



เคมีคอมพิวเตอร์

Computational Chemistry

ผศ.ดร.บุญเดช เบิกฟ้า

ภาควิชาเคมี คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน

เคมีคอมพิวเตอร์

Computational Chemistry

ข้อมูลทางบรรณานุกรมของสำนักหอสมุดแห่งชาติ

บุญเดช เบิกฟ้า.

เคมีคอมพิวเตอร์.-- กรุงเทพฯ : สำนักส่งเสริมและฝึกอบรม มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2560.

79 หน้า.

1. เคมี--คณิตศาสตร์. 2. เคมี--แบบจำลองทางคอมพิวเตอร์. I. ชื่อเรื่อง.

540.285

ISBN 978-616-278-385-2

ชื่อหนังสือ เคมีคอมพิวเตอร์

จัดทำโดย ผศ.ดร. บุญเดช เบิกฟ้า

ภาควิชาเคมี คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน

ราคา 150 บาท

พิมพ์ที่ สำนักส่งเสริมและฝึกอบรม มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ บางเขน

เลขที่ 50 ถนนงามวงศ์วาน เขตจตุจักร กรุงเทพฯ 10900

คำนำ

เคมีคอมพิวเตอร์ หรือ เคมีเชิงคอมพิวเตอร์ เป็นการใช้คอมพิวเตอร์คำนวณ โครงสร้าง และปฏิกิริยาทางเคมี ในปัจจุบันเคมีคอมพิวเตอร์ ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางทั้งทางการเรียนการสอน และการวิจัย สำหรับการเรียนการสอนนั้น การใช้เคมีคอมพิวเตอร์ ทำให้เข้าใจ โครงสร้างและสมบัติของสารเคมี ทางด้านการวิจัย เคมีคอมพิวเตอร์สามารถนำไป คำนวณกลไกปฏิกิริยา ซึ่งประยุกต์ใช้กับอุตสาหกรรมต่าง ๆ ได้มากมาย อาทิ การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาปิโตรเคมี การออกแบบโมเลกุลยา ซึ่งล้วนแต่เป็นอุตสาหกรรมที่มีความจำเป็นต่อการพัฒนาประเทศ

หนังสือ เคมีคอมพิวเตอร์เล่มนี้ เป็นหนังสือ ประกอบการเรียนการสอน สำหรับ นักศึกษาทางด้านวิทยาศาสตร์ และวิศวกรรมศาสตร์ รวมถึง ผู้ที่สนใจ เพื่อเป็นประโยชน์ต่อการเรียนการสอน และการวิจัยทางด้านวิทยาศาสตร์ โดยมีเนื้อหา ทยุขฎีกลศาสตร์ควอนตัมเคมี ทยุขฎีทางเคมีคอมพิวเตอร์ รวมถึงการใช้โปรแกรมทางเคมีเชิงคอมพิวเตอร์ เพื่อคำนวณงานทางวิทยาศาสตร์

ผู้เขียนขอขอบพระคุณ ศ.ดร.จำรัส ลิ้มตระกูล อธิการบดีสถาบันวิทยสิริเมธี ที่ได้ให้ประสิทธิประสาทความรู้ทางเคมีคอมพิวเตอร์ Prof. Masahiro Ehara, Institute for Molecular Science คณาจารย์ภาควิชาเคมีคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ รวมถึง รศ.ดร.จรงค์ แก้วประสิทธิ์ คณาจารย์ รวมถึงนิสิตปริญญาโท หลักสูตร วท.ม. (เคมี) ภาควิชาเคมี คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน

ท้ายที่สุดนี้ ข้าพเจ้าหวังเป็นอย่างยิ่งว่า หนังสือเล่มนี้จะช่วยพัฒนาการเรียนการสอน และงานวิจัยทางด้านวิทยาศาสตร์ต่อไป หากมีความเห็นเพิ่มเติม รวมทั้งข้อเสนอแนะจากท่านผู้รู้ กรุณาแนะนำมายังข้าพเจ้าจะเป็นพระคุณอย่างยิ่ง

บุญเดช เบิกฟ้า

กันยายน 2560

สารบัญ

บทที่		หน้า
1	เคมีคอมพิวเตอร์ – บทนำ	1
2	การคำนวณพลังงาน และโครงสร้างโมเลกุล	9
3	การคำนวณการสั่นของโมเลกุล	21
4	Basis Set	29
5	การคำนวณ Semi-Empirical, Electron Correlation, Post SCF Methods และ Density Functional Theory	36
6	การคำนวณ High Accuracy Energy Models	49
7	การศึกษาปฏิกิริยาด้วยเคมีเชิงคอมพิวเตอร์	57
	ภาคผนวก	63
	บรรณานุกรม	76

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1.1	โมเลกุลฮีโมโกลบินที่คำนวณด้วยเคมีเชิงคอมพิวเตอร์	3
1.2	แสดงการคำนวณโมเลกุลขนาดใหญ่ถูกคำนวณด้วย Molecular Mechanics	5
1.3	การคำนวณปฏิกิริยาทางเคมีในตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ด้วย Quantum Mechanics	6
1.4	การคำนวณโมเลกุล Carbon Nanotube ด้วย DFT	7
2.1	ออร์บิทัลของโมเลกุลฟอร์มัลดีไฮด์ (a) Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) และ (b) Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO)	15
3.1	ตัวอย่างทิศทางการสั่นของ Formaldehyde ที่ ความถี่ 2028 cm^{-1}	23
5.1	โครงสร้างของ Tetraphenylporphin (TPP)	38

แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 1

หัวข้อเนื้อหาประจำบท

บทที่ 1 เคมีคอมพิวเตอร์ – บทนำ

- 1.1 เคมีคอมพิวเตอร์ –การศึกษาโครงสร้างระดับโมเลกุล
- 1.2 Molecular Mechanics
- 1.3 Electronic Structure Methods
- 1.4 Density Functional Theory

วัตถุประสงค์

1. นิสิตมีความเข้าใจ เคมีคอมพิวเตอร์และการนำไปใช้เบื้องต้น
2. นิสิตสามารถเข้าใจ เครื่องมือที่จะนำไปใช้ ในการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์
3. เข้าใจหลักการทาง Molecular Mechanics และ Quantum Mechanics

การวัดและการประเมินผล

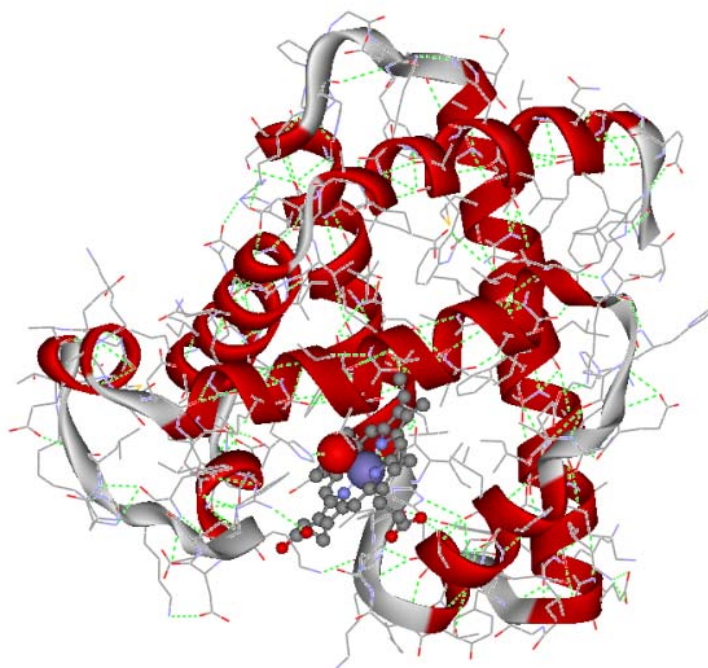
1. ประเมินความรู้ความเข้าใจ ในเคมีคอมพิวเตอร์และการนำไปใช้เบื้องต้น
2. ประเมินความเข้าใจใน เครื่องมือ ต่าง ๆ ที่ใช้ในการคำนวณ
3. สามารถเข้าใจในหลักการคำนวณทาง Molecular Mechanics และ Quantum Mechanics ได้

บทที่ 1

เคมีคอมพิวเตอร์ – บทนำ

1.1 เคมีคอมพิวเตอร์ –การศึกษาโครงสร้างระดับโมเลกุล

ในทางเคมีแล้วการเข้าใจในโครงสร้างระดับโมเลกุล จะทำให้เข้าใจการดำเนินไปของปฏิกิริยาหรือสามารถทำนายสมบัติ และกลไกปฏิกิริยาที่ดำเนินไปได้ การสร้างแบบจำลองทางเคมีขึ้นมานั้น ช่วยทำให้มองเห็นภาพและเข้าใจโครงสร้างต่าง ๆ ได้ดีขึ้น การคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์ (Computational Chemistry) ต้องมีความเข้าใจในโครงสร้างโมเลกุลเพื่อสร้างแบบจำลองโมเลกุล และใช้การคำนวณโดยอาศัยหลักการทางคณิตศาสตร์ และฟิสิกส์ เพื่อให้เข้าใจในสมบัติของโมเลกุล และกลไกของปฏิกิริยานั้น ในปัจจุบันนี้ การเรียนการสอน และงานวิจัยมากมาย มีการนำเคมีคอมพิวเตอร์ประยุกต์ใช้ เพื่ออธิบายกลไกปฏิกิริยาในระดับโมเลกุล ซึ่งงานทางเคมีคอมพิวเตอร์นั้นจำเป็นต้องใช้ ความรู้หลาย ๆ สาขา เพื่อมาอธิบายผลที่ได้จากการคำนวณ เพื่อตอบปัญหาที่เกิดขึ้นในการทำการทดลองในห้องปฏิบัติการ หรือใช้วิเคราะห์กลไกของปฏิกิริยา ทั้งนี้ เคมีคอมพิวเตอร์สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับอุตสาหกรรมต่าง ๆ ได้มากมาย อาทิ การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาทางปิโตรเคมี การออกแบบโมเลกุลทางยา



ภาพที่ 1.1 โมเลกุลฮีโมโกลบินที่คำนวณด้วยเคมีคอมพิวเตอร์

การศึกษาทางเคมีคอมพิวเตอร์ นั้นโดยหลักแล้ว แบ่งได้เป็น 2 แนวทางคือ การคำนวณด้วย Molecular Mechanics และ Electronic Structure Theory โดยการคำนวณนั้นจะใช้อธิบายสมบัติต่าง ๆ ดังตัวอย่าง

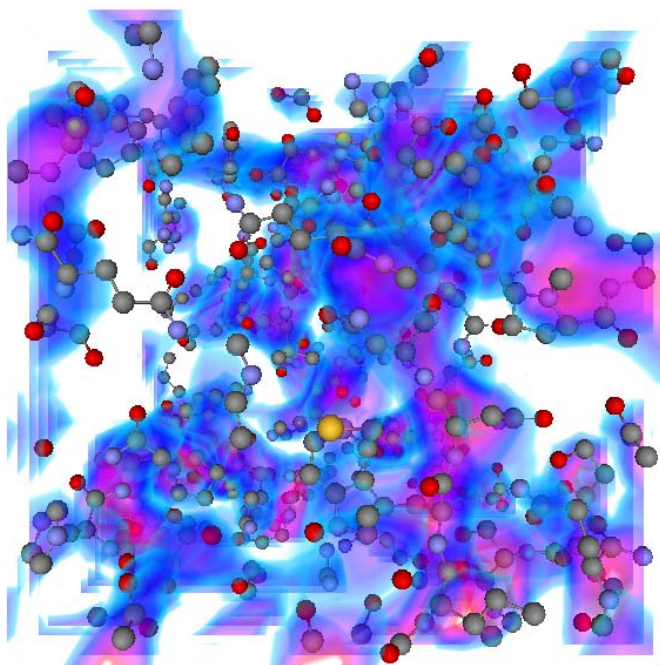
- ใช้คำนวณพลังงานและสมบัติของโครงสร้างโมเลกุล (Molecular Structure)
- ใช้คำนวณหาโครงสร้างที่เสถียร (Optimized Geometry)
- ใช้คำนวณความถี่ของการสั่นของอนุภาค (Vibrational Frequency) ภายในโมเลกุล

1.2 Molecular Mechanics

การคำนวณด้วย Molecular Mechanics (MM) นั้น ใช้หลักการทางฟิสิกส์ (Classical Physics) ในการทำนายโครงสร้างและสมบัติของโมเลกุลระเบียบวิธีทาง Molecular Mechanics มีมากมาย ซึ่งแต่ละวิธีนั้นจะมีการพัฒนา Force Field ขึ้นมา

Force Field เป็นเซตของสมการที่อธิบายถึงพลังงานศักย์ (Potential Energy) ของโมเลกุล โดยที่พลังงานศักย์สำหรับแต่ละอนุภาคของอะตอม นั้นมีค่าการคำนวณขึ้นกับประจุ ชนิดของอะตอม และอะตอมล้อมรอบ รวมไปถึงพันธะที่สร้างรอบข้างอะตอมนั้น ๆ โดยมีตัวแปร ซึ่งค่าคงที่ ในการคำนวณแรงที่เกิดขึ้น หรือ Force Constant ซึ่งค่า Force Constant นี้จะถูกปรับ เพื่อให้ค่าที่คำนวณได้ มีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลอง ยกตัวอย่างเช่น ค่าระยะทางพันธะ มุมพันธะ หรือพลังงาน

การคำนวณด้วย Molecular Mechanics นั้นใช้ทรัพยากรไม่มาก และมักใช้กับระบบที่มีขนาดใหญ่ เช่น โปรตีน ที่มีจำนวนอะตอมเป็นพันอะตอมในโมเลกุล อย่างไรก็ตาม Molecular Mechanics ก็มีข้อจำกัดอยู่หลายอย่าง เช่น Force Field แต่ละแบบ ถูกสร้างมาให้เข้ากับระบบที่สนใจศึกษาเพียงบางระบบที่นำมาใช้สร้าง Force Field นั้นไม่สามารถนำมาใช้กับทุก ๆ ระบบได้ และ Molecular Mechanics ยังไม่สามารถใช้อธิบายสมบัติทางเคมี ของอะตอมที่เกี่ยวข้องกับอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic Effects ตัวอย่างเช่น การสร้างและทำลายพันธะ (Bond Formation and Bond Breaking))



ภาพที่ 1.2 การคำนวณโมเลกุลขนาดใหญ่คำนวณด้วย Molecular Mechanics

1.3 Electronic Structure Methods

ในการคำนวณด้วย Electronic Structure Methods นั้น อาศัยหลักการทาง Quantum Mechanics (QM) ซึ่งคำนวณหาพลังงานและสมบัติอื่น ๆ ของโมเลกุล โดยการแก้สมการชเรอดิงเงอร์ (Schrödinger Equation)

$$H\Psi = E\Psi \quad \dots (1.1)$$

ถึงแม้ระบบที่คำนวณเป็นโมเลกุลขนาดเล็ก การคำนวณแบบ exact Schrödinger's Equation ก็ยังไม่สามารถคำนวณได้ การคำนวณสมบัติต่าง ๆ ของโมเลกุล ใช้วิธีประมาณ (Approximations) มาช่วยในการแก้ปัญหา เช่น Born-oppenheimer Approximation, Linear Combination of Atomic Orbitals และ Hatree-Fock Approximation โดยการคำนวณนั้นสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทกว้าง ๆ ดังนี้

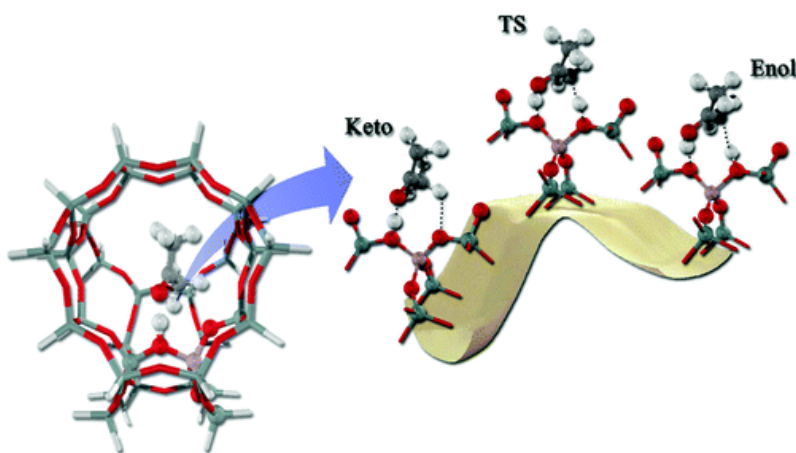
- Semi-empirical Methods

ตัวอย่างของการคำนวณ Semi-empirical Method เช่น AM1, PM3 มีการใช้ค่าตัวแปร (Parameters) ที่ได้มาจากการทดลอง ในการคำนวณจะแก้สมการ Schrödinger Equation ตาม ค่าตัวแปร ต่าง ๆ ที่กำหนด ซึ่ง วิธีคำนวณแต่ละแบบนี้จะใช้ ค่าตัวแปรไม่เท่ากันและทรัพยากรที่ใช้คำนวณไม่เท่ากันด้วย ทั้งนี้ Semi-empirical เหมาะกับระบบที่มีขนาดกลาง ระดับร้อยถึงพันอะตอม

- Ab initio Methods

การคำนวณแบบ Ab initio นี้จะไม่ใช้ค่าตัวแปรจากการทดลองเหมือนวิธี Semi-empirical แต่ในการคำนวณจะอาศัยหลักการทาง Quantum Mechanics แก้สมการ Schrödinger Equation และใช้ค่าคงที่ทางฟิสิกส์บางอย่าง เช่น ความเร็วแสง, มวล, ประจุ หรือ ค่า Planck's Constant เป็นต้น ตัวอย่างการคำนวณ Ab initio เช่น HF, MP2 และ CCSD

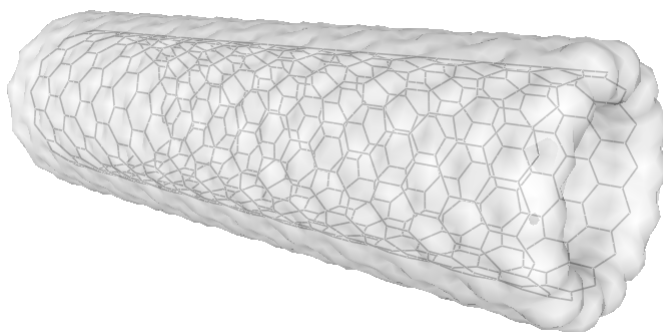
การคำนวณด้วย Ab initio จะให้ความถูกต้องของข้อมูลที่สูง อย่างไรก็ตามการคำนวณแบบนี้ใช้ทรัพยากรมาก สามารถคำนวณได้เพียงแค่ระดับร้อย หรือไม่เกินร้อยอะตอม



ภาพที่ 1.3 การคำนวณปฏิกิริยาทางเคมีในตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ด้วย Quantum Mechanics

1.4 Density Functional Theory

ปัจจุบัน การคำนวณแบบ Density Functional Theory (DFT) ได้รับความนิยมและใช้ในการคำนวณทางเคมีควอนตัมอย่างมาก เนื่องจาก ความถูกต้องของการคำนวณที่ใกล้เคียงกับการคำนวณระดับสูง หรือการคำนวณแบบ Ab initio ในขณะที่ใช้ทรัพยากรที่น้อยกว่าและคำนวณได้ด้วยความเร็วที่สูงกว่า สำหรับตัวอย่างของ DFT ที่ได้รับความนิยมเช่น PBE, BLYP, B3LYP, M06 และ B97D เป็นต้น



ภาพที่ 1.4 การคำนวณโมเลกุล Carbon Nanotube ด้วย DFT

แบบฝึกหัดท้ายบท

1. เคมีคอมพิวเตอร์ สามารถนำมาคำนวณสมบัติอะไรของสารเคมีได้บ้าง
2. ในการทำนายปฏิกิริยาที่มีการสร้างหรือทำลายพันธะ ควรเลือกใช้
Molecular Mechanics หรือ Quantum Mechanics เพราะเหตุใด
3. ตัวแปรในสมการชเรอดิงเงอร์ $H\Psi = E\Psi$ คืออะไร