึ้นมา, A_i เป็นพารามิเตอร์ที่สามารถคำนวณได้จากโปรแกรมฟิตติ้ง, r_i เป็นระยะทางระหว่างคูอะตอม ซึ่งเป็นโคออร์ดิเนตที่เราทำการเลือกในขั้นตอนแรก และ E_{fit} เป็นฟังก์ชันพลังงานศักย์ที่ใช้แทนพลังงานเสถียร, ESCF ที่คำนวณจากทฤษฎีควอนตัม โดยอาศัยโปรแกรมฟิตติ้ง

3.3.1 การแก้ไขพารามิเตอร์ ในอินพุทที่ใช้ฟิต

ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึง พารามิเตอร์ที่สำคัญของอินพุทของโปรแกรมฟิตติ้ง ซึ่งจะกล่าวดังต่อไปนี้

\$FITOPT	มี Option ดังต่อไปนี้
IPR	หมายถึง option ในการ prints
MOD	หมายถึง weight ซึ่งเราได้ใช้เป็น 0 ตลอดคือมี weight เป็น 1
NSO	หมายถึง จะให้โปรแกรมจัดเรียงข้อมูลให้หรือไม่ 1 คือ sort 0 คือ no sort
ITE	หมายถึง จำนวน Loop
LIM	หมายถึง จำนวนจุดคตินิยมในการ Fit ว่ามีกี่ตำแหน่ง
ELIM	หมายถึง Limit ของพลังงานซึ่งในที่นี้เราใช้เป็น 100.0
FAC	หมายถึง การยอมให้ตัวแปรเปลี่ยนไปได้ครั้งละเท่าไร?
PERC	หมายถึง เปอร์เซนต์ของการเปลี่ยนแปลงของตัวแปร

\$FIXMOLCH&CO หมายถึง อันดับ, ประจุ, โคออร์ดิเนตของโมเลกุลที่อยู่กับที่สำหรับ
Hg²⁺-H₂O เราให้เป็น 1,2,0.0,0.0,0.0
Hg²⁺-Cl⁻ เราให้เป็น 1,2,0.0,0.0,0.0

\$CHMOV หมายถึง อันดับ, ประจุ ของโมเลกุลที่เคลื่อนที่ ดังในตาราง 3.5

ตาราง 3.6 แสดงประจุของโมเลกุลน้ำ และคลอไรด์ไอออน

Hg ²⁺ -H ₂ O		Hg ²⁺ -Cl ⁻	
O-H ₂ O	1, -0.64147	Cl	1, -1.0000
H-H ₂ O	2, 0.32073		
H-H ₂ O	3, 0.32073		

\$FIXMOLENERG หมายถึง พลังงานรวมของส่วนที่อยู่กับที่ (Hg²⁺) ซึ่งในที่นี้ เราให้เป็น -40.493893973

\$MOVMOLENERG หมายถึง พลังงานรวมของส่วนที่เคลื่อนที่สำหรับ Hg²⁺-H₂O ใช้ออกซิเจนเป็นส่วนที่เคลื่อนที่มีพลังงานรวมเป็น -16.861511045 และสำหรับ Hg²⁺-Cl⁻ ใช้ Cl⁻ เป็นส่วนที่เคลื่อนที่ซึ่งมีพลังงานรวมเป็น -14.75074927

\$A/R**N-TERM แสดงเป็น option และพารามิเตอร์ A ที่เดาขึ้นมาก่อน option ถ้ามีค่าเป็น 1 หมายถึงว่า พารามิเตอร์นั้นสามารถเปลี่ยนแปลงได้ภายในโปรแกรมพิตติง แต่ถ้ามีค่าเป็น 0 หมายถึงว่า พารามิเตอร์นั้นเป็นค่าคงที่ส่วนพารามิเตอร์เริ่มต้นสำหรับคู่อะตอมทั้งสองได้แสดงไว้ในตารางข้างล่าง

ตาราง 3.7 แสดงพารามิเตอร์ A

Hg ²⁺ -H ₂ O		Hg ²⁺ -Cl ⁻	
1,	-21668.0,	1,	2598.40,
1,	29149.0,	1,	-9648.60,
1,	256.61,	1,	17087.0,
1,	11312.0,	1,	-800.0,
1,	-227.29,	1,	-999.0,
1,	-246.60,	1,	7658.0,

§ INTERACTION แสดง คู่อันตรกิริยา จำนวนทอม และลำดับในการใช้พารามิเตอร์
ซึ่งแสดงไว้ในตาราง 3.8

ตารางที่ 3.8 แสดงคู่อันตรกิริยา จำนวนทอม และลำดับในการใช้พารามิเตอร์ A

Hg ²⁺ -H ₂ O		Hg ²⁺ -Cl ⁻	
1,1, 4,	1,2,3,4,	1,1 6,	1,2,3,4,5,6
1,2, 4,	1,2,5,6,	1,3, 4,	1,2,5,6,

§ A/R**N-MODE หมายถึง เลขยกกำลังหรือ MODEL ของ N สำหรับ Hg²⁺-H₂O
คือ 6,8,1,5,1,5 และ Hg²⁺-Cl⁻ คือ
12,6,1,2,3,4

§ TOTLEN&MOVC หมายถึง พลังงานรวมและโคออร์ดิเนตของโมเลกุลที่เคลื่อนที่ซึ่งใน
ที่นี่เราได้อ่านจากไฟล์ HGWA.CO สำหรับ Hg²⁺-H₂O
และไฟล์ HGCL.CO สำหรับ Hg²⁺-Cl⁻ ซึ่งเราได้
แสดงในบทที่ 4 ตารางที่ 4.1-4.8

เมื่อเราทำการรันโปรแกรมพีคติ้งแล้ว จะได้เอาท์พุทออกมา ซึ่งเราต้องพิจารณาค่า
ไคสแควร์ (Chi-Square) และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation) ว่ามีค่า
พอที่จะยอมรับได้หรือไม่ ถ้ายังไม่ได้เราต้องกลับไปเปลี่ยนหรือปรับจำนวนทอม และโมเดลของ
N ใหม่จนกว่าจะได้ค่าพารามิเตอร์ดังกล่าวข้างบนในช่วงที่ยอมรับได้ อย่างไรก็ตามรูปแบบ
ฟังก์ชันที่ง่าย ๆ กระชับ และให้ค่าไคสแควร์ และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานต่ำ หรือในช่วงที่ยอมรับ
ได้จะเป็นฟังก์ชันที่ดีที่สุด คือ จะช่วยในการคำนวณเพื่อหาโครงสร้างของสารละลายโดยนำเอาฟังก์
ชันไปใช้ และประหยัดเวลามากที่สุด

หมายเหตุ อินพุทที่เราจะแสดงในภาคผนวก ข.

3.4 การทดสอบฟังก์ชัน

ขั้นตอนสุดท้ายในการคำนวณคือ การทดสอบฟังก์ชันที่สร้างจากโปรแกรมพีดีทีง ในหัวข้อ 3.3 ทำโดยเลือกโคออร์ดิเนตชุดใหม่จากขั้นตอนแรก แล้วใช้ขั้นตอนที่ 3.2 หาพลังงานรวมของแต่ละสารประกอบมาประมาณ 150 จุด หรือมากกว่านั้นมาทำการทดสอบ ขั้นตอนนี้จะได้ข้อมูล แล้วเราก็เช็คข้อมูลนั้นด้วยตา หรืออาจนำข้อมูลนั้นไปเขียนกราฟเพื่อให้เห็นภาพยิ่งขึ้น ถ้าหากข้อมูลนั้นมีค่าที่ไม่อาจยอมรับได้ หรือข้อมูลเหล่านั้นมีความแตกต่างกันจนเกินไป เราก็ต้องกลับไปทำการพีดีทีงของข้อมูลชุดใหม่เพื่อให้ได้ฟังก์ชันเหมาะสมต่อไป



บทที่ 4

ผลการคำนวณ (CALCULATION RESULTS)

4.1 ผลการคำนวณโดยวิธี แอบมินิซิโอ

จากการที่เราได้ทำการเลือก internal coordinate parameters ต่าง ๆ ไว้ในหัวข้อที่ 3.1 ซึ่งใช้ในการคำนวณหาพลังงานรวมของสารประกอบ และโคออร์ดิเนตคาร์ตเซียน (cartesian coordinates) โดยวิธีแอบมินิซิโอ สามารถสรุปผลการคำนวณและแสดงไว้ในตาราง 4.1-4.8

ตารางที่ 4.1 แสดงพลังงานของการเกิดสารประกอบระหว่างปรอท (II) ไอออนกับคลอไรด์ ไอออน มีหน่วยเป็น ยาร์ทรี และโคออร์ดิเนตของคลอไรด์ไอออนในขณะที่ยังปรอท (II) ไอออน อยู่ที่ตำแหน่ง (0,0,0)

ENERGY	X	Y	Z
-54.71590,	0.00000,	0.00000,	-2.64562,
-55.36002,	0.00000,	0.00000,	-3.02356,
-55.64627,	0.00000,	0.00000,	-3.40151,
-55.76299,	0.00000,	0.00000,	-3.77945,
-55.80048,	0.00000,	0.00000,	-4.15740,
-55.80197,	0.00000,	0.00000,	-4.53534,
-55.78761,	0.00000,	0.00000,	-4.91329,
-55.76744,	0.00000,	0.00000,	-5.29123,
-55.74639,	0.00000,	0.00000,	-5.66918,
-55.72672,	0.00000,	0.00000,	-6.04712,
-55.70928,	0.00000,	0.00000,	-6.42507,
-55.69427,	0.00000,	0.00000,	-6.80301,
-55.68157,	0.00000,	0.00000,	-7.18096,
-55.67096,	0.00000,	0.00000,	-7.55891,
-55.10154,	0.00000,	0.00000,	-2.83459,
-55.16182,	0.00000,	0.00000,	-2.87238,
-55.21747,	0.00000,	0.00000,	-2.91018,
-55.26884,	0.00000,	0.00000,	-2.94797,

ENERGY	X	Y	Z
-55.31626,	0.00000,	0.00000,	-2.98577,
-55.80180,	0.00000,	0.00000,	-4.19519,
-55.80280,	0.00000,	0.00000,	-4.23299,
-55.80351,	0.00000,	0.00000,	-4.27078,
-55.80395,	0.00000,	0.00000,	-4.30858,
-55.80414,	0.00000,	0.00000,	-4.34637,
-55.80410,	0.00000,	0.00000,	-4.38417,
-55.80384,	0.00000,	0.00000,	-4.42196,
-55.80340,	0.00000,	0.00000,	-4.45975,
-55.80277,	0.00000,	0.00000,	-4.49755,
-55.80408,	0.00000,	0.00000,	-4.32747,
-55.80415,	0.00000,	0.00000,	-4.36527,
-54.76178,	0.00000,	0.00000,	-2.66451,
-54.80586,	0.00000,	0.00000,	-2.68341,
-54.84821,	0.00000,	0.00000,	-2.70231,
-54.88889,	0.00000,	0.00000,	-2.72121,
-54.92797,	0.00000,	0.00000,	-2.74010,
-54.96551,	0.00000,	0.00000,	-2.75900,
-55.00158,	0.00000,	0.00000,	-2.77790,
-55.03624,	0.00000,	0.00000,	-2.79679,
-55.06954,	0.00000,	0.00000,	-2.81569,
-55.38062,	0.00000,	0.00000,	-3.04246,
-55.40040,	0.00000,	0.00000,	-3.06136,
-55.41939,	0.00000,	0.00000,	-3.08025,
-55.43763,	0.00000,	0.00000,	-3.09915,
-55.45515,	0.00000,	0.00000,	-3.11805,
-55.47196,	0.00000,	0.00000,	-3.13695,
-55.48809,	0.00000,	0.00000,	-3.15584,
-55.50358,	0.00000,	0.00000,	-3.17474,
-55.51843,	0.00000,	0.00000,	-3.19364,
-55.54635,	0.00000,	0.00000,	-3.23143,

ENERGY	X	Y	Z
-55.55946,	0.00000,	0.00000,	-3.25033,
-55.57202,	0.00000,	0.00000,	-3.26923,
-55.58405,	0.00000,	0.00000,	-3.28812,
-55.59559,	0.00000,	0.00000,	-3.30702,
-55.60663,	0.00000,	0.00000,	-3.32592,
-55.61721,	0.00000,	0.00000,	-3.34482,
-55.62733,	0.00000,	0.00000,	-3.36371,
-55.63701,	0.00000,	0.00000,	-3.38261,
-55.65513,	0.00000,	0.00000,	-3.42040,
-55.66359,	0.00000,	0.00000,	-3.43930,
-55.67167,	0.00000,	0.00000,	-3.45820,
-55.67939,	0.00000,	0.00000,	-3.47710,
-55.68676,	0.00000,	0.00000,	-3.49599,
-55.69378,	0.00000,	0.00000,	-3.51489,
-55.70049,	0.00000,	0.00000,	-3.53379,
-55.70688,	0.00000,	0.00000,	-3.55269,
-55.71296,	0.00000,	0.00000,	-3.57158,
-55.78988,	0.00000,	0.00000,	-3.98732,
-55.79148,	0.00000,	0.00000,	-4.00622,
-55.79297,	0.00000,	0.00000,	-4.02512,
-55.79435,	0.00000,	0.00000,	-4.04401,
-55.79562,	0.00000,	0.00000,	-4.06291,
-55.79679,	0.00000,	0.00000,	-4.08181,
-55.79785,	0.00000,	0.00000,	-4.10071,
-55.79882,	0.00000,	0.00000,	-4.11960,
-55.79969,	0.00000,	0.00000,	-4.13850,
-55.80152,	0.00000,	0.00000,	-4.55424,
-55.80103,	0.00000,	0.00000,	-4.57314,
-55.80050,	0.00000,	0.00000,	-4.59204,
-55.79995,	0.00000,	0.00000,	-4.61093,
-55.79936,	0.00000,	0.00000,	-4.62983,

-60-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ENERGY	X	Y	Z
-55.79874,	0.00000,	0.00000,	-4.64873,
-55.79809,	0.00000,	0.00000,	-4.66762,
-55.79671,	0.00000,	0.00000,	-4.70542,
-55.78669,	0.00000,	0.00000,	-4.93219,
-55.78575,	0.00000,	0.00000,	-4.95108,
-55.78480,	0.00000,	0.00000,	-4.96998,
-55.78383,	0.00000,	0.00000,	-4.98888,
-55.78286,	0.00000,	0.00000,	-5.00777,
-55.78188,	0.00000,	0.00000,	-5.02667,
-55.78088,	0.00000,	0.00000,	-5.04557,
-55.77988,	0.00000,	0.00000,	-5.06447,
-55.77888,	0.00000,	0.00000,	-5.08336,
-55.78669,	0.00000,	0.00000,	-4.93219,
-55.78575,	0.00000,	0.00000,	-4.95108,
-55.78480,	0.00000,	0.00000,	-4.96998,
-55.78383,	0.00000,	0.00000,	-4.98888,
-55.78286,	0.00000,	0.00000,	-5.00777,
-55.78188,	0.00000,	0.00000,	-5.02667,
-55.78088,	0.00000,	0.00000,	-5.04557,
-55.77988,	0.00000,	0.00000,	-5.06447,
-55.67096,	0.00000,	0.00000,	-7.55891,
-55.66635,	0.00000,	0.00000,	-7.74788,
-55.66216,	0.00000,	0.00000,	-7.93685,
-55.65837,	0.00000,	0.00000,	-8.12582,
-55.65493,	0.00000,	0.00000,	-8.31480,
-55.65182,	0.00000,	0.00000,	-8.50377,
-55.64901,	0.00000,	0.00000,	-8.69274,
-55.64646,	0.00000,	0.00000,	-8.88171,
-55.64416,	0.00000,	0.00000,	-9.07069,
-55.64207,	0.00000,	0.00000,	-9.25966,

ENERGY	X	Y	Z
-55.64018,	0.00000,	0.00000,	-9.44863,
-55.63847,	0.00000,	0.00000,	-9.63760,
-55.63691,	0.00000,	0.00000,	-9.82658,
-55.63549,	0.00000,	0.00000,	-10.01555,
-55.63420,	0.00000,	0.00000,	-10.20452,
-55.63303,	0.00000,	0.00000,	-10.39349,
-55.63195,	0.00000,	0.00000,	-10.58247,
-55.63097,	0.00000,	0.00000,	-10.77144,
-55.63008,	0.00000,	0.00000,	-10.96041,
-55.62925,	0.00000,	0.00000,	-11.14939,
-55.62850,	0.00000,	0.00000,	-11.33836,
-55.62780,	0.00000,	0.00000,	-11.52733,
-55.62717,	0.00000,	0.00000,	-11.71630,
-55.62658,	0.00000,	0.00000,	-11.90528,
-55.62603,	0.00000,	0.00000,	-12.09425,
-55.62553,	0.00000,	0.00000,	-12.28322,
-55.62506,	0.00000,	0.00000,	-12.47219,
-55.62462,	0.00000,	0.00000,	-12.66117,
-55.62422,	0.00000,	0.00000,	-12.85014,
-55.62384,	0.00000,	0.00000,	-13.03911,
-55.62348,	0.00000,	0.00000,	-13.22808,

ตารางที่ 4.2 แสดงพลังงานของการเกิดสารประกอบระหว่างปรอท (II) ไอออนกับโมเลกุลของน้ำ มีหน่วยเป็น ฮาร์ทรี และโคออร์ดิเนตของโมเลกุลของน้ำ ซึ่งประกอบด้วยออกซิเจน ไฮโดรเจนหนึ่ง และไฮโดรเจนสอง ตามลำดับ ในขณะที่ปรอท (II) ไอออน อยู่ที่ตำแหน่ง (0,0,0) ที่มี internal coordinate parameters เป็น

O-H₂O LC a.b000 000.0000 000.0000,

H-H₂O TCT 0.9570 127.7500 000.0000,

H-H₂O TCT 0.9570 232.2500 000.0000,

ENERGY	X	Y	Z
-57.4000710,	0.00000,	0.00000,	-6.80301,
	0.00000,	1.42994,	-7.91019,
	0.00000,	-1.42994,	-7.91019,
-57.3971641,	0.00000,	0.00000,	-6.99199,
	0.00000,	1.42994,	-8.09916,
	0.00000,	-1.42994,	-8.09916,
-57.3945296,	0.00000,	0.00000,	-7.18096,
	0.00000,	1.42994,	-8.28814,
	0.00000,	-1.42994,	-8.28814,
-57.3921418,	0.00000,	0.00000,	-7.36993,
	0.00000,	1.42994,	-8.47711,
	0.00000,	-1.42994,	-8.47711,
-57.3880066,	0.00000,	0.00000,	-7.74788,
	0.00000,	1.42994,	-8.85505,
	0.00000,	-1.42994,	-8.85505,
-57.3862145,	0.00000,	0.00000,	-7.93685,
	0.00000,	1.42994,	-9.04403,
	0.00000,	-1.42994,	-9.04403,
-57.3845790,	0.00000,	0.00000,	-8.12582,
	0.00000,	1.42994,	-9.23300,
	0.00000,	-1.42994,	-9.23300,
-57.3830826,	0.00000,	0.00000,	-8.31480,
	0.00000,	1.42994,	-9.42197,
	0.00000,	-1.42994,	-9.42197,

ENERGY	X	Y	Z
-57.3817094,	0.00000,	0.00000,	-8.50377,
	0.00000,	1.42994,	-9.61094,
	0.00000,	-1.42994,	-9.61094,
-57.3804455,	0.00000,	0.00000,	-8.69274,
	0.00000,	1.42994,	-9.79992,
	0.00000,	-1.42994,	-9.79992,
-57.3792785,	0.00000,	0.00000,	-8.88171,
	0.00000,	1.42994,	-9.98889,
	0.00000,	-1.42994,	-9.98889,
-57.3781976,	0.00000,	0.00000,	-9.07069,
	0.00000,	1.42994,	-10.17786,
	0.00000,	-1.42994,	-10.17786,
-57.3771943,	0.00000,	0.00000,	-9.25966,
	0.00000,	1.42994,	-10.36683,
	0.00000,	-1.42994,	-10.36683,
-57.3762597,	0.00000,	0.00000,	-9.44863,
	0.00000,	1.42994,	-10.55581,
	0.00000,	-1.42994,	-10.55581,
-57.1660859,	0.00000,	0.00000,	-2.83459,
	0.00000,	1.42994,	-3.94176,
	0.00000,	-1.42994,	-3.94176,
-57.2905208,	0.00000,	0.00000,	-3.02356,
	0.00000,	1.42994,	-4.13074,
	0.00000,	-1.42994,	-4.13074,
-57.3696159,	0.00000,	0.00000,	-3.21253,
	0.00000,	1.42994,	-4.31971,
	0.00000,	-1.42994,	-4.31971,
-57.4179915,	0.00000,	0.00000,	-3.40151,
	0.00000,	1.42994,	-4.50868,
	0.00000,	-1.42994,	-4.50868,

ENERGY

X

Y

Z

-57.4458914,	0.00000,	0.00000,	-3.59048,
	0.00000,	1.42994,	-4.69766,
	0.00000,	-1.42994,	-4.69766,
-57.4604812,	0.00000,	0.00000,	-3.77945,
	0.00000,	1.42994,	-4.88663,
	0.00000,	-1.42994,	-4.88663,
-57.4665849,	0.00000,	0.00000,	-3.96843,
	0.00000,	1.42994,	-5.07560,
	0.00000,	-1.42994,	-5.07560,
-57.4668601,	0.00000,	0.00000,	-3.98732,
	0.00000,	1.42994,	-5.09450,
	0.00000,	-1.42994,	-5.09450,
-57.4670851,	0.00000,	0.00000,	-4.00622,
	0.00000,	1.42994,	-5.11340,
	0.00000,	-1.42994,	-5.11340,
-57.4672627,	0.00000,	0.00000,	-4.02512,
	0.00000,	1.42994,	-5.13229,
	0.00000,	-1.42994,	-5.13229,
-57.4673942,	0.00000,	0.00000,	-4.04401,
	0.00000,	1.42994,	-5.15119,
	0.00000,	-1.42994,	-5.15119,
-57.4674819,	0.00000,	0.00000,	-4.06291,
	0.00000,	1.42994,	-5.17009,
	0.00000,	-1.42994,	-5.17009,
-57.4675281,	0.00000,	0.00000,	-4.08181,
	0.00000,	1.42994,	-5.18898,
	0.00000,	-1.42994,	-5.18898,
-57.4675349,	0.00000,	0.00000,	-4.10071,
	0.00000,	1.42994,	-5.20788,
	0.00000,	-1.42994,	-5.20788,

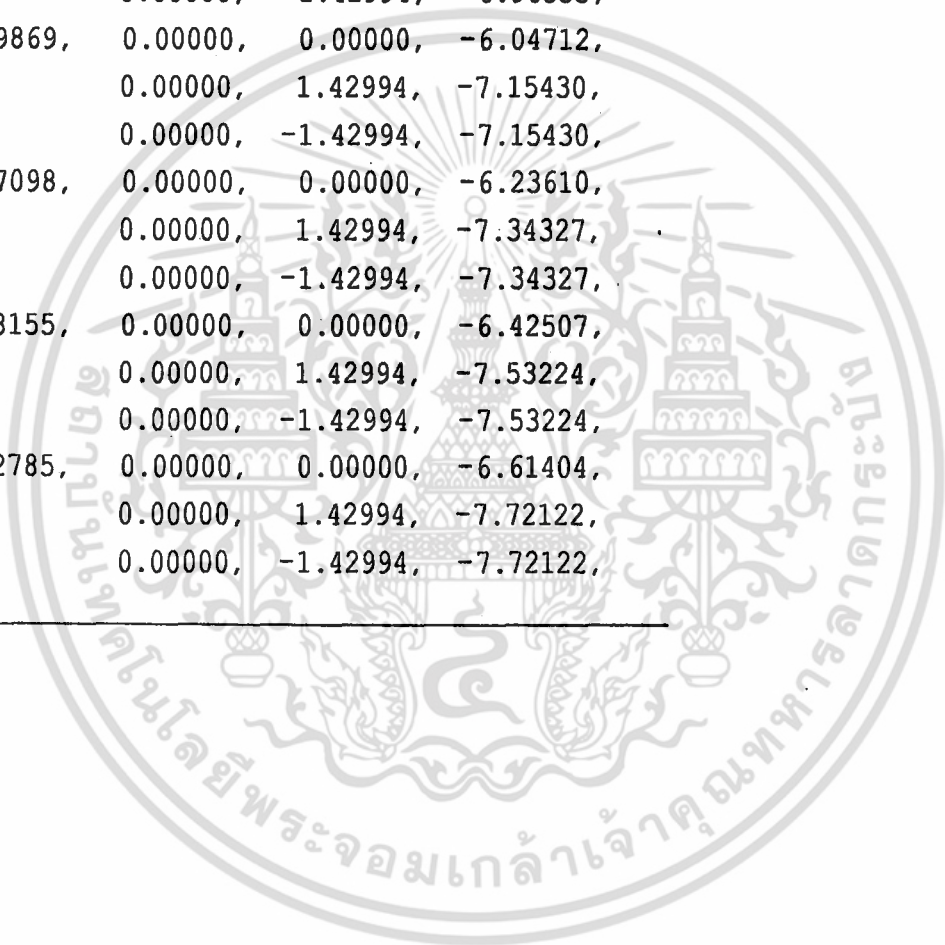
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับภา-65-งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ENERGY	X	Y	Z
-57.4675038,	0.00000,	0.00000,	-4.11960,
	0.00000,	1.42994,	-5.22678,
	0.00000,	-1.42994,	-5.22678,
-57.4674365,	0.00000,	0.00000,	-4.13850,
	0.00000,	1.42994,	-5.24568,
	0.00000,	-1.42994,	-5.24568,
-57.4673349,	0.00000,	0.00000,	-4.15740,
	0.00000,	1.42994,	-5.26457,
	0.00000,	-1.42994,	-5.26457,
-57.4647657,	0.00000,	0.00000,	-4.34637,
	0.00000,	1.42994,	-5.45355,
	0.00000,	-1.42994,	-5.45355,
-57.4602185,	0.00000,	0.00000,	-4.53534,
	0.00000,	1.42994,	-5.64252,
	0.00000,	-1.42994,	-5.64252,
-57.4545855,	0.00000,	0.00000,	-4.72432,
	0.00000,	1.42994,	-5.83149,
	0.00000,	-1.42994,	-5.83149,
-57.4484550,	0.00000,	0.00000,	-4.91329,
	0.00000,	1.42994,	-6.02046,
	0.00000,	-1.42994,	-6.02046,
-57.4422086,	0.00000,	0.00000,	-5.10226,
	0.00000,	1.42994,	-6.20944,
	0.00000,	-1.42994,	-6.20944,
-57.4360883,	0.00000,	0.00000,	-5.29123,
	0.00000,	1.42994,	-6.39841,
	0.00000,	-1.42994,	-6.39841,
-57.4302422,	0.00000,	0.00000,	-5.48021,
	0.00000,	1.42994,	-6.58738,
	0.00000,	-1.42994,	-6.58738,

-66-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ENERGY	X	Y	Z
-57.4247545,	0.00000,	0.00000,	-5.66918,
	0.00000,	1.42994,	-6.77635,
	0.00000,	-1.42994,	-6.77635,
-57.4196654,	0.00000,	0.00000,	-5.85815,
	0.00000,	1.42994,	-6.96533,
	0.00000,	-1.42994,	-6.96533,
-57.4149869,	0.00000,	0.00000,	-6.04712,
	0.00000,	1.42994,	-7.15430,
	0.00000,	-1.42994,	-7.15430,
-57.4107098,	0.00000,	0.00000,	-6.23610,
	0.00000,	1.42994,	-7.34327,
	0.00000,	-1.42994,	-7.34327,
-57.4068155,	0.00000,	0.00000,	-6.42507,
	0.00000,	1.42994,	-7.53224,
	0.00000,	-1.42994,	-7.53224,
-57.4032785,	0.00000,	0.00000,	-6.61404,
	0.00000,	1.42994,	-7.72122,
	0.00000,	-1.42994,	-7.72122,



ตารางที่ 4.3 แสดงพลังงานของการเกิดสารประกอบระหว่างปรอท (II) ไอออนกับโมเลกุลของน้ำ มีหน่วยเป็นฮาร์ทรี และโคออร์ดิเนตของโมเลกุลของน้ำ ซึ่งประกอบด้วย ออกซิเจน ไฮโดรเจนหนึ่ง และไฮโดรเจนสอง ตามลำดับ ในขณะที่ปรอท (II) ไอออน อยู่ที่ตำแหน่ง (0,0,0) ที่มี internal coordinate parameters เป็น

O-H₂O LC a.b000 000.0000 000.0000,
H-H₂O TCT 0.9570 30.0000 000.0000,
H-H₂O TCT 0.9570 134.5000 000.0000,

ENERGY	X	Y	Z
-57.1822160,	0.00000,	0.00000,	-3.77945,
	0.00000,	0.90423,	-2.21327,
	0.00000,	1.28989,	-5.04702,
-57.2415029,	0.00000,	0.00000,	-3.96843,
	0.00000,	0.90423,	-2.40225,
	0.00000,	1.28989,	-5.23600,
-57.2809726,	0.00000,	0.00000,	-4.15740,
	0.00000,	0.90423,	-2.59122,
	0.00000,	1.28989,	-5.42497,
-57.3069637,	0.00000,	0.00000,	-4.34637,
	0.00000,	0.90423,	-2.78019,
	0.00000,	1.28989,	-5.61394,
-57.3238788,	0.00000,	0.00000,	-4.53534,
	0.00000,	0.90423,	-2.96916,
	0.00000,	1.28989,	-5.80292,
-57.3347168,	0.00000,	0.00000,	-4.72432,
	0.00000,	0.90423,	-3.15814,
	0.00000,	1.28989,	-5.99189,
-57.3414987,	0.00000,	0.00000,	-4.91329,
	0.00000,	0.90423,	-3.34711,
	0.00000,	1.28989,	-6.18086,
-57.3455913,	0.00000,	0.00000,	-5.10226,
	0.00000,	0.90423,	-3.53608,
	0.00000,	1.28989,	-6.36983,

ENERGY	X	Y	Z
-57.3479282,	0.00000,	0.00000,	-5.29123,
	0.00000,	0.90423,	-3.72505,
	0.00000,	1.28989,	-6.55881,
-57.3491504,	0.00000,	0.00000,	-5.48021,
	0.00000,	0.90423,	-3.91403,
	0.00000,	1.28989,	-6.74778,
-57.3496948,	0.00000,	0.00000,	-5.66918,
	0.00000,	0.90423,	-4.10300,
	0.00000,	1.28989,	-6.93675,
-57.3498496,	0.00000,	0.00000,	-5.85815,
	0.00000,	0.90423,	-4.29197,
	0.00000,	1.28989,	-7.12572,
-57.3497997,	0.00000,	0.00000,	-6.04712,
	0.00000,	0.90423,	-4.48095,
	0.00000,	1.28989,	-7.31470,
-57.3496593,	0.00000,	0.00000,	-6.23610,
	0.00000,	0.90423,	-4.66992,
	0.00000,	1.28989,	-7.50367,
-57.3494969,	0.00000,	0.00000,	-6.42507,
	0.00000,	0.90423,	-4.85889,
	0.00000,	1.28989,	-7.69264,
-57.3493524,	0.00000,	0.00000,	-6.61404,
	0.00000,	0.90423,	-5.04786,
	0.00000,	1.28989,	-7.88161,
-57.3492466,	0.00000,	0.00000,	-6.80301,
	0.00000,	0.90423,	-5.23684,
	0.00000,	1.28989,	-8.07059,
-57.3491869,	0.00000,	0.00000,	-6.99199,
	0.00000,	0.90423,	-5.42581,
	0.00000,	1.28989,	-8.25956,

ENERGY	X	Y	Z
-57.3491761,	0.00000,	0.00000,	-7.18096,
	0.00000,	0.90423,	-5.61478,
	0.00000,	1.28989,	-8.44853,
-57.3492067,	0.00000,	0.00000,	-7.36993,
	0.00000,	0.90423,	-5.80375,
	0.00000,	1.28989,	-8.63750,
-57.3492743,	0.00000,	0.00000,	-7.55891,
	0.00000,	0.90423,	-5.99273,
	0.00000,	1.28989,	-8.82648,
-56.0998745,	0.00000,	0.00000,	-2.83459,
	0.00000,	0.90423,	-1.26841,
	0.00000,	1.28989,	-4.10216,
-56.4990515,	0.00000,	0.00000,	-3.02356,
	0.00000,	0.90423,	-1.45738,
	0.00000,	1.28989,	-4.29113,
-56.7747362,	0.00000,	0.00000,	-3.21253,
	0.00000,	0.90423,	-1.64636,
	0.00000,	1.28989,	-4.48011,
-56.9643504,	0.00000,	0.00000,	-3.40151,
	0.00000,	0.90423,	-1.83533,
	0.00000,	1.28989,	-4.66908,
-57.0940987,	0.00000,	0.00000,	-3.59048,
	0.00000,	0.90423,	-2.02430,
	0.00000,	1.28989,	-4.85805,

ตารางที่ 4.4 แสดงพลังงานของการเกิดสารประกอบระหว่างปรอท (II) ไอออนกับโมเลกุลของน้ำมีหน่วยเป็นฮาร์ทรี และโคออร์ดิเนตของโมเลกุลของน้ำ ซึ่งประกอบด้วย ออกซิเจน ไฮโดรเจนหนึ่ง และไฮโดรเจนสอง ตามลำดับ ในขณะที่ปรอท (II) ไอออน อยู่ที่ตำแหน่ง (0,0,0) ที่มี internal coordinate parameters เป็น

O-H2O LC a.b000 000.0000 000.0000,

H-H2O TCT 0.9570 60.0000 000.0000,

H-H2O TCT 0.9570 164.5000 000.0000,

ENERGY	X	Y	Z
-56.9471309,	0.00000,	0.00000,	-2.83459,
	0.00000,	1.56618,	-1.93036,
	0.00000,	0.48329,	-4.57728,
-57.1055849,	0.00000,	0.00000,	-3.02356,
	0.00000,	1.56618,	-2.11933,
	0.00000,	0.48329,	-4.76626,
-57.2117156,	0.00000,	0.00000,	-3.21253,
	0.00000,	1.56618,	-2.30830,
	0.00000,	0.48329,	-4.95523,
-57.2817268,	0.00000,	0.00000,	-3.40151,
	0.00000,	1.56618,	-2.49727,
	0.00000,	0.48329,	-5.14420,
-57.3270298,	0.00000,	0.00000,	-3.59048,
	0.00000,	1.56618,	-2.68625,
	0.00000,	0.48329,	-5.33317,
-57.3556816,	0.00000,	0.00000,	-3.77945,
	0.00000,	1.56618,	-2.87522,
	0.00000,	0.48329,	-5.52215,
-57.3732125,	0.00000,	0.00000,	-3.96843,
	0.00000,	1.56618,	-3.06419,
	0.00000,	0.48329,	-5.71112,
-57.3833239,	0.00000,	0.00000,	-4.15740,
	0.00000,	1.56618,	-3.25316,
	0.00000,	0.48329,	-5.90009,

ENERGY

X

Y

Z

-57.3885169,	0.00000,	0.00000,	-4.34637,
	0.00000,	1.56618,	-3.44214,
	0.00000,	0.48329,	-6.08907,
-57.3905132,	0.00000,	0.00000,	-4.53534,
	0.00000,	1.56618,	-3.63111,
	0.00000,	0.48329,	-6.27804,
-57.3904986,	0.00000,	0.00000,	-4.72432,
	0.00000,	1.56618,	-3.82008,
	0.00000,	0.48329,	-6.46701,
-57.3892769,	0.00000,	0.00000,	-4.91329,
	0.00000,	1.56618,	-4.00905,
	0.00000,	0.48329,	-6.65598,
-57.3873836,	0.00000,	0.00000,	-5.10226,
	0.00000,	1.56618,	-4.19803,
	0.00000,	0.48329,	-6.84496,
-57.3851662,	0.00000,	0.00000,	-5.29123,
	0.00000,	1.56618,	-4.38700,
	0.00000,	0.48329,	-7.03393,
-57.3828496,	0.00000,	0.00000,	-5.48021,
	0.00000,	1.56618,	-4.57597,
	0.00000,	0.48329,	-7.22290,
-57.3805732,	0.00000,	0.00000,	-5.66918,
	0.00000,	1.56618,	-4.76494,
	0.00000,	0.48329,	-7.41187,
-57.3784196,	0.00000,	0.00000,	-5.85815,
	0.00000,	1.56618,	-4.95392,
	0.00000,	0.48329,	-7.60085,
-57.3764317,	0.00000,	0.00000,	-6.04712,
	0.00000,	1.56618,	-5.14289,
	0.00000,	0.48329,	-7.78982,

ENERGY	X	Y	Z
-57.3746275,	0.00000,	0.00000,	-6.23610,
	0.00000,	1.56618,	-5.33186,
	0.00000,	0.48329,	-7.97879,
-57.3730065,	0.00000,	0.00000,	-6.42507,
	0.00000,	1.56618,	-5.52084,
	0.00000,	0.48329,	-8.16776,
-57.3715615,	0.00000,	0.00000,	-6.61404,
	0.00000,	1.56618,	-5.70981,
	0.00000,	0.48329,	-8.35674,
-57.3702788,	0.00000,	0.00000,	-6.80301,
	0.00000,	1.56618,	-5.89878,
	0.00000,	0.48329,	-8.54571,
-57.3691424,	0.00000,	0.00000,	-6.99199,
	0.00000,	1.56618,	-6.08775,
	0.00000,	0.48329,	-8.73468,
-57.3681364,	0.00000,	0.00000,	-7.18096,
	0.00000,	1.56618,	-6.27673,
	0.00000,	0.48329,	-8.92366,
-57.3672451,	0.00000,	0.00000,	-7.36993,
	0.00000,	1.56618,	-6.46570,
	0.00000,	0.48329,	-9.11263,
-57.3664541,	0.00000,	0.00000,	-7.55891,
	0.00000,	1.56618,	-6.65467,
	0.00000,	0.48329,	-9.30160,

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.5 แสดงพลังงานของการเกิดสารประกอบระหว่างปรอท (II) ไอออนกับโมเลกุลของน้ำมีหน่วยเป็นฮาร์ทรี และโคออร์ดิเนตของโมเลกุลของน้ำ ซึ่งประกอบด้วยออกซิเจน ไฮโดรเจนหนึ่ง และไฮโดรเจนสอง ตามลำดับ ในขณะที่ปรอท (II) ไอออน อยู่ที่ตำแหน่ง (0,0,0) ที่มี internal coordinate parameters เป็น

O-H2O LC a.b000 000.0000 000.0000,
H-H2O TCT 0.9570 90.0000 000.0000,
H-H2O TCT 0.9570 194.5000 000.0000,

ENERGY	X	Y	Z
-57.1139827,	0.00000,	0.00000,	-2.83459,
	0.00000,	1.80847,	-2.83459,
	0.00000,	-0.45280,	-4.58545,
-57.2444210,	0.00000,	0.00000,	-3.02356,
	0.00000,	1.80847,	-3.02356,
	0.00000,	-0.45280,	-4.77443,
-57.3283923,	0.00000,	0.00000,	-3.21253,
	0.00000,	1.80847,	-3.21253,
	0.00000,	-0.45280,	-4.96340,
-57.3808911,	0.00000,	0.00000,	-3.40151,
	0.00000,	1.80847,	-3.40151,
	0.00000,	-0.45280,	-5.15237,
-57.4123039,	0.00000,	0.00000,	-3.59048,
	0.00000,	1.80847,	-3.59048,
	0.00000,	-0.45280,	-5.34134,
-57.4298438,	0.00000,	0.00000,	-3.77945,
	0.00000,	1.80847,	-3.77945,
	0.00000,	-0.45280,	-5.53032,
-57.4384220,	0.00000,	0.00000,	-3.96843,
	0.00000,	1.80847,	-3.96843,
	0.00000,	-0.45280,	-5.71929,
-57.4412894,	0.00000,	0.00000,	-4.15740,
	0.00000,	1.80847,	-4.15740,
	0.00000,	-0.45280,	-5.90826,

ENERGY	X	Y	Z
-57.4405777,	0.00000,	0.00000,	-4.34637,
	0.00000,	1.80847,	-4.34637,
	0.00000,	-0.45280,	-6.09723,
-57.4376962,	0.00000,	0.00000,	-4.53534,
	0.00000,	1.80847,	-4.53534,
	0.00000,	-0.45280,	-6.28621,
-57.4335811,	0.00000,	0.00000,	-4.72432,
	0.00000,	1.80847,	-4.72432,
	0.00000,	-0.45280,	-6.47518,
-57.4288491,	0.00000,	0.00000,	-4.91329,
	0.00000,	1.80847,	-4.91329,
	0.00000,	-0.45280,	-6.66415,
-57.4238995,	0.00000,	0.00000,	-5.10226,
	0.00000,	1.80847,	-5.10226,
	0.00000,	-0.45280,	-6.85313,
-57.4189854,	0.00000,	0.00000,	-5.29123,
	0.00000,	1.80847,	-5.29123,
	0.00000,	-0.45280,	-7.04210,
-57.4142615,	0.00000,	0.00000,	-5.48021,
	0.00000,	1.80847,	-5.48021,
	0.00000,	-0.45280,	-7.23107,
-57.4098175,	0.00000,	0.00000,	-5.66918,
	0.00000,	1.80847,	-5.66918,
	0.00000,	-0.45280,	-7.42004,
-57.4056977,	0.00000,	0.00000,	-5.85815,
	0.00000,	1.80847,	-5.85815,
	0.00000,	-0.45280,	-7.60902,
-57.4019166,	0.00000,	0.00000,	-6.04712,
	0.00000,	1.80847,	-6.04712,
	0.00000,	-0.45280,	-7.79799,

ENERGY	X	Y	Z
-57.3984698,	0.00000,	0.00000,	-6.23610,
	0.00000,	1.80847,	-6.23610,
	0.00000,	-0.45280,	-7.98696,
-57.3953420,	0.00000,	0.00000,	-6.42507,
	0.00000,	1.80847,	-6.42507,
	0.00000,	-0.45280,	-8.17593,
-57.3925115,	0.00000,	0.00000,	-6.61404,
	0.00000,	1.80847,	-6.61404,
	0.00000,	-0.45280,	-8.36491,
-57.3899553,	0.00000,	0.00000,	-6.80301,
	0.00000,	1.80847,	-6.80301,
	0.00000,	-0.45280,	-8.55388,
-57.3876483,	0.00000,	0.00000,	-6.99199,
	0.00000,	1.80847,	-6.99199,
	0.00000,	-0.45280,	-8.74285,
-57.3855666,	0.00000,	0.00000,	-7.18096,
	0.00000,	1.80847,	-7.18096,
	0.00000,	-0.45280,	-8.93182,
-57.3836870,	0.00000,	0.00000,	-7.36993,
	0.00000,	1.80847,	-7.36993,
	0.00000,	-0.45280,	-9.12080,
-57.3819879,	0.00000,	0.00000,	-7.55891,
	0.00000,	1.80847,	-7.55891,
	0.00000,	-0.45280,	-9.30977,

ตารางที่ 4.6 แสดงพลังงานของการเกิดสารประกอบระหว่างปรอท (II) ไอออนกับโมเลกุลของน้ำมีหน่วยเป็นฮาร์ตรี และโคออร์ดิเนตของโมเลกุลของน้ำ ซึ่งประกอบด้วย ออกซิเจน ไฮโดรเจนหนึ่ง และไฮโดรเจนสอง ตามลำดับ ในขณะที่ปรอท (II) ไอออน อยู่ที่ตำแหน่ง (0,0,0) ที่มี internal coordinate parameters เป็น

O-H2O LC a.b000 000.0000 000.0000,

H-H2O TCT 0.9570 120.0000 000.0000,

H-H2O TCT 0.9570 224.5000 000.0000,

ENERGY	X	Y	Z
-57.1640239,	0.00000,	0.00000,	-2.83459,
	0.00000,	1.56618,	-3.73882,
	0.00000,	-1.26757,	-4.12448,
-57.2886643,	0.00000,	0.00000,	-3.02356,
	0.00000,	1.56618,	-3.92780,
	0.00000,	-1.26757,	-4.31345,
-57.3679286,	0.00000,	0.00000,	-3.21253,
	0.00000,	1.56618,	-4.11677,
	0.00000,	-1.26757,	-4.50243,
-57.4164572,	0.00000,	0.00000,	-3.40151,
	0.00000,	1.56618,	-4.30574,
	0.00000,	-1.26757,	-4.69140,
-57.4444947,	0.00000,	0.00000,	-3.59048,
	0.00000,	1.56618,	-4.49471,
	0.00000,	-1.26757,	-4.88037,
-57.4592007,	0.00000,	0.00000,	-3.77945,
	0.00000,	1.56618,	-4.68369,
	0.00000,	-1.26757,	-5.06934,
-57.4654020,	0.00000,	0.00000,	-3.96843,
	0.00000,	1.56618,	-4.87266,
	0.00000,	-1.26757,	-5.25832,
-57.4662357,	0.00000,	0.00000,	-4.15740,
	0.00000,	1.56618,	-5.06163,
	0.00000,	-1.26757,	-5.44729,

ENERGY	X	Y	Z
-57.4637401,	0.00000,	0.00000,	-4.34637,
	0.00000,	1.56618,	-5.25060,
	0.00000,	-1.26757,	-5.63626,
-57.4592602,	0.00000,	0.00000,	-4.53534,
	0.00000,	1.56618,	-5.43958,
	0.00000,	-1.26757,	-5.82523,
-57.4536894,	0.00000,	0.00000,	-4.72432,
	0.00000,	1.56618,	-5.62855,
	0.00000,	-1.26757,	-6.01421,
-57.4476169,	0.00000,	0.00000,	-4.91329,
	0.00000,	1.56618,	-5.81752,
	0.00000,	-1.26757,	-6.20318,
-57.4414247,	0.00000,	0.00000,	-5.10226,
	0.00000,	1.56618,	-6.00650,
	0.00000,	-1.26757,	-6.39215,
-57.4353550,	0.00000,	0.00000,	-5.29123,
	0.00000,	1.56618,	-6.19547,
	0.00000,	-1.26757,	-6.58112,
-57.4295561,	0.00000,	0.00000,	-5.48021,
	0.00000,	1.56618,	-6.38444,
	0.00000,	-1.26757,	-6.77010,
-57.4241124,	0.00000,	0.00000,	-5.66918,
	0.00000,	1.56618,	-6.57341,
	0.00000,	-1.26757,	-6.95907,
-57.4190641,	0.00000,	0.00000,	-5.85815,
	0.00000,	1.56618,	-6.76239,
	0.00000,	-1.26757,	-7.14804,
-57.4144235,	0.00000,	0.00000,	-6.04712,
	0.00000,	1.56618,	-6.95136,
	0.00000,	-1.26757,	-7.33702,

ENERGY	X	Y	Z
-57.4101816,	0.00000,	0.00000,	-6.23610,
	0.00000,	1.56618,	-7.14033,
	0.00000,	-1.26757,	-7.52599,
-57.4063198,	0.00000,	0.00000,	-6.42507,
	0.00000,	1.56618,	-7.32930,
	0.00000,	-1.26757,	-7.71496,
-57.4028129,	0.00000,	0.00000,	-6.61404,
	0.00000,	1.56618,	-7.51828,
	0.00000,	-1.26757,	-7.90393,
-57.3996324,	0.00000,	0.00000,	-6.80301,
	0.00000,	1.56618,	-7.70725,
	0.00000,	-1.26757,	-8.09291,
-57.3967512,	0.00000,	0.00000,	-6.99199,
	0.00000,	1.56618,	-7.89622,
	0.00000,	-1.26757,	-8.28188,
-57.3941408,	0.00000,	0.00000,	-7.18096,
	0.00000,	1.56618,	-8.08519,
	0.00000,	-1.26757,	-8.47085,
-57.3917748,	0.00000,	0.00000,	-7.36993,
	0.00000,	1.56618,	-8.27417,
	0.00000,	-1.26757,	-8.65982,
-57.3896284,	0.00000,	0.00000,	-7.55891,
	0.00000,	1.56618,	-8.46314,
	0.00000,	-1.26757,	-8.84880,

ตารางที่ 4.7 แสดงพลังงานของการเกิดสารประกอบระหว่างปรอท (II) ไอออนกับโมเลกุลของน้ำมีหน่วยเป็นฮาร์ทรี และโคออร์ดิเนตของโมเลกุลของน้ำ ซึ่งประกอบด้วย ออกซิเจน ไฮโดรเจนหนึ่ง และไฮโดรเจนสอง ตามลำดับ ในขณะที่ปรอท (II) ไอออน อยู่ที่ตำแหน่ง (0,0,0) ที่มี internal coordinate parameters เป็น

O-H₂O LC a.b000 000.0000 000.0000,

H-H₂O TCT 0.9570 150.0000 000.0000,

H-H₂O TCT 0.9570 254.5000 000.0000,

ENERGY	X	Y	Z
-57.1487861,	0.00000,	0.00000,	-2.83459,
	0.00000,	0.90423,	-4.40077,
	0.00000,	-1.74269,	-3.31788,
-57.2750523,	0.00000,	0.00000,	-3.02356,
	0.00000,	0.90423,	-4.58974,
	0.00000,	-1.74269,	-3.50685,
-57.3556376,	0.00000,	0.00000,	-3.21253,
	0.00000,	0.90423,	-4.77871,
	0.00000,	-1.74269,	-3.69583,
-57.4053152,	0.00000,	0.00000,	-3.40151,
	0.00000,	0.90423,	-4.96769,
	0.00000,	-1.74269,	-3.88480,
-57.4343574,	0.00000,	0.00000,	-3.59048,
	0.00000,	0.90423,	-5.15666,
	0.00000,	-1.74269,	-4.07377,
-57.4499144,	0.00000,	0.00000,	-3.77945,
	0.00000,	0.90423,	-5.34563,
	0.00000,	-1.74269,	-4.26274,
-57.4568297,	0.00000,	0.00000,	-3.96843,
	0.00000,	0.90423,	-5.53460,
	0.00000,	-1.74269,	-4.45172,
-57.4582774,	0.00000,	0.00000,	-4.15740,
	0.00000,	0.90423,	-5.72358,
	0.00000,	-1.74269,	-4.64069,

ENERGY	X	Y	Z
-57.4563255,	0.00000,	0.00000,	-4.34637,
	0.00000,	0.90423,	-5.91255,
	0.00000,	-1.74269,	-4.82966,
-57.4523380,	0.00000,	0.00000,	-4.53534,
	0.00000,	0.90423,	-6.10152,
	0.00000,	-1.74269,	-5.01864,
-57.4472207,	0.00000,	0.00000,	-4.72432,
	0.00000,	0.90423,	-6.29050,
	0.00000,	-1.74269,	-5.20761,
-57.4415696,	0.00000,	0.00000,	-4.91329,
	0.00000,	0.90423,	-6.47947,
	0.00000,	-1.74269,	-5.39658,
-57.4357709,	0.00000,	0.00000,	-5.10226,
	0.00000,	0.90423,	-6.66844,
	0.00000,	-1.74269,	-5.58555,
-57.4300687,	0.00000,	0.00000,	-5.29123,
	0.00000,	0.90423,	-6.85741,
	0.00000,	-1.74269,	-5.77453,
-57.4246128,	0.00000,	0.00000,	-5.48021,
	0.00000,	0.90423,	-7.04639,
	0.00000,	-1.74269,	-5.96350,
-57.4194880,	0.00000,	0.00000,	-5.66918,
	0.00000,	0.90423,	-7.23536,
	0.00000,	-1.74269,	-6.15247,
-57.4147371,	0.00000,	0.00000,	-5.85815,
	0.00000,	0.90423,	-7.42433,
	0.00000,	-1.74269,	-6.34144,
-57.4103711,	0.00000,	0.00000,	-6.04712,
	0.00000,	0.90423,	-7.61330,
	0.00000,	-1.74269,	-6.53042,

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้ **-81-** เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ENERGY	X	Y	Z
-57.4063841,	0.00000,	0.00000,	-6.23610,
	0.00000,	0.90423,	-7.80228,
	0.00000,	-1.74269,	-6.71939,
-57.4027579,	0.00000,	0.00000,	-6.42507,
	0.00000,	0.90423,	-7.99125,
	0.00000,	-1.74269,	-6.90836,
-57.3994685,	0.00000,	0.00000,	-6.61404,
	0.00000,	0.90423,	-8.18022,
	0.00000,	-1.74269,	-7.09733,
-57.3964887,	0.00000,	0.00000,	-6.80301,
	0.00000,	0.90423,	-8.36919,
	0.00000,	-1.74269,	-7.28631,
-57.3937924,	0.00000,	0.00000,	-6.99199,
	0.00000,	0.90423,	-8.55817,
	0.00000,	-1.74269,	-7.47528,
-57.3913525,	0.00000,	0.00000,	-7.18096,
	0.00000,	0.90423,	-8.74714,
	0.00000,	-1.74269,	-7.66425,
-57.3891435,	0.00000,	0.00000,	-7.36993,
	0.00000,	0.90423,	-8.93611,
	0.00000,	-1.74269,	-7.85322,
-57.3871415,	0.00000,	0.00000,	-7.55891,
	0.00000,	0.90423,	-9.12508,
	0.00000,	-1.74269,	-8.04220,

ตารางที่ 4.8 แสดงพลังงานของการเกิดสารประกอบระหว่างปรอท (II) ไอออนกับโมเลกุลของน้ำมีหน่วยเป็นฮาร์ทรี และโคออร์ดิเนตของโมเลกุลของน้ำ ซึ่งประกอบด้วย ออกซิเจน ไฮโดรเจนหนึ่ง และไฮโดรเจนสอง ตามลำดับ ในขณะที่ปรอท (II) ไอออน อยู่ที่ตำแหน่ง (0,0,0) ที่มี internal coordinate parameters เป็น

O-H2O LC a.b000 000.0000 000.0000,
H-H2O TCT 0.9570 1.0000 000.0000,
H-H2O TCT 0.9570 105.5000 000.0000,

ENERGY	X	Y	Z
-53.4783517,	0.00000,	0.00000,	-2.83459,
	0.00000,	0.03156,	-1.02640,
	0.00000,	1.74269,	-3.31788,
-54.9707905,	0.00000,	0.00000,	-3.02356,
	0.00000,	0.03156,	-1.21537,
	0.00000,	1.74269,	-3.50685,
-55.8583100,	0.00000,	0.00000,	-3.21253,
	0.00000,	0.03156,	-1.40434,
	0.00000,	1.74269,	-3.69583,
-56.3950863,	0.00000,	0.00000,	-3.40151,
	0.00000,	0.03156,	-1.59331,
	0.00000,	1.74269,	-3.88480,
-56.7285199,	0.00000,	0.00000,	-3.59048,
	0.00000,	0.03156,	-1.78229,
	0.00000,	1.74269,	-4.07377,
-56.7285199,	0.00000,	0.00000,	-3.59048,
	0.00000,	0.03156,	-1.78229,
	0.00000,	1.74269,	-4.07377,
-56.9412314,	0.00000,	0.00000,	-3.77945,
	0.00000,	0.03156,	-1.97126,
	0.00000,	1.74269,	-4.26274,

ENERGY	X	Y	Z
-57.0791787,	0.00000,	0.00000,	-3.96843,
	0.00000,	0.03156,	-2.16023,
	0.00000,	1.74269,	-4.45172,
-57.1692371,	0.00000,	0.00000,	-4.15740,
	0.00000,	0.03156,	-2.34921,
	0.00000,	1.74269,	-4.64069,
-57.2281912,	0.00000,	0.00000,	-4.34637,
	0.00000,	0.03156,	-2.53818,
	0.00000,	1.74269,	-4.82966,
-57.2668118,	0.00000,	0.00000,	-4.53534,
	0.00000,	0.03156,	-2.72715,
	0.00000,	1.74269,	-5.01864,
-57.2920327,	0.00000,	0.00000,	-4.72432,
	0.00000,	0.03156,	-2.91612,
	0.00000,	1.74269,	-5.20761,
-57.3083650,	0.00000,	0.00000,	-4.91329,
	0.00000,	0.03156,	-3.10510,
	0.00000,	1.74269,	-5.39658,
-57.3188301,	0.00000,	0.00000,	-5.10226,
	0.00000,	0.03156,	-3.29407,
	0.00000,	1.74269,	-5.58555,
-57.3254756,	0.00000,	0.00000,	-5.29123,
	0.00000,	0.03156,	-3.48304,
	0.00000,	1.74269,	-5.77453,
-57.3296566,	0.00000,	0.00000,	-5.48021,
	0.00000,	0.03156,	-3.67201,
	0.00000,	1.74269,	-5.96350,
-57.3322571,	0.00000,	0.00000,	-5.66918,
	0.00000,	0.03156,	-3.86099,
	0.00000,	1.74269,	-6.15247,

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ENERGY	X	Y	Z
-57.3338607,	0.00000,	0.00000,	-5.85815,
	0.00000,	0.03156,	-4.04996,
	0.00000,	1.74269,	-6.34144,
-57.3348554,	0.00000,	0.00000,	-6.04712,
	0.00000,	0.03156,	-4.23893,
	0.00000,	1.74269,	-6.53042,
-57.3354943,	0.00000,	0.00000,	-6.23610,
	0.00000,	0.03156,	-4.42790,
	0.00000,	1.74269,	-6.71939,
-57.3359381,	0.00000,	0.00000,	-6.42507,
	0.00000,	0.03156,	-4.61688,
	0.00000,	1.74269,	-6.90836,
-57.3362862,	0.00000,	0.00000,	-6.61404,
	0.00000,	0.03156,	-4.80585,
	0.00000,	1.74269,	-7.09733,
-57.3365994,	0.00000,	0.00000,	-6.80301,
	0.00000,	0.03156,	-4.99482,
	0.00000,	1.74269,	-7.28631,
-57.3369137,	0.00000,	0.00000,	-6.99199,
	0.00000,	0.03156,	-5.18379,
	0.00000,	1.74269,	-7.47528,
-57.3372481,	0.00000,	0.00000,	-7.18096,
	0.00000,	0.03156,	-5.37277,
	0.00000,	1.74269,	-7.66425,
-57.3376120,	0.00000,	0.00000,	-7.36993,
	0.00000,	0.03156,	-5.56174,
	0.00000,	1.74269,	-7.85322,
-57.3380060,	0.00000,	0.00000,	-7.55891,
	0.00000,	0.03156,	-5.75071,
	0.00000,	1.74269,	-8.04220,

4.2 การสร้างฟังก์ชันค่าพลังงานศักย์เพื่อแทนแรงกระทำระหว่างคู่อะตอม

จากผลการคำนวณในหัวข้อ 4.1 เป็นข้อมูลในการฟิตติ้ง ((Fitting), การสร้างฟังก์ชันค่าพลังงานศักย์เพื่อแทนแรงกระทำระหว่างคู่อะตอม) ผลจากการคำนวณโดยอาศัยโปรแกรม Fit จะได้รูปแบบฟังก์ชันค่าพลังงานศักย์ของแรงกระทำระหว่างคู่อะตอม รวมค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ค่าโคสแควร์และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

4.2.1 สำหรับแรงกระทำระหว่างปรอท (II) ไอออนกับคลอไรด์ไอออน

สำหรับกรณีนี้ใช้ผลการคำนวณในตารางที่ 4.1 เป็นข้อมูลในการฟิต ซึ่งสรุปผลได้ดังนี้

$$\Delta E_{fit} = A(1)/R^{12} + A(2)/R^6 + A(3)/R + A(4)/R^2 + A(5)/R^3 + A(6)/R^4 +$$

ซึ่ง R เป็นระยะทางระหว่าง ปรอท (II) ไอออน กับคลอไรด์ไอออน

ตารางที่ 4.9 แสดงค่าพารามิเตอร์ และค่าโคสแควร์ ที่ได้จากการเลือกข้อมูลจำนวน 132 จุด เพื่อทำการสร้างฟังก์ชันค่าพลังงานศักย์

parameters	values	% DEVIATION
A 1	19251.	5.17080
A 2	-41389.	-2.5476
A 3	-4004.3	-0.73775
A 4	26261.	1.2552
A 5	-80969.	-1.5045
A 6	93972.	1.7172

FINAL VALUES OF THE PARAMETERS : CHI-SQR - 2.24009

4.2.1 สำหรับแรงกระทำระหว่างปรอท (II) ไอออน กับโมเลกุลของน้ำ

สำหรับกรณีนี้ใช้ผลการคำนวณในตารางที่ 4.2 เป็นข้อมูลในการฟิตซึ่งสรุปผลได้ดังนี้

$$\Delta E_{fit} = A(1)/R_{11}^{**}(6) + A(2)/R_{11}^{**}(8) + A(3)/R_{11}^{**}(1) + A(4)/R_{11}^{**}(5) + \\ A(1)/R_{12}^{**}(6) + A(2)/R_{12}^{**}(8) + A(5)/R_{12}^{**}(1) + A(6)/R_{12}^{**}(5) + \\ A(1)/R_{13}^{**}(6) + A(2)/R_{13}^{**}(8) + A(5)/R_{13}^{**}(1) + A(6)/R_{13}^{**}(5) +$$

ซึ่ง R_{11} เป็นระยะทางระหว่าง ปรอท (II) ไอออน กับออกซิเจน ของโมเลกุลน้ำ

R_{12} เป็นระยะทางระหว่าง ปรอท (II) ไอออน กับไฮโดรเจนหนึ่ง ของโมเลกุลน้ำ

R_{13} เป็นระยะทางระหว่าง ปรอท (II) ไอออน กับไฮโดรเจนสอง ของโมเลกุลน้ำ

ตารางที่ 4.10 แสดงค่าพารามิเตอร์ และค่าไคสแควร์ ที่ได้จากการเลือกข้อมูลจำนวน 180 จุด เพื่อทำการสร้างฟังก์ชันค่าพลังงานศักย์

parameters	values	% DEVIATION
A 1	-42953.	-5.8154
A 2	29292.	8.5446
A 3	246.49	2.6554
A 4	18700.	5.2669
A 5	-228.94	-2.3436
A 6	-242.55	-6.3661

FINAL VALUES OF THE PARAMETERS : CHI-SQR - 13.44360

บทที่ 5

สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

(CONCLUSION AND DISCUSSION ON CALCULATION RESULTS)

ในการที่ศึกษาพฤติกรรมของระบบสารละลายที่เป็นของเหลวใด ๆ ว่าระบบสารนั้นมีระบบในการจัดเรียงตัวของอนุภาคของตัวทำละลาย และตัวถูกละลายเป็นไปอย่างไร ? จำเป็นต้องอาศัยทฤษฎีพื้นฐานทางกลศาสตร์ควอนตัม (Quantum Mechanics) เพื่อให้ในการคำนวณหาพลังงานเสถียรของการเกิดสารประกอบใด ๆ ในระบบนั้น ซึ่งค่อนข้างจะใช้เวลานานมาก ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่จะต้องสร้างฟังก์ชันอย่างง่ายเพื่อใช้แทนพลังงานเสถียรของการเกิดสารประกอบนั้น ๆ ซึ่งฟังก์ชันดังกล่าวขึ้นอยู่กับตัวแปรของระยะทางระหว่างคู่อะตอมเพียงเท่านั้น ดังนั้นการศึกษาระบบสารประกอบคู่หนึ่ง จึงใช้เวลาคำนวณพลังงานเสถียรที่เกิดขึ้นเร็วกว่าแทนที่จะไปคำนวณจากกลศาสตร์ควอนตัมโดยตรง

สำหรับโครงการพิเศษฉบับนี้ได้ทำการศึกษาอันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างปรอท (II) ไอออนกับคลอไรด์ไอออน และระหว่างปรอท (II) ไอออนกับน้ำ โดยการพยายามสร้างฟังก์ชันอย่างง่ายแทนอันตรกิริยาดังกล่าว ซึ่งมีขั้นตอนการคำนวณ 4 ขั้นตอน คือ

1. การเลือกตำแหน่งคลอไรด์ไอออน และโมเลกุลของน้ำรอบ ๆ ปรอท (II) ไอออน เพื่อใช้เป็นตัวแทนการศึกษา

2. การคำนวณโดยวิธีแอบอินิชิโอ เพื่อหาค่าพลังงานเสถียรของการเกิดสารประกอบระหว่างปรอท (II) ไอออนกับคลอไรด์ไอออน และระหว่างปรอท (II) ไอออนกับโมเลกุลของน้ำ เพื่อเป็นข้อมูลในการสร้างฟังก์ชันค่าพลังงานศักย์ต่อไป

3. การนำข้อมูลจากหัวข้อที่ 2 มาทำการสร้างฟังก์ชันค่าพลังงานศักย์ เพื่อใช้แทนอันตรกิริยาระหว่างสารประกอบดังกล่าว ซึ่งจากผลการคำนวณได้ฟังก์ชันดังต่อไปนี้

3.1 สำหรับสารประกอบที่เกิดขึ้นระหว่างปรอท (II) ไอออนกับคลอไรด์ไอออน มีฟังก์ชันและพารามิเตอร์ดังนี้

$$\Delta E_{fit} = A_1/R^{12} + A_2/R^6 + A_3/R^1 + A_4/R^2 + A_5/R^3 + A_6/R^4$$

โดย R เป็นระยะทางระหว่าง ปรอท (II) ไอออนกับคลอไรด์ไอออน และตาราง 5.1 แสดงพารามิเตอร์ที่เหมาะสม ค่าเปอร์เซ็นต์ของการกระจาย และค่าโคสแควร์ สำหรับฟังก์ชันค่าพลังงานศักย์ของการเกิดสารประกอบปรอท (II) ไอออนกับคลอไรด์ไอออน

ตารางที่ 5.1 แสดงค่าพารามิเตอร์ และค่าโคสแควร์ที่ได้จากการเลือกข้อมูลจำนวน 132 จุด เพื่อทำการสร้างฟังก์ชันค่าพลังงานศักย์

parameters	values	% DEVIATION
A 1	19251.	5.17080
A 2	-41389.	-2.5476
A 3	-4004.3	-0.73775
A 4	26261.	1.2552
A 5	-80969.	-1.5045
A 6	93972.	1.7172

FINAL VALUES OF THE PARAMETERS : CHI-SQR - 2.24009

3.2 สำหรับการเกิดสารประกอบระหว่างปรอท (II) ไอออนกับโมเลกุลน้ำมีฟังก์ชัน และพารามิเตอร์ ดังต่อไปนี้

$$\Delta E_{fit} = A_1/(R_{11})^6 + A_2/(R_{11})^8 + A_3/(R_{11})^1 + A_4/(R_{11})^5 + A_1/(R_{12})^6 + A_2/(R_{12})^8 + A_5/(R_{12})^1 + A_6/(R_{12})^5 + A_1/(R_{13})^6 + A_2/(R_{13})^8 + A_5/(R_{13})^1 + A_6/(R_{13})^5$$

โดย R₁₁ เป็น ระยะทางระหว่างปรอท (II) ไอออนกับอะตอมออกซิเจนของโมเลกุลน้ำ
R₁₂ เป็น ระยะทางระหว่างปรอท (II) ไอออนกับอะตอมไฮโดรเจนหนึ่งของโมเลกุลน้ำ
R₁₃ เป็น ระยะทางระหว่างปรอท (II) ไอออนกับอะตอมไฮโดรเจนสองของโมเลกุลน้ำ
และตารางที่ 5.2 แสดงพารามิเตอร์ที่เหมาะสม ค่าเปอร์เซ็นต์ของการกระจาย และค่าโคสแควร์สำหรับฟังก์ชันค่าพลังงานศักย์ของการเกิดสารประกอบปรอท (II) ไอออนกับโมเลกุลน้ำ

ตารางที่ 5.2 แสดงค่าพารามิเตอร์ และค่าโคสแควร์ที่ได้จากการเลือกข้อมูลจำนวน 180 จุด เพื่อทำการสร้างฟังก์ชันค่าพลังงานศักย์

parameters	values	% DEVIATION
A 1	-42953.	-5.8154
A 2	29292.	8.5446
A 3	246.49	2.6554
A 4	18700.	5.2669
A 5	-228.94	-2.3436
A 6	-242.55	-6.3661

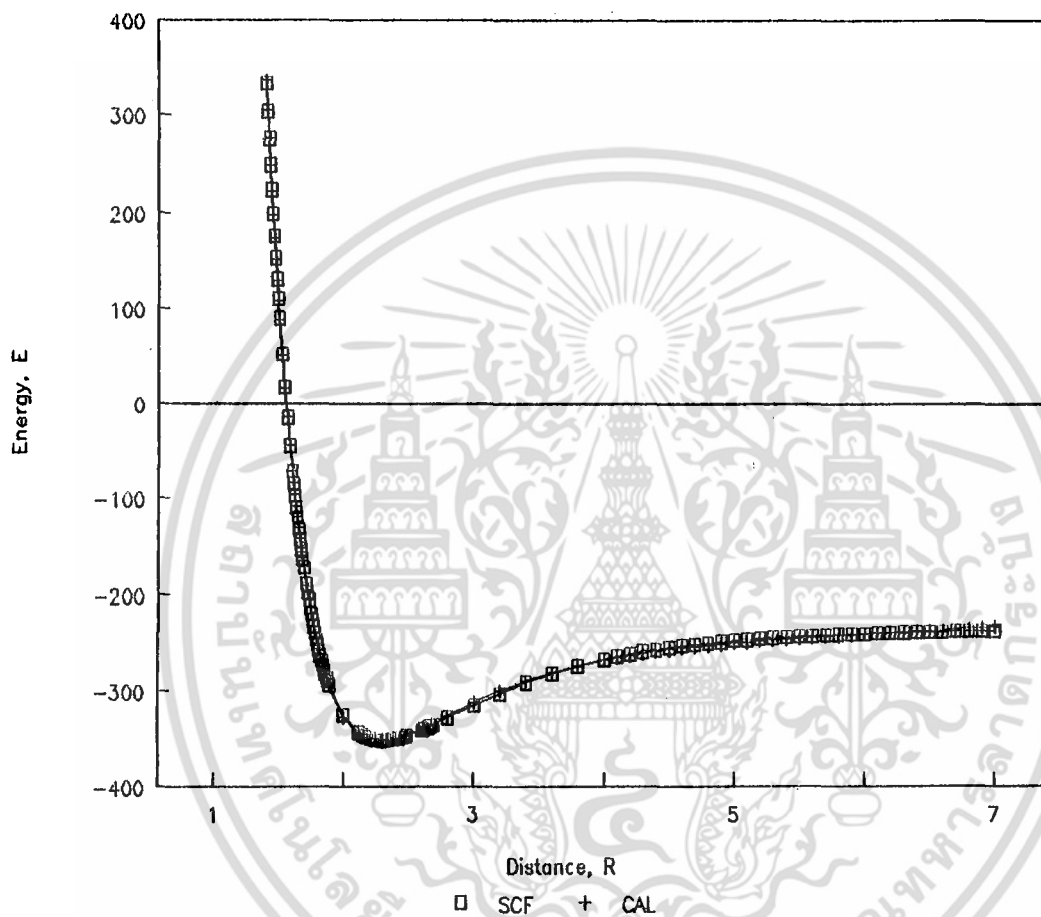
FINAL VALUES OF THE PARAMETERS : CHI-SQR - 13.44360

สังเกตเห็นว่าเปอร์เซ็นต์ของการกระจายและค่าโคสแควร์ของพารามิเตอร์มีค่าต่ำ จึงถือว่า สามารถยอมรับเป็นฟังก์ชันค่าพลังงานศักย์เพื่อใช้แทนอันตรกิริยาระหว่างสารประกอบ ทั้งคู่ได้

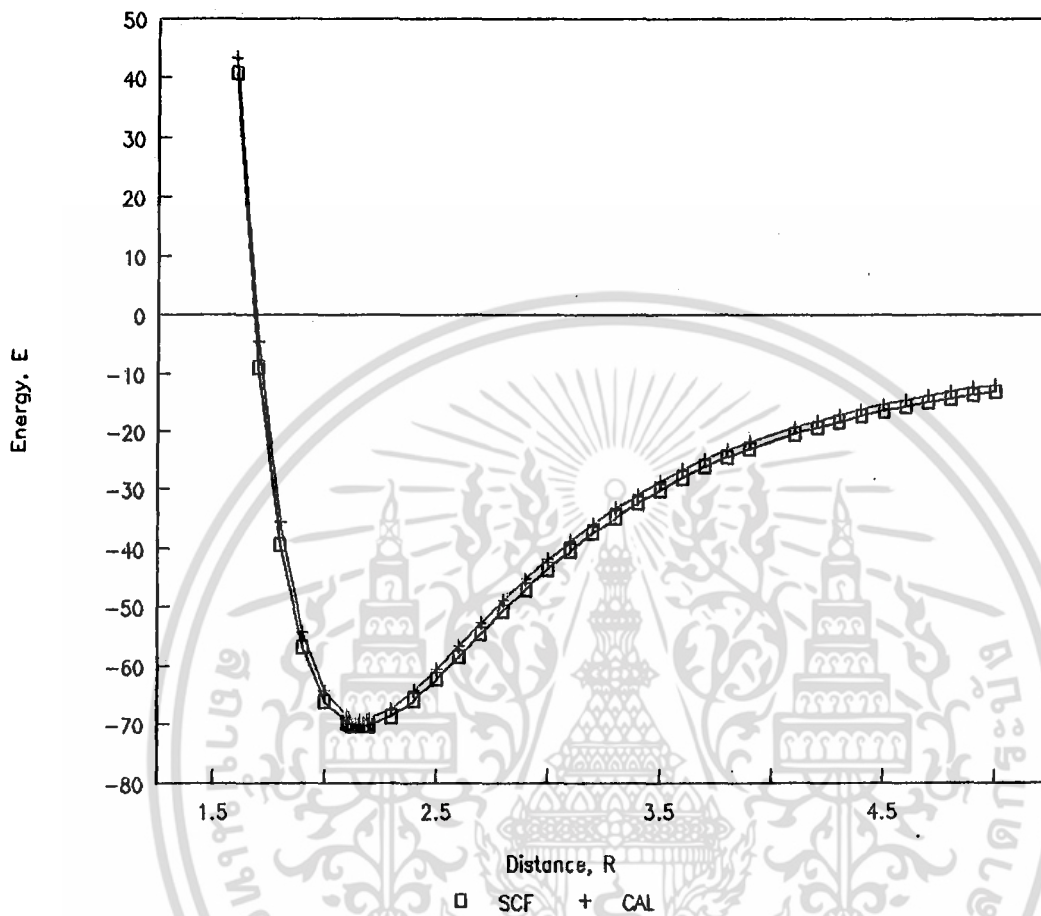
4. การทดสอบฟังก์ชันค่าพลังงานศักย์ทำโดยการนำฟังก์ชันที่ได้จากหัวข้อที่ 3 มาทำการทดสอบว่า เมื่อใช้ตำแหน่งอื่นของไอออน และโมเลกุลดังกล่าวนอกเหนือออกไปแล้วจะได้ค่าพลังงานเสถียร (ΔE_{II}) แตกต่างจากค่าพลังงานเสถียรที่ได้จากการคำนวณโดยวิธีแอบอินิชิโอ (ΔE_{SCF}) อย่างไร ? ซึ่งค่าทั้ง 2 นี้ต้องไม่มีค่าความแตกต่างกันมากนัก ถ้ามีค่าน้อยได้เท่าไร ยิ่งดีเท่านั้น

กราฟที่ 5.1-5.8 แสดงถึงความแตกต่างระหว่าง (ΔE_{II}) กับ (ΔE_{SCF}) สำหรับ Internal Coordinates Parameter ต่าง ๆ จากกราฟที่ผ่านมาจะเห็นได้ว่า ค่า (ΔE_{II}) และ (ΔE_{SCF}) มีค่าความแตกต่างกันน้อยมาก และสามารถยอมรับได้ ดังนั้น ฟังก์ชันดังกล่าวจึงใช้แทนอันตรกิริยาระหว่างปรอท (II) ไอออนกับคลอไรด์ไอออนและโมเลกุลของน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ

สำหรับจุดมุ่งหมายหลักในการสร้างฟังก์ชันดังกล่าวทั้งสองก็เพื่อนำไปศึกษา ระบบสารละลายที่มีปรอท (II) ไอออน คลอไรด์ไอออน และโมเลกุลของน้ำเป็นองค์ประกอบ โดยวิธี Monte Carlo (MC) และ Molecular Dynamics (MD) ต่อไป

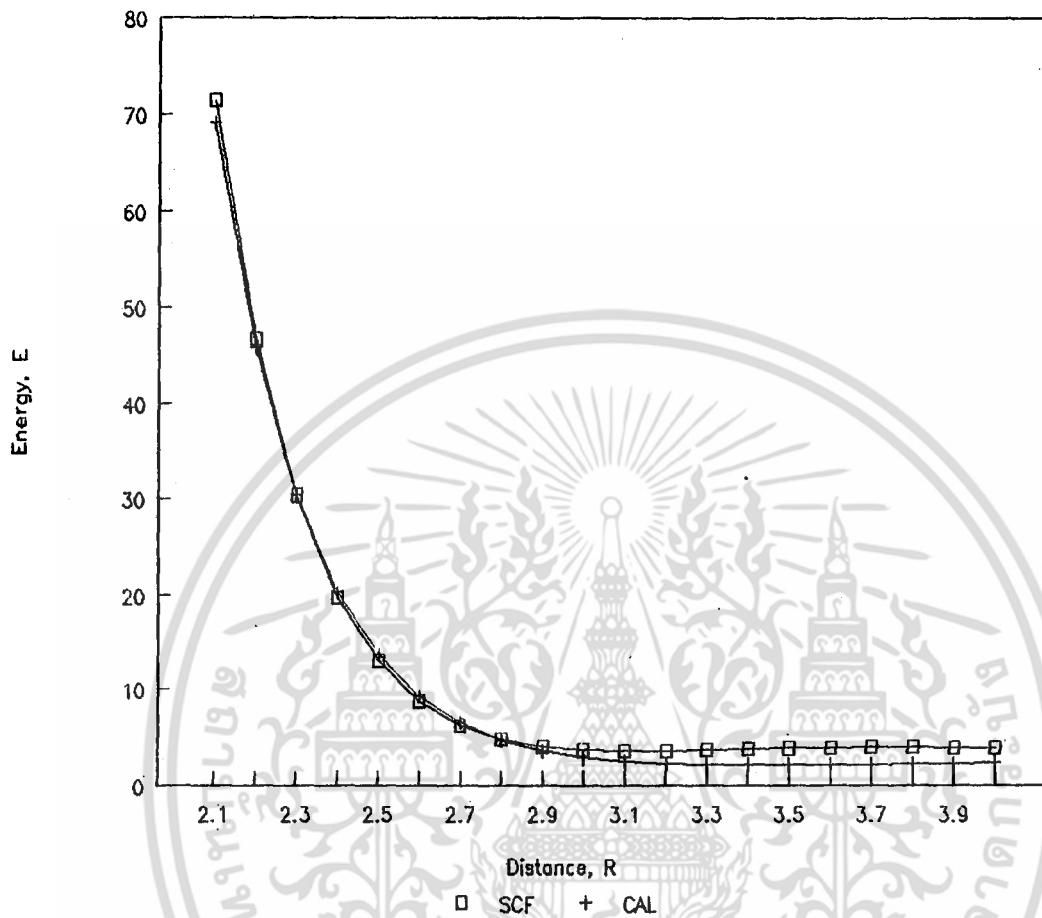


รูปที่ 5.1 กราฟแสดงการเปรียบเทียบพลังงานระหว่างพลังงานที่ได้จากการคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัม, ΔE_{SCF} (□) และพลังงานที่คำนวณได้จากฟังก์ชัน, ΔE_{fit} (+) ของการเกิดสารประกอบปรอท (II) ไอออน กับ คลอไรด์ไอออนที่มี internal coordinate parameters ดังนี้ CL LC b.cd00 000.0000 000.0000,

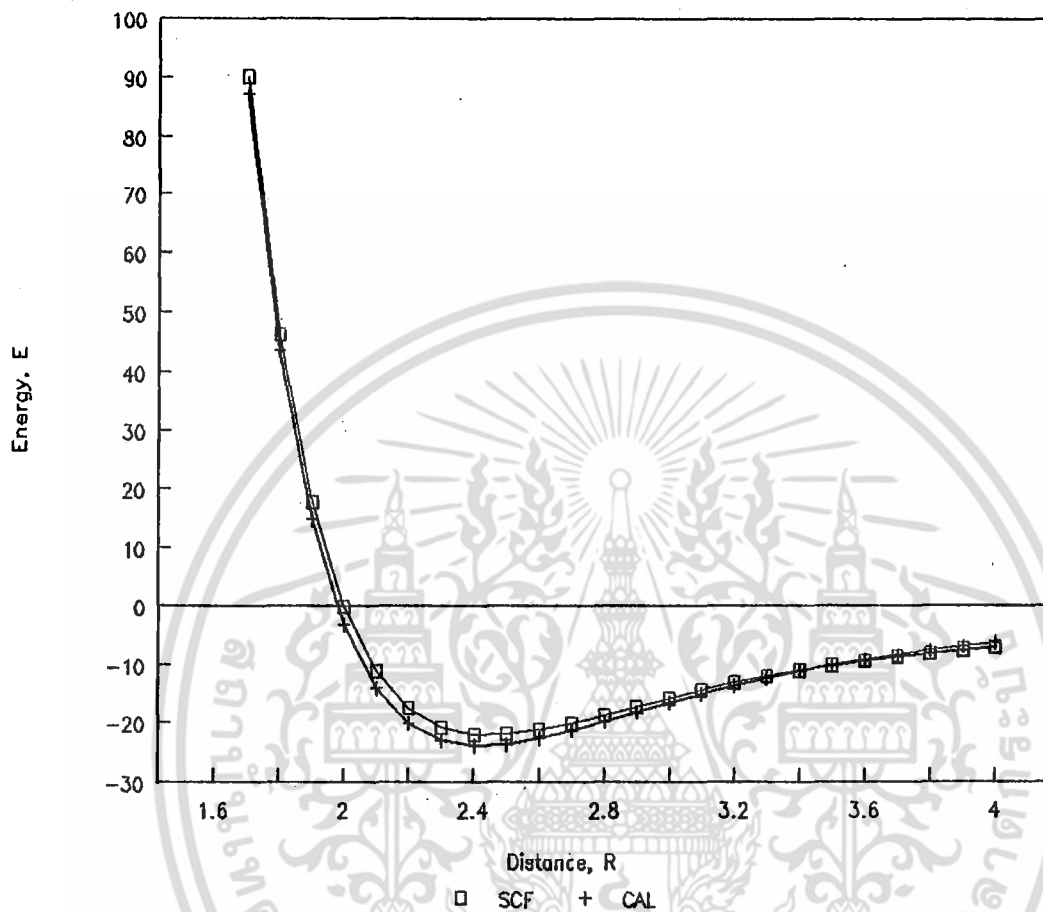


รูปที่ 5.2 กราฟแสดงการเปรียบเทียบพลังงานระหว่างพลังงานที่ได้จากการคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัม, $\Delta E_{SCF}(\square)$ และพลังงานที่คำนวณได้จากฟังก์ชัน, $\Delta E_{fit}(+)$ ของการเกิดสารประกอบปรอท (II) ไฮออน กับ โมเลกุลน้ำที่มี internal coordinate parameters ดังนี้

O-H₂O LC a.b000 000.0000 000.0000,
H-H₂O TCT 0.9570 127.7500 000.0000,
H-H₂O TCT 0.9570 232.2500 000.0000,

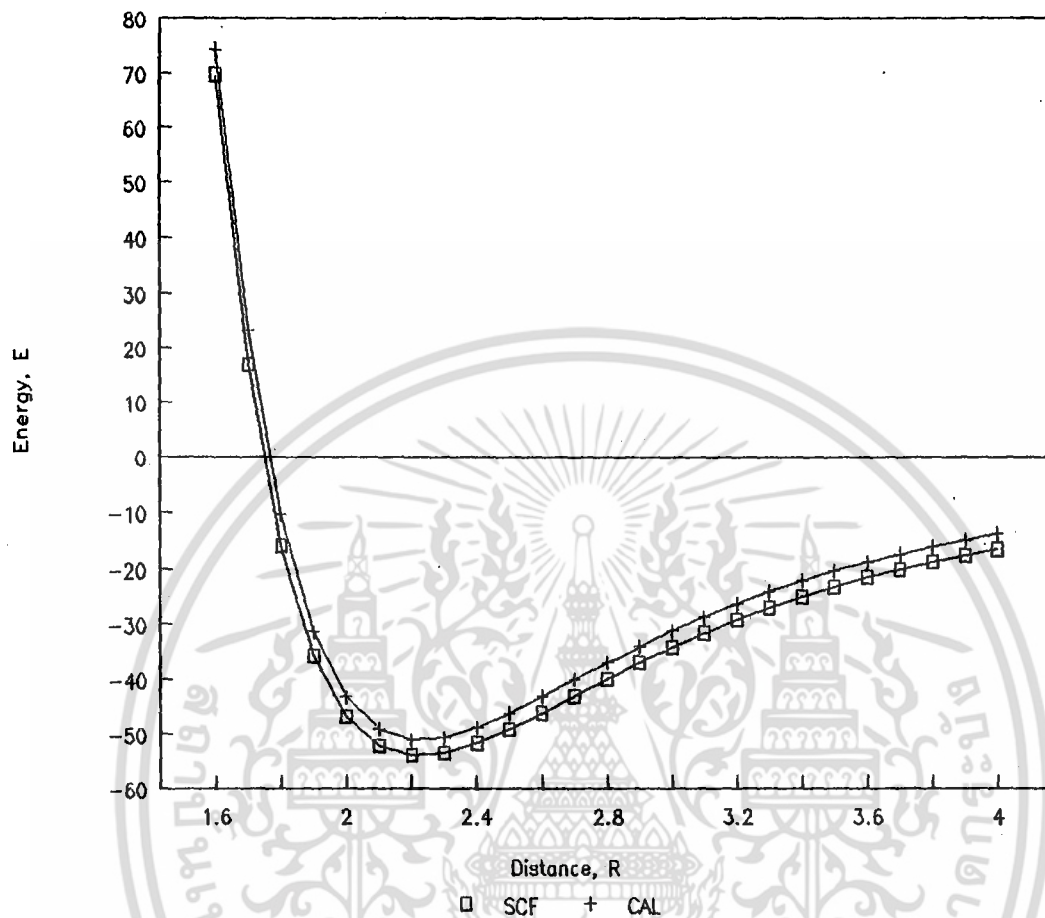


รูปที่ 5.3 กราฟแสดงการเปรียบเทียบพลังงานระหว่างพลังงานที่ได้จากการคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัม, ΔE_{SCF} (□) และพลังงานที่คำนวณได้จากฟังก์ชัน, ΔE_{fit} (+) ของการเกิดสารประกอบปรอท (II) ไอออน กับโมเลกุลน้ำที่มี internal coordinate parameters ดังนี้
 O-H2O LC a.b000 000.0000 000.0000,
 H-H2O TCT 0.9570 30.0000 000.0000,
 H-H2O TCT 0.9570 134.5000 000.0000,



รูปที่ 5.4 กราฟแสดงการเปรียบเทียบพลังงานระหว่างพลังงานที่ได้จากการคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัม, ΔE_{SCF} (□) และพลังงานที่คำนวณได้จากฟังก์ชัน, ΔE_{fit} (+) ของการเกิดสารประกอบปรอท (II) ไอออน กับโมเลกุลน้ำที่มี internal coordinate parameters ดังนี้

O-H2O LC a.b000 000.0000 000.0000,
H-H2O TCT 0.9570 60.0000 000.0000,
H-H2O TCT 0.9570 164.5000 000.0000,

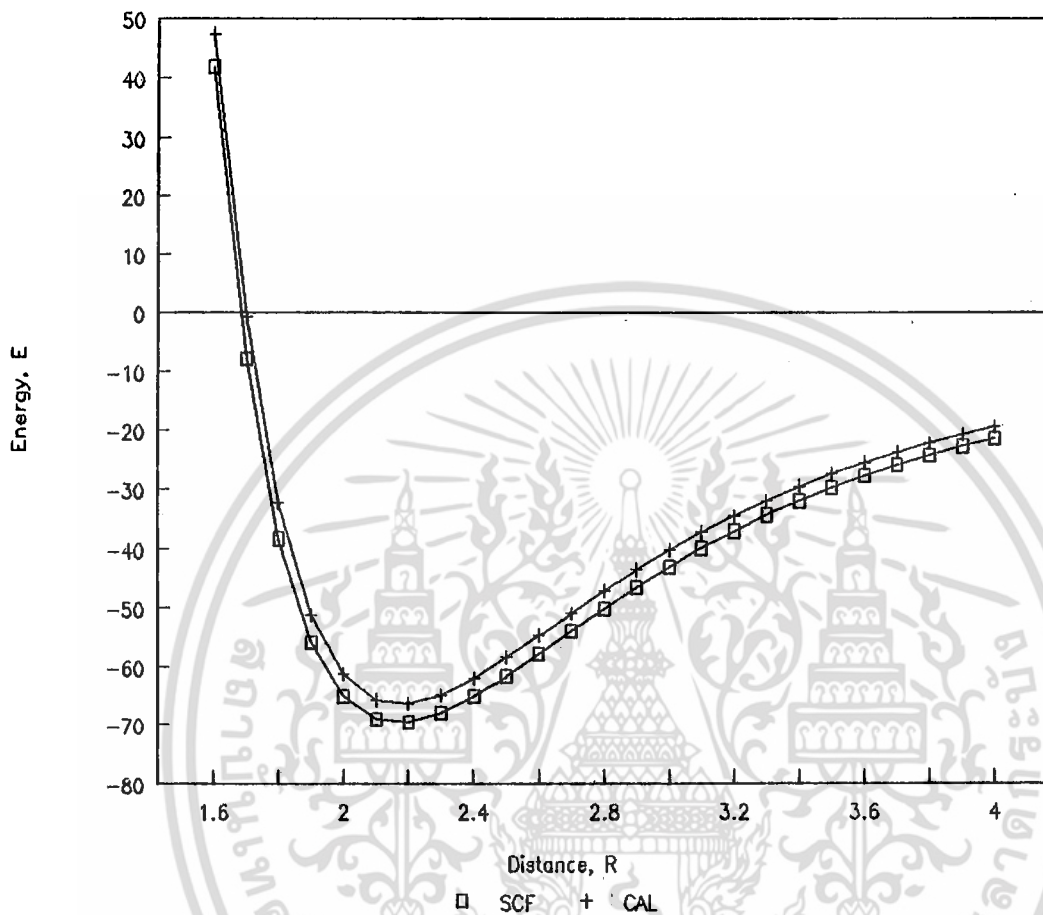


รูปที่ 5.5 กราฟแสดงการเปรียบเทียบพลังงานระหว่างพลังงานที่ได้จากการคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัม, ΔE_{SCF} (□) และพลังงานที่คำนวณได้จากฟังก์ชัน, ΔE_{fit} (+) ของการเกิดสารประกอบปรอท (II) ไอออน กับโมเลกุลน้ำที่มี internal coordinate parameters ดังนี้

```

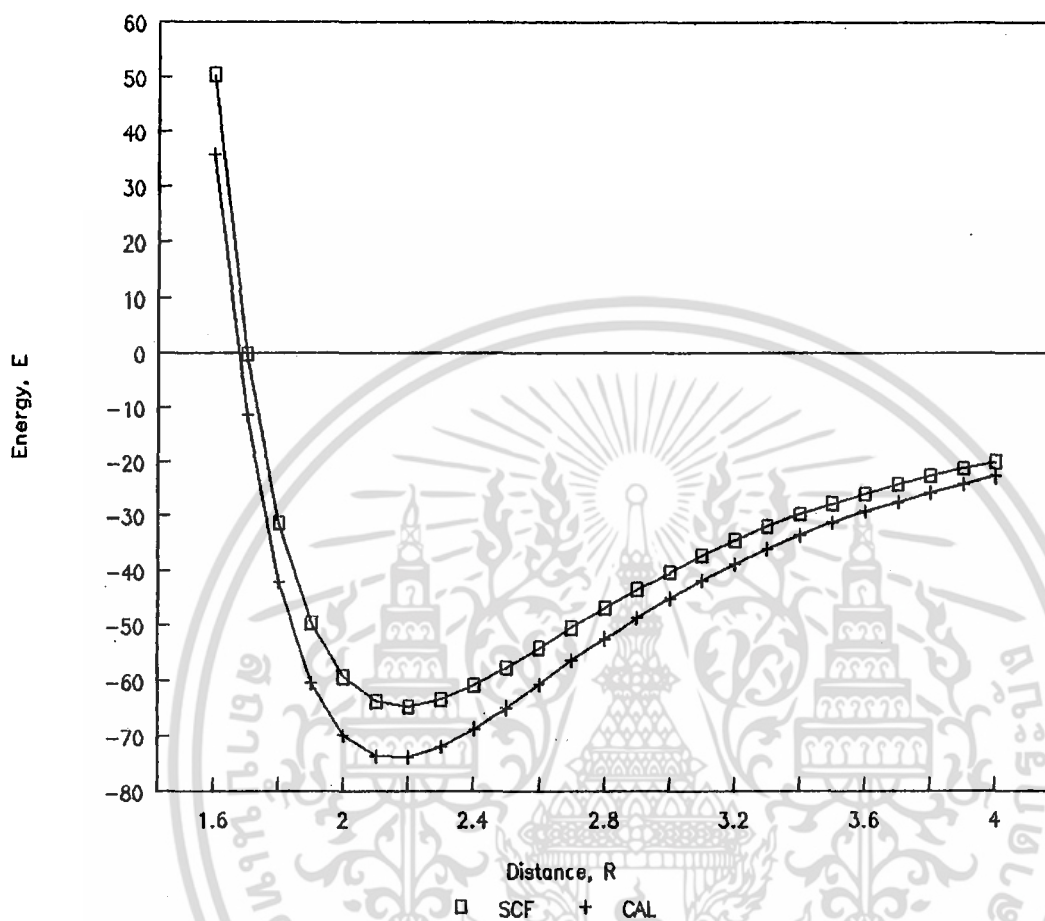
O-H2O LC a.b000 000.0000 000.0000,
H-H2O TCT 0.9570 90.0000 000.0000,
H-H2O TCT 0.9570 194.5000 000.0000,

```



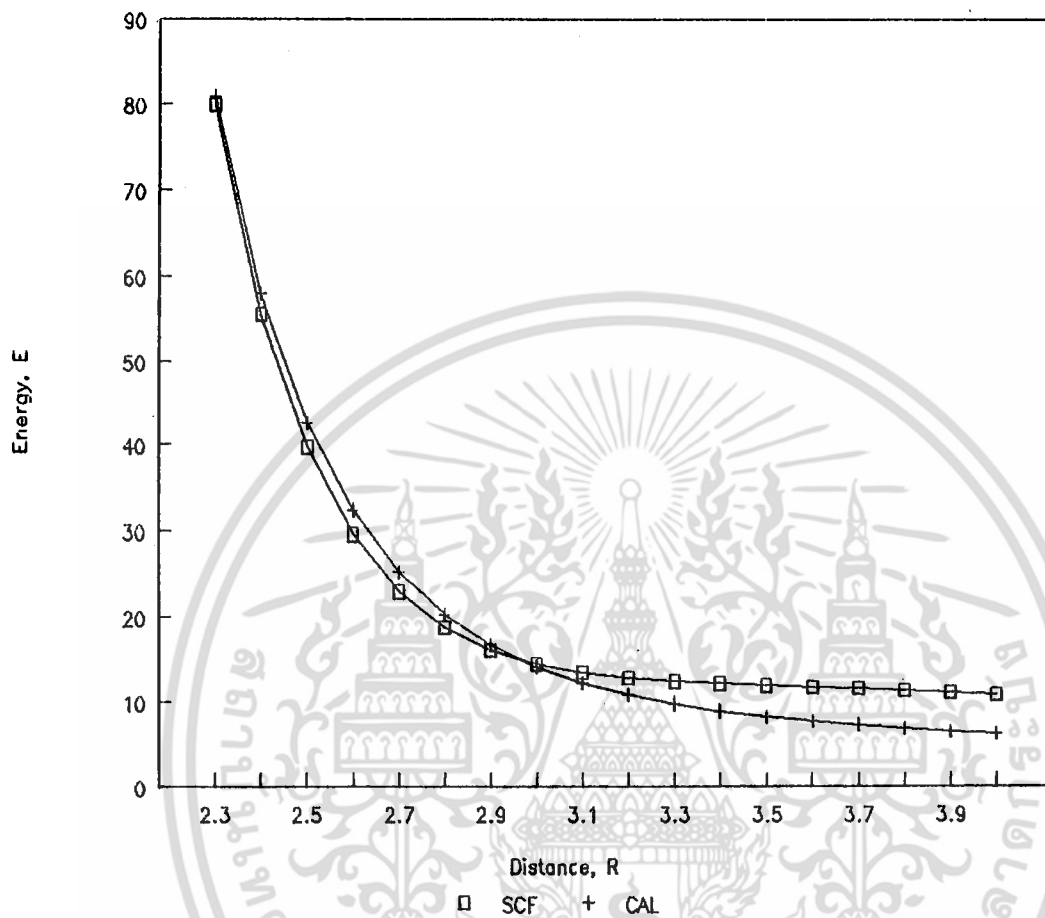
รูปที่ 5.6 กราฟแสดงการเปรียบเทียบพลังงานระหว่างพลังงานที่ได้จากการคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัม, ΔE_{SCF} (□) และพลังงานที่คำนวณได้จากฟังก์ชัน, ΔE_{fit} (+) ของการเกิดสารประกอบปรอท (II) ไอออน กับ โมเลกุลน้ำที่มี internal coordinate parameters ดังนี้

O-H₂O LC a.b000 000.0000 000.0000,
H-H₂O TCT 0.9570 120.0000 000.0000,
H-H₂O TCT 0.9570 224.5000 000.0000,



รูปที่ 5.7 กราฟแสดงการเปรียบเทียบพลังงานระหว่างพลังงานที่ได้จากการคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัม, ΔE_{SCF} (□) และพลังงานที่คำนวณได้จากฟังก์ชัน, ΔE_{fit} (+) ของการเกิดสารประกอบปรอท (II) ไอออนกับโมเลกุลน้ำที่มี internal coordinate parameters ดังนี้

O-H₂O LC a.b000 000.0000 000.0000,
H-H₂O TCT 0.9570 150.0000 000.0000,
H-H₂O TCT 0.9570 254.5000 000.0000,



รูปที่ 5.8 กราฟแสดงการเปรียบเทียบพลังงานระหว่างพลังงานที่ได้จากการคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัม, ΔE_{SCF} (□) และพลังงานที่คำนวณได้จากฟังก์ชัน, ΔE_{fit} (+) ของการเกิดสารประกอบปรอท (II) ไอออน กับโมเลกุลน้ำที่มี internal coordinate parameters ดังนี้

O-H₂O LC a.b000 000.0000 000.0000,
H-H₂O TCT 0.9570 1.0000 000.0000,
H-H₂O TCT 0.9570 105.5000 000.0000,

เอกสารอ้างอิง

1. A.G. Brown, X-Rays and Their Applications, 1975.
2. N.A. Dyson, X-Rays in Atomic and Nuclear Physics, 1973.
3. P. Luger, Modern X-Ray Analysis on Single Crystal, 1980.
4. G.H. Stout and L.H. Jensen, X-Ray Structure Determination, 1968.
5. A. Carington and A.D. McLachlan, Introduction to Magnetic Resonance with Applications to Chemistry and Chemical physics, 1979.
6. E. Kundla et al., Magnetic Resonance and Related Phenomena, 1980.
7. K.A. McLauchlan, Magnetic Resonance, 1972.
8. G.E. Pake, Magnetic resonance, Sci Amer. 199(2) (1958) : 58-66.
9. C.P. Poole and H.A. Farach, Theory of Magnetic Resonance, 1986.
10. C.P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance 2d ed. 1978.
11. M.P. Allen and D.J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, First Published, Published in the United States by Oxford University Press, New York, 1987.
12. J. W. Linnett, Wave Mechanics and Valency, First Published, 1-5 London : Methuen & Co Ltd New York : Wiley & Sonic, 1960
13. Gordon M. Barrow, Hydrogen Atom, Physical Chemistry, 5 th. Edition, 442, 447-456, Mc Graw-Hill International Editions, 1988.
14. Attila Szabo, Neil S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry Introduction to advanced Electronic Structure Theory, First Editio, Revised, 39-58 and 108, 146, Mc Graw-Hill Publishing Company, 1989
15. E. Schroedinger : Ann. Physik, 79 (1926) : 326
16. C.C. J. Roothann, New development in molecular orbital theory, Rev. Mod. Phy. 23 (1951) : 69
17. B.T. Sutcliffe, Fundamentals of Computational quantum chemistry, in Computational Techniques in Quantum Chemistry, G.H.F. Diercksen, B.T. Sutcliffe, and A. Veillard (Eds.), Reidel, Boston, 1975, p.1
18. M. Born, and J. R. Oppenheimer : Ann. Physik, 84 (1927) : 457
19. V. Fock : Z. Physik, 61 (1930) : 126
20. D. R. Hartree : Proc. Cambridge Phil. Soc., 24 (1928) : 89, 11, 426.
21. W. Pouli : Z. Physik, 31 (1925) : 765.
22. J. C. Slater : Phys. Rev., 35 : 509 (1930) , 34 (1959) : 1293
23. J. E. Lennard-Jones : Proc. Roy. Soc. (London), A 198 (1925) : 1, 14.
24. J. C. Slater : Phys. Rev., 36 (1930) : 57.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาคผนวก ก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อินพุทของโปรแกรมชอนโด สำหรับสารประกอบ Hg-Cl

\$CNTRL time-09999, runflg-00, irect-00, iprint--5 \$end

\$GUESS nguess norb uhfflg

2 13 0

\$INTGRLnkfil

0

\$WFN wfnflg

0

\$SCF nco no nseto

13 0 0

\$BASIS

HG-CL INTERACTION

0	0	12	0	...	ECP				
C1									
HG	80.	LC	000.00000	000.00000	000.00000	+	0		
1	S	2							
1			0.527499974		-0.4911670089				
2			0.233400002		0.6044070125				
2	S	1							
1			0.068609998		0.7690259814				
3	P	2							
1			0.650300026		-0.0672269985				
2			0.136800006		0.4979023039				
4	P	1							
1			0.042560000		0.6187760830				
5	D	2							
1			1.483999968		0.4899927080				
2			0.560500026		0.4932711124				
6	D	1							
1			0.192300007		0.1913356036				
7	P	1							
1			0.09300		1.00000		0.00000		
CL	17.	LC	2.00000	000.00000	000.00000	+	1	K	J
1	S	2							
1			2.230999947		-0.2958920002				
2			0.472000003		0.7573130131				

2	S	1		
1	0.163100004		0.4350999892	
3	P	2		
1	6.296000004		-0.0348649994	
2	0.633300006		0.5562549829	
4	P	1		
1	0.181899995		0.5565879941	
5	D	1		
1	0.514000000		1.0000000000	

\$END

\$ECP

HG - ECP 68 4

6 -- HG -- G-POTENTIAL

-0.17034	0	318.34604
-24.51897	1	95.61872
-28.23053	1	17.56526
-50.21602	2	8.63368
-13.83255	2	3.00255
-1.39773	2	1.10048

5 -- HG -- SG-POTENTIAL

2.74404	0	180.00819
68.86713	1	60.97821
246.80061	2	22.94447
97.78642	2	6.86815
26.54659	2	1.33452

6 -- HG -- PG-POTENTIAL

1.94465	0	260.54813
64.93158	1	89.57290
272.35217	2	37.14614
138.57944	2	12.49604
41.21582	2	3.78335
15.17128	2	0.90420

6 -- HG -- DG-POTENTIAL

3.11535	0	72.05862
44.55802	1	53.87687
230.25883	2	19.65570
98.52711	2	3.43867
-43.37189	2	2.75521

-0.32609	2	0.49233
6 -- HG --		FG-POTENTIAL
4.00273	0	86.90085
53.96002	1	31.38448
25.27560	2	33.56833
145.91843	2	10.60470
11.76376	2	2.21212
-0.67597	2	0.76705
CL - ECP	10	2
5 -- CL --		D-POTENTIAL
-10.00000	1	94.81300
66.27292	2	165.64400
-28.96860	2	30.83170
-12.86634	2	10.58410
-1.71022	2	3.77040
5 -- CL --		SD-POTENTIAL
3.00000	0	128.83910
12.85285	1	120.37860
275.67239	2	63.56220
115.67771	2	18.06950
35.06061	2	3.81420
6 -- CL --		FD-POTENTIAL
5.00000	0	216.52631
7.47949	1	46.57230
613.03198	2	147.46851
280.80069	2	48.98690
107.87882	2	13.20960
15.34396	2	3.18310
CL - ECP	10	2
\$OPT		\$END
\$END		



อินพุทของโปรแกรมชอนโค สำหรับสารประกอบ Hg-H₂O

\$CNTRL time-90000, runflg-00, irect-00, iprint--5 \$end

\$GUESS nguess norb uhfflg

5 9 0

\$INTGRLnkfil

0.

\$WFN wfnflg

0

\$SCF nco no nseto

9 0 0

\$BASIS

HG-CL INTERACTION

0 0 12 0 ... ECP

C1

HG 80. LC 000.00000 000.00000 000.00000 + 0

1 S 2

1 0.527499974 -0.4911670089

2 0.233400002 0.6044070125

2 S 1

1 0.068609998 0.7690259814

3 P 2

1 0.650300026 -0.0672269985

2 0.136800006 0.4979023039

4 P 1

1 0.042560000 0.6187760830

5 D 2

1 1.483999968 0.4899927080

2 0.560500026 0.4932711124

6 D 1

1 0.192300007 0.1913356036

7 P 1

1 0.09300 1.00000 0.00000

O-H2O 8. LC 4.00000 000.00000 000.00000 + 1 K J

1 SP 3

1 8.519 -0.14551 0.11007

-105-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2		2.073		0.08286		0.34969			
3		0.6471		0.74325		0.48093			
2	SP	1							
1		0.2000		0.28472		0.30727			
3	D	1							
1		0.8640		1.00000					
H-H2O	1.	TCT	0.95700	181.00000	000.00000	+	2	K	J
1	S	1	DZP						
H-H2O	1.	TCT	0.95700	285.50000	000.00000	+	2	K	J
1	S	1	DZP						

\$END

\$ECP

HG - ECP 68 4

6 -- HG -- G-POTENTIAL

-0.17034	0	318.34604
-24.51897	1	95.61872
-28.23053	1	17.56526
-50.21602	2	8.63368
-13.83255	2	3.00255
-1.39773	2	1.10048

5 -- HG -- SG-POTENTIAL

2.74404	0	180.00819
68.86713	1	60.97821
246.80061	2	22.94447
97.78642	2	6.86815
26.54659	2	1.33452

6 -- HG -- PG-POTENTIAL

1.94465	0	260.54813
64.93158	1	89.57290
272.35217	2	37.14614
138.57944	2	12.49604
41.21582	2	3.78335
15.17128	2	0.90420

6 -- HG -- DG-POTENTIAL

3.11535	0	72.05862
44.55802	1	53.87687
230.25883	2	19.65570
98.52711	2	3.43867

-43.37189	2	2.75521
-0.32609	2	0.49233
6 -- HG -- FG-POTENTIAL		
4.00273	0	86.90085
53.96002	1	31.38448
25.27560	2	33.56833
145.91843	2	10.60470
11.76376	2	2.21212
-0.67597	2	0.76705
0 - ECP	2	1
1 -- 0 -- P -POTENTIAL		
-0.92550	1	16.11718
2 -- 0 -- SP-POTENTIAL		
1.96069	0	5.05348
29.13442	2	15.95333

NO-POTENTIAL
NO-POTENTIAL

\$END

\$ZMAT IZMAT-

1,01,02,

1,02,03, 2,01,02,03,

1,02,04, 2,03,02,04, 4,01,02,03,04,

\$END

\$OPT \$END

\$END



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อินพุทของโปรแกรมฟิต (fit) สำหรับ HG-CL PAIRPOTENTIAL FUNCTION

HG-CL PAIRPOTENTIAL FUNCTION

\$FITOPT

IPR, MOD, NSO, ITE, LIM,

1, 1, 1, 0, 100,

ELIMT, FL, FAC, PERC,

100.0, 0.001, 0.001, 0.010,

\$END

\$FIXMOLCH&CO

1, 2, 0.0,0.0,0.0,

\$END

\$FIXMOLENERG

-40.493893973

\$END

\$CHMOV

1, -1.00000

\$END

\$MOVMOLENERG

-14.75074927

\$END

#A*EXP(-B*R)

0, 888.00,

1, 999.00,

1, 555.99,

0, 666.00,

#END

\$A/R**N-TERM

1, 2598.40,

1, -9648.60,

1, 17087.00,

1, -800.,

1, -999.,

1, 7658.,

\$END

#A*QQ/R-TERM

```
# 1, 199.,
#END
$INTERACTION
  1,1, 6, 1,2,3,4,5,6,
$END
$A/R**N-MODE
FILE - /*/
  12,6,1,2,3,4,
$END
$TOTLEN&MOVC
FILE - /hgcl.c/
$END
```

อินพุทของโปรแกรมฟิต(fit) สำหรับ HG-WATER PAIRPOTENTIAL FUNCTION

HG-WATER PAIRPOTENTIAL FUNCTION

\$FITOPT

IPR, MOD, NSO, ITE, LIM,

1, 1, 0, 0, 100,

ELIMIT, FL, FAC, PERC,

100.0, 0.001, 0.001, 0.01,

\$END

\$FIXMOLCH&CO

1, 2, 0.0,0.0,0.0,

\$END

\$FIXMOLENERG

-40.493893973

\$END

\$CHMOV

1, -0.64147

2, 0.32073

3, 0.32073

\$END

\$MOVMOLENERG
-16.861511045

\$END

#A*EXP(-B*R)

0, 888.00,

1, 999.00,

1, 555.99,

0, 666.00,

#END

\$A/R**N-TERM

0, -42953.0,

0, 29292.0,

0, 246.49,

0, 18700.0,

0, -228.94,

0, -242.55,

\$END

#A*QQ/R-TERM

1, -99.0,

#END

\$INTERACTION

1,1, 4, 1,2,3,4,

1,2, 4, 1,2,5,6,

1,3, 4, 1,2,5,6,

\$END

\$A/R**N-MODE

FILE - /*/

6,8,1,5,1,5,

\$END

\$TOTLEN&MOVC

FILE - /HGWA.CO/

\$END

