วิธีวิเคราะห์เชิงตัวเลขสำหรับนักเคมี

Numerical Methods for Chemists

กฤษณะ สาคริก
สาขาวิชาเคมี
สำนักวิชาวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

วิธีวิเคราะห์เชิงตัวเลขสำหรับนักเคมี

Numerical Methods for Chemists

ISBN 974-90865-4-6

กฤษณะ สาคริก

สงวนลิขสิทธิ์

พิมพ์ครั้งที่ 2 พ.ศ. 2545

จำนวนหน้า 512 หน้า

จัดพิมพ์โดย

บริษัท ธนาเพรส แอนด์ กราฟฟิค จำกัด

48/29-31 ซ.จุฬา 2 ถ.บรรทัดทอง แขวงวังใหม่ เขตปทุมวัน กทม. 10330

โทร. 0-2215-7220, 0-2215-7698, 0-2215-6376, 0-2214-4972 แฟกซ์: 0-2214-0038

คำนำ

คำนำ

การศึกษาและวิจัยทางวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์ในปัจจุบันมีรูปแบบเปลี่ยนไปอย่างเห็นได้ชัด ส่วนหนึ่งเนื่องจากความก้าวหน้าทางวิทยาการคอมพิวเตอร์ การจำลองสถานะการณ์ (simulations) ซึ่งแต่ก่อนเป็นเครื่องมือสำหรับนักวิทยาศาสตร์และวิศวกรในการวิจัยขั้นสูง กลายเป็นสิ่งจำเป็นและมีบทบาทในชีวิตประจำวันมากขึ้น เช่น การจำลองสถานะการณ์การเกิดแผ่นดินไหว ความเปลี่ยนแปลงของชั้นบรรยากาศ ทิศทางการไหลของกระแสน้ำ และการจราจร เป็นต้น การจำลองสถานะ-การณ์ทุกชนิด มีพื้นฐานเป็นทฤษฎีซึ่งได้มีผู้ศึกษาวิจัยและมีการทดลองจากอดีตถึงปัจจุบันอย่างต่อเนื่อง และโดยทั่วไปต้องใช้คณิตศาสตร์ขั้นสูง ความสามารถในเชิงประมวลผลของคอมพิวเตอร์ช่วยทำให้การจำลองสถานะการณ์เป็นไปได้อย่างรวดเร็ว ผนวกกับความสามารถเชิงกราฟฟิกของคอมพิวเตอร์ ทำให้การจำลองมีความใกล้เคียงกับสถานะการณ์จริงมากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งการแสดงผลในลักษณะภาพเคลื่อนไหวจะทำได้ง่ายและมีความสมจริงมาก

วิชาเคมีเป็นศาสตร์ที่มีประวัติการพัฒนาอันยาวนาน เป็นรากฐานสำคัญของความก้าวหน้าทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีในยุคปัจจุบันในหลายแขนง การพัฒนาองค์ความรู้ในวิชาเคมีในอดีต อาศัยการทดลองและการสังเกตปรากฏการณ์ในธรรม-ชาติเป็นสำคัญ ทำให้นักเคมีในยุคก่อนมิได้ให้ความสำคัญกับวิชาคณิตศาสตร์มากเท่าที่ควร เนื่องจากผู้เขียนสนใจการวิจัยในแขนงวิชาเคมีเชิงคำนวณ (computational chemistry) และเป็นผู้ที่ใช้คอมพิวเตอร์เป็นเครื่องมือหลักในการวิจัย จึงเห็นความสำคัญของวิชาคณิตศาสตร์มาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งวิชาวิธีการวิเคราะห์เชิงตัวเลข ซึ่งเป็นเครื่องมือสำคัญในการวิจัยในแขนงวิชาเคมีเชิงคำนวณ

ผู้เขียนได้ตีพิมพ์หนังสือเรื่อง "วิธีวิเคราะห์เชิงตัวเลขสำหรับนักเคมี" ฉบับภาษาไทยเล่มแรกในปี 2543 โดยมีวัตถุประสงค์ให้เป็นตำราที่ใช้ประกอบการสอน หนังสือเล่มนี้พัฒนาจากประสบการณ์ของผู้เขียนในการสอนวิชาดังกล่าว และการวิจัยเคมีเชิงคำนวณอย่างต่อเนื่อง ทั้งที่มหาวิทยาลัยรามคำแหงและที่มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี หนังสือเล่มนี้จึงมีเนื้อหาที่ไม่เน้นการพิสูจน์สูตรหรือสมการทางคณิตศาสตร์มากนัก

เนื่องจากผู้อ่านสามารถค้นคว้ารายละเอียดดังกล่าวจากหนังสือวิธีวิเคราะห์เชิงตัวเลขที่เขียนโดยนักคณิตศาสตร์

ในบทที่ 1 ผู้เขียนเสนอขั้นตอนการประยุกต์คอมพิวเตอร์ในการวิจัยทางวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์ ตลอดจนการแบ่งภาษาคอมพิวเตอร์เป็นระดับต่าง ๆ พอสังเขป บทที่ 2 ทบทวนวิชาพีชคณิตเชิงเส้น ซึ่งเป็นเครื่องมือสำคัญในการแก้ปัญหาทางวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์ โดยแสดงการหาผลเฉลยของระบบสมการเชิงเส้นด้วยวิธีต่าง ๆ ทั้งที่เป็นขั้นตอนวิธีปิด (closed-form algorithm) และวิธีทำซ้ำ (iterative method) ต่อจากนั้นนำเสนอวิธีการแก้ปัญหาค่าเจาะจง ซึ่งเป็นพื้นฐานสำคัญในการคำนวณออร์บิทัลเชิงโมเลกุลในวิชาเคมี บทที่ 3 พิจารณาการหารากสมการพีชคณิตไม่เชิงเส้น โดยเริ่มจากการทำความรู้จักรากที่เป็นไปได้ของสมการพหุนาม จากนั้นศึกษาวิธีการคำนวณรากสมการพีชคณิตไม่เชิงเส้นสำหรับฟังก์ชันตัวแปรเดียว และระบบสมการพีชคณิตไม่เชิงเส้นหลายชั้นตามลำดับ บทที่ 4 พิจารณาการอินทิเกรตโดยวิธีการเชิงตัวเลข โดยเริ่มจากเทคนิคที่อาศัยการแบ่งช่องบนพิกัดที่หนึ่งให้เท่า ๆ กัน จนถึงวิธีที่ใช้ตัวเลขสุ่ม (random number) เช่น วิธีมอนติ-คาร์โล (Monte-Carlo method) ซึ่งเป็นวิธีที่ต้องอาศัยคอมพิวเตอร์ความเร็วสูง และใช้กันอย่างแพร่หลายในการวิจัยทางวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์ในปัจจุบัน บทที่ 5 นำวิธีการเชิงตัวเลขมาประยุกต์กับการประมาณค่าในช่วงและการประมาณค่าฟังก์ชัน ทั้งนี้ผู้เขียนได้แสดงวิธีการสร้างตารางผลต่าง (difference table) ซึ่งใช้ในการประมาณค่าในช่วงเมื่อมีการแบ่งช่องบนพิกัดที่หนึ่งให้เท่า ๆ กัน บทที่ 6 พิจารณาการคำนวณอนุพันธ์อันดับต่าง ๆ โดยวิธีผลต่างอันตะและการคำนวณผลเฉลยเชิงตัวเลขของสมการเชิงอนุพันธ์ ซึ่งเป็นพื้นฐานทางคณิตศาสตร์ที่สำคัญในการศึกษาระบบที่มีการเปลี่ยนแปลงเชิงพลวัต เช่น การเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยเริ่มจากวิธีออยเลอร์ซึ่งเป็นวิธีที่ง่ายที่สุดจนถึงวิธีมอนติ-คาร์โล และท้ายบทนี้แสดงการหาผลเฉลยเชิงตัวเลขของสมการเชิงอนุพันธ์อันดับสูง

เพื่อให้นักศึกษาทดลองประยุกต์วิธีการเชิงตัวเลขกับปัญหาจริง ตั้งแต่บทที่ 2 เป็นต้นไป ท้ายบทแสดงการประยุกต์คณิตศาสตร์ที่เกี่ยวข้องกับเนื้อหาในบทนั้น ๆ และวิธีการเชิงตัวเลขกับปัญหาเคมี โดยมีแบบฝึกหัดทั้งที่เป็นคณิตศาสตร์และปัญหาเคมี

ผู้เขียนได้รวบรวมตัวอย่างโปรแกรมภาษา FORTRAN ที่ใช้ในการแก้ปัญหาไว้ในภาคผนวก โดยผู้ใช้ต้องดัดแปลงให้เหมาะสมกับคอมพิวเตอร์และปัญหาที่ตนสนใจ

ในการพิมพ์ครั้งที่สองนี้ ผู้เขียนเพิ่มตัวอย่างการประยุกต์วิธีการเชิงตัวเลขกับปัญหาทางเคมี โดยได้สร้างโปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่อคำนวณและตรวจสอบตัวอย่างทุกตัวอย่าง เพื่อให้มั่นใจว่านักศึกษาสามารถคำนวณและได้ผลเฉลยเดียวกันอย่างถูกต้อง ในการพิมพ์ครั้งนี้ ผู้เขียนได้เพิ่มการอ้างอิงท้ายบท โดยการอ้างอิงเน้นส่วนที่เกี่ยวของโดยตรงกับปัญหาทางเคมี นอกจากนั้นยังได้เพิ่มบทที่ 7 การวิจัยเคมีเชิงคำนวณ เพื่อแสดงตัวอย่างงานวิจัยของผู้เขียนที่ใช้วิธีการเชิงตัวเลขแบบต่างๆ ในการศึกษาสมบัติของระบบเคมีในสถานะแก๊ส ของเหลวและในสารละลาย โดยในเบื้องต้นกล่าวถึงความสลับซับซ้อนของระบบเคมี จากนั้นพิจารณาขั้นตอนการศึกษาระบบเคมีโดยวิธีเคมีเชิงคำนวณ ทั้งนี้ เริ่มจากการศึกษาโครงสร้างและพลังงานของโมเลกุลโดยการคำนวณแอบบินิชิโอ ผู้เขียนได้เสนอทฤษฎีและการประมาณต่าง ๆ ที่สำคัญและเป็นพื้นฐานของการคำนวณแอบบินิชิโอไว้พอเป็นสังเขป ซึ่งการคำนวณแอบบินิชิโอถือเป็นการคำนวณที่แม่นยำที่สุด พร้อมกันนี้ได้แสดงตัวอย่างข้อมูลเข้าโปรแกรม **GAUSSIAN** ซึ่งเป็นโปรแกรมการคำนวณแอบบินิชิโอที่มีผู้นิยมใช้มากที่สุด ผู้เขียนได้แสดงแนวทางการคำนวณรูปทรงทางเรขาคณิตที่เสถียรที่สุดของไดเมอร์และไตรเมอร์ โดยใช้ศักย์ระหว่างโมเลกุลเทสท์พาร์ทิเคิล โดยเฉพาะอย่างยิ่งไดเมอร์ของแอมโมเนีย ซึ่งมีพันธะไฮโดรเจนอ่อน ผลการวิจัยดังกล่าวได้มีผู้อ้างอิงเป็นจำนวนมากจนถึงปัจจุบัน ผู้เขียนได้แสดงการประยุกต์ศักย์ระหว่างโมเลกุลเทสท์พาร์ทิเคิลกับการจำลองเชิงโมเลกุลในสถานะของเหลวและสารละลาย ทั้งที่มีพันธะไฮโดรเจนและอันตรกิริยา $\pi-\pi$ เช่น ฟีนอลเหลวและฟีนอลในสารละลายที่เป็นน้ำ รวมถึงโครงสร้างการไฮเดรตของกรดเบนโซอิกมอนอเมอร์และไดเมอร์ เป็นต้น ทั้งนี้ผู้เขียนมิได้คาดหวังว่าผู้อ่านและนักศึกษาจะสามารถทำการวิจัยเคมีเชิงคำนวณได้หลังจากศึกษาหนังสือเล่มนี้ เนื่องจากการวิจัยเคมีเชิงคำนวณต้องการความรู้และประสบการณ์การวิจัย ทั้งวิชาเคมีควอนตัมและกลศาสตร์เชิงสถิติ ผู้เขียนต้องการเพียงเพื่อแสดงให้เห็นแนวทางในการประยุกต์วิธีวิเคราะห์เชิงตัวเลขในวิชาเคมีเชิงคำนวณอย่างเป็นรูปธรรมเท่านั้น

ท้ายที่สุด ผู้เขียนหวังเป็นอย่างยิ่งว่าเนื้อหาของหนังสือเล่มนี้ จะมีส่วนกระตุ้นให้นักศึกษาในสาขาวิชาเคมี ตระหนักถึงความสำคัญของวิชาคณิตศาสตร์และวิชาวิธีวิเคราะห์เชิงตัวเลขและสนใจวิชานี้อย่างจริงจัง เพื่อให้มีพื้นฐานในการศึกษาและวิจัยขั้นสูงต่อไป

"ความเปลี่ยนแปลงเป็นธรรมชาติของชีวิต ขึ้นอยู่กับว่า
เราจะสามารถเตรียมการและจัดการกับความเปลี่ยนแปลงนั้นอย่างไร"

สารบัญ

สารบัญ

หน้า

คำนำ i

1 การประยุกต์คอมพิวเตอร์และภาษาคอมพิวเตอร์ 1

1.1 การแก้ปัญหาทางวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์โดยคอมพิวเตอร์ 1

1.2 ภาษาคอมพิวเตอร์ 8

เอกสารอ้างอิงบทที่ 1 11

2 พีชคณิตเชิงเส้น 13

2.1 เมทริกซ์ 13

2.1.1 พีชคณิตของเมทริกซ์ 15

2.1.2 เมทริกซ์ชนิดต่าง ๆ 22

2.2 ระบบสมการเชิงเส้น 36

2.3 ค่าเจาะจงและเวกเตอร์เจาะจง 39

2.4 การหาผลเฉลยของระบบสมการเชิงเส้น 49

2.4.1 หลักเกณฑ์คราเมอร์ 49

2.4.2 วิธีการกำจัดเกาส์เซียน 52

2.4.3 วิธีการทำซ้ำเกาส์-สิเดล 60

2.4.4 วิธีการลดทอนเกาส์-ซอร์ดอง 67

2.5 ตัวอย่างพีชคณิตเชิงเส้นในวิชาเคมี 70

แบบฝึกหัดที่ 2 95

เอกสารอ้างอิงบทที่ 2 100

3 สมการพีชคณิตไม่เชิงเส้น 101

3.1 ชนิดของรากของสมการพีชคณิตไม่เชิงเส้น 101
3.2 วิธีการตัดปลาย 105
3.3 วิธีการประมาณค่าในช่วงเชิงเส้น 106
3.4 วิธีนิวตัน-รัพสัน 112
3.5 วิธีการหารสังเคราะห์ 120
3.6 วิธีนิวตันสำหรับระบบสมการพีชคณิตไม่เชิงเส้นหลายชั้น 122
3.7 วิธีควอไซ-นิวตัน 129
3.8 เทคนิคเชิงลด 135
3.9 ตัวอย่างพีชคณิตไม่เชิงเส้นในวิชาเคมี 143

แบบฝึกหัดที่ 3 159

เอกสารอ้างอิงบทที่ 3 164

4 การอินทิเกรตเชิงตัวเลข 165

4.1 หลักเกณฑ์รูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าและรูปสี่เหลี่ยมคางหมู 165
4.2 หลักเกณฑ์ของซิมป์สัน 169
4.3 ตัวเลขโคทส์ 176
4.4 สูตรการประมาณพื้นที่เกาส์เซียน 177
4.4.1 สูตรการประมาณพื้นที่เกาส์-เลอจองด์ 178
4.4.2 สูตรการประมาณพื้นที่เกาส์-เลอแกร์ 182
4.4.3 สูตรการประมาณพื้นที่เกาส์-แฮร์มิต 184
4.4.4 สูตรการประมาณพื้นที่เกาส์-เชบิเชฟ 185
4.5 วิธีมอนติ-คาร์โล 186
4.6 ตัวอย่างการอินทิเกรตเชิงตัวเลขในวิชาเคมี 193

แบบฝึกหัดที่ 4 207

เอกสารอ้างอิงบทที่ 4 210

5 การประมาณค่าฟังก์ชัน 211

5.1 การประมาณค่าในช่วงลากรองจ์ 212

5.2 ตารางผลต่าง 218

5.3 การประมาณค่าฟังก์ชันโดยวิธีกำลังสองน้อยสุด 222

5.3.1 การถดถอยเชิงเส้น 224

5.3.2 การถดถอยเชิงพหุนาม 230

5.4 การฟิตฟังก์ชันเลขชี้กำลัง ฟังก์ชันเรขาคณิตและฟังก์ชันตรีโกณมิติ 232

5.4.1 การฟิตฟังก์ชันชี้กำลัง 233

5.4.2 การฟิตฟังก์ชันไฮเพอร์โบลา 234

5.4.3 การฟิตฟังก์ชันตรีโกณมิติ 235

5.4.4 การฟิตฟังก์ชันเรขาคณิต 236

5.5 ตัวอย่างการประมาณค่าฟังก์ชันในวิชาเคมี 236

แบบฝึกหัดที่ 5 255

เอกสารอ้างอิงบทที่ 5 261

6 สมการเชิงอนุพันธ์ 263

6.1 วิธีผลต่างอันตะ 263

6.1.1 ผลต่างอันตะย้อนหลัง 267

6.1.2 ผลต่างอันตะข้างหน้า 274

6.2 ผลเฉลยของสมการผลต่าง 277

6.3 สมการเชิงอนุพันธ์สามัญ 279

6.3.1 วิธีออยเลอร์ 280

6.3.2 วิธีอนุกรมเทย์เลอร์ 284

6.3.3 วิธีรุงเก-คุตตา 285

6.3.4 วิธีรุงเก-คุตตาอันดับสี่ 289

6.3.5 วิธีตัวทำนาย-ตัวแก้ 293

6.3.6 วิธีมอนติ-คาร์โล 297

6.4 ระบบสมการเชิงอนุพันธ์สามัญ..... 299
6.5 สมการเชิงอนุพันธ์อันดับสูง..... 307
6.6 ตัวอย่างสมการเชิงอนุพันธ์ในวิชาเคมี..... 308

แบบฝึกหัดที่ 6 323

เอกสารอ้างอิงบทที่ 6..... 327

7 การวิจัยเคมีแชิงคำนวณ..... 329

7.1 การวิจัยเคมีเชิงคำนวณ..... 329
7.2 ความสลับซับซ้อนของระบบเคมี..... 331
7.3 ขั้นตอนการศึกษาระบบเคมีโดยวิธีเคมีเชิงคำนวณ..... 337
7.3.1 การศึกษาโครงสร้างและลังงานของโมเลกุล..... 337
- การคำนวณแอบบินิชิโอ..... 338
- หน่วยอะตอม..... 340
- ตัวดำเนินการฮามิลโทเนียนสำหรับโมเลกุล..... 340
- การประมาณบอร์น-ออพเพนไฮเมอร์..... 341
- การเคลื่อนที่ของนิวเคลียส..... 342
- การประมาณอิเล็กตรอนอิสระและผลคูณฮาร์ทรี..... 342
- หลักปฏิสมมาตรและฟังก์ชันคลื่นตัวกำหนด..... 343
- การประมาณฮาร์ทรี-ฟอค..... 345
- เซตของเวกเตอร์ฐาน..... 347
- การคำนวณโครงสร้างที่เสถียรที่สุดของโมเลกุล..... 350
- ระบบพิกัด..... 350
7.3.2 การสร้างศักย์ระหว่างโมเลกุล..... 354
- ฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุลเทสท์พาร์ทิเคิล..... 359
- ฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุลกับการศึกษาพันธะไฮโดรเจน... 361
- ตัวอย่างการศึกษารูปทรงทางเรขาคณิตที่เสถียรที่สุดของ
แอมโมเนียไดเมอร์..... 364

7.3.3 การคำนวณสมบัติเชิงสถิตและสมบัติเชิงพลวัต..... 371
- เงื่อนไขขอบเป็นคาบ..... 374
- การคำนวณสมบัติเชิงโครงสร้าง..... 376
- การจำลองมอนติ-คาร์โล..... 385
- การจำลองโมเลกุลพลวัต..... 387
- การศึกษาฟีนอลโดยการจำลองมอนติ-คาร์โลและโมเลกุลพลวัต 389
7.4 สรุป..... 401

เอกสารอ้างอิงบทที่ 7..... 404

เฉลยแบบฝึกหัด..... 407

ภาคผนวก A1 ภาษาฟอร์แทรน..... 411

A1-1 การแปลภาษาฟอร์แทรน..... 411
A1-2 การใช้ภาษาฟอร์แทรน..... 413
A1-2-1 ตัวโปรแกรม..... 413
A1-2-2 ตัวคงที่ในภาษาฟอร์แทรน..... 414
A1-2-3 ตัวแปร..... 415
A1-2-4 ตัวแปรแถว..... 417
A1-2-5 ถ้อยคำกำหนด..... 418
A1-2-6 ลำดับความสำคัญของการดำเนินการทาง
คณิตศาสตร์..... 420
A1-2-7 ฟังก์ชันภายใน..... 421
A1-2-8 ถ้อยคำ PARAMETER 424
A1-2-9 ถ้อยคำ GOTO 424
A1-2-10 ถ้อยคำ IF 424
A1-2-11 วงวน..... 429

A1-3 ข้อมูลเข้า..... 432
A1-4 ข้อมูลออก..... 434
A1-5 การเปิดแฟ้มข้อมูล..... 435
A1-6 โปรแกรมย่อย..... 436

ภาคผนวก A2 ตัวอย่างโปรแกรมฟอร์แทรน..... 439
ดัชนี..... 481

บทที่ 1
การประยุกต์คอมพิวเตอร์และภาษาคอมพิวเตอร์

บทที่ 1
การประยุกต์คอมพิวเตอร์และภาษาคอมพิวเตอร์

บทนี้กล่าวถึงการใช้คอมพิวเตอร์ในการแก้ปัญหาทางวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์ โดยพิจารณาคำจำกัดความและขั้นตอนต่างๆ ทั้งที่เกี่ยวข้องโดยตรงและไม่เกี่ยวข้องโดยตรงกับคอมพิวเตอร์ จากนั้นจะพิจารณาการแบ่งภาษาคอมพิวเตอร์ออกเป็นระดับต่าง ๆ

1.1 การแก้ปัญหาทางวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์โดยคอมพิวเตอร์

ในปัจจุบันวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์ทุกสาขามีการประยุกต์คอมพิวเตอร์ในงานลักษณะต่าง ๆ กัน อย่างไรก็ตามการใช้คอมพิวเตอร์ในการแก้ปัญหาทางวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์มีธรรมชาติซึ่งมีลักษณะคล้ายคลึงกันอย่างหนึ่งคือเป็นการใช้คอมพิวเตอร์เพื่อการประมวลผลหรือหาผลเฉลยของแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่ใช้เป็นตัวแทนของปัญหา ซึ่งปัญหาดังกล่าวอาจมีความสัมพันธ์กับสถานการณ์จริงที่เกิดขึ้นในธรรมชาติหรือในการทดลอง ผลเฉลยดังกล่าวจะนำไปสู่ความเข้าใจสมบัติตลอดจนพฤติกรรมของระบบที่กำลังพิจารณา ในปัจจุบันเรียกการคำนวณในลักษณะดังกล่าวว่า "การคำนวณเชิงวิทยาศาสตร์" (scientific computing) และเรียกศาสตร์นี้ว่า "วิทยาการเชิงคำนวณ" (computational science) เหตุที่มีการนำคอมพิวเตอร์มาใช้ในการหาผลเฉลยของแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่เป็นตัวแทนปัญหาทางวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์อย่างกว้างขวางเนื่องจากความสามารถของคอมพิวเตอร์ในการทำงานในลักษณะต่าง ๆ [1] เช่น

- การประเมินผลอย่างรวดเร็วและแม่นยำ
- การเก็บข้อมูลได้ในปริมาณมาก อย่างเป็นระเบียบ และเป็นระบบโดยสามารถอ้างอิงข้อมูลเหล่านั้นได้อย่างรวดเร็วแม่นยำ
- การคำนวณที่มีลักษณะต่อเนื่องและสลับซับซ้อนได้โดยไม่ต้องมีมนุษย์เข้ามาเกี่ยวข้องโดยตรง
- การแสดงผลเชิงภาพทั้งที่เป็นภาพนิ่งและภาพเคลื่อนไหว ภาพสองมิติและภาพสามมิติได้อย่างสมจริง

- การทำงานในลักษณะขนาน (parallel) และเป็นเครือข่าย (network) ร่วมกัน ตลอดจนสามารถติดต่อแลกเปลี่ยนข้อมูลซึ่งกันและกันได้อย่างสะดวกและรวดเร็ว เป็นต้น

อย่างไรก็ตามการใช้คอมพิวเตอร์ในการแก้ปัญหาทางวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์ จะต้องมีการวางแผนอย่างเป็นระเบียบและเป็นระบบโดยผู้ใช้ และอาจสรุปเป็นขั้นตอนพอสังเขป [2] ได้ดังต่อไปนี้

ขั้นตอนที่ 1 การกำหนดปัญหาและจุดมุ่งหมายของการแก้ปัญหา

ในขั้นตอนนี้ ผู้ใช้ต้องกำหนดปัญหาที่ตนเองสนใจ ตลอดจนต้องกำหนดขอบเขตในการแก้ปัญหาให้ชัดเจน เพื่อให้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ที่สร้างขึ้นสามารถทำงานได้อย่างรวดเร็วแม่นยำ ตลอดจนสามารถดัดแปลงเพื่อใช้กับปัญหาอื่นได้โดยง่าย ตัวอย่างเช่นในการวิจัยทางเคมีเราอาจต้องการคำนวณอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา กรณีเช่นนี้ต้องทราบล่วงหน้าจากข้อมูลการทดลองว่า กลไกการเกิดปฏิกิริยา (reaction mechanism) ที่สนใจมีขั้นตอนดำเนินไปอย่างไร ตลอดจนต้องทราบค่าต่าง ๆ ที่จำเป็นในการคำนวณทางจลนพลศาสตร์เคมี (chemical kinetics) เช่น ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา (reaction rate constants) สำหรับปฏิกิริยามูลฐาน (elementary reactions) ทั้งหมดที่เกี่ยวข้องเป็นต้น และต้องมีความรู้พื้นฐานวิชาพีชคณิตเชิงเส้น (linear algebra) และอื่น ๆ เพียงพอในการแก้ระบบสมการที่เขียนขึ้นจากข้อมูลทางจลนพลศาสตร์เคมีด้วย กรณีที่ผลการคำนวณสามารถนำไปใช้คำนวณค่าอื่น ๆ ต่อไปได้ อาจมีการเตรียมการในกรณีดังกล่าวไว้ล่วงหน้า พิจารณาตัวอย่างการคำนวณทางจลนพลศาสตร์เคมีที่เป็นไปตามกลไกปฏิกิริยา [3]

$$RCHO + Cr^{VI} \xrightarrow{k_1} RCO\cdot + Cr^{V}$$
$$RCO\cdot + Cr^{VI} \xrightarrow{k_2} RCO_2H + Cr^{V}$$
$$RCHO + Cr^{V} \xrightarrow{k_3} RCO\cdot + Cr^{IV}$$
$$RCO\cdot + Cr^{V} \xrightarrow{k_5} RCO_2H + Cr^{IV}$$

เขียนสมการแสดงกลไกปฏิกิริยานี้ให้ง่ายลงเป็น

$$A + B \xrightarrow{k_1} C + D$$
$$C + B \xrightarrow{k_2} E + D$$

$$A + D \xrightarrow{k_3} C + F$$
$$C + D \xrightarrow{k_4} E + F \qquad (1.1)$$

จะเห็นว่า เริ่มจากจะต้องทราบกลไกปฏิกิริยาและเขียนสมการเคมีแสดงกลไกปฏิกิริยาเสียก่อน โดยพิจารณาปฏิกิริยามูลฐานทั้งหมดที่เกี่ยวข้องดังสมการ (1.1)

ขั้นตอนที่ 2 การกำหนดแบบจำลองทางคณิตศาสตร์

ต้องมีการกำหนดแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ให้สอดคล้องกับปัญหาที่นำมาพิจารณา เช่น กรณีการคำนวณเกี่ยวกับจลนพลศาสตร์เคมีซึ่งประกอบด้วยปฏิกิริยามูลฐานดังสมการ (1.1) จะต้องสร้างสมการอัตราเร็ว (rate equations) ซึ่งเป็นสมการเชิงอนุพันธ์สำหรับปฏิกิริยามูลฐานทั้งหมด เขียนสมการอัตราเร็วจากสมการ (1.1) โดยพิจารณาการเปลี่ยนสารตั้งต้นเป็นสารผลิตผลในแต่ละขั้นตอนดังต่อไปนี้ [3]

$$\begin{aligned}
\frac{d[A]}{dt} &= -k_1[A][B] - k_3[A][D] \\
\frac{d[B]}{dt} &= -k_1[A][B] - k_2[B][C] \\
\frac{d[C]}{dt} &= k_1[A][B] - k_2[B][C] + k_3[A][D] - k_4[C][D] \qquad (1.2) \\
\frac{d[D]}{dt} &= k_1[A][B] + k_2[B][C] - k_3[A][D] - k_4[C][D] \\
\frac{d[E]}{dt} &= k_2[C][B] + k_4[C][D] \\
\frac{d[F]}{dt} &= k_3[A][D] + k_4[C][D]
\end{aligned}$$

ระบบสมการ (1.2) เป็นระบบสมการเชิงอนุพันธ์ โดย $[A]$ และ $[B]$ เป็นความเข้มข้นเริ่มต้น ซึ่งจะต้องเป็นข้อมูลเข้า (input) สำหรับโปรแกรมคอมพิวเตอร์ที่จะสร้างขึ้น ส่วน $[C]$, $[D]$, $[E]$ และ $[F]$ เป็นความเข้มข้นของสารชนิดต่างๆที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยาดำเนินไป ดังนั้นที่เวลา t_o ให้ $[C_o]=0$, $[D_o]=0$, $[E_o]=0$ และ $[F_o]=0$

เห็นได้จากตัวอย่างว่า เราต้องมีความเข้าใจปัญหาที่นำมาพิจารณาอย่างถ่องแท้ โดยต้องใช้ทฤษฎีในสาขาวิชาที่เกี่ยวข้องเป็นหลัก จึงสามารถกำหนดแบบจำลองทาง

คณิตศาสตร์ได้อย่างถูกต้องและเหมาะสม โดยทั่วไปแบบจำลองเชิงคณิตศาสตร์ที่นำมาพิจารณาเป็นตัวแทนของปัญหา อาจเลือกมาทดสอบมากกว่า 1 แบบ เพื่อลองประยุกต์กับปัญหา จากนั้นจึงเลือกแบบจำลองที่ให้ผลการคำนวณที่ถูกต้องที่สุดในการใช้งานจริง ในกรณีตัวอย่าง อาจนำกลไกปฏิกิริยามากกว่า 1 แบบมาพิจารณา

ขั้นตอนที่ 3 การวิเคราะห์เชิงตัวเลข

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่เลือกใช้ในขั้นตอนที่ 2 อาจไม่สามารถนำมาเขียนเป็นโปรแกรมคอมพิวเตอร์ได้โดยตรงเนื่องจากอยู่ในรูปสมการเชิงคณิตศาสตร์ที่สลับซับซ้อน และคอมพิวเตอร์ก็สามารถดำเนินการคำนวณคณิตศาสตร์เฉพาะที่ตรงไปตรงมาเท่านั้น ตัวอย่างเช่น คอมพิวเตอร์โดยทั่วไปไม่สามารถแก้สมการเชิงอนุพันธ์ได้โดยตรง จึงต้องใช้วิธีการวิเคราะห์เชิงตัวเลขช่วย ซึ่งจะพบในหนังสือเล่มนี้ในบทต่อ ๆ ไป สำหรับกรณีสมการ (1.2) เป็นกรณีที่ค่อนข้างง่ายและอาจเลือกวิธีการแก้ปัญหาระบบสมการเชิงอนุพันธ์ได้หลายวิธี เช่น วิธีออยเลอร์ หรือ วิธีรุงเก-คุตตา หรืออื่น ๆ ซึ่งจะกล่าวในรายละเอียดในบทที่ 6

ขั้นตอนที่ 4 การสร้างขั้นตอนวิธีหรืออัลกอริธึม

การแก้ปัญหาเชิงคณิตศาสตร์โดยใช้คอมพิวเตอร์เป็นเครื่องมือจะต้องทำการกำหนดระเบียบวิธีตลอดจนขั้นตอนต่าง ๆ อย่างชัดเจน เพื่อเขียนชุดคำสั่งให้คอมพิวเตอร์ดำเนินการคำนวณ ระเบียบวิธีหรือขั้นตอนวิธีดังกล่าวเรียก "อัลกอริธึม" (algorithm) อัลกอริธึมไม่ขึ้นกับภาษาคอมพิวเตอร์ที่เลือกใช้ และอาจกล่าวโดยสรุปได้ว่าอัลกอริธึมเป็นขั้นตอนวิธีที่แสดงกิจกรรมที่คอมพิวเตอร์จะต้องดำเนินการเพื่อแก้ปัญหาให้กับผู้ใช้ ผู้เขียนโปรแกรมคอมพิวเตอร์ควรออกแบบอัลกอริธึมให้รอบคอบก่อนเขียนโปรแกรม ในปัจจุบันนิยมเขียนอัลกอริธึมในรูปของรหัสเทียม (pseudocode) [4] การเขียนรหัสเทียมไม่มีกฎเกณฑ์ตายตัว ทำให้สามารถปรับแต่งหรือแก้ไขได้ง่าย โดยทั่วไปการเขียนรหัสเทียมนิยมใช้ภาษาอังกฤษที่เข้าใจง่ายร่วมกับคำสั่งบางคำสั่งในภาษา BASIC หรือ FORTRAN รหัสเทียมที่เขียนขึ้นมาจะเป็นแนวทางในการเขียนโปรแกรมคอมพิวเตอร์ในภาษาอื่น ๆ ได้โดยไม่ยากดังตัวอย่างต่อไปนี้

รหัสเทียมที่ 1.1 การคำนวณตัวกลางเลขคณิต (arithmetic mean)

1) *Read* m, a
2) *calculate the sum* $s = a_1 + a_2 + a_3 + ... + a_m$
3) *calculate* $a = \frac{s}{m}$
4) *write 'value of the arithmetic mean=', a*
5) *end*

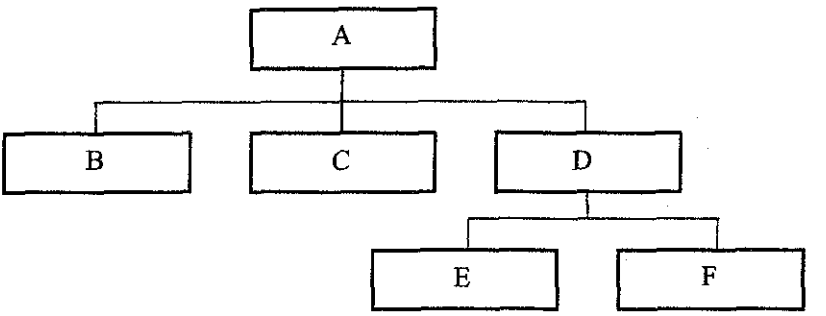
สังเกตว่ารหัสเทียมในตัวอย่างค่อนข้างหยาบและแต่ละบรรทัดอาจมีขั้นตอนในการทำงานโดยคอมพิวเตอร์ได้มากกว่า 1 ขั้นตอน ลองเขียนรหัสเทียมที่ 1.1 ให้มีรายละเอียดมากขึ้น โดยให้สามารถนำไปพัฒนาเป็นโปรแกรมในภาษา FORTRAN หรืออื่น ๆ ได้ทันที

1) *Read* m, a_i
2) $sum = 0$
3) *for* $i = 1$ *to* m *do*
   begin
4) $sum = sum + a_i$
   end
5) $area = \frac{sum}{m}$
6) *write 'value of the arithmetic mean=', area*
   stop

ในที่นี้จะแสดงข้อความที่เป็นรหัสเทียมโดยใช้ภาษาอังกฤษตัวเอียงทั้งหมด โดยจะอ้างอิงคำสั่งบางคำสั่งในภาษา FORTRAN (FORmula TRANslation) เท่าที่จำเป็นเท่านั้น เพื่อให้สอดคล้องกับโปรแกรมที่แสดงเป็นตัวอย่าง

กรณีที่ปัญหาที่นำมาพิจารณามีความสลับซับซ้อนมากผู้เขียนโปรแกรมคอมพิวเตอร์อาจต้องกำหนดแผนภูมิสายงาน (flow chart) ก่อนการเขียนรหัสเทียม เพื่อให้โปรแกรมที่เขียนขึ้นมีลักษณะเป็นโครงสร้าง (program structure) ที่สามารถทำความเข้าใจได้ง่าย โดยในแต่ละหน่วยที่เป็นโครงสร้างจะสามารถทำงานได้ตามวัตถุประสงค์เสร็จสิ้นในตัวเอง (self-contained unit) ในปัจจุบันการเขียนโครงสร้างต้นไม้ (tree structure) [5] เป็นที่นิยมมากที่สุด โดยกำหนดให้กล่องสี่เหลี่ยม (block) แต่ละกล่องแสดงฟังก์ชันหรือหน้าที่ที่โปรแกรมในโครงสร้างจะต้องดำเนินการ โดยมีข้อมูลเข้า (input) และข้อมูลออก (output)

เพื่อให้เกิดการสื่อสารรับส่งข้อมูลระหว่างโครงสร้างหน่วยอื่นๆได้ รูปที่ 1.1 แสดงตัวอย่างโครงสร้างต้นไม้



รูปที่ 1.1

ในรูปที่ 1.1 ฟังก์ชันส่วนที่ทำงานในกล่อง A จะเป็นฟังก์ชันหลักที่เรียกฟังก์ชันย่อย B, C และ D เพื่อทำงานโดยมีการส่งผ่านข้อมูลเข้าออก ฟังก์ชันย่อย D อาจเรียกฟังก์ชันย่อยลงไปอีกคือ E และ F ก็ได้ เป็นต้น ฟังก์ชันย่อยจะถูกเรียกเมื่อใดก็ได้ที่ต้องการ

ขั้นตอนที่ 5 การเขียนโปรแกรมคอมพิวเตอร์

ขั้นตอนที่ 1 ถึงขั้นตอนที่ 4 เป็นหน้าที่ของผู้ใช้ที่ต้องเลือกหรือออกแบบ ตลอดจนกำหนดสิ่งต่างๆที่จำเป็นในการแก้ปัญหาที่ตนเองกำลังสนใจอยู่ โดยไม่มีคอมพิวเตอร์เข้ามาเกี่ยวข้อง ขั้นตอนที่ 5 เป็นขั้นตอนที่ต้องมีคอมพิวเตอร์เข้ามาเกี่ยวข้อง ในขั้นตอนนี้ผู้ใช้ต้องเลือกภาษาคอมพิวเตอร์ที่จะนำมาใช้ โดยต้องคำนึงว่า ภาษาคอมพิวเตอร์แต่ละภาษามีความสามารถเหมาะสมกับงานที่ต่างกัน โดยทั่วไปผู้ใช้จะเขียนโปรแกรมคอมพิวเตอร์โดยเลือกใช้ภาษาที่ตนเองถนัดที่สุด ซึ่งจะทำให้โอกาสเกิดความผิดพลาดน้อยกว่าการใช้ภาษาที่ตนเองไม่ถนัด โปรแกรมที่สร้างขึ้นควรมีคำอธิบายขั้นตอนแทรกอยู่ด้วยตามส่วนต่าง ๆ ของโปรแกรมโดยตลอด เพื่อให้ตนเองและผู้อื่นที่อาจต้องพัฒนาโปรแกรมนี้ต่อไปสามารถทำความเข้าใจจุดประสงค์ของขั้นตอนต่าง ๆ ที่ได้เขียนไว้ได้อย่างรวดเร็ว

ในปัจจุบันมีโปรแกรมสำเร็จรูปเฉพาะทางที่ช่วยแก้ปัญหาทางคณิตศาสตร์ เช่น โปรแกรม MatLab [6] จากบริษัท The MathWorks, Inc., Mathematica [7] จาก บริษัท

Wolfram Research, Inc. และ Maple [8] จาก บริษัท Waterloo Maple, Inc. เป็นต้น โปรแกรมสำเร็จรูปเหล่านี้ เป็นที่นิยมใช้อย่างกว้างขวางในวงการศึกษาและวิจัยทางวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์ อย่างไรก็ตามการที่ผู้ใช้จะสามารถเลือกใช้โปรแกรมสำเร็จรูปเหล่านี้ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ผู้ใช้ต้องมีพื้นฐานความรู้ทางทฤษฎีทางคณิตศาสตร์เพียงพอที่จะเลือกวิธีการเชิงตัวเลขให้เหมาะสมกับปัญหาที่ตนเองกำลังสนใจได้

ขั้นตอนที่ 6 การตรวจสอบโปรแกรม

การเขียนโปรแกรมคอมพิวเตอร์ไม่ว่าจะเป็นโปรแกรมขนาดใหญ่หรือเล็กมีโอกาสเขียนโปรแกรมผิดพลาดในตอนเริ่มต้นค่อนข้างสูง ดังนั้นก่อนนำโปรแกรมที่สร้างขึ้นไปใช้ ควรมีขั้นตอนการตรวจสอบความถูกต้องเสียก่อน วิธีการตรวจสอบความถูกต้องของโปรแกรมที่ดีที่สุดคือ นำปัญหาที่มีความคล้ายคลึงกับปัญหาที่กำลังสนใจอยู่ แต่อาจมีขนาดเล็กกว่า หรือทราบผลเฉลยอยู่แล้วมาพิจารณาคำนวณซ้ำ โดยลองใช้ข้อมูลเข้าแบบต่าง ๆ จนมั่นใจในค่าที่เป็นผลเฉลยของปัญหา

ขั้นตอนที่ 7 การใช้โปรแกรม

หลังจากตรวจสอบโปรแกรมที่สร้างขึ้นในขั้นตอนที่ 6 จนมั่นใจแล้ว ผู้ใช้จึงนำโปรแกรมไปใช้งาน ในขั้นตอนนี้อาจต้องมีการปรับแต่งโปรแกรมบ้างเพื่อใช้ความสามารถของหน่วยประมวลผลกลาง (CPU, Central Processing Unit) ของคอมพิวเตอร์ให้เต็มที่ เพื่อให้การคำนวณมีประสิทธิภาพสูงสุด และขณะที่ใช้โปรแกรมควรมีการปรับปรุงโปรแกรมให้มีความทันสมัย และเหมาะสมกับคอมพิวเตอร์ที่กำลังใช้อยู่ตลอดเวลาด้วย

ขั้นตอนที่ 8 การตีความข้อมูลที่ได้จากการคำนวณ

ข้อมูลออก (output) จากขั้นตอนที่ 7 อาจเป็นข้อมูลเชิงตัวเลขหรือข้อมูลเชิงภาพ (graphics) การตีความหมายข้อมูลเหล่านี้จะเป็นหน้าที่และความรับผิดชอบของผู้ใช้

จากทั้งแปดขั้นตอนที่ได้กล่าวมาแล้วพอสรุปได้ว่า

1) คอมพิวเตอร์มิได้แก้ปัญหาให้ผู้ใช้โดยตัวของมันเอง คอมพิวเตอร์เพียงแต่แก้ปัญหาตามขั้นตอนที่ผู้ใช้ได้กำหนดไว้ในโปรแกรมเท่านั้น
2) การใช้คอมพิวเตอร์ในการแก้ปัญหา ต้องการการวางแผนการคำนวณอย่างเป็นระเบียบและเป็นระบบโดยผู้ใช้
3) การใช้คอมพิวเตอร์มิได้เป็นการช่วยให้ผู้ใช้หลีกเลี่ยงการทำความเข้าใจปัญหาที่ตนสนใจอย่างถ่องแท้ ในทางตรงกันข้ามผู้ใช้ต้องเข้าใจปัญหาและวิธีการแก้ปัญหาอย่างลึกซึ้ง จึงจะสามารถประยุกต์คอมพิวเตอร์กับการแก้ปัญหาได้อย่างมีประสิทธิภาพ

1.2 ภาษาคอมพิวเตอร์

อย่างที่ได้กล่าวในหัวข้อที่แล้วว่า ผู้ใช้คอมพิวเตอร์จะติดต่อสั่งงานคอมพิวเตอร์โดยใช้ภาษาคอมพิวเตอร์ (computer language) การแบ่งหรือจัดกลุ่มภาษาคอมพิวเตอร์อาจทำได้หลายวิธี ในที่นี้จะแบ่งภาษาคอมพิวเตอร์เป็นระดับโดยสังเขป โดยเริ่มจากภาษาที่คอมพิวเตอร์เข้าใจโดยมิต้องมีการแปลภาษา ไปยังระดับภาษาที่มนุษย์เข้าใจได้โดยง่ายแต่สำหรับคอมพิวเตอร์ต้องมีการแปลภาษา

ภาษาเครื่อง (machine language)

ภาษาเครื่องจัดเป็นภาษาที่มีระดับต่ำที่สุดและใกล้เคียงกับระบบการทำงานของคอมพิวเตอร์มากที่สุด ซึ่งอาจเขียนเป็นเลขฐานสองหรือฐานอื่น ๆ โดยที่ภาษาเครื่องมักใช้ตัวเลขดังกล่าวแทนคำสั่ง จึงไม่สะดวกสำหรับผู้ใช้ที่ต้องจำความหมายของตัวเลขเหล่านั้นซึ่งอาจเกิดความผิดพลาดได้ง่าย อย่างไรก็ตามภาษาเครื่องมีประโยชน์ในการพัฒนาระบบคอมพิวเตอร์ใหม่ๆ ที่ยังไม่มีตัวแปลภาษาใดๆ แต่ไม่นิยมใช้ในการเขียนโปรแกรมประยุกต์ จึงไม่กล่าวในที่นี้ในรายละเอียด

ภาษาแอสเซมบลิ (assembly language)

ภาษาแอสเซมบลิเป็นภาษาที่ใช้ตัวย่อ (mnemonic) แทนคำสั่ง ตัวอย่างเช่น สำหรับเครื่อง IBM/360 [9] ซึ่งเป็นระบบคอมพิวเตอร์ที่ค่อนข้างเก่า STR หมายถึงให้เก็บข้อมูลในหน่วยความจำเป็นต้น โปรแกรมที่เขียนขึ้นในภาษาแอสเซมบลิจะถูกแปล (compile) ให้เป็นภาษาเครื่องก่อนจึงนำไปใช้งานได้ ตัวแปลภาษา (compiler) เป็นโปรแกรมคอมพิวเตอร์เช่นกัน ซึ่งในกรณีภาษาแอสเซมบลิมีตัวแปลภาษาเรียก แอสเซมเบลอ (assembler)

ภาษาคอมไพเลอร์ (compiler language)

ภาษาคอมไพเลอร์จัดเป็นภาษาขั้นสูง เนื่องจากมนุษย์สามารถทำความเข้าใจภาษาในกลุ่มนี้ได้โดยง่ายเมื่อเปรียบเทียบกับภาษาเครื่องและภาษาแอสเซมบลิ ภาษาในกลุ่มนี้ใช้คำเรียก (keyword) ซึ่งสามารถสื่อความหมายได้ดีกว่าตัวย่อในภาษาแอสเซมบลิ ตัวอย่างเช่น ในภาษา FORTRAN [10] คำว่า READ สั่งให้คอมพิวเตอร์อ่านข้อมูลเข้า และ WRITE สั่งให้เขียนข้อมูลออกเป็นต้น โปรแกรมคอมพิวเตอร์ที่เขียนขึ้นจากภาษาในกลุ่มนี้ต้องการตัวแปลภาษาเพื่อแปลโปรแกรมทั้งหมดให้เป็นภาษาเครื่องจึงจะนำไปใช้งานได้ ตัวอย่างภาษาในกลุ่มนี้คือ FORTRAN, COBOL, C และ PASCAL เป็นต้น ตัวโปรแกรมที่เขียนขึ้นจากภาษาในกลุ่มนี้เรียกว่า โปรแกรมแหล่งต้นทาง (source program) หลังจากที่โปรแกรมแหล่งต้นทางถูกแปลไปแล้วโดยตัวแปลภาษา เรียกโปรแกรมที่แปลได้ว่า โปรแกรมจุดหมาย (object program) ซึ่งสามารถนำไปใช้งานต่อไป หรือนำไปเชื่อมโยงกับโปรแกรมอื่นได้

ภาษาเชิงการตีความ (interpretive language)

ภาษาเชิงการตีความเป็นภาษาคอมพิวเตอร์ที่คล้ายคลึงกับภาษาคอมไพเลอร์ แต่มีความแตกต่างที่สำคัญคือ ภาษาในกลุ่มนี้จะมีการตีความ (interpret) ต่อเมื่อผู้ใช้เรียกใช้โปรแกรมเท่านั้น ต่างจากภาษาคอมไพเลอร์ซึ่งจะต้องแปลโปรแกรมแหล่งต้นทางทั้งหมดก่อนการใช้งาน ดังนั้นภาษาเชิงการตีความจึงเหมาะสมกับงานสร้างและพัฒนาโปรแกรม เพราะสามารถแก้ไขและทดสอบโปรแกรมเป็นส่วน ๆ ได้อย่างรวดเร็ว โดยไม่ต้องเขียนโปรแกรมให้เสร็จทั้งหมดก่อน ภาษาในกลุ่มภาษาเชิงการตีความ เช่น BASIC (Beginner

All purposes Symbolic Instruction Code) [5] เป็นต้น ในปัจจุบันมีการรวมลักษณะเด่นของภาษาคอมไพเลอร์และภาษาเชิงการตีความเข้าด้วยกัน โดยขณะพัฒนาโปรแกรมจะทำงานในลักษณะภาษาเชิงการตีความ หลังจากการพัฒนาเสร็จสิ้นแล้วผู้เขียนโปรแกรมจะแปลโปรแกรม โดยใช้ตัวแปลภาษา เพื่อให้การใช้งานจริงมีประสิทธิภาพและรวดเร็วขึ้น

ถึงแม้ว่าในหนังสือเล่มนี้จะเน้นการแก้ปัญหาโดยใช้ภาษาฟอร์แทรนตัวอย่างต่าง ๆ ที่นำมาเสนอจะแสดงในรายละเอียดโดยใช้ รหัสเทียม (pseudocode) ด้วย ซึ่งรหัสเทียมสามารถแปลงไปเป็นภาษาคอมพิวเตอร์ที่ผู้ใช้มีความเชี่ยวชาญได้โดยง่าย

เอกสารอ้างอิงบทที่ 1

[1] Heath, M. T., *Scientific Computing : An Introductory Survey*, McGraw-Hill, New York, 1997.

[2] Constantinidis, A., *Applied Numerical Methods with Personal Computer,* McGraw-Hill Book Company, New York, 1987.

[3] Wiberg, K. B., *Computer Programming for Chemists*, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1965.

[4] Rajaraman, V., *Computer Oriented Numerical Methods*, Prentice-Hall, New Delhi, 1981.

[5] Hecht, H. G., *Mathematics in Chemistry: An Introduction to Modern Methods*, Prentice-Hall, New Jersey, 1990.

[6] Penny, J. E. T., *Numerical methods using MATLAB*, Ellis Horwood, New York, 1995.

[7] Cropper, W. H., *Mathematica Computer Programs for Physical Chemistry*, Springer, New York, 1998.

[8] Gander, W., *Solving Problems in Scientific Computing using MAPLE and MATLAB*, Springer-Verlag, New York, 1993.

[9] Johnson, K. J., *Numerical Methods in Chemistry*, Mercel Dekker, Inc., New York, 1980.

[10] Brainerd, W., S., Goldberg, C., H., and Adams, J., C., *Programmer's Guide to FORTRAN 90*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1990.

บทที่ 2
พีชคณิตเชิงเส้น

บทที่ 2

พีชคณิตเชิงเส้น

(Linear Algebra)

พีชคณิตเชิงเส้นเป็นเครื่องมือสำคัญ ในการแก้ปัญหาในวิชาวิทยาการเชิงคำนวณทุกสาขา และมีประโยชน์อย่างมากในวิชาเคมี บทนี้ทบทวนความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับเมทริกซ์ซึ่งเป็นพื้นฐานที่สำคัญยิ่งในการศึกษาวิชาพีชคณิตเชิงเส้น [1] จากนั้นกล่าวถึงวิธีการพื้นฐานในวิชาพีชคณิตเชิงเส้น เช่น การหาผลเฉลยของระบบสมการเชิงเส้น โดยแสดงการประยุกต์พีชคณิตเชิงเส้นกับปัญหาบางปัญหาในวิชาเคมี

2.1 เมทริกซ์ (matrix)

เมทริกซ์เป็นเซตของตัวเลขซึ่งจัดเรียงในลักษณะรูปสี่เหลี่ยมที่มี m แถว (row) และ n คอลัมน์ (column) โดยมีมิติเป็น $(m \times n)$ เขียนเมทริกซ์เป็น

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{mn} \end{pmatrix} \tag{2.1}$$

$\mathbf{A}$ ในสมการ (2.1) เป็นเมทริกซ์ที่มี a_{ij} เป็นสมาชิก (element) ตำแหน่งของ a_{ij} ระบุโดยตำแหน่งของแถวและคอลัมน์ i และ j ตามลำดับ เมทริกซ์ที่มีจำนวนแถวและคอลัมน์เท่ากัน $m = n$ เรียกเมทริกซ์นั้นว่าเมทริกซ์จัตุรัส (square matrix) อาจพิจารณาว่าเมทริกซ์เป็นตัวดำเนินการ (operator) ชนิดหนึ่งได้ ซึ่งจะกล่าวในรายละเอียดต่อไป

เวกเตอร์แถว (row vector) เป็นเมทริกซ์ $(1 \times n)$ เขียนเป็น

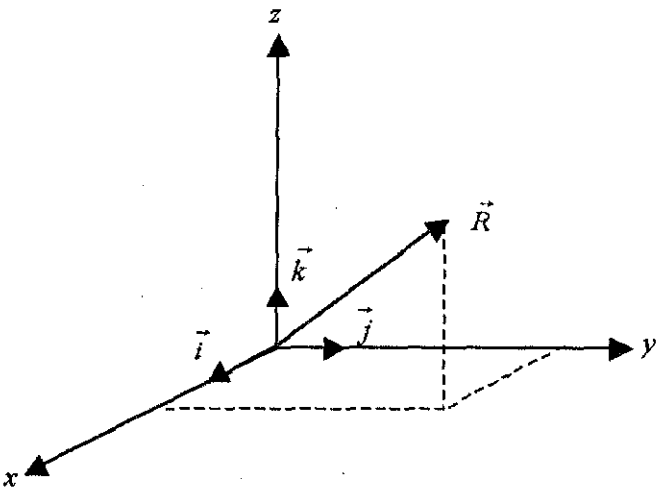
$$\{\mathbf{A}\} = (a_{11}, a_{12}, a_{13}, \ldots, a_{1n}) \tag{2.2}$$

เวกเตอร์คอลัมน์ (column vector) เป็นเมทริกซ์ $(n \times 1)$ เขียนเป็น

$$[\mathbf{A}] = \begin{pmatrix} a_{11} \\ a_{21} \\ \vdots \\ a_{n1} \end{pmatrix} \tag{2.3}$$

ศูนย์บรรณสารและสื่อการศึกษา
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สำหรับระบบพิกัดคาร์ทีเซียน (Cartesian coordinate system) เวกเตอร์ในสามมิติใด ๆ $\vec{R} = (x,y,z)$ สามารถเขียนแทนด้วยผลบวกเชิงเส้น (linear combination) ของเวกเตอร์ฐาน (basis vector) $\vec{i}$, $\vec{j}$ และ $\vec{k}$ ได้ รูปที่ 2.1 แสดงตำแหน่งของเวกเตอร์ $\vec{i}$, $\vec{j}$ และ $\vec{k}$ ซึ่งอยู่ในแนวแกนของพิกัดทั้งสาม



รูปที่ 2.1

ในกรณีนี้ $\vec{R} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}$

เวกเตอร์ $\vec{R}$ สามารถเขียนเป็นเวกเตอร์คอลัมน์โดย

$$\vec{R} = [\mathbf{A}] = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \tag{2.4}$$

ดังนั้น [A] เป็นเมทริกซ์ตัวแทน (representation matrix) ของเวกเตอร์ $\vec{R}$ โดยมี $\{\vec{i},\vec{j},\vec{k}\}$ เป็นเวกเตอร์ฐาน เซตของเวกเตอร์ฐานนับว่าสมบูรณ์ (complete) เมื่อเวกเตอร์ใดๆ ในปริภูมิ (space) สามารถเขียนในรูปผลบวกเชิงเส้นของเวกเตอร์ฐานเหล่านั้นได้

$\left\{\vec{i},\vec{j},\vec{k}\right\}$ จึงถือว่าเป็นเซตของเวกเตอร์ฐานที่สมบูรณ์ เพราะเวกเตอร์ใดๆในปริภูมิสามมิติ (three-dimensional space) สามารถเขียนในรูปผลบวกเชิงเส้นของเวกเตอร์ฐาน $\left\{\vec{i},\vec{j},\vec{k}\right\}$ ได้เสมอ

2.1.1 พีชคณิตของเมทริกซ์

หัวข้อนี้กล่าวถึงสมบัติและพีชคณิตของเมทริกซ์พอเป็นสังเขป [2] เฉพาะที่ต้องใช้ในการทำความเข้าใจและแก้ปัญหาต่าง ๆ ในหนังสือเล่มนี้

การเท่ากันของเมทริกซ์

เมทริกซ์สองเมทริกซ์ **A** และ **B** เท่ากันได้ก็ต่อเมื่อสมาชิกของเมทริกซ์ทั้งสองที่ตำแหน่งเดียวกัน เช่น a_{ij} และ b_{ij} มีค่าเท่ากันทุกตัว และเมทริกซ์ทั้งสองต้องมีมิติเท่ากันด้วย

การบวกและลบเมทริกซ์

เมทริกซ์ **A** และ **B** บวกหรือลบกันได้ก็ต่อเมื่อ เมทริกซ์ทั้งสองมีมิติเท่ากัน ตัวอย่างเช่น

$$\mathbf{A}=\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$$
$$(3\times 3)$$
$$\mathbf{B}=\begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix}$$
$$(3\times 3)$$

ดังนั้น $$\mathbf{C}=\mathbf{A}+\mathbf{B} \quad \text{โดย} \quad c_{ij}=a_{ij}+b_{ij} \tag{2.5}$$

และ ในทำนองเดียวกัน

$$\mathbf{C}=\mathbf{A}-\mathbf{B} \quad \text{โดย} \quad c_{ij}=a_{ij}-b_{ij} \tag{2.6}$$

รหัสเทียมที่ 2.1 การบวกหรือลบเมทริกซ์ $(m \times n)$

```
1)  Read  a_ij , b_ij , m, n
2)  for i = 1 to m do
    begin
3)      for j = 1 to n do
        begin
4)          c_ij = a_ij ± b_ij
        end
    end
5)  write c_ij
    end
```

การคูณเมทริกซ์ด้วยตัวเลข

ผลลัพธ์จากการคูณเมทริกซ์ด้วยตัวเลข เป็นเมทริกซ์ที่มีสมาชิกทุกตัวคูณด้วยตัวเลขตัวนั้น ตัวอย่างเช่น

$$\mathbf{B} = \lambda \mathbf{A} = \begin{pmatrix} \lambda a_{11} & \lambda a_{12} & \lambda a_{13} \\ \lambda a_{21} & \lambda a_{22} & \lambda a_{23} \\ \lambda a_{31} & \lambda a_{32} & \lambda a_{33} \end{pmatrix} \tag{2.7}$$

รหัสเทียมที่ 2.2 การคูณเมทริกซ์ด้วยตัวเลข

```
1)  Read  a_ij , m, n, λ
2)  for i = 1 to m do
    begin
3)      for j = 1 to n do
        begin
4)          c_ij = λ × a_ij
        end
    end
5)  write c_ij
    end
```

การคูณเมทริกซ์ด้วยเมทริกซ์

เมทริกซ์ **A** และ **B** จะคูณกันได้ก็ต่อเมื่อจำนวนคอลัมน์ของเมทริกซ์ **A** ซึ่งเป็นตัวคูณตัวหน้าเท่ากับจำนวนแถวของเมทริกซ์ **B** ซึ่งเป็นตัวคูณตัวหลัง ตัวอย่างเช่น

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{pmatrix}; \quad \mathbf{B} = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \end{pmatrix}$$

(3×2) (2×3)

$$\mathbf{C} = \mathbf{AB} \tag{2.8}$$

เมทริกซ์ **C** เป็นเมทริกซ์ (3×3)

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{pmatrix}$$

สมาชิกของเมทริกซ์ผลลัพธ์ **C** คำนวณได้โดยนำสมาชิกแต่ละตัวในแถวที่ i ของ **A** คูณกับสมาชิกแต่ละตัวในคอลัมน์ที่ j ของ **B** จากนั้นนำผลลัพธ์ที่ได้มาบวกกันดังนี้

$$\begin{aligned} c_{11} &= a_{11}b_{11} + a_{12}b_{21} \\ c_{12} &= a_{11}b_{12} + a_{12}b_{22} \\ c_{13} &= a_{11}b_{13} + a_{12}b_{23} \\ c_{21} &= a_{21}b_{11} + a_{22}b_{21} \\ c_{22} &= a_{21}b_{12} + a_{22}b_{22} \\ c_{23} &= a_{21}b_{13} + a_{22}b_{23} \\ c_{31} &= a_{31}b_{11} + a_{32}b_{21} \\ c_{32} &= a_{31}b_{12} + a_{32}b_{22} \\ c_{33} &= a_{31}b_{13} + a_{32}b_{23} \end{aligned}$$

เขียนเป็นสมการทั่วไปได้ว่า

$$c_{ij} = \sum_{k=1}^{2} a_{ik}b_{kj} \tag{2.9}$$

เมื่อ c_{ij} ในสมการ (2.9) เป็นสมาชิกของเมทริกซ์ผลลัพธ์ **C** และ k เป็นดรรชนีแสดงตำแหน่งคอลัมน์ของ **A** ซึ่งเป็นดรรชนีแสดงแถวของ **B** ด้วย ตัวอย่างเช่น

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 3 & 1 & 2 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix}; \qquad \mathbf{B} = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 1 \\ 2 & 3 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} 3 & 1 & 2 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 1 \\ 2 & 3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 10 & 13 \\ 11 & 14 \end{pmatrix} \qquad \text{เป็นต้น}$$

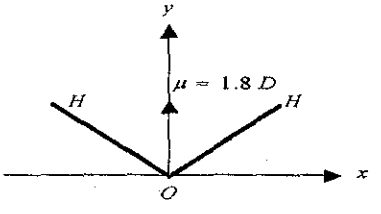
รหัสเทียมที่ 2.3 การคูณเมทริกซ์ **A** $(m \times p)$ ด้วยเมทริกซ์ **B** $(p \times n)$ [3]

```
1)  Read  a_ij, b_ij, m, n, p
2)  for i = 1 to m do
    begin
3)      for j = 1 to n do
        begin
4)          sum = 0
5)          for k = 1 to p do
            begin
6)              sum = sum + a_ik × b_kj
            end
7)          c_ij = sum
        end
    end
8)  write c_ij
    end
```

ดังที่ได้กล่าวในตอนต้นว่า เราอาจพิจารณาว่าเมทริกซ์เป็นตัวดำเนินการ พิจารณาการดำเนินการที่ใช้การคูณเมทริกซ์ เช่น การหมุนเวกเตอร์โมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment vector) [μ] สำหรับโมเลกุลน้ำ ในตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่างที่ 2.1 ให้อะตอมออกซิเจน (O) ในรูปที่ 2.2 อยู่ที่พิกัด $x=0$, $y=0$ และ $z=0$ และ อะตอมไฮโดรเจน (H) ทั้งสองอะตอมอยู่ในระนาบ $x-y$ ถ้าโมเมนต์ขั้วคู่ของน้ำเป็น 1.8 D (Debye) จงคำนวณพิกัดของโมเลกุลน้ำเมื่อหมุนโมเมนต์ขั้วคู่ไป 90° ในทิศทางตามเข็มนาฬิกา

วิธีทำ



รูปที่ 2.2

เขียนเวกเตอร์ตัวแทนโมเมนต์ขั้วคู่ $[\mu]$ ที่มีการจัดเรียงตัวดังรูปที่ 2.2 เป็น

$$[\mu] = \begin{pmatrix} 0 \\ 1.8 \end{pmatrix}$$

เมทริกซ์ซึ่งเป็นตัวดำเนินการสำหรับการหมุนเวกเตอร์ใด ๆ รอบแกน z เมื่อมีจุดหมุนอยู่ที่จุดกำเนิด $x = 0$ และ $y = 0$ และเป็นการหมุนตามเข็มนาฬิกาบนระนาบ xy มีรูปเป็น

$$\mathbf{R}_\theta = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}$$

สำหรับการหมุนตามเข็มนาฬิกา $90°$

$$\mathbf{R}_{90} = \begin{pmatrix} \cos 90 & \sin 90 \\ -\sin 90 & \cos 90 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$$

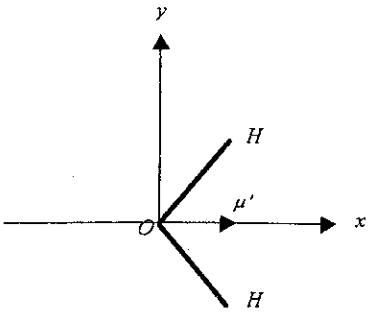
การหมุน $90°$ รอบแกน z ตามเข็มนาฬิกาทำให้ $[\mu]$ เปลี่ยนการวางทิศทาง (orientation) ไปเป็น $[\mu']$ ดังนั้น

$$\mathbf{R}_{90}[\mu] = [\mu']$$

และ

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 1.8 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.8 \\ 0 \end{pmatrix}$$

การวางทิศทางใหม่หลังจากใช้ตัวดำเนินการ $\mathbf{R}_{90}$ กับ $[\mu]$ ได้ผลลัพธ์เป็น $[\mu']$ ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3

ในทำนองเดียวกัน อาจพิจารณาการหมุนโมเลกุลของน้ำทั้งโมเลกุลไป 90° รอบแกน z ตามเข็มนาฬิกาบนระนาบ xy ใช้ตัวดำเนินการ $\mathbf{R}_{90}$ โดยกรณีนี้ให้พันธะ $O-H=0.96$ Å และมุม $H-\hat{O}-H$ เป็น 104.5° ตามลำดับ ดังนั้น พิกัดของ O และ H ทั้งสองอะตอมก่อนการหมุนเขียนเป็น

	x	y	z
O	0	0	0
H	- 0.7591	0.5877	0
H	0.7591	0.5877	0

เนื่องจากพิกัด z ของอะตอมทั้งสามเป็นศูนย์ทั้งหมด เราจึงสามารถเขียนเมทริกซ์ตัวแทนของพิกัดของโมเลกุลของน้ำก่อนการหมุนในระบบพิกัดสองมิติรอบแกน z ได้ดังนี้

$$\begin{matrix} & \text{O} & \text{H} & \text{H} \end{matrix}$$

$$\mathbf{X}=\begin{pmatrix} 0 & -0.7591 & 0.7591 \\ 0 & 0.5877 & 0.5877 \end{pmatrix}$$

ดังนั้น พิกัดของโมเลกุลน้ำหลังการหมุนคำนวณได้จาก

$$\mathbf{R}_{90}\mathbf{X}=\mathbf{X}'$$

$$\begin{matrix} & \text{O} & \text{H} & \text{H} \end{matrix} \quad \begin{matrix} \text{O}' & \text{H}' & \text{H}' \end{matrix}$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & -0.7591 & 0.7591 \\ 0 & 0.5877 & 0.5877 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 0 & 0.5877 & 0.5877 \\ 0 & 0.7591 & -0.7591 \end{pmatrix}$$

เมทริกซ์ผลลัพธ์ทางด้านขวาแสดงพิกัดของอะตอมของโมเลกุลน้ำหลังจากหมุนไป $90°$ รอบแกน z ในทิศทางตามเข็มนาฬิกา

กรณีที่ต้องการเลื่อนขนาน (translation) โมเลกุลน้ำทั้งโมเลกุลหลังจากการหมุน ใช้การบวกเมทริกซ์ เช่น ถ้าต้องการเลื่อนขนานจากตำแหน่งเดิม $\Delta x = 5$ Å และ $\Delta y = 6$ Å เขียนเมทริกซ์ **T** ที่ทำหน้าที่เลื่อนขนาน (translational matrix)

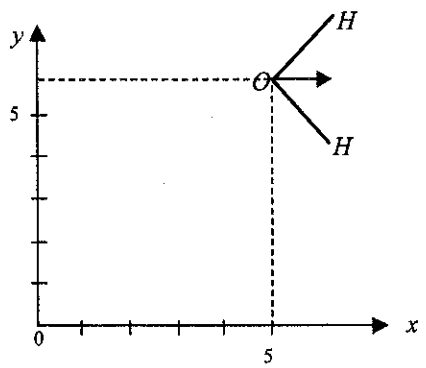
$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} 5.0 & 5.0 & 5.0 \\ 6.0 & 6.0 & 6.0 \end{pmatrix}$$

ดังนั้น $\mathbf{T} + \mathbf{X}' = \mathbf{X}''$

$$\begin{matrix} & & & \text{O}' & \text{H}' & \text{H}' & \text{O}'' & \text{H}'' & \text{H}'' \end{matrix}$$

$$\begin{pmatrix} 5.0 & 5.0 & 5.0 \\ 6.0 & 6.0 & 6.0 \end{pmatrix}+\begin{pmatrix} 0.0 & 0.5877 & 0.5877 \\ 0.0 & 0.7591 & -0.7591 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 5.0 & 5.5877 & 5.5877 \\ 6.0 & 6.7591 & 5.2409 \end{pmatrix}$$

การเลื่อนขนานของ **X'** แสดงได้ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4

กฎการเปลี่ยนกลุ่มและกฎการสลับที่ของเมทริกซ์

การบวกและลบเมทริกซ์ มีสมบัติเป็นไปตามกฎการเปลี่ยนกลุ่ม (associative law) และกฎการสลับที่ (commutative law) ตัวอย่างเช่น

$$\mathbf{A}+\mathbf{B}=\mathbf{B}+\mathbf{A}$$
$$(\mathbf{A}+\mathbf{B})+\mathbf{C}=\mathbf{A}+(\mathbf{B}+\mathbf{C}) \tag{2.10}$$

สมการ (2.10) แสดงกฎการสลับที่และกฎการเปลี่ยนกลุ่มสำหรับการบวกเมทริกซ์ตามลำดับ การคูณเมทริกซ์ด้วยตัวเลขจะเป็นไปตามกฎการสลับที่ การคูณเมทริกซ์ด้วยเมทริกซ์ไม่เป็นไปตามกฎการสลับที่แต่จะเป็นไปตามกฎการเปลี่ยนกลุ่มเท่านั้น ดังนั้น

$$k\mathbf{A} = \mathbf{A}k$$
$$(\mathbf{AB})\mathbf{C} = \mathbf{A}(\mathbf{BC})$$
$$(\mathbf{A}+\mathbf{B})\mathbf{C} = \mathbf{AC}+\mathbf{BC} \tag{2.11}$$
$$\mathbf{A}(\mathbf{B}+\mathbf{C}) = \mathbf{AB}+\mathbf{AC}$$
$$\mathbf{AB} \neq \mathbf{BA}$$

2.1.2 เมทริกซ์ชนิดต่าง ๆ

หัวข้อนี้จะพิจารณาคำจำกัดความของเมทริกซ์ชนิดต่างๆ และพิจารณาสมบัติของเมทริกซ์เหล่านั้นโดยย่อ [1]

เมทริกซ์ศูนย์ (null matrix)

เมทริกซ์ใด ๆ ที่มีสมาชิกทุกตัวมีค่าเป็นศูนย์ เรียกเมทริกซ์นั้นว่า เมทริกซ์ศูนย์ ตัวอย่าง เช่น

$$\mathbf{A}=\begin{pmatrix}0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}=\mathbf{O} \tag{2.12}$$

การคูณเมทริกซ์ใด ๆ ด้วยเมทริกซ์ศูนย์ได้ผลลัพธ์เป็นเมทริกซ์ศูนย์

เมทริกซ์จัตุรัส (square matrix)

เมทริกซ์จัตุรัสเป็นเมทริกซ์ที่มีจำนวนแถวเท่ากับจำนวนคอลัมน์ $m = n$ ตัวอย่าง เช่น เมทริกซ์ $\mathbf{A}(n \times n)$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$$

สมาชิกตามแนวทแยงมุมของ $\mathbf{A}(n \times n)$ เขียนเป็น

$$diag\ (\mathbf{A}) = \{a_{11}, a_{22}, a_{33}, \ldots, a_{nn}\}$$

รอยเมทริกซ์ (trace of matrix) คือ ผลรวมของสมาชิกตามแนวทแยงมุมของเมทริกซ์เป็น

$$Tr\,(\mathbf{A}) = a_{11} + a_{22} + a_{33} + \ldots + a_{nn} = \sum_i a_{ii}$$

เมทริกซ์ทแยงมุม (diagonal matrix)

เมทริกซ์จัตุรัสใดที่มีสมาชิกทั้งหมดยกเว้นสมาชิกที่อยู่ตามแนวทแยงมุม (diagonal element) เป็นศูนย์ เรียกเมทริกซ์นั้นว่าเมทริกซ์ทแยงมุม นั่นคือสมาชิกของเมทริกซ์ ตัวที่ $a_{ij} = 0$ สำหรับ $i \neq j$ ตัวอย่างเมทริกซ์ทแยงมุมเช่น

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 6 \end{pmatrix} \qquad (2.13)$$

ถ้า **A** และ **B** เป็นเมทริกซ์ทแยงมุมแล้ว **AB** = **BA** นั่นคือการคูณเมทริกซ์ชนิดนี้เป็นเป็นไปตามกฎการสลับที่

เมทริกซ์หน่วย (unit matrix)

เมทริกซ์ทแยงมุมใดที่มีสมาชิกทั้งหมดที่อยู่ตามแนวทแยงมุมมีค่าเป็นหนึ่ง $a_{ii} = 1$ เรียกเมทริกซ์นั้นว่าเมทริกซ์หน่วย โดยทั่วไปนิยมใช้อักษร **I** แทนเมทริกซ์หน่วย **I** ย่อมาจาก identity ตัวอย่างเช่น

$$\mathbf{I}=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix} \tag{2.14}$$

สมบัติสำคัญของเมทริกซ์หน่วย คือ

$$\mathbf{IA} = \mathbf{AI} = \mathbf{A}$$
$$\mathbf{I} = \mathbf{I}^2 = \mathbf{I}^3 = \mathbf{I}^4 = \ldots = \mathbf{I}^k \tag{2.15}$$

เมื่อ k เป็นจำนวนเต็มบวกใด ๆ การคูณเมทริกซ์ใดๆด้วยเมทริกซ์หน่วยไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกับเมทริกซ์นั้น ตัวอย่างเช่น

$$\mathbf{IA} = \begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\ 2\\ 3\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}1\\ 2\\ 3\end{pmatrix} \tag{2.16}$$

เมทริกซ์สามเหลี่ยมบน (upper triangular matrix)

เมทริกซ์จัตุรัสใดที่มีสมาชิก $a_{ij}=0$ เมื่อ $i>j$ เรียกเมทริกซ์นั้นว่า เมทริกซ์สามเหลี่ยมบน ตัวอย่างเช่น

$$\mathbf{A}=\begin{pmatrix}1 & 2 & 3\\ 0 & 4 & 5\\ 0 & 0 & 7\end{pmatrix}$$

เมทริกซ์สามเหลี่ยมล่าง (lower triangular matrix)

เมทริกซ์จัตุรัสใดที่มีสมาชิก $a_{ij}=0$ เมื่อ $i<j$ เรียกเมทริกซ์นั้นว่า เมทริกซ์สามเหลี่ยมล่าง ตัวอย่างเช่น

$$\mathbf{A}=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 2 & 3 & 0\\ 4 & 5 & 6\end{pmatrix}$$

ตัวกำหนด (determinant)

ตัวกำหนดเป็นฟังก์ชันของเมทริกซ์จัตุรัส มีค่าฟังก์ชันเป็นตัวเลขตัวหนึ่ง โดยทั่วไปเขียนสัญลักษณ์แทนตัวกำหนดของเมทริกซ์จัตุรัส $\mathbf{A}$ เป็น $|\mathbf{A}|$ หรือ $det\,\mathbf{A}$ พิจารณาการหาค่าตัวกำหนดของเมทริกซ์ $\mathbf{A}$ (2×2) ต่อไปนี้

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}$$

$$det\,\mathbf{A} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{21}a_{12}$$

กรณีตัวกำหนด $det\,\mathbf{A}$ (3×3) คำนวณได้โดยใช้วิธีการกระจาย (expansion) ในรูปของตัวกำหนดย่อย ซึ่งในกรณีนี้เป็นขนาด (2×2) ดังนี้

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$$

$$det\,\mathbf{A} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}$$

$$= a_{11}\begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} - a_{12}\begin{vmatrix} a_{21} & a_{23} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + a_{13}\begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{vmatrix} \qquad (2.17)$$

เพราะฉะนั้น

$$det\,\mathbf{A} = a_{11}(a_{22}a_{33} - a_{23}a_{32}) - a_{12}(a_{21}a_{33} - a_{23}a_{31}) + a_{13}(a_{21}a_{32} - a_{22}a_{31})$$

ตัวกำหนดในสมการ (2.17) ได้แก่

$$\begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} a_{21} & a_{23} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} \text{ และ } \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{vmatrix}$$

เป็น ไมเนอร์ (minor) ของ $det\,\mathbf{A}$ สัญลักษณ์ของไมเนอร์เป็น m_{ij} แสดงว่าเป็นไมเนอร์ของสมาชิก a_{ij} ซึ่งคำนวณจากตัวกำหนดของเมทริกซ์ที่ได้จากการตัดแถวที่ i และคอลัมน์ที่ j ของเมทริกซ์ $\mathbf{A}$ ออกไป ดังนั้น ถ้า $\mathbf{A}$ เป็นเมทริกซ์ขนาด $(n\times n)$ ไมเนอร์ของ

$det\ \mathbf{A}$ เป็นตัวกำหนดของเมทริกซ์ที่มีขนาด $((n-1)\times(n-1))$ ในกรณีที่พิจารณารวมภาวะคู่หรือคี่ (parity) ของไมเนอร์ สมาชิกของเมทริกซ์เป็น

$$c_{ij} = (-1)^{i+j} m_{ij} \tag{2.18}$$

c_{ij} เป็นตัวประกอบร่วมเกี่ยว (cofactor) ของ a_{ij} สรุปว่า การคำนวณค่าตัวกำหนดของเมทริกซ์ $\mathbf{A}$ ทำได้โดยการกระจาย โดยใช้สมาชิกในแถวใดหรือคอลัมน์ใดของ $\mathbf{A}$ คูณกับตัวประกอบร่วมเกี่ยวของสมาชิกตัวนั้น ดังนั้น ถ้า $\mathbf{A}$ เป็นเมทริกซ์ขนาด $(n\times n)$

$$det\ \mathbf{A} = \sum_{j=1}^{n} a_{kj} c_{kj}$$

หรือ

$$det\ \mathbf{A} = \sum_{i=1}^{n} a_{ik} c_{ik}$$

กล่าวได้ว่า ตัวกำหนดของเมทริกซ์ $(n\times n)$ สามารถเขียนจากผลบวกเชิงเส้นของตัวกำหนดของเมทริกซ์ขนาด $((n-1)\times(n-1))$ ได้ พิจารณาตัวอย่างต่อไปนี้

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 2 & 3 & 1 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix}$$

ตัวกำหนดของเมทริกซ์ $\mathbf{A}$ เขียนเป็น

$$|\mathbf{A}| = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 2 & 3 & 1 \\ 3 & 1 & 2 \end{vmatrix} = -2$$

คำนวณได้จากการกระจาย โดยในกรณีนี้ใช้สมาชิกในแถวที่หนึ่งของ $\mathbf{A}$ คูณกับตัวประกอบร่วมเกี่ยวของสมาชิกตัวนั้น คือ

$$\begin{aligned} |\mathbf{A}| &= (1)\begin{vmatrix} 3 & 1 \\ 1 & 2 \end{vmatrix} - (0)\begin{vmatrix} 2 & 1 \\ 3 & 2 \end{vmatrix} + (1)\begin{vmatrix} 2 & 3 \\ 3 & 1 \end{vmatrix} \\ &= 1(3\times 2 - 1\times 1) - 0(2\times 2 - 3\times 1) + 1(2\times 1 - 3\times 3) \\ &= 5 - 0 - 7 \\ &= -2 \end{aligned}$$

เมทริกซ์ตัวประกอบร่วมเกี่ยว $\mathbf{C}$ เขียนเป็น

$$\mathbf{C}=\begin{pmatrix}5 & -1 & -7\\ 1 & -1 & -2\\ 3 & 1 & 3\end{pmatrix}$$

โดย

$$\begin{aligned}
c_{11} &= (3\times 2-1\times 1) = 5\\
c_{12} &= -(2\times 2-3\times 1) = -1\\
c_{13} &= (2\times 1-3\times 3) = -7\\
c_{21} &= -(0\times 2-1\times 1) = 1\\
c_{22} &= (1\times 2-3\times 1) = -1\\
c_{23} &= -(1\times 2-3\times 0) = -2\\
c_{31} &= (3\times 1-0\times 1) = 3\\
c_{32} &= -(1\times 1-2\times 1) = 1\\
c_{33} &= (1\times 3-2\times 0) = 3
\end{aligned}$$

ประโยชน์ของเมทริกซ์ตัวประกอบร่วมเกี่ยวคือ ใช้คำนวณตัวผกผัน (inverse) หรือเมทริกซ์ส่วนกลับ (reciprocal matrix) ซึ่งจะกล่าวต่อไปในรายละเอียด

สมบัติที่สำคัญของตัวกำหนด

ในที่นี้กล่าวถึงสมบัติที่สำคัญของตัวกำหนด [1] โดยไม่พิสูจน์

1) การสลับเปลี่ยนแถวกับคอลัมน์ทั้งหมดของเมทริกซ์จัตุรัส ไม่ทำให้ค่าตัวกำหนดของเมทริกซ์จัตุรัสเปลี่ยน

2) การสลับแถวสองแถวหรือสลับคอลัมน์สองคอลัมน์ ทำให้ค่าตัวกำหนดของเมทริกซ์เปลี่ยนเครื่องหมาย

3) การคูณแถวใดแถวหนึ่ง หรือคอลัมน์ใดคอลัมน์หนึ่งของตัวกำหนดด้วยค่าคงที่ให้ผลลัพธ์เป็นผลคูณของค่าคงที่นั้นกับค่าตัวกำหนดเดิม

4) การคูณแถวใดแถวหนึ่งของเมทริกซ์ด้วยค่าคงที่ แล้วนำผลลัพธ์ที่ได้ไปบวกหรือลบกับแถวใดแถวหนึ่งที่เหลือ ไม่ทำให้ค่าตัวกำหนดของเมทริกซ์เปลี่ยนแปลง และให้ผลในทำนองเดียวกับเมื่อคูณคอลัมน์ใดคอลัมน์หนึ่งของเมทริกซ์ด้วยตัวเลข แล้วนำผลลัพธ์ไปบวกหรือลบกับคอลัมน์ใดคอลัมน์หนึ่งที่เหลือ

5) ค่าตัวกำหนดของเมทริกซ์เป็นศูนย์เมื่อเมทริกซ์นั้นมีแถวสองแถว หรือคอลัมน์สองคอลัมน์เหมือนกัน

เมทริกซ์เอกฐาน (singular matrix)

เมทริกซ์จัตุรัสใดมีค่าตัวกำหนดเป็นศูนย์เรียกเมทริกซ์นั้นว่า เมทริกซ์เอกฐาน ตัวอย่างเช่น

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 3 & 0 & 3 \\ 4 & 1 & 4 \\ 5 & 2 & 5 \end{pmatrix}$$

พบว่า $|\mathbf{A}| = 0$ และ $\mathbf{A}$ เป็นเมทริกซ์เอกฐาน

เมทริกซ์สลับเปลี่ยน (transposed matrix)

ถ้าสลับแถวกับคอลัมน์ทั้งหมดของเมทริกซ์ เมทริกซ์ผลลัพธ์เป็นเมทริกซ์สลับเปลี่ยนของเมทริกซ์เดิม ตัวอย่างเช่น

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{pmatrix}$$

$$(3 \times 2)$$

$\mathbf{A}'$ จะเป็นเมทริกซ์สลับเปลี่ยนของ $\mathbf{A}$ โดย

$$\mathbf{A}' = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{21} & a_{31} \\ a_{12} & a_{22} & a_{32} \end{pmatrix}$$

$$(2 \times 3)$$

ดังนั้น ถ้าสลับแถวกับคอลัมน์ของเวกเตอร์คอลัมน์ผลลัพธ์ที่ได้เป็นเวกเตอร์แถว ตัวอย่างเช่น

$$[\mathbf{A}] = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$$

ดังนั้น

$$[\mathbf{A}]' = (a_1 \; a_2 \; a_3) = \{\mathbf{A}\} \tag{2.19}$$

ในทำนองเดียวกัน การสลับแถวกับคอลัมน์ของเวกเตอร์แถว {A} ได้ผลลัพธ์เป็นเวกเตอร์คอลัมน์ [A] พิจารณาการคูณเวกเตอร์ดังตัวอย่างต่อไปนี้

$$[\mathbf{A}]'[\mathbf{A}] = \{\mathbf{A}\}\{\mathbf{A}\}' = a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 \tag{2.20}$$

ดังนั้น ถ้า $\mathbf{AB} = \mathbf{C}$ แล้ว

$$\mathbf{C}' = (\mathbf{AB})' = \mathbf{B}'\mathbf{A}' \tag{2.21}$$

ถ้าในสมการ (2.21) $\mathbf{A}$ $(m \times p)$ มีสมาชิกเป็น a_{ik} และ $\mathbf{B}$ $(p \times n)$ มีสมาชิกเป็น b_{ik} แล้ว $\mathbf{C}$ $(m \times n)$ มีสมาชิกเป็น c_{ik} โดย

$$c_{ik} = \sum_{s=1}^{p} a_{is} b_{sk} \tag{2.22}$$

ผลคือ

$$c'_{ik} = c_{ki} = \sum_{s=1}^{p} a_{ks} b_{si} = \sum_{s=1}^{p} b'_{is} a'_{sk} \tag{2.23}$$

นั่นคือ $$\mathbf{C}' = \mathbf{B}'\mathbf{A}' \tag{2.24}$$

ในทำนองเดียวกัน เราสามารถแสดงว่า

$$(\mathbf{ABC})' = \mathbf{C}'\mathbf{B}'\mathbf{A}' \tag{2.25}$$

ตัวอย่างที่ 2.2 กำหนดให้

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{B} = \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix}$$

จงหาค่าของ $\mathbf{B}'\mathbf{A}'$

วิธีทำ เริ่มจาก

$$\mathbf{A}' = \begin{pmatrix} 1 & 3 \\ 2 & 4 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{B}' = \begin{pmatrix} 2 & 1 \end{pmatrix}$$

ดังนั้น $$\mathbf{AB} = \begin{pmatrix} 4 \\ 10 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{B}'\mathbf{A}' = \begin{pmatrix} 4 & 10 \end{pmatrix}$$

ทำให้ $(\mathbf{AB})'$ เท่ากับ $\mathbf{B}'\mathbf{A}'$

เมทริกซ์สมมาตรและเมทริกซ์สมมาตรเสมือน (symmetric and skew-symmetric matrix)

เมทริกซ์สมมาตรเป็นเมทริกซ์จัตุรัสซึ่งมีสมาชิกเป็น a_{ik} เมื่อ $a_{ik} = a_{ki}$ เช่น

$$\mathbf{A}^{sym} = \begin{pmatrix} 1 & x & y \\ x & 3 & z \\ y & z & 4 \end{pmatrix} \tag{2.26}$$

ดังนั้น $$\mathbf{A}^{sym} = (\mathbf{A}^{sym})' \tag{2.27}$$

เมทริกซ์สมมาตรเสมือน $\mathbf{A}^{skew}$ เป็นเมทริกซ์จัตุรัสเช่นกัน แต่สมาชิก a_{ik} มีสมบัติเป็น $a_{ik} = -a_{ki}$ ตัวอย่างเช่น

$$\mathbf{A}^{skew} = \begin{pmatrix} 0 & 2 & 1 \\ -2 & 0 & 3 \\ -1 & -3 & 0 \end{pmatrix} \tag{2.28}$$

สมบัตินี้ส่งผลให้

$$\mathbf{A}^{skew} = -(\mathbf{A}^{skew})' \tag{2.29}$$

เมทริกซ์จัตุรัสใด ๆ สามารถเขียนในรูปผลบวกของเมทริกซ์สมมาตร $\mathbf{A}^{sym}$ และเมทริกซ์สมมาตรเสมือน $\mathbf{A}^{skew}$ ได้ดังสมการ

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}^{sym} + \mathbf{A}^{skew} \tag{2.30}$$

สมาชิกของเมทริกซ์สมมาตรและเมทริกซ์สมมาตรเสมือนคำนวณได้จากความสัมพันธ์ต่อไปนี้

$$a_{ik} = \frac{1}{2}(a_{ik} + a_{ki}) + \frac{1}{2}(a_{ik} - a_{ki}) \tag{2.31}$$

ตัวอย่างที่ 2.3 กำหนดให้ $\mathbf{A}$ เป็นเมทริกซ์จัตุรัส

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 3 & 1 & 2 \\ 2 & 1 & 3 \\ 1 & 2 & 1 \end{pmatrix}$$

จงหา $\mathbf{A}^{sym}$ และ $\mathbf{A}^{skew}$

วิธีทำ จากสมการ (2.31)

$$a_{ik} = a_{ik}^{sym} + a_{ik}^{skew}$$

$$a_{ik} = \frac{1}{2}(a_{ik} + a_{ki}) + \frac{1}{2}(a_{ik} - a_{ki})$$

$$\mathbf{A}^{sym} = \begin{pmatrix} 3 & 3/2 & 3/2 \\ 3/2 & 1 & 5/2 \\ 3/2 & 5/2 & 1 \end{pmatrix}$$

และ

$$\mathbf{A}^{skew} = \begin{pmatrix} 0 & -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ -1/2 & -1/2 & 0 \end{pmatrix}$$

เพราะฉะนั้น $\mathbf{A} = \mathbf{A}^{sym} + \mathbf{A}^{skew}$

เมทริกซ์เชิงซ้อนเมทริกซ์เฮอร์มิเชียนและเมทริกซ์เฮอร์มิเชียนเสมือน

(complex, hermitian and skew-hermitian matrices)

ถ้าเมทริกซ์ $\mathbf{A}$ $(m \times n)$ เป็นเมทริกซ์ใด ๆ ที่มีสมาชิก a_{ik} เป็นค่าเชิงซ้อน (complex) เมทริกซ์สังยุกต์เชิงซ้อน (complex conjugate matrix) ของเมทริกซ์ $\mathbf{A}$ เขียนเป็น $\mathbf{A}^*$ คำนวณได้โดยทำสังยุกต์เชิงซ้อนกับสมาชิกทุกตัวของเมทริกซ์ $\mathbf{A}$ [1] ตัวอย่างเช่น

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1+i & 2 & -i \\ 3 & 1-i & 2+i \end{pmatrix}$$

สังยุกต์เชิงซ้อนของเมทริกซ์ $\mathbf{A}$ คือ $\mathbf{A}^*$ เป็น

$$\mathbf{A}^* = \begin{pmatrix} 1-i & 2 & i \\ 3 & 1+i & 2-i \end{pmatrix}$$

ดังนั้น

$$(\mathbf{A}^*)^* = \mathbf{A} \qquad (2.32)$$

เมทริกซ์เฮอร์มิเชียน (hermitian matrix) เป็นเมทริกซ์จัตุรัสที่เมื่อสลับเปลี่ยนค่าสังยุกต์เชิงซ้อน (complex conjugate transpose) แล้วยังคงเป็นเมทริกซ์ตัวเดิม ดังนั้น $\mathbf{A}$ เป็นเมทริกซ์เฮอร์มิเชียนเมื่อ

$$(\mathbf{A}^*) = \mathbf{A} \tag{2.33}$$

ตัวอย่าง เช่น

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 1+i \\ 1-i & 3 \end{pmatrix}$$

และ $$\mathbf{A}^* = \begin{pmatrix} 1 & 1-i \\ 1+i & 3 \end{pmatrix}$$

ดังนั้น

$$(\mathbf{A}^*)' = \begin{pmatrix} 1 & 1+i \\ 1-i & 3 \end{pmatrix} = \mathbf{A}$$

เมทริกซ์เฮอร์มิเชียนต้องมีสมาชิกตามแนวทแยงมุมทุกตัวเป็นค่าจริง (real) กรณีที่เมทริกซ์จัตุรัส **A** มีสมบัติต่อไปนี้

$$(\mathbf{A}^*)' = -\mathbf{A} \tag{2.34}$$

กล่าวว่า **A** เป็น เมทริกซ์เฮอร์มิเชียนเสมือน (skew-hermitian matrix)

เมทริกซ์ผูกพันและเมทริกซ์ส่วนกลับ (adjoint and reciprocal matrices)

ถ้า **A** เป็นเมทริกซ์จัตุรัส

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix}$$

เมทริกซ์ผูกพัน (adjoint matrix) ของ **A** (adjoint **A**) เขียนเป็น *adj* **A** สร้างโดยการสลับเปลี่ยนเมทริกซ์ตัวประกอบร่วมเกี่ยวของ **A** เมทริกซ์ตัวประกอบร่วมเกี่ยวของ **A** มีสมาชิกตัวที่ a_{ij} เป็นค่าตัวกำหนดซึ่งเกิดจากการตัดแถว i และ คอลัมน์ j ของเมทริกซ์ **A** ออกไปก่อนการคำนวณค่าตัวกำหนด โดยค่าของ a_{ij} มีเครื่องหมาย + หรือ - เพื่อแสดงภาวะคู่หรือคี่ (parity) ดังแสดงไว้ในสมการ (2.18) ตัวอย่างเช่น

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ c_{n1} & c_{n2} & \cdots & c_{nn} \end{pmatrix}$$

เมื่อ c_{ij} เป็นตัวประกอบร่วมเกี่ยวของสมาชิก a_{ij} ของเมทริกซ์ **A**

$$adj\mathbf{A} = \mathbf{C}' = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{21} & \cdots & c_{n1} \\ c_{12} & c_{22} & \cdots & c_{n2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ c_{1n} & c_{2n} & \cdots & c_{nn} \end{pmatrix} \tag{2.35}$$

พิจารณาตัวอย่างต่อไปนี้

ให้ $$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 5 \\ 1 & 5 & 12 \end{pmatrix}$$

ตัวประกอบร่วมเกี่ยว c_{11} คำนวณจากตัวกำหนดที่เหลือจากการตัดแถวที่ 1 และคอลัมน์ที่ 1 ของเมทริกซ์ออกไปแล้วคือ $c_{11} = +(3\times 12 - 5\times 5) = 11$ และตัวประกอบร่วมเกี่ยว c_{12} คือ $c_{12} = -(12\times 1 - 5\times 1) = -7$ ด้วยวิธีนี้จะสามารถเขียนเมทริกซ์ของตัวประกอบร่วมเกี่ยวของ **A** ทั้งหมดเป็น

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} 11 & -7 & 2 \\ -9 & 9 & -3 \\ 1 & -12 & 1 \end{pmatrix}$$

และ

$$adj\mathbf{A} = \mathbf{C}' = \begin{pmatrix} 11 & -9 & 1 \\ -7 & 9 & -12 \\ 2 & -3 & 1 \end{pmatrix} \tag{2.36}$$

พิจารณาการประยุกต์เมทริกซ์ตัวประกอบร่วมเกี่ยว โดยที่

$$\mathbf{A}(adj\mathbf{A}) = \mathbf{A}\mathbf{C}' = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} & c_{21} & \cdots & c_{n1} \\ c_{12} & c_{22} & \cdots & c_{n2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ c_{1n} & c_{2n} & \cdots & c_{nn} \end{pmatrix} \tag{2.37}$$

ใช้สมบัติของตัวประกอบร่วมเกี่ยวได้ผลเป็น

$$\sum_{j=1}^{n} a_{ij}c_{kj} = \begin{cases} |\mathbf{A}| & \text{เมื่อ} \quad k = i \\ 0 & \text{เมื่อ} \quad k \neq i \end{cases}$$

ดังนั้น

$$\mathbf{AC}' = \begin{pmatrix} |\mathbf{A}| & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & |\mathbf{A}| & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & |\mathbf{A}| \end{pmatrix} = |\mathbf{A}|\mathbf{I} \tag{2.38}$$

เนื่องจาก $|\mathbf{A}|$ ในสมการ (2.38) เป็นตัวกำหนดของเมทริกซ์ $\mathbf{A}$ และ $\mathbf{I}$ เป็นเมทริกซ์หน่วย ดังนั้น จากสมการ (2.38) เราสามารถคำนวณเมทริกซ์ส่วนกลับ (reciprocal matrix) ของ $\mathbf{A}$ คือ $\mathbf{A}^{-1}$ ได้จาก

$$\mathbf{A}^{-1} = \frac{1}{|\mathbf{A}|}\, adj\ \mathbf{A} \tag{2.39}$$

เมทริกซ์ส่วนกลับ $\mathbf{A}^{-1}$ มีสมบัติที่สำคัญคือ

$$\mathbf{A}\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{A} = \mathbf{I} \tag{2.40}$$

สมการ (2.39) แสดงว่าเมทริกซ์ $\mathbf{A}$ มีเมทริกซ์ส่วนกลับได้เมื่อ $\mathbf{A}$ ไม่เป็นเมทริกซ์เอกฐาน ซึ่งหมายความว่าตัวกำหนดของเมทริกซ์ $\mathbf{A}$ ไม่เท่ากับศูนย์ ($|\mathbf{A}| \neq 0$) พิจารณาคำนวณ $\mathbf{A}^{-1}$ ของ เมทริกซ์ $\mathbf{A}$ จากตัวอย่างต่อไปนี้

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 5 \\ 1 & 5 & 12 \end{pmatrix} \quad \text{ดังนั้น} \quad |\mathbf{A}| = 3$$

และ

$$\mathbf{A}^{-1} = \frac{1}{|\mathbf{A}|} adj\ \mathbf{A} = \begin{pmatrix} 11/3 & -3 & 1/3 \\ -7/3 & 3 & -2/3 \\ 2/3 & -1 & 1/3 \end{pmatrix}$$

เมทริกซ์เชิงตั้งฉากและเมทริกซ์ยูนิแทรี (othogonal and unitary matrices)

ถ้าเมทริกซ์จัตุรัส $\mathbf{A}$ มีสมาชิกทั้งหมดเป็นค่าจริง $\mathbf{A}$ เป็นเมทริกซ์เชิงตั้งฉาก (orthogonal matrix) เมื่อ

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A}^{-1} \tag{2.41}$$

เพราะฉะนั้น

$$\mathbf{A'A} = \mathbf{AA'} = \mathbf{I} \tag{2.42}$$

สมบัติที่สำคัญของเมทริกซ์เชิงตั้งฉากคือ ถ้า **A** และ **B** ต่างก็เป็นเมทริกซ์เชิงตั้งฉาก ผลคูณเชิงสเกลาร์ (scalar product) ของ **A** และ **B** เป็นเมทริกซ์เชิงตั้งฉากด้วย พิสูจน์ได้ดังนี้

$$\begin{aligned}(\mathbf{AB})(\mathbf{AB})' &= \mathbf{ABB'A'} = \mathbf{I} \\ (\mathbf{AB})'(\mathbf{AB}) &= \mathbf{B'A'AB} = \mathbf{I}\end{aligned} \tag{2.43}$$

กรณีที่ **A** เป็นเมทริกซ์จัตุรัสและมีสมาชิกเป็นเลขเชิงซ้อน **A** เป็นเมทริกซ์ยูนิแทรี (unitary matrix) $\mathbf{A}^+$ เมื่อ

$$(\mathbf{A}^*)' = \mathbf{A}^{-1} \tag{2.44}$$

เพราะฉะนั้น

$$\mathbf{A}^+\mathbf{A} = \mathbf{AA}^+ = \mathbf{I}$$

เมื่อ

$$\mathbf{A}^+ = (\mathbf{A}^*)' = \mathbf{A}^{-1} \tag{2.45}$$

$\mathbf{A}^+$ ในสมการ (2.45) เป็นเมทริกซ์ยูนิแทรี พิจารณาตัวอย่างต่อไปนี้

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & i/\sqrt{2} \\ -i/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix}$$

A เป็นเมทริกซ์ยูนิแทรีเพราะ

$$\mathbf{A'} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -i/\sqrt{2} \\ i/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix}$$

และ $(\mathbf{A}^*)' = \mathbf{A}^+ = \mathbf{A}^{-1}$

2.2 ระบบสมการเชิงเส้น (systems of linear equations)

สมบัติของเมทริกซ์และตัวกำหนดสามารถนำมาประยุกต์กับการแก้ปัญหาที่เกี่ยวข้องกับระบบสมการเชิงเส้นได้ พิจารณาเซตของสมการเชิงเส้น n สมการ และมีตัวแปร n ตัวเป็น $x_1, x_2, x_3, \ldots, x_n$

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 + \cdots + a_{1n}x_n &= h_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 + \cdots + a_{2n}x_n &= h_2 \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots & \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + a_{n3}x_3 + \cdots + a_{nn}x_n &= h_n \end{aligned} \tag{2.46}$$

a_{ij} ในสมการ (2.46) เป็นสัมประสิทธิ์ (coefficients) ของตัวแปร และ h_i $(i = 1,2,3,\ldots,n)$ เป็นค่าคงที่ สมการ (2.46) เขียนในรูปเมทริกซ์เป็น

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_1 \\ h_2 \\ \vdots \\ h_n \end{pmatrix} \tag{2.47}$$

หรือ เขียนเป็นสมการเมทริกซ์

$$\mathbf{Ax} = \mathbf{h} \tag{2.48}$$

โดยที่

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix}; \quad \mathbf{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix};$$

และ

$$\mathbf{h} = \begin{pmatrix} h_1 \\ h_2 \\ \vdots \\ h_n \end{pmatrix}$$

ถ้า $\mathbf{h} \neq \mathbf{o}$ และ $\mathbf{A}$ ไม่เป็นเมทริกซ์เอกฐาน คูณสมการ (2.48) ทั้งสองข้างด้วย $\mathbf{A}^{-1}$

$$\mathbf{A}^{-1}\mathbf{A}\,\mathbf{x} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{h}$$

โดยที่ $\mathbf{A}^{-1}\mathbf{A} = \mathbf{I}$ ดังนั้น $\mathbf{I}\,\mathbf{x} = \mathbf{x}$

$$\mathbf{x} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{h} \tag{2.49}$$

สมการ (2.49) เป็นผลเฉลยเชิงเมทริกซ์ของสมการ (2.48)

ตัวอย่างที่ 2.4 จงหาผลเฉลยของระบบสมการเชิงเส้นดังต่อไปนี้

$$\begin{aligned} x + y + z &= 6 \\ x + 2y + 3z &= 14 \\ x + 4y + 9z &= 36 \end{aligned} \tag{2.50}$$

วิธีทำ เขียนสมการ (2.50) ให้อยู่ในรูปของสมการเมทริกซ์ $\mathbf{Ax} = \mathbf{h}$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 3 \\ 1 & 4 & 9 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{x} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}; \quad \mathbf{h} = \begin{pmatrix} 6 \\ 14 \\ 36 \end{pmatrix}$$

โดยที่ $$\mathbf{A}^{-1} = \frac{1}{|\mathbf{A}|} adj\,\mathbf{A} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 6 & -5 & 1 \\ -6 & 8 & -2 \\ 2 & -3 & 1 \end{pmatrix}$$

และจากสมการ (2.49)

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3 & -5/2 & 1/2 \\ -3 & 4 & -1 \\ 1 & -3/2 & -1/2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 6 \\ 14 \\ 36 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix}$$

เพราะฉะนั้น ได้ผลเฉลยเป็น $x = 1$, $y = 2$ และ $z = 3$

สมมติฐานที่ว่า $\mathbf{A}$ ไม่เป็นเมทริกซ์เอกฐานอาจไม่เป็นจริงทุกกรณี เพราะปัญหาที่กำลังสนใจอาจมี $|\mathbf{A}| = 0$ กรณีเช่นนี้ ถ้า $\mathbf{h} \neq \mathbf{o}$ ด้วย สมการเชิงเส้นมีจำนวนผลเฉลยอย่างไม่จำกัด (infinite solutions) ดังตัวอย่าง

ตัวอย่างที่ 2.5 จงหาผลเฉลยของระบบสมการต่อไปนี้

$$\begin{aligned} 2x - y - z &= 5 \\ x - 2y + z &= 2 \\ x + y + 2z &= 3 \end{aligned} \tag{2.51}$$

วิธีทำ กรณีนี้ $|\mathbf{A}| = 0$ ระบบสมการ (2.51) อาจมีหรือไม่มีผลเฉลยที่มีความหมายก็ได้ ถ้า $\mathbf{h} = \mathbf{o}$ ในระบบสมการ (2.46) แสดงว่า $h_i = 0,\ i = 1, 2, 3, .., n$ กล่าวว่าเป็นระบบสมการเอกพันธุ์ (homogeneous equations) นั่นคือสมการเมทริกซ์อยู่ในรูป

$$\mathbf{Ax} = \mathbf{o} \tag{2.52}$$

เมื่อ $\mathbf{o}$ ในสมการ (2.52) เป็นเมทริกซ์คอลัมน์ที่มีสมาชิกทั้งหมดเป็นศูนย์ กรณีที่ $|\mathbf{A}| \neq 0$ เราสามารถหาค่า $\mathbf{A}^{-1}$ ได้ ดังนั้น

$$\mathbf{x} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{o} = \mathbf{o} \tag{2.53}$$

ซึ่งเป็นผลเฉลยเดียวที่เป็นไปได้ นั่นคือ $x_i = 0$ สำหรับทุกค่าของ i เรียกผลเฉลยนี้ว่าผลเฉลยชัด (trivial solutions) อย่างไรก็ตามกรณีที่ $|\mathbf{A}| = 0$ ยังมีผลเฉลยอื่น ๆ ได้ จากความจริงที่ว่า ผลคูณของเมทริกซ์อาจเป็นศูนย์ได้โดยที่เมทริกซ์แต่ละตัวไม่จำเป็นต้องมีสมาชิกทุกตัวมีค่าเป็นศูนย์ พิจารณาตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่างที่ 2.6 จงหาผลเฉลยของสมการเอกพันธุ์ต่อไปนี้

$$\begin{aligned} x + 5y + 3z &= 0 \\ 5x + y - kz &= 0 \\ x + 2y + kz &= 0 \end{aligned} \tag{2.54}$$

วิธีทำ โดยที่ k เป็นตัวแปรเสริม (parameter) เราสามารถพิสูจน์ว่า สมการ (2.54) มีผลเฉลยชัดเมื่อ k มีค่าไม่เท่ากับ 1 ซึ่งทำให้สมการ (2.54) มีผลเฉลยเดียวคือ $x = y = z = 0$ อย่างไรก็ตาม พิจารณาค่าของ k ที่ทำให้ $|\mathbf{A}| = 0$

$$|\mathbf{A}| = \begin{vmatrix} 1 & 5 & 3 \\ 5 & 1 & -k \\ 1 & 2 & k \end{vmatrix} = 27(1-k) = 0 \tag{2.55}$$

เมื่อ $k=1$ สมการทั้งสามไม่เป็นอิสระเชิงเส้น (linearly dependent) ทั้งหมด ทำให้มีจำนวนสมการน้อยกว่าตัวไม่รู้ค่า ดังนี้

$$x+5y+3z = -\frac{1}{3}(5x+y-z)+\frac{8}{3}(x+2y+z)$$

ทำให้ระบบสมการ (2.54) มีเพียงสองสมการเท่านั้นที่เป็นอิสระเชิงเส้นอย่างแท้จริง แต่มีตัวไม่รู้ค่าถึงสามตัว การหาผลเฉลยของระบบสมการ (2.54) เมื่อกำหนดให้ $k=1$ ทำได้โดยกำหนดค่าของตัวไม่รู้ค่าตัวใดตัวหนึ่ง กรณีนี้ให้ $x=-t$ ได้ผลเฉลยเป็น

$$x = -t,\ y = 2t, z = -3t$$

โดยที่ t เป็นค่าคงที่ใดๆ ทำให้มีผลเฉลยได้ไม่จำกัดจำนวน

ข้อสังเกต การหาผลเฉลยของระบบสมการเชิงเส้นในตัวอย่างใช้วิธีการคำนวณเมทริกซ์ส่วนกลับซึ่งไม่เป็นที่นิยม ในทางปฏิบัติใช้วิธีคารเชิงตัวเลขแบบอื่นซึ่งจะได้กล่าวต่อไปในรายละเอียด

2.3 ค่าเจาะจงและเวกเตอร์เจาะจง (eigenvalues and eigenvectors)

พิจารณาสมการเมทริกซ์ต่อไปนี้ [2]

$$\mathbf{Ax} = \lambda\,\mathbf{x} \tag{2.56}$$

กรณีนี้

$\mathbf{A}$ = เมทริกซ์จัตุรัส $(n\times n)$

$\mathbf{x}$ = เวกเตอร์คอลัมน์ที่มี n แถว

λ = ตัวแปรเสริมและเป็นค่าสเกลาร์

สมการ (2.56) เขียนใหม่เป็น

$$(\mathbf{A}-\lambda\mathbf{I})\mathbf{x}=\mathbf{o} \tag{2.57}$$

โดยที่ $\mathbf{I}$ เป็นเมทริกซ์หน่วยที่มีขนาด $(n\times n)$ สมการ (2.57) เป็นสมการเอกพันธุ์ ผลเฉลยที่ง่ายที่สุดของสมการ (2.57) คือ $\mathbf{x}=\mathbf{o}$ ซึ่งเป็นผลเฉลยชัด นอกจากผลเฉลยชัดสมการ (2.57) ยังสามารถมีผลเฉลยอื่นได้ด้วยถ้าตัวกำหนด $|\mathbf{A}-\lambda\mathbf{I}|$ เท่ากับศูนย์

$$f(\lambda)=|\mathbf{A}-\lambda\mathbf{I}|=0 \tag{2.58}$$

$|\mathbf{A} - \lambda \mathbf{I}|$ เป็นตัวกำหนด สมการ (2.58) เรียกสมการค่าเจาะจง (eigenvalue equation) ของเมทริกซ์ $\mathbf{A}$ ซึ่งมีรากสมการคือ $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \ldots, \lambda_n$ เป็นค่าเจาะจง (eigenvalues) ตัวอย่าง เช่น กำหนดให้

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 1 & 3 \end{pmatrix}$$

ได้สมการค่าเจาะจงเป็น

$$f(\lambda) = |\mathbf{A} - \lambda \mathbf{I}| = \begin{vmatrix} 1-\lambda & 0 & 1 \\ 0 & 2-\lambda & 0 \\ 1 & 1 & 3-\lambda \end{vmatrix} = 0$$

ดังนั้น

$$f(\lambda) = (2-\lambda)(\lambda^2 - 4\lambda + 2) = 0$$

มีผลเฉลยเป็น $\lambda = 2, \; 2 \pm \sqrt{2}$

สรุปว่า สำหรับค่าเจาะจง λ ทุก ๆ ค่า จะมีผลเฉลย $\mathbf{x}$ ที่สมนัยกับค่าของ λ นั้น

ตัวอย่างที่ 2.7 จงหาค่าเจาะจงและเวกเตอร์เจาะจงของเมทริกซ์ $\mathbf{A}$ เมื่อ

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 4 & 1 \\ 2 & 3 \end{pmatrix}$$

วิธีทำ เขียนสมการค่าเจาะจงของเมทริกซ์ $\mathbf{A}$ ในรูปตัวกำหนด

$$|\mathbf{A} - \lambda \mathbf{I}| = \begin{vmatrix} 4-\lambda & 1 \\ 2 & 3-\lambda \end{vmatrix}$$

$$= (\lambda - 2)(\lambda - 5) = 0$$

พบว่า $\lambda_1 = 2$ และ $\lambda_2 = 5$ เป็นค่าเจาะจง คำนวณ $\mathbf{x}$ สำหรับค่าเจาะจงทั้งสองค่านี้ โดยแทนค่า λ ลงในสมการ $(\mathbf{A} - \lambda \mathbf{I})\mathbf{x} = \mathbf{o}$

กรณีที่ 1 เมื่อ $\lambda_1 = 2$

$$\left[\begin{pmatrix}4 & 1\\ 2 & 3\end{pmatrix} - 2\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}\right]\begin{pmatrix}x_1^{(1)}\\ x_2^{(1)}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0\\ 0\end{pmatrix}$$

เพราะฉะนั้น $x_1^{(1)} = -\frac{1}{2}x_2^{(1)}$ ให้ $x_1^{(1)} = -\alpha$ เมื่อ α เป็นค่าคงที่ใด ๆ ผลลัพธ์คือ

$$\mathbf{x}_1 = \begin{pmatrix}-\alpha\\ 2\alpha\end{pmatrix}$$

กรณีที่ 2 เมื่อ $\lambda_2 = 5$

$$\left[\begin{pmatrix}4 & 1\\ 2 & 3\end{pmatrix} - 5\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}\right]\begin{pmatrix}x_1^{(2)}\\ x_2^{(2)}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0\\ 0\end{pmatrix}$$

เพราะฉะนั้น $x_1^{(2)} = x_2^{(2)}$ ให้ $x_1^{(2)} = \beta$ เมื่อ β เป็นค่าคงที่ใด ๆ ผลลัพธ์คือ

$$\mathbf{x}_2 = \begin{pmatrix}\beta\\ \beta\end{pmatrix}$$

ข้อสังเกต ตัวอย่างที่ 2.7 แสดงว่า ผลเฉลยของสมการ $(\mathbf{A} - \lambda\mathbf{I})\,\mathbf{x} = \mathbf{o}$ มีได้หลายผลเฉลย เนื่องจาก α และ β เป็นค่าคงที่ใด ๆ การทำให้ผลเฉลย $\mathbf{x}$ มีค่าเฉพาะเจาะจงต้องระบุเงื่อนไขบรรทัดฐาน (normalization condition) ซึ่งการระบุเงื่อนไขดังกล่าวทำได้โดยกำหนดให้ความยาวของเวกเตอร์ $\mathbf{x}$ เป็นหนึ่งหน่วย

ดังนั้น กรณีตัวอย่างที่ 2.7 เรากำหนดให้

$$\begin{pmatrix}-\alpha & 2\alpha\end{pmatrix}\begin{pmatrix}-\alpha\\ 2\alpha\end{pmatrix} = 1$$

เพราะฉะนั้น $\alpha^2 + 4\alpha^2 = 1$ และ $\alpha = \pm\frac{1}{\sqrt{5}}$ ทำให้

$$\mathbf{x}_1 = \begin{pmatrix}-1/\sqrt{5}\\ 2/\sqrt{5}\end{pmatrix} \quad \text{หรือ} \quad \begin{pmatrix}1/\sqrt{5}\\ -2/\sqrt{5}\end{pmatrix}$$

ในทำนองเดียวกัน

$$\mathbf{x}_2 = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} \end{pmatrix}$$

เราอาจเขียนรวมเวกเตอร์เจาะจงให้อยู่ในรูปของเมทริกซ์ **S** โดยให้แต่ละคอลัมน์ของเมทริกซ์ **S** เป็นเวกเตอร์เจาะจง คือ

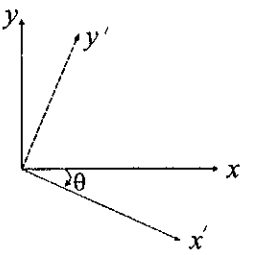
$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} -1/\sqrt{5} & 1/\sqrt{2} \\ 2/\sqrt{5} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix}$$

ในตัวอย่างที่ 2.7 การแก้ปัญหาค่าเจาะจงทำได้โดยง่าย เนื่องจากเมทริกซ์และตัวกำหนดที่นำมาพิจารณามีขนาดเล็ก กรณีที่ขนาดของเมทริกซ์ใหญ่ขึ้น การแก้ปัญหาค่าเจาะจงมีความสลับซับซ้อนขึ้น เนื่องจากต้องหาผลเฉลยของฟังก์ชันพหุนามอันดับสูง กรณีเช่นนี้ วิธีทำให้เป็นเมทริกซ์ทแยงมุม (matrix diagonalization) เป็นวิธีการคำนวณผลเฉลยที่มีประสิทธิภาพมากกว่า ต่อไปพิจารณาวิธีทำให้เป็นเมทริกซ์ทแยงมุมโดยไม่พิสูจน์ในรายละเอียด

ให้ **A** $(n\times n)$ เป็นเมทริกซ์เชิงตั้งฉาก การแปลงเมทริกซ์ **A** ไปเป็นเมทริกซ์ทแยงมุมใช้เมทริกซ์การแปลง (transformation matrix) **Q** ซึ่งการแปลงอยู่ในรูป

$$\mathbf{Q}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{Q} = diag(\lambda) = \mathbf{D} \qquad (2.59)$$

D ในสมการ (2.59) เป็นเมทริกซ์ทแยงมุมซึ่งมีสมาชิกในแนวทแยงมุมเป็นค่าเจาะจงของเมทริกซ์ **A** เวกเตอร์เจาะจงเป็นคอลัมน์ในเมทริกซ์ **Q** ดังนั้นกรณี **A** $(n\times n)$ จึงมีเวกเตอร์เจาะจง n เวกเตอร์ เราอาจพิจารณาการแก้ปัญหาค่าเจาะจงวิธีนี้ว่าเป็นการหาเมทริกซ์ **Q** ที่เหมาะสมเพื่อแปลงเมทริกซ์ **A** ให้อยู่ในรูปของเมทริกซ์ทแยงมุม **D** และการแก้ปัญหาอยู่ที่การหาเมทริกซ์ **Q** ที่เหมาะสม วิธียาโคบี (Jacobi method) เป็นวิธีทำให้เป็นเมทริกซ์ทแยงมุมวิธีหนึ่งที่ใช้อย่างกว้างขวาง วิธีนี้อาศัยการแปลงเชิงเรขาคณิตที่ใช้หลักการหมุนแกน x และ y ไปเป็น x' และ y' ด้วยมุม θ ดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5

จากรูปที่ 2.5

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \mathbf{Q} \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} \qquad (2.60)$$

การแปลงในรูปที่ 2.5 และสมการ (2.59) เป็นการแปลงเชิงตั้งฉาก (orthogonal transformation) ดังนั้น

$$\mathbf{Q}^{-1} = \mathbf{Q}' \quad \text{และ} \quad \mathbf{Q}^{-1}\mathbf{Q} = \mathbf{Q}'\mathbf{Q} = \mathbf{I} \qquad (2.61)$$

ดังนั้น ถ้า $\mathbf{A}$ เป็นเมทริกซ์ที่สามารถหาค่าเจาะจงได้ และเมื่อมีมุม θ ในรูปที่ 2.5 ที่เหมาะสมจะทำให้

$$\mathbf{Q}'\mathbf{A}\mathbf{Q} = \mathbf{D} \qquad (2.62)$$

ตัวอย่างที่ 2.8 จงหาค่าเจาะจงของเมทริกซ์ $\mathbf{A}$ โดยใช้วิธีตัวกำหนดและวิธียาโคบี เมื่อ

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 6 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$$

วิธีทำ ใช้วิธีตัวกำหนด

$$\begin{aligned} |\mathbf{A} - \lambda\mathbf{I}| &= \begin{vmatrix} 6-\lambda & 1 \\ 1 & 2-\lambda \end{vmatrix} \\ &= \lambda^2 - 8\lambda + 11 \\ &= 0 \end{aligned}$$

ดังนั้น $\lambda_1 = 6.236$ และ $\lambda_2 = 1.764$

โดยวิธียาโคบี

$$\begin{pmatrix}\cos\theta & -\sin\theta\\ \sin\theta & \cos\theta\end{pmatrix}\begin{pmatrix}6 & 1\\ 1 & 2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\cos\theta & \sin\theta\\ -\sin\theta & \cos\theta\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\lambda_1 & 0\\ 0 & \lambda_2\end{pmatrix}$$

คูณเมทริกซ์ทั้งหมดได้ผลเป็น

$$\begin{pmatrix}6\cos^2\theta+2\sin^2\theta-2\sin\theta\cos\theta & 4\sin\theta\cos\theta+\cos^2\theta-\sin^2\theta\\ 4\sin\theta\cos\theta+\cos^2\theta-\sin^2\theta & 6\sin^2\theta+2\cos^2\theta-2\sin\theta\cos\theta\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\lambda_1 & 0\\ 0 & \lambda_2\end{pmatrix}$$

กำหนดให้ $4\sin\theta\cos\theta+\cos^2\theta-\sin^2\theta=0$ (2.63)

ดังนั้น $4\sin\theta\cos\theta=\sin^2\theta-\cos^2\theta$

ได้ผลลัพธ์เป็น $\tan 2\theta=-\frac{1}{2}$ และ $\theta=76°44'$

แทนค่า θ ลงในสมการ (2.60) ได้

$$\lambda_1=6\cos^2\theta+2\sin^2\theta-2\sin\theta\cos^2\theta=1.764$$

และ

$$\lambda_1=6\sin^2\theta+2\cos^2\theta-2\sin\theta\cos\theta=6.236$$

เป็นค่าเจาะจงสองค่า สำหรับกรณีทั่วไปเมื่อ **A** (2×2) เป็นเมทริกซ์สมมาตร

$$\mathbf{A}=\begin{pmatrix}p & r\\ r & p\end{pmatrix}$$

$$\tan 2\theta=\frac{2r}{(p-q)} \qquad (2.64)$$

จากมุม θ เราสามารถคำนวณค่าเจาะจงโดยวิธีเดียวกับที่แสดงในตัวอย่างที่ 2.8 ดังที่กล่าวในเบื้องต้นว่า วิธียาโคบีเป็นวิธีที่นำไปประยุกต์กับเมทริกซ์ที่มีขนาดใหญ่ได้โดยไม่ยาก พิจารณาเมทริกซ์ **A** แยกสมาชิกตัวที่ a_{ii}, a_{ij}, a_{ji} และ a_{jj} ออกจากเมทริกซ์ **A** จากนั้นกำจัดสมาชิกตัวที่ a_{ij} และ a_{ji} ด้วยวิธียาโคบี ซึ่งต้องใช้การหมุนแกนด้วยมุม θ แทนค่าในสมการ (2.64)

$$\tan 2\theta=\frac{2a_{ij}}{(a_{jj}-a_{ii})} \qquad (2.65)$$

และใช้การแปลง $\mathbf{Q'AQ}$ เมทริกซ์การแปลง $\mathbf{Q'}$ และ $\mathbf{Q}$ แปลงสมาชิกในแถว i และ j ของเมทริกซ์ $\mathbf{A}$ โดยกระบวนการนี้ทำซ้ำจนกว่าสมาชิกนอกแนวทแยงมุมทุกตัวมีค่าน้อยมากหรือเป็นศูนย์ ซึ่งทำให้เมทริกซ์ $\mathbf{A}$ เป็นเมทริกซ์ทแยงมุม สำหรับการดำเนินการในรอบแรก เราเลือกกำจัดสมาชิกนอกแนวทแยงมุมที่มีค่ามากที่สุดก่อน

$$\mathbf{Q}_1'\mathbf{A}\mathbf{Q}_1 = \mathbf{B} \tag{2.66}$$

จากนั้นกระบวนการแปลงเชิงตั้งฉากดำเนินการต่อไป จนกว่าผลลัพธ์ที่ได้เป็นเมทริกซ์ทแยงมุม ดังสมการ

$$\mathbf{Q}_M' \cdots \mathbf{Q}_3' \mathbf{Q}_2' \mathbf{Q}_1' \mathbf{A} \mathbf{Q}_1 \mathbf{Q}_2 \mathbf{Q}_3 \cdots \mathbf{Q}_M = \mathbf{D} \tag{2.67}$$

เขียนในรูปที่ง่ายลงเป็น

$$\mathbf{S'AS} = \mathbf{D} \tag{2.68}$$

ตัวอย่างที่ 2.9 จงใช้วิธียาโคบีแปลงเมทริกซ์เชิงตั้งฉากต่อไปนี้ให้เป็นเมทริกซ์ทแยงมุม

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & -1 & 3 \\ 2 & -3 & 4 & 6 \\ -1 & 4 & 3 & 0 \\ 3 & 6 & 0 & 13 \end{pmatrix}$$

วิธีทำ พิจารณาเมทริกซ์ $\mathbf{A}$ พบว่า $a_{42} = a_{24} = 6$ เป็นสมาชิกที่มีค่ามากที่สุด เพื่อให้การแปลงเกิดขึ้นกับสมาชิกตัวที่ a_{42} และ a_{24} ใช้เมทริกซ์ $\mathbf{Q}$ ที่มีรูปเป็น

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & 0 & \sin\theta \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & \sin\theta & 0 & \cos\theta \end{pmatrix}$$

ให้ $\mathbf{B}$ เป็นเมทริกซ์ที่เป็นผลลัพธ์จากการแปลงครั้งที่ 1 ดังนั้น

$$\mathbf{Q}_1' \mathbf{A} \mathbf{Q}_1 = \mathbf{B}$$

สมาชิกของเมทริกซ์ $\mathbf{B}$ กรณีที่ต้องการกำจัด a_{42} และ a_{24} ก่อนเขียนได้ดังนี้

ให้ $p = 2, \quad q = 4$

$$b_{ik} = a_{ik} \qquad \text{ถ้า} \qquad i,k \neq p,q \tag{2.69}$$

$$b_{pk} = a_{pk}\cos\theta - a_{qk}\sin\theta \tag{2.70}$$

$$b_{qk} = a_{pk}\sin\theta + a_{qk}\cos\theta \tag{2.71}$$

$$b_{ip} = a_{ip}\cos\theta - a_{iq}\sin\theta \tag{2.72}$$

$$b_{iq} = a_{ip}\sin\theta + a_{iq}\cos\theta \tag{2.73}$$

$$b_{pp} = a_{pp}\cos^2\theta + a_{qq}\sin^2\theta - 2a_{pq}\sin\theta\cos\theta \tag{2.74}$$

$$b_{qq} = a_{pp}\sin^2\theta + a_{pp}\cos^2\theta + 2a_{pq}\sin\theta\cos\theta \tag{2.75}$$

$$b_{pq} = a_{pp}\sin^2\theta + a_{qq}\cos^2\theta + 2a_{pq}\sin\theta\cos\theta \tag{2.76}$$

เลือกมุม θ ที่ทำให้ $b_{pq} = b_{qp} = 0$ ดังนั้น

$$b_{pq} = 0 = (a_{pp} - a_{qq})\sin\theta\cos\theta + a_{pq}(\cos^2\theta - \sin^2\theta) \tag{2.77}$$

ใช้ความสัมพันธ์ $\sin 2\theta = 2\sin\theta\cos\theta$ และ $\cos 2\theta = \cos^2\theta - \sin^2\theta$

เขียนสมการ (2.77) ใหม่เป็น

$$\frac{1}{2}(a_{pp} - a_{qq})\sin 2\theta + a_{pq}\cos 2\theta = 0$$

หรือ

$$\tan 2\theta = \frac{-2a_{pq}}{a_{pp} - a_{qq}}$$

และ

$$\theta = \frac{1}{2}\tan^{-1}\left(\frac{-2a_{pq}}{a_{pp} - a_{qq}}\right) \tag{2.78}$$

สมการ (2.78) เป็นสมการเชิงตรีโกณมิติ ซึ่งอาจมีปัญหาในการคำนวณเช่น กรณีที่ $a_{pp} = a_{qq}$ ทำให้ $-2a_{qp}$ หารด้วยศูนย์ ซึ่งไม่อนุญาตในคอมพิวเตอร์ ปัญหานี้หลีกเลี่ยงได้โดยให้ $\lambda = -a_{pq}$, $\mu = \dfrac{a_{pp} - a_{qq}}{2}$ และ $\omega = \operatorname{sgn}(\mu)\dfrac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2 - \mu^2}}$ เมื่อ

$$\operatorname{sgn}(\mu) = \begin{cases} +1 & \text{เมื่อ} \quad \mu \geq 0 \\ -1 & \text{เมื่อ} \quad \mu < 0 \end{cases}$$

ดังนั้น

$$\sin\theta = \frac{\omega}{\left[2(1+\sqrt{1-\omega^2})\right]^{\frac{1}{2}}}$$

และ

$$\cos\theta = \sqrt{1-\sin^2\theta}$$

โดยวิธีนี้จึงไม่มีการหารด้วยศูนย์เมื่อ $a_{pp} = a_{qq}$ พิจารณากรณี $p = 2,\ q = 4$

$$\lambda = -a_{24} = -6\mu = \frac{a_{22} - a_{44}}{2} = -8$$

และ

$$\text{sgn}(\mu) = -1$$

ดังนั้น

$$\omega = (-1)\frac{-6}{\sqrt{36+64}} = 0.6$$

$$\sin\theta = \frac{0.6}{\left[2(1+\sqrt{1-0.316})\right]^{\frac{1}{2}}} = 0.316$$

และ

$$\cos\theta = \sqrt{1-(0.316)^2} = 0.949$$

ดังนั้น การแปลง $\mathbf{Q}_1^{'}\,\mathbf{A}\,\mathbf{Q}_1 = \mathbf{B}$ ให้ผลลัพธ์เป็น

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 1 & 0.95 & -1 & 3.48 \\ 0.95 & -5 & 3.80 & 0 \\ -1 & 3.80 & 3 & 1.26 \\ 3.48 & 0 & 1.26 & 15 \end{pmatrix}$$

สังเกตว่า เฉพาะตำแหน่งของแถวหรือคอลัมน์ที่ระบุด้วยเลข 2 หรือเลข 4 เท่านั้นที่มีการเปลี่ยนแปลง แปลงเมทริกซ์ **B** ต่อไปโดยกำจัด b_{23} และ b_{32} ซึ่งเป็นเทอมที่มีค่ามากที่สุด ได้ผลการแปลงเป็น

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} 1 & 1.25 & -0.58 & 3.48 \\ 1.25 & -6.51 & 0 & -0.47 \\ -0.58 & 0 & 4.51 & 1.17 \\ 3.48 & -0.47 & 1.17 & 15 \end{pmatrix}$$

สังเกตว่า c_{24} และ c_{42} ซึ่งมีค่าเป็นศูนย์ในการแปลงรอบแรก มีค่าเป็น -0.43 ในการแปลงรอบที่สอง หลังจากการแปลงดำเนินไป 16 รอบ ได้ผลเฉลยเป็นเมทริกซ์ทแยงมุมต่อไปนี้

$$\begin{pmatrix} 15.91 & -1.1\times10^{-9} & 0.0 & -1.1\times10^{-14} \\ -1.1\times10^{-9} & 4.548 & 1.7\times10^{-13} & 3.8\times10^{-22} \\ 0 & 1.7\times10^{-13} & 0.2775 & -1.0\times10^{-23} \\ -1.1\times10^{-14} & 3.8\times10^{-22} & -1.0\times10^{-23} & -6.770 \end{pmatrix}$$

และมีค่าเจาะจงเป็น

$$\lambda_1 = 15.91,\ \lambda_2 = 4.584,\ \lambda_3 = 0.2775 \text{ และ } \lambda_4 = -6.770$$

เมทริกซ์ **S** ในสมการ (2.68) เป็นเมทริกซ์เชิงตั้งฉากซึ่งมีรูปเป็น

$$\mathbf{S} = \mathbf{Q}_1\,\mathbf{Q}_2\,\mathbf{Q}_3 \ldots \mathbf{Q}_r$$

และในกรณีตัวอย่าง

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 0.2224 & -0.2061 & 0.9354 & 0.1821 \\ 0.3313 & 0.3112 & 0.1603 & -0.8762 \\ 0.0854 & 0.9158 & 0.1080 & 0.3774 \\ 0.9129 & -0.1484 & -0.2962 & 0.2383 \end{pmatrix}$$

จากเมทริกซ์ **S** เวกเตอร์เจาะจงสำหรับ λ_1 เป็น

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} 0.2224 \\ 0.3313 \\ 0.0854 \\ 0.9129 \end{pmatrix}$$

พิสูจน์ผลเฉลยที่ได้ โดยใช้สมการ $\mathbf{AQ} = \lambda_1\mathbf{Q}$ พบว่า

$$\mathbf{AQ} = \begin{pmatrix} 3.54 \\ 5.27 \\ 1.36 \\ 14.5 \end{pmatrix}$$

และ

$$\lambda_1 \mathbf{Q} = 15.91 \begin{pmatrix} 0.2224 \\ 0.3313 \\ 0.0854 \\ 0.9129 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3.54 \\ 5.72 \\ 1.36 \\ 14.5 \end{pmatrix}$$

แสดงว่าได้ผลลัพธ์ถูกต้องตามต้องการ

2.4 การหาผลเฉลยของระบบสมการเชิงเส้น

อย่างที่กล่าวแล้วว่า ระบบสมการเชิงเส้นใด ๆ สามารถเขียนให้อยู่ในรูปสมการเมทริกซ์ได้

$$\mathbf{Ax} = \mathbf{b} \tag{2.79}$$

เมื่อ $\mathbf{A}$ = เมทริกซ์จัตุรัส $(n \times n)$

$\mathbf{b}$ = เวกเตอร์คอลัมน์ $(n \times 1)$

$\mathbf{x}$ = เวกเตอร์ของตัวไม่รู้ค่า $(n \times 1)$

วิธีการหาผลเฉลยของระบบสมการเชิงเส้นทำได้หลายวิธี ดังต่อไปนี้

2.4.1 หลักเกณฑ์คราเมอร์ (Cramer's rule)

การหาผลเฉลยของระบบสมการเชิงเส้นโดยใช้หลักเกณฑ์คราเมอร์ [4] จัดอยู่ในกลุ่มขั้นตอนวิธีรูปแบบปิด (closed-form algorithm) เขียนสมการ (2.79) ให้อยู่ในรูประบบสมการเชิงเส้นทั่วไป

$$\begin{array}{ccccccccccc} a_{11}x_1 & + & a_{12}x_2 & + & a_{13}x_3 & + & \cdots & + & a_{1n}x_n & = & b_1 \\ a_{21}x_1 & + & a_{22}x_2 & + & a_{23}x_3 & + & \cdots & + & a_{2n}x_n & = & b_2 \\ \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots & = & \vdots \\ a_{n1}x_1 & + & a_{n2}x_2 & + & a_{n3}x_3 & + & \cdots & + & a_{nn}x_n & = & b_n \end{array} \tag{2.80}$$

เมื่อ a_{ij} = สมาชิกของเมทริกซ์จัตุรัส $\mathbf{A}\,(n \times n)$

x_i = สมาชิกของเวกเตอร์ตัวไม่รู้ค่า $\mathbf{x}\,(n \times 1)$

b_i = สมาชิกของเวกเตอร์ค่าคงที่ $\mathbf{b}\,(n \times 1)$

เขียนตัวกำหนดของเมทริกซ์ $\mathbf{A}$ เป็น

$$|\mathbf{A}|=\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix}$$

หลักเกณฑ์คราเมอร์ในการคำนวณ x_i เป็น

$$x_i = \frac{|\mathbf{D}_i|}{|\mathbf{A}|} \qquad \text{เมื่อ} \qquad |\mathbf{A}| \neq 0$$

เมื่อ $|\mathbf{D}_i|$ เป็นตัวกำหนดของเมทริกซ์สัมประสิทธิ์ ซึ่งได้จากการแทนที่คอลัมน์ที่ i ของเมทริกซ์ $\mathbf{A}$ ด้วยเวกเตอร์คอลัมน์ $\mathbf{b}$ ดังนั้น

$$x_1 = \frac{1}{|\mathbf{A}|}\begin{vmatrix} b_1 & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1n} \\ b_2 & a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ b_n & a_{n2} & a_{n3} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix}$$

$$x_2 = \frac{1}{|\mathbf{A}|}\begin{vmatrix} a_{11} & b_1 & a_{13} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & b_2 & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{n1} & b_n & a_{n3} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix}$$

$$\vdots$$

$$x_n = \frac{1}{|\mathbf{A}|}\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots & b_1 \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots & b_2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & \cdots & b_n \end{vmatrix}$$

พิจารณากรณีเมทริกซ์ $\mathbf{A}$ (3×3) ได้ว่า

$$|\mathbf{A}| = a_{11}a_{22}a_{33} + a_{12}a_{23}a_{31} + a_{13}a_{21}a_{32} - (a_{12}a_{21}a_{33} + a_{11}a_{23}a_{32} + a_{13}a_{22}a_{31})$$

จำนวนพจน์ในการคำนวณตัวกำหนดของเมทริกซ์ (3×3) เป็น 3! คือ 6 ซึ่งเท่ากับจำนวนวิธีเรียงสลับเปลี่ยน (permutation) ตัวเลขสามตัว กรณีจำนวนสมการในระบบสมการเชิงเส้นมีไม่มาก หลักเกณฑ์คราเมอร์เป็นวิธีที่สะดวกเพราะไม่สลับซับซ้อน กรณีที่ $\mathbf{A}$ มีขนาดใหญ่เช่น $(n\times n)$ ทำให้มีจำนวนพจน์มีสูงถึง $n!$ และการคำนวณด้วยวิธีนี้ไม่มีประสิทธิภาพ จึงควรเลือกวิธีอื่นซึ่งจะได้ศึกษาต่อไป

ตัวอย่างที่ 2.10 จงใช้หลักเกณฑ์คราเมอร์หาผลเฉลยของระบบ

$$\begin{aligned} 3x_1 + x_2 - x_3 &= 2 \\ x_1 + 2x_2 - x_3 &= 2 \\ x_1 - x_2 + 4x_3 &= 11 \end{aligned}$$

วิธีทำ คำนวณค่าของตัวกำหนดของเมทริกซ์สัมประสิทธิ์ **A** ได้

$$|\mathbf{A}| = \begin{vmatrix} 3 & 1 & -1 \\ 1 & 2 & -1 \\ 1 & -1 & 4 \end{vmatrix} = 19$$

จากหลักเกณฑ์คราเมอร์

$$|\mathbf{D}_1| = \begin{vmatrix} 2 & 1 & -1 \\ 2 & 2 & -1 \\ 11 & -1 & 4 \end{vmatrix} = 19$$

$$|\mathbf{D}_2| = \begin{vmatrix} 3 & 2 & -1 \\ 1 & 2 & -1 \\ 1 & 11 & 4 \end{vmatrix} = 38$$

$$|\mathbf{D}_3| = \begin{vmatrix} 3 & 1 & 2 \\ 1 & 2 & 2 \\ 1 & -1 & 11 \end{vmatrix} = 57$$

$$x_1 = \frac{\begin{vmatrix} 2 & 1 & -1 \\ 2 & 2 & -1 \\ 11 & -1 & 4 \end{vmatrix}}{19}; \quad x_2 = \frac{\begin{vmatrix} 3 & 2 & -1 \\ 1 & 2 & -1 \\ 1 & 11 & 4 \end{vmatrix}}{19} \quad \text{และ} \quad x_3 = \frac{\begin{vmatrix} 3 & 1 & 2 \\ 1 & -1 & 2 \\ 1 & -1 & 11 \end{vmatrix}}{19}$$

ดังนั้น

$$x_1 = \frac{|\mathbf{D}_1|}{19} = \frac{19}{19} = 1$$

$$x_2 = \frac{|\mathbf{D}_2|}{19} = \frac{38}{19} = 2$$

$$x_3 = \frac{|\mathbf{D}_3|}{19} = \frac{57}{19} = 3$$

2.4.2 วิธีการกำจัดเกาส์เซียน (Gaussian elimination method)

การแก้ระบบสมการเชิงเส้นโดยวิธีการกำจัดเกาส์เซียน [5] จัดอยู่ในพวกขั้นตอนรูปแบบปิดเช่นเดียวกับหลักเกณฑ์คราเมอร์ที่ได้กล่าวไปแล้ว พิจารณาตัวอย่างระบบสมการเชิงเส้นที่มีตัวไม่รู้ค่าสามตัวต่อไปนี้

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 &+ a_{12}x_2 &+ a_{13}x_3 &= a_{14} \\ a_{21}x_1 &+ a_{22}x_2 &+ a_{23}x_3 &= a_{24} \\ a_{31}x_1 &+ a_{32}x_2 &+ a_{33}x_3 &= a_{34} \end{aligned} \tag{2.81}$$

วิธีการกำจัดเกาส์เซียนเริ่มจากกำจัด $a_{21}x_1$ จากระบบสมการ (2.81) โดยคูณสมการที่หนึ่งด้วย $\frac{a_{21}}{a_{11}}$ จากนั้นนำสมการผลลัพธ์จากการคูณไปลบออกจากสมการที่สอง พิจารณาขั้นตอนนี้ในรายละเอียดเริ่มจาก

$$a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 = a_{14}$$

คูณตลอดด้วย $\frac{a_{21}}{a_{11}}$ ได้สมการผลลัพธ์เป็น

$$a_{21}x_1 + \frac{a_{21}a_{12}x_2}{a_{11}} + \frac{a_{21}a_{13}x_3}{a_{11}} = \frac{a_{21}a_{14}}{a_{11}}$$

นำสมการผลลัพธ์ไปลบออกจากสมการที่สองได้

$$(a_{21} - a_{21})x_1 + \left(a_{22} - \frac{a_{21}a_{12}}{a_{11}}\right)x_2 + \left(a_{23} - \frac{a_{21}a_{13}}{a_{11}}\right)x_3 = \left(a_{24} - \frac{a_{21}a_{14}}{a_{11}}\right) \tag{2.82}$$

ให้ $u_2 = \frac{a_{21}}{a_{11}}$ เขียนสมการ (2.82) ใหม่เป็น

$$(a_{22} - u_2a_{12})x_2 + (a_{23} - u_2a_{13})x_3 = (a_{24} - u_2a_{14})$$

สำหรับการกำจัด x_1 ในสมการที่สามของระบบสมการ (2.81) คูณสมการที่หนึ่งในระบบสมการ (2.81) ด้วย $\frac{a_{31}}{a_{11}}$ แล้วนำสมการผลลัพธ์จากการคูณไปลบออกจากสมการที่สาม ให้ $u_3 = \frac{a_{31}}{a_{11}}$ ผลที่ได้คือ

$$(a_{32} - u_3a_{12})x_2 + (a_{33} - u_3a_{13})x_3 = (a_{34} - u_3a_{14})$$

x_1 ในระบบสมการ (2.81) ถูกกำจัดไปจากสมการที่สองและที่สามแล้ว และระบบสมการ (2.81) ลดรูปเป็น

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 &= a_{14} \\ a_{22}x_2 + a_{23}x_3 &= a_{24} \\ a_{32}x_2 + a_{33}x_3 &= a_{34} \end{aligned} \tag{2.83}$$

โดย a_{ij} ในสมการที่สองและสามในระบบสมการ (2.83) เปลี่ยนแปลงไปโดยสิ้นเชิง

รหัสเทียมที่ 2.4 การกำจัด x_1 ในระบบสมการ (2.83) [3]

1) *Read* a_{ij}
2) *for* $i = 2$ *to* 3 *do*
   begin
3) $u_i = \dfrac{a_{i1}}{a_{11}}$
4) *for* $j = 1$ *to* 4 *do*
   begin
5) $a_{ij} = a_{ij} - u_i a_{1j}$
6) *end*
7) *end*

พิจารณาการแก้ปัญหาในรายละเอียดจากขั้นตอนที่ 2 ถึงขั้นตอนที่ 5 ในรหัสเทียมที่ 2.4

i	j	
2		$u_2 \leftarrow \dfrac{a_{21}}{a_{11}}$
2	1	$a_{21} \leftarrow a_{21} - u_2 a_{11}$
2	2	$a_{22} \leftarrow a_{22} - u_2 a_{12}$
2	3	$a_{23} \leftarrow a_{23} - u_2 a_{13}$
2	4	$a_{24} \leftarrow a_{24} - u_2 a_{14}$
3		$u_3 \leftarrow \dfrac{a_{31}}{a_{11}}$
3	1	$a_{31} \leftarrow a_{31} - u_3 a_{11}$
3	2	$a_{32} \leftarrow a_{32} - u_3 a_{12}$
3	3	$a_{33} \leftarrow a_{33} - u_3 a_{13}$
3	4	$a_{34} \leftarrow a_{34} - u_3 a_{14}$

ขั้นตอนต่อไป กำจัด $a_{32}x_2$ จากระบบสมการ (2.83) โดยคูณตลอดสมการที่สองด้วย $\frac{a_{32}}{a_{22}}$ แล้วนำสมการผลลัพธ์จากการคูณนี้ไปลบออกจากสมการที่สาม ในกรณีนี้ให้ $u_3 = \frac{a_{32}}{a_{22}}$ ดังนั้น ระบบสมการในตัวอย่างลดรูปลงเป็น

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 &+ a_{12}x_2 &+ a_{13}x_3 &= a_{14} \\ & a_{22}x_2 &+ a_{23}x_3 &= a_{24} \\ & & a_{33}x_3 &= a_{34} \end{aligned} \qquad (2.84)$$

รหัสเทียมที่ 2.5 การกำจัด x_2 ในระบบสมการ (2.83)

1) ($i = 3$ → $i = 2$ ไม่ได้ $\because a_{22} \neq 0$
2) $u_3 = \frac{a_{i2}}{a_{22}}$
3) *for* $j = 2$ *to* 4 *do*
   begin
4) $a_{ij} = a_{ij} - ua_{2j}$
5) *end*

เมื่อคำนวณโดยคอมพิวเตอร์

i	j	
3		$u_3 \leftarrow \frac{a_{32}}{a_{22}}$
3	2	$a_{32} \leftarrow a_{32} - u_3a_{22}$
3	3	$a_{33} \leftarrow a_{33} - u_3a_{23}$
3	4	$a_{34} \leftarrow a_{34} - u_3a_{24}$

ระบบสมการ (2.81) ลดรูปลงเป็นเมทริกซ์สามเหลี่ยมบน และพร้อมที่จะหาผลเฉลยซึ่งเป็นค่าของ x_1, x_2 และ x_3 ได้โดยง่ายในขั้นตอนต่อไป

รหัสเทียมที่ 2.6 การกำจัด x_1 ในกรณีมี n สมการ

1) *Read* a_{ij}
2) *for* $i = 2$ *to* n *do*
   begin
3) $u_i = \frac{a_{i1}}{a_{11}}$
4) *for* $j = 1$ *to* $(n+1)$ *do*
   begin
5) $a_{ij} = a_{ij} - u_i a_{1j}$
   end
   end

รหัสเทียมที่ 2.7 การกำจัด x_n ในกรณีมี n สมการ

1) $i = n$
2) $u = \frac{a_{i(n-1)}}{a_{(n-1)(n-1)}}$
3) *for* $j = (n-1)$ *to* $(n+1)$ *do*
   begin
4) $a_{ij} = a_{ij} - u_i a_{(n-j)j}$
   end

รหัสเทียมที่ 2.8 การกำจัด x_k ใดๆ ในกรณีมี n สมการ

1) *for* $i = (k+1)$ *to* n *do*
   begin
2) $u_i = \frac{a_{ik}}{a_{kk}}$
3) *for* $j = k$ *to* $(n+1)$ *do*
   begin
4) $a_{ij} = a_{ij} - u_i a_{kj}$
   end
   end

รหัสเทียมที่ 2.9 การกำจัดระบบสมการเชิงเส้นให้อยู่ในรูปสามเหลี่ยมบน

```
1)  Read  a_ij
2)  for  k = 1  to  (n-1)  do
      begin
3)      for  i = (k+1)  to  n  do
          begin
4)            u_i = a_ik / a_kk
5)            for j = k  to  (n+1)  do
              begin
6)              a_ij = a_ij - u_i a_kj
              end
          end
      end
```

จากระบบสมการ (2.84) ค่าของ x_3, x_2 และ x_1 คำนวณได้โดยการแทนค่าย้อนกลับ (back substitution)

$$x_3 = \frac{a_{34}}{a_{33}}$$

$$x_2 = \frac{(a_{24} - a_{23}x_3)}{a_{22}}$$

$$x_1 = \frac{(a_{14} - a_{12}x_2 - a_{13}x_3)}{a_{11}}$$

การแทนค่าย้อนกลับ เพื่อหาผลเฉลยของของระบบสมการเชิงเส้นที่อยู่ในรูปสามเหลี่ยมบน เมื่อมีสมการทั้งหมด n สมการและตัวไม่รู้ค่า n ตัว ทำได้โดยคำนวณ x_n ซึ่งเป็นตัวแปรไม่รู้ค่าตัวท้ายสุดก่อน

$$x_n = \frac{a_{n(n+1)}}{a_{nn}} \tag{2.85}$$

และสำหรับผลเฉลยที่เหลือเมื่อ $i=(n-1),(n-2),(n-3),...,1$ เป็น

$$x_i = \frac{a_{i(n+1)} - \sum_{j=(i+1)}^{n} a_{ij}x_j}{a_{ii}} \tag{2.86}$$

รหัสเทียมที่ 2.10 การแทนค่าย้อนกลับ

1) $x_n = \frac{a_{n(n+1)}}{a_{nn}}$

2) *for* $i=(n-1)$ *to* 1 *in step of* -1 *do*

begin

3) $sum = 0$

4) *for* $j=(i+1)$ *to* n *do*

begin

5) $sum = sum + a_{ij}x_j$

end

6) $x_i = \frac{a_{i(n+1)} - sum}{a_{ii}}$

end

ในกระบวนการลดรูประบบสมการเชิงเส้นเป็นรูปสามเหลี่ยมบน ดังระบบสมการ (2.84) ขั้นตอนที่สำคัญคือการคำนวณ $u_i = \frac{a_{ik}}{a_{kk}}$ ดังนั้น ค่า a_{kk} จึงไม่ควรมีค่าเป็นศูนย์หรือใกล้ศูนย์ เพราะการคำนวณในคอมพิวเตอร์จะหารด้วยศูนย์ไม่ได้ ดังนั้น ในกรณีที่ a_{kk} มีค่าใกล้ศูนย์อาจต้องเรียงลำดับสมการย่อยในระบบสมการเชิงเส้นใหม่โดยมีข้อสังเกตที่สำคัญคือ ค่า a_{kk} เปลี่ยนไปในกระบวนการกำจัดตลอดเวลา และในขณะคำนวณ เราไม่มีวิธีการใด ๆ ที่ใช้คาดคะเนค่า a_{kk} พิจารณาระบบสมการ (2.84) ในรายละเอียดพบว่ามีเพียง a_{11} เท่านั้นที่ไม่ถูกกำจัดไป เรียก a_{11} ว่าเป็นตัวหลัก (pivot) หลังจากที่ a_{21} และ a_{31} ถูกกำจัดไปแล้ว ขั้นตอนต่อไปในกระบวนการลดรูปเป็นเมทริกซ์สามเหลี่ยมบน คือการกำจัดเทอมที่อยู่ใต้ a_{22} ในแถวที่สาม คือ a_{32} กล่าวว่า a_{22} เป็นตัวหลักตัวต่อไป เพื่อให้การคำนวณมีความแม่นยำสูงสุด ตัวหลักทุกตัวควรมีค่าสัมบูรณ์สูงสุด เมื่อเทียบกับสัมประสิทธิ์ตัวอื่นที่อยู่ในคอลัมน์เดียวกันในแถวถัดลงมา เช่น a_{11} ควรเลือกให้มีค่าสัมบูรณ์สูงสุดเมื่อเทียบกับ a_{21} และ a_{31} และ ในทำนองเดียวกัน a_{22} ควรมีค่าสัมบูรณ์มากกว่า a_{32} เป็นต้น จากเหตุผลที่ได้กล่าวมา ทำให้ต้องเพิ่มเงื่อนไขพิเศษเข้าไปในวิธีการกำจัดเกาส์เซียนเพื่อกำหนดให้ตัวหลักมีค่าสัมบูรณ์สูงสุดเทียบกับ $\{|a_{mk}|\}$; $m=k+1,\ldots,n$ และ ขณะกำจัดต้องเลือก $\{|a_{mk}|\}$ ให้มีค่าสูงสุดเสมอ ซึ่งทำได้โดยการสลับสมการดังกล่าวกับสมการอื่นที่เหมาะสม เช่น ถ้าขณะกระบวนการกำจัดดำเนินไป พบว่า

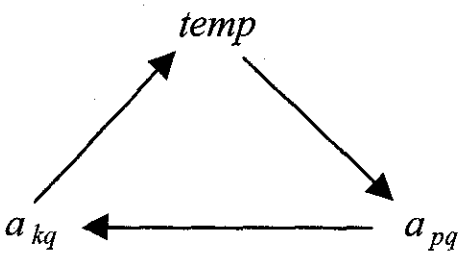
$$
\begin{aligned}
x_1 + 2x_2 + 3x_3 &= 4 \\
0.3x_2 + 4x_3 &= 5 \\
-8x_2 + 3x_3 &= 6
\end{aligned}
\qquad (2.87)
$$

ในระบบสมการ (2.87) $|a_{22}| = |0.3| = 0.3$, $|a_{32}| = |-8| = 8$ และ $8 > 0.3$ จึงควรสลับที่สมการที่สองและที่สาม ดังนั้นระบบสมการ (2.87) เปลี่ยนเป็น

$$
\begin{aligned}
x_1 + 2x_2 + 3x_3 &= 4 \\
-8x_2 + 3x_3 &= 6 \\
0.3x_2 + 4x_3 &= 5
\end{aligned}
\qquad (2.88)
$$

การสลับสมการเพื่อให้ตัวหลักมีค่าสูงสุดไม่ทำให้ผลเฉลยผิดไป ขั้นตอนวิธีที่ใช้เลือกตัวหลักให้มีค่าสัมบูรณ์สูงสุดเรียก "การควบแน่นตัวหลัก" (pivotal condensation)

ในรหัสเทียมที่ 2.11 ใช้ตัวแปรชื่อ *temp* เพื่อเก็บค่า a_{kq} ชั่วคราว จากนั้นจึงให้ $a_{pq} = temp$



รหัสเทียมที่ 2.11 กระบวนการควบแน่นตัวหลัก [3]

```
2)    for   k=1  to  (n-1)  do
      begin
201)   max=| a_kk |
202)   p=k
203)   for  m=(k+1)  to  n  do
         begin
204)        if (| a_mk |> max)  then
              begin
205)            max = | a_mk |
206)            p=m
              end
         end
207)   if  (max≤e)  then    Remark : e represents the precision
                                    of  the  machine or a specified
                                    small  number.
         begin
208)       write' ill - conditioned  equations"
         end
209)     stop
210)   else if  (p=k)  then  goto  3
211)    for  q=k   to  (n+1)  do
          begin
212)        temp= a_kq
213)        a_kq = a_pq
214)        a_pq = temp
          end
3)    for i=(k+1)  to  n  do
```

เพิ่มรหัสเทียมที่ 2.11 หลังจากขั้นตอนที่ 2 ในรหัสเทียม 2.9 เพื่อควบแน่นตัวหลักก่อนการแปลงระบบสมการเชิงเส้นให้เป็นรูปสามเหลี่ยมบน

2.4.3 วิธีการทำซ้ำเกาส์-สิเดล (Gauss-Seidel iterative method)

ดังที่ได้กล่าวแล้วว่า หลักเกณฑ์คราเมอร์และวิธีการกำจัดเกาส์เซียน เป็นวิธีการหาผลเฉลยของระบบสมการเชิงเส้นที่จัดอยู่ในพวกขั้นตอนวิธีปิด คือ แทนค่าในสูตรตรงไปตรงมาเพื่อให้ได้ผลเฉลย วิธีการที่จะกล่าวต่อไปนี้จัดเป็นพวกขั้นตอนวิธีทำซ้ำ (iterative method) วิธีการทำซ้ำเกาส์-สิเดล [3] เริ่มจากการคาดคะเนผลเฉลยตัวแรกคือ x_1 โดยกำหนดค่าเริ่มต้นให้กับตัวแปรตัวอื่น ๆ คือ $x_2, x_3,..., x_n$ ให้เป็นศูนย์หมด แล้วใช้สมการแรกคำนวณค่า x_1 นำค่า x_1 ไปแทนในสมการถัดมาเพื่อหาค่า x_2 เมื่อ $x_3, x_4, ..., x_n$ มีค่าเป็นศูนย์ทั้งหมด นำค่า x_1 และ x_2 ที่คำนวณได้ไปแทนสมการถัดลงมาเพื่อหาค่า x_3 เมื่อ $x_4, x_5, ..., x_n$ มีค่าเป็นศูนย์ทั้งหมด ทำเช่นนี้ไปเรื่อย ๆ จนครบ n สมการ จึงได้ผลเฉลยสำหรับการทำซ้ำรอบแรกคือค่า $x_1, x_2, x_3, ..., x_n$ กล่าวว่ากระบวนการทำซ้ำเสร็จสิ้นไป 1 รอบ ขณะนี้ยังไม่ได้ผลเฉลยที่แท้จริง ทำซ้ำรอบที่สองโดยแทนค่าสมการแรกเพื่อหาค่า x_1 ใหม่ โดยใช้ค่า $x_2, x_3, x_4, ..., x_n$ ที่คำนวณได้จากรอบที่แล้ว นำค่า x_1 ไปแทนค่าในสมการถัดมาเพื่อหาค่า x_2 โดยใช้ค่า $x_3, x_4, ..., x_n$ ที่คำนวณจากรอบที่แล้ว กระบวนการทำซ้ำดำเนินต่อไปจนกว่าผลเฉลย $x_1, x_2, x_3, ..., x_n$ ทุกตัว ไม่ต่างจากที่คำนวณได้ในรอบที่แล้ว หรือต่างจากรอบที่แล้วน้อยกว่าค่าความคลาดเคลื่อนยินยอม (tolerance) พิจารณาระบบสมการต่อไปนี้เป็นตัวอย่าง

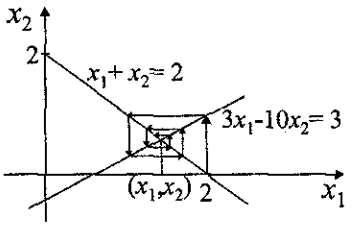
$$\begin{aligned} x_1 + x_2 &= 2 \\ 3x_1 - 10x_2 &= 3 \end{aligned} \tag{2.89}$$

เริ่มจากกำหนดค่าเริ่มต้นในรอบแรกโดยให้ $x_2^{(0)} = 0$ ในสมการแรก คำนวณได้ค่า $x_1^{(1)} = 2$ แทนค่า $x_1^{(1)} = 2$ ในสมการถัดมา ได้ค่า $x_2^{(1)} = 0.3$ แทนค่า $x_2^{(1)}$ ในสมการแรกได้ $x_1^{(2)} = 1.7$ ดำเนินการคำนวณในลักษณะนี้ซ้ำไปเรื่อยๆ จนกว่าค่าของ $x_1^{(n)}$ และค่าของ $x_2^{(n)}$ ไม่เปลี่ยนไปจากค่าที่คำนวณได้ในรอบก่อน หรือมีความแตกต่างกันน้อยมาก เมื่อ n เป็นจำนวนรอบที่ทำซ้ำ (iteration number) ในกรณีตัวอย่าง จากระบบสมการ (2.89) ผลของการทำซ้ำจะเป็นดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 พฤติกรรมการลู่เข้าสู่ผลเฉลยของระบบสมการ (2.89) เมื่อใช้วิธีการทำซ้ำเกาส์-สิเดล

Iteration Number	x_1	x_2
1	2.000	0.300
2	1.700	0.210
3	1.790	0.234
4	1.763	0.229
5	1.771	0.231
6	1.769	0.231
7	1.769	0.231

จากตารางที่ 2.1 สังเกตว่าค่าของ x_1 ลู่เข้า (converge) สู่ค่า 1.769 และ x_2 ลู่เข้าสู่ค่า 0.231 โดยค่าทั้งสองเป็นค่าประมาณของผลเฉลยที่แท้จริงของระบบสมการ (2.89) ตามต้องการ กระบวนการทำซ้ำถือว่าสิ้นสุดเมื่อ x_1 และ x_2 ในรอบปัจจุบันต่างจาก x_1 และ x_2 ในรอบที่แล้วน้อยกว่าค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมที่กำหนด โดยทั่วไปเรากำหนดค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมโดยพิจารณาความหมายและธรรมชาติของผลเฉลยหรืออาจพิจารณาจากความเที่ยง (precision) ของคอมพิวเตอร์ประกอบด้วย พฤติกรรมการลู่เข้าของ x_1 และ x_2 สำหรับระบบสมการ (2.89) แสดงได้ดังรูปที่ 2.6 [3]



รูปที่ 2.6

สำหรับกรณีทั่วไป

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 &+ a_{12}x_2 = a_{13} \\ a_{21}x_1 &+ a_{22}x_2 = a_{23} \end{aligned} \qquad (2.90)$$

พิจารณากรณีกระบวนการทำซ้ำกำลังดำเนินจากขั้นตอนที่ k ไปยังขั้นตอนที่ $k+1$ กรณีนี้ ค่า x_1 และ x_2 เป็น

$$\begin{aligned} a_{11}x_1^{k+1} &= a_{13} - a_{12}x_2^k \\ a_{22}x_2^{k+1} &= a_{23} - a_{21}x_1^{k+1} \end{aligned}$$

กำจัด x_1^{k+1} โดยคูณตลอดสมการที่สอง ด้วย $\frac{a_{11}}{a_{21}}$ แล้วรวมผลลัพธ์ที่ได้ กับสมการแรกได้

$$\frac{a_{11}}{a_{21}}\left[-a_{22}x_2^{k+1} + a_{23}\right] = a_{13} - a_{12}x_2^k \qquad (2.91)$$

ในทำนองเดียวกัน เมื่อกระบวนการทำซ้ำกำลังดำเนินจากขั้นตอนที่ $k+1$ ไปยังขั้นตอนที่ $k+2$ ได้ว่า

$$\frac{a_{11}}{a_{21}}\left[-a_{22}x_2^{k+2} + a_{23}\right] = a_{13} - a_{12}x_2^{k+1} \qquad (2.92)$$

นำสมการ (2.92) ลบออกจากสมการ (2.91) แล้วให้

$$(x_2^{k+1} - x_2^k) = e_2^k$$

และ $$(x_2^{k+2} - x_2^{k+1}) = e_2^{k+1}$$

ได้ผลลัพธ์เป็น

$$e_2^{k+1} = \frac{a_{12}a_{21}}{a_{11}a_{22}}e_2^k \qquad (2.93)$$

พิจารณาสมการ (2.93) เพื่อหาเงื่อนไขที่ทำให้กระบวนการทำซ้ำนำไปสู่ผลเฉลยที่ต้องการโดยมีจำนวนรอบในการทำซ้ำน้อยที่สุด จากสมการ (2.93) พบว่าเมื่อ

$$\left|\frac{a_{12}a_{21}}{a_{11}a_{22}}\right| < 1 \qquad (2.94)$$

ทำให้สัดส่วน $\frac{e_2^{k+1}}{e_2^k}$ น้อยกว่า 1 ลงไปในทุกรอบของการทำซ้ำ นั่นคือ $|e_2^{k+1}| < |e_2^k|$ ส่งผลให้ x_2 ลู่เข้าในที่สุด พิจารณาการกำจัด x_2 โดยวิธีเดียวกัน โดยให้

$$(x_1^{k+1} - x_1^k) = e_1^k$$

และ $$(x_1^{k+2} - x_1^{k+1}) = e_1^{k+1}$$

ดังนั้น

$$e_1^{k+1} = \frac{a_{12}a_{21}}{a_{11}a_{22}} e_1^k$$

และเงื่อนไขที่ทำให้กระบวนการทำซ้ำนำไปสู่ผลเฉลยที่ต้องการ

$$\left| \frac{a_{12}a_{21}}{a_{11}a_{22}} \right| < 1 \qquad (2.95)$$

ดังนั้น a_{11} และ a_{22} ต้องมีค่าสัมบูรณ์มากกว่าค่าสัมบูรณ์ของสมาชิกตัวอื่น ๆ ในกรณีระบบสมการ (2.89)

$$\left| \frac{a_{12}a_{21}}{a_{11}a_{22}} \right| = \left| \frac{3}{-10} \right| = 0.3$$

มีผลทำให้กระบวนการทำซ้ำลู่เข้าสู่ผลเฉลยตามต้องการ พิจารณาสลับตำแหน่งสมการย่อยในระบบสมการ (2.89)

$$\begin{aligned} 3x_1 - 10x_2 &= 3 \\ x_1 + x_2 &= 2 \end{aligned}$$

ดังนั้น

$$\left| \frac{a_{12}a_{21}}{a_{11}a_{22}} \right| = \left| \frac{-10}{3} \right| = 3.33 > 1$$

ทำให้กระบวนการทำซ้ำลู่ออก (diverge) และไม่สามารถคำนวณผลเฉลยได้

พิจารณาวิธีการทำซ้ำเกาส์-สิเดลเมื่อระบบสมการเชิงเส้นมี n สมการและมีตัวไม่รู้ค่า n ตัว

$$\begin{array}{ccccccccccc} a_{11}x_1 & + & a_{12}x_2 & + & a_{13}x_3 & + & \cdots & + & a_{1n}x_n & = & a_{1n+1} \\ a_{21}x_1 & + & a_{22}x_2 & + & a_{23}x_3 & + & \cdots & + & a_{2n}x_n & = & a_{2n+1} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots & = & \vdots \\ a_{n1}x_1 & + & a_{n2}x_2 & + & a_{n3}x_3 & + & \cdots & + & a_{nn}x_n & = & a_{nn+1} \end{array} \qquad (2.96)$$

รหัสเทียมที่ 2.12 วิธีการทำซ้ำเกาส์-สิเดล [3]

1) *Read* a_{ij}
2) *Read* $e, maxit$
   Remarks : e = *allowed relative error in results*
   $maxit$ = *the maximum iteration allowed*
3) *for* $i=1$ *to* n *do*
   begin
   $x_i = 0$
   end
   Note : *all* x_i*'s are set to zero initially*
4) *for* $iter=1$ *to* $maxit$ *do*
   begin
5) $big = 0$
6) *for* $i=1$ *to* n *do*
   begin
7) $sum=0$
8) *for* $j=1$ *to* n *do*
   begin
9) *if* $(j \neq i)$ *then*
10) $sum = sum + a_{ij}x_j$
   end
11) $temp = \dfrac{(a_{i(n+1)} - sum)}{a_{ii}}$
12) $relerror = \left|\dfrac{(x_i - temp)}{temp}\right|$
13) *if* $(relerror > big)$ *then*
   begin
14) $big = relerror$
15) $x_i = temp$
   end
   end
16) *if* $(big \leq e)$ *then goto* 19
   end
17) *write' does not converge in maxit iteration'*, x_i
18) *end*
19) *write' converge in k iteration'*, x_i
   end

พิจารณารหัสเทียมที่ 2.12 วงวน (loop) ในขั้นตอนที่ 8, 9 และ 10 เป็นการคำนวณ $\sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{n} a_{ij}x_j$ ในขั้นตอนที่ 11 ค่าของ x_i ที่คำนวณได้จากการทำซ้ำแต่ละรอบถูกเก็บไว้ชั่วคราวโดยใช้ตัวแปรชื่อ *temp* โดยที่

$$x_i = \frac{(a_{i(n+1)} - \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{n} a_{ij}x_j)}{a_{ii}} \qquad (2.97)$$

ขั้นตอนที่ 12 คำนวณค่าคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ (relative error) ของ x_i จากนั้นเทียบค่าที่คำนวณได้กับผลการคำนวณในรอบที่แล้วในขั้นตอนที่ 13 และ 14 โดยเปรียบเทียบค่าคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ที่คำนวณได้ในรอบปัจจุบัน ซึ่งเก็บอยู่ที่ตัวแปรชื่อ *relerror* กับค่าคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์สูงสุดที่คำนวณได้ในรอบที่แล้ว ซึ่งเก็บอยู่ที่ตัวแปรชื่อ *big* ในขั้นตอนนี้ถ้า *relerror* มีค่ามากกว่า *big* เราแทนค่า *big* ด้วยค่า *relerror* ทำให้ค่าคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ *big* เป็นค่าสูงสุดในแต่ละรอบเสมอ

$$big = \max_{all\ i} \left| \frac{(x_i^{iter} - x_i^{iter-1})}{x_i^{iter}} \right| \qquad (2.98)$$

ขณะที่การทำซ้ำยังไม่สิ้นสุด *big* มีค่ามากกว่าค่าความคลาดเคลื่อนยินยอม *e* กระบวนการทำซ้ำดำเนินไปจนกว่าค่า *big* น้อยกว่าค่าความคลาดเคลื่อนยินยอม ซึ่งตรวจสอบโดยขั้นตอนที่ 16 ถ้าขั้นตอนที่ 16 เป็นจริง คอมพิวเตอร์ส่งผ่านการทำงานไปขั้นตอนที่ 19 จากนั้นจบการทำงาน ถ้าขั้นตอนที่ 16 ไม่เป็นจริง คอมพิวเตอร์จะข้ามจากขั้นตอนที่ 16 ไป โดยโปรแกรมทำวงวนไปเรื่อย ๆ ถ้าค่า *big* ยังคงมากกว่าค่าความคลาดเคลื่อนยินยอม โปรแกรมหยุดทำงานเมื่อจำนวนรอบในการทำซ้ำมีค่าเท่ากับ *maxit* ถือว่าการคำนวณไม่ประสบผลสำเร็จ ซึ่งอาจเนื่องจากค่า *maxit* น้อยเกินไป หรือเกิดจากการที่การทำซ้ำให้ผลเฉลยลู่ออก เราแก้ปัญหาที่เกิดจากกรณีแรกโดยเพิ่มจำนวนรอบสูงสุด หรือสลับสมการเพื่อให้เงื่อนไขในอสมการ (2.94) เป็นจริง เพื่อแก้ปัญหาผลเฉลยลู่ออก

ตัวอย่างที่ 2.11 พิจารณาระบบสมการต่อไปนี้

$$\begin{aligned} x_1 + x_2 + 3x_3 &= 6 \\ 2x_1 + x_2 + x_3 &= 5 \\ 2x_1 + 3x_2 + x_3 &= 9 \end{aligned}$$

จงใช้วิธีการทำซ้ำเกาส์-สิเดลคำนวณ x_1, x_2 และ x_3

วิธีทำ เรียงลำดับสมการใหม่โดยให้สมาชิกในแนวทแยงมุมมีค่าสัมบูรณ์มากกว่าสมาชิกตัวอื่น ๆ ในคอลัมน์เดียวกัน จากนั้นเขียนสมการเมทริกซ์

$$\begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 2 & 3 & 1 \\ 1 & 1 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5 \\ 9 \\ 6 \end{pmatrix}$$

จากการคำนวณโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ได้ผลดังตารางต่อไปนี้

n	x_1	x_2	x_3
0	2	0	0
1	2.5	1.333333	.7222221
2	1.472222	1.777778	.9166667
3	1.152778	1.925926	.9737654
4	1.050154	1.975309	.9915123
5	1.016589	1.99177	.9972137
6	1.005508	1.997256	.9990785
7	1.001833	1.999086	.9996940
8	1.000610	1.999695	.9998981
9	1.000203	1.999899	.9999661
10	1.000068	1.999966	.9999887
11	1.000023	1.999989	.9999962

หลังจากการทำซ้ำผ่านไป 11 รอบได้ผลเฉลยเป็น

$$x_1 = 1.000023,\ x_2 = 1.999989 \quad \text{และ} \quad x_3 = .9999962$$

2.4.4 วิธีการลดทอนเกาส์-ซอร์ดอง (Gauss-Jordan reduction method)

วิธีการลดทอนเกาส์-ซอร์ดอง [2] เป็นการขยายการทำงานของวิธีการกำจัดเกาส์เซียนในหัวข้อ 2.4.2 โดยเริ่มจากสมการ

$$\mathbf{Ax} = \mathbf{c} \tag{2.99}$$

แล้วลดรูปสมการ (2.99) เป็น

$$\mathbf{Ix} = \mathbf{c}' \tag{2.100}$$

โดย $\mathbf{I}$ เป็น เมทริกซ์หน่วย ดังนั้น สมการ (2.100) เขียนใหม่เป็น

$$\mathbf{x} = \mathbf{c}' \tag{2.101}$$

$\mathbf{c}'$ ในสมการ (2.101) เป็นเวกเตอร์ผลเฉลย (solution vector) วิธีการลดทอนเกาส์-ซอร์ดอง มีหลักการคล้ายกับวิธีการกำจัดเกาส์เซียน ต่างกันตรงที่วิธีนี้ลดทอนสมาชิกทุกตัวที่อยู่นอกแนวทแยงมุมของเมทริกซ์ ทำให้ไม่ต้องทำขั้นตอนการแทนค่าย้อนกลับ

ตัวอย่างที่ 2.12 จงหาผลเฉลยของระบบสมการเชิงเส้นดังต่อไปนี้

$$\begin{aligned} 3x_1 + 18x_2 + 9x_3 &= 18 \\ 2x_1 + 3x_2 + 3x_3 &= 117 \\ 4x_1 + x_2 + 2x_3 &= 283 \end{aligned} \tag{2.102}$$

วิธีทำ เขียนสมการ (2.102) ในรูปเมทริกซ์แต่งเติม

$$\left(\begin{array}{ccc|c} 3 & 18 & 9 & 18 \\ 2 & 3 & 3 & 117 \\ 4 & 1 & 2 & 283 \end{array}\right) \tag{2.103}$$

จากนั้น ดำเนินการลดรูปเมทริกซ์แต่งเติมให้อยู่ในรูปสมการ (2.100) ดังแสดงในขั้นตอนต่อไปนี้

ขั้นตอนที่ 1 จากเมทริกซ์แต่งเติมในสมการ (2.103) ทำให้สมาชิกของเมทริกซ์ตัวที่ a_{11} เป็น 1 โดยหารตลอดสมการแรกด้วย 3 แล้วกำจัดสมาชิกตัวที่ a_{21} โดยคูณสมการแรกที่

ถูกปรับไปแล้วด้วย 2 จากนั้น นำผลลัพธ์ไปลบกับสมการที่สองในระบบสมการ (2.103) ผลที่ได้คือ

$$\left(\begin{array}{ccc|c} 1 & 6 & 3 & 6 \\ 0 & -9 & -3 & 105 \\ 4 & 1 & 2 & 283 \end{array}\right) \tag{2.104}$$

คูณสมการแรกในระบบสมการ (2.104) ด้วย 4 นำผลลัพธ์ที่ได้ไปลบกับสมการสุดท้าย ผลลัพธ์เป็น

$$\left(\begin{array}{ccc|c} 1 & 6 & 3 & 6 \\ 0 & -9 & -3 & 105 \\ 0 & -23 & -10 & 259 \end{array}\right) \tag{2.105}$$

กำจัด a_{12} ในระบบสมการ (2.105) โดยทำให้สมาชิกของเมทริกซ์ตัวที่ a_{22} เป็น 1 แล้วกำจัด a_{12} โดยหารตลอดสมการที่สองด้วย -9 คูณสมการผลลัพธ์ด้วย 6 นำผลลัพธ์ที่ได้ไปลบกับสมการแรก ผลคือ

$$\left(\begin{array}{ccc|c} 1 & 0 & 1 & 76 \\ 0 & 1 & 1/3 & -35/3 \\ 0 & -23 & -10 & 259 \end{array}\right) \tag{2.106}$$

กำจัด a_{32} โดยคูณตลอดสมการที่สองในระบบสมการ (2.106) ด้วย -23 นำผลลัพธ์ที่ได้ไปลบกับสมการสุดท้าย

$$\left(\begin{array}{ccc|c} 1 & 0 & 1 & 76 \\ 0 & 1 & 1/3 & -35/3 \\ 0 & 0 & -7/3 & -28/3 \end{array}\right) \tag{2.107}$$

ทำให้ a_{33} เป็น 1 แล้วกำจัดสมาชิกตัวที่ a_{13} โดยหารตลอดสมการที่สาม ในระบบสมการ (2.107) ด้วย $-7/3$ คูณผลลัพธ์ด้วย 1 แล้วนำผลลัพธ์ที่ได้ไปลบกับสมการแรก ได้ผลเป็น

$$\left(\begin{array}{ccc|c} 1 & 0 & 0 & 72 \\ 0 & 1 & 1/3 & -35/3 \\ 0 & 0 & 1 & 4 \end{array}\right) \tag{2.108}$$

กำจัดสมาชิกตัวที่ a_{23} โดยคูณตลอดสมการสุดท้ายในระบบสมการ (2.108) ด้วย 1/3 แล้วนำผลลัพธ์ไปลบกับสมการที่สอง

$$\left(\begin{array}{ccc|c} 1 & 0 & 0 & 72 \\ 0 & 1 & 0 & -13 \\ 0 & 0 & 1 & 4 \end{array}\right) \tag{2.109}$$

รูปแบบสมการเมทริกซ์ท้ายสุดที่ได้คือ $\mathbf{Ix} = \mathbf{c}'$ นั่นคือ ผลเฉลยของระบบสมการเชิงเส้น (2.102) คือ $x_1 = 72,\ x_2 = -13\ \ x_3 = 4$ ได้ผลเฉลยโดยไม่ต้องทำขั้นตอนแทนค่าย้อนกลับ

สรุปวิธีการลดทอนเกาส์-ซอร์ดองสำหรับการหาผลเฉลยของระบบสมการเชิงเส้น n สมการ และตัวไม่รู้ค่า n ตัว $\mathbf{Ax} = \mathbf{c}$ เมื่อ $\mathbf{A}$ เป็นเมทริกซ์ที่มีตัวผกผัน หรือ $det\,\mathbf{A} \neq 0$ มีขั้นตอนหลัก ๆ มีดังนี้

1) เขียนเมทริกซ์แต่งเติม $[\mathbf{A} \mid \mathbf{c}]$

2) ลดรูปโดยใช้การดำเนินการแถว (row operation) กับเมทริกซ์แต่งเติมในขั้นที่ 1 จนอยู่ในรูป $[\mathbf{I} \mid \mathbf{c}']$

3) อ่านผลเฉลยจากสมาชิกของเวกเตอร์คอลัมน์ $\mathbf{c}'$

โดยที่วิธีการลดทอนเกาส์-ซอร์ดองมีขั้นตอนที่เปลี่ยนเมทริกซ์ $\mathbf{A}$ ในสมการ (2.99) ไปเป็นเมทริกซ์ $\mathbf{I}$ ในสมการ (2.100) เราสามารถประยุกต์วิธีการลดทอนเกาส์-ซอร์ดองเพื่อคำนวณเมทริกซ์ส่วนกลับ $\mathbf{A}^{-1}$ ได้ พิจารณาตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่างที่ 2.13 จงหาเมทริกซ์ส่วนกลับของ $\mathbf{A}$ โดยวิธีการลดทอนเกาส์-ซอร์ดอง เมื่อ

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 2 & 2 & -4 \\ 1 & -3 & 1 \\ 2 & -2 & -4 \end{pmatrix}$$

วิธีทำ พิจารณาสมการ (2.79), (2.99) และ (2.100) พบว่าเวกเตอร์ $\boldsymbol{x}$ ซึ่งเป็นเวกเตอร์ผลลัพธ์ของระบบสมการเชิงเส้น เป็นผลคูณของ $\mathbf{A}^{-1}$ กับเวกเตอร์ $\boldsymbol{b}$ และ $\mathbf{A}\,\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{I}$ ให้ $\mathbf{X} = \mathbf{A}^{-1}$ เขียนสมการเมทริกซ์

$$\mathbf{AX} = \mathbf{I}$$

แทนค่าสมการเมทริกซ์

$$\begin{pmatrix} 2 & 2 & -4 \\ 1 & -3 & 1 \\ 2 & -2 & -4 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & x_{13} \\ x_{21} & x_{22} & x_{23} \\ x_{31} & x_{32} & x_{33} \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

เขียนเมทริกซ์ **A** และ **I** ให้อยู่ในรูปเมทริกซ์แต่งเติม

$$\left(\begin{array}{ccc|ccc} 2 & 2 & -4 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -3 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 2 & -2 & -4 & 0 & 0 & 1 \end{array}\right)= [\,\mathbf{A}|\,\mathbf{I}\,]$$

ใช้กระบวนการเดียวกับที่แสดงในตัวอย่างที่ 2.12 โดยดำเนินการกับทุกคอลัมน์เพื่อเปลี่ยนเมทริกซ์แต่งเติม $[\,\mathbf{A}\,|\,\mathbf{I}\,]$ ให้เป็นเมทริกซ์เมทริกซ์แต่งเติม $[\,\mathbf{I}\,|\,\mathbf{X}]$ โดยกรณีนี้ $\mathbf{X}=\mathbf{A}^{-1}$ ได้ผลลัพธ์เป็น

$$\left(\begin{array}{ccc|ccc} 1 & 0 & 0 & 0.5833 & 0.6667 & -0.4167 \\ 0 & 1 & 0 & 0.2500 & 0.0000 & -0.2500 \\ 0 & 0 & 1 & 0.1667 & 0.3333 & -0.3333 \end{array}\right)$$

ดังนั้น

$$\mathbf{A}^{-1}=\begin{pmatrix} 0.5833 & 0.6667 & -0.4167 \\ 0.2500 & 0.0000 & -0.2500 \\ 0.1667 & 0.3333 & -0.3333 \end{pmatrix}$$

เป็นผลเฉลยตามต้องการ

2.5 ตัวอย่างพีชคณิตเชิงเส้นในวิชาเคมี

ระบบสมการเชิงเส้น มีประโยชน์อย่างยิ่งในการวิเคราะห์องค์ประกอบของสารละลายที่มีตัวถูกละลายมากกว่าหนึ่งชนิดอยู่รวมกัน โดยวิธีแยกสเปกตรัมที่วัดจากการทดลอง กรณีที่มีตัวถูกละลาย n ชนิด อยู่ในสารละลายเดียวกัน และตัวถูกละลายแต่ละชนิดดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงคลื่นเดียวกัน ต้องมีระบบสมการเชิงเส้นที่ประกอบด้วย n สมการ จึงสามารถคำนวณความเข้มข้นของตัวถูกละลายแต่ละชนิดได้ โดยมีข้อกำหนดว่า

1) ตัวถูกละลายมีพฤติกรรมการดูดกลืนแสงเป็นไปตามกฎของเบียร์ (Beer's law)

2) ความยาวคลื่นที่สารแต่ละชนิดดูดกลืนแสงมากที่สุด (λ_{max}) ต้องห่างกันพอควร

พิจารณาการประยุกต์วิธีการกำจัดเกาส์เซียนกับปัญหาการวิเคราะห์ปริมาณสาร 3 ชนิด ในสารละลาย

ตัวอย่างที่ 2.14 สารสามชนิดคือ X_1, X_2 และ X_3 อยู่รวมกันในสารละลายที่มีสภาพดูดกลืนแสงโมลาร์ (molar absorptivity) (ε) ดังตาราง

	Molar Absorptivity (ε)		
	λ_1	λ_2	λ_3
X_1	600	50	80
X_2	70	900	100
X_3	40	75	750

จากการทดลองพบว่าแอบซอร์แบนซ์ (absorbance) ของสารละลายที่ความยาวคลื่น λ_1, λ_2 และ λ_3 เป็น 0.63, 0.47 และ 0.82 ตามลำดับ จงคำนวณความเข้มข้นของตัวถูกละลายแต่ละชนิด [4,6]

วิธีทำ โดยที่ความสัมพันธ์ระหว่างแอบซอร์แบนซ์กับความเข้มข้น เป็นไปตามกฎของเบียร์

$$A_i = \varepsilon_i l [C_i]$$

เมื่อ

A_i = แอบซอร์แบนซ์ของสาร X_i

ε_i = สภาพดูดกลืนแสงโมลาร์ของสาร X_i

l = ระยะทางที่แสงเดินผ่านสารละลาย ($1\ cm$)

$[C_i]$ = ความเข้มข้นของสาร X_i

สร้างระบบสมการเชิงเส้นสำหรับข้อมูลทั้งหมดโดยใช้สมการต่อไปนี้

$$A_i = \varepsilon_{i1}[C_1] + \varepsilon_{i2}[C_2] + \varepsilon_{i3}[C_3]$$

แทนค่าในตารางลงในสมการ

$$\begin{aligned} 600[C_1] + 70[C_2] + 40[C_3] &= 0.63 \\ 50[C_1] + 900[C_2] + 75[C_3] &= 0.47 \\ 80[C_1] + 100[C_2] + 750[C_3] &= 0.82 \end{aligned}$$

เขียนให้อยู่ในรูปเมทริกซ์แต่งเติม

$$\left(\begin{array}{ccc|c} 600 & 70 & 40 & 0.63 \\ 50 & 900 & 75 & 0.47 \\ 80 & 100 & 750 & 0.82 \end{array}\right)$$

ประยุกต์วิธีการกำจัดเกาส์เซียนได้เมทริกซ์สามเหลี่ยมบนดังนี้

$$\left(\begin{array}{ccc|c} 600.00 & 70.00 & 40.00 & 0.6300 \\ 0 & 894.17 & 71.67 & 0.4175 \\ 0 & 0 & 737.40 & 0.6937 \end{array}\right)$$

แทนค่าย้อนกลับได้ผลลัพธ์เป็น

$$[C_3] = 9.4\times10^{-4}\,M \;;\; [C_2] = 3.9\times10^{-4}\,M \text{ และ } [C_1] = 9.4\times10^{-4}\,M$$

ตัวอย่างที่ 2.15 ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์สามารถเกิดสารเชิงซ้อนกับไอออน *Mo*, *Ti* และ *V* ได้ โดยสารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นทุกชนิดดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้ จากการทดลองพบว่า สารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นดูดกลืนแสงได้ดีที่สุดที่ความยาวคลื่น λ_{max} = 330, 410 และ 460 *nm* ตามลำดับ เมื่อให้ความเข้มข้นของสารเชิงซ้อนแต่ละชนิด ($[C_i]$) เป็น 40.0 $mg\ l^{-1}$ เท่ากันหมด วัดแอบซอร์แบนซ์ (A) ที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ ได้ผลดังตาราง

$\lambda_{max}\,(nm)$	A		
	Mo	*Ti*	*V*
330	0.416	0.130	0.000
410	0.048	0.608	0.148
460	0.002	0.410	0.200

นำสารละลายตัวอย่างที่มี *Mo*, *Ti* และ *V* ผสมกันมาเติมไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ในปริมาณที่มากพอ จากนั้นวัดแอบซอร์แบนซ์ ได้ข้อมูลดังตาราง

$\lambda_{max}\,(nm)$	A
330	0.284
410	0.857
460	0.718

จงคำนวณความเข้มข้นของสารเชิงซ้อนทั้งสามชนิดในสารละลายตัวอย่าง [7]

วิธีทำ จากกฎของเบียร์ คำนวณสภาพดูดกลืนแสงจาก $\varepsilon_i = \frac{A_i}{l[C_i]}$ ในกรณีนี้ หารแอบซอร์แบนซ์ในตารางด้วยความเข้มข้น 0.04 $g\,l^{-1}$ และให้ระยะทางที่แสงเดินทางผ่านสารละลายเป็น 1 *cm* เขียนเมทริกซ์สภาพดูดกลืนแสง ε ได้ดังนี้

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} 10.40 & 3.25 & 0.00 \\ 1.20 & 15.20 & 3.70 \\ 0.05 & 10.25 & 5.00 \end{pmatrix}$$

และเวกเตอร์แอบซอร์แบนซ์ของสารละลายตัวอย่างเป็น

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0.284 \\ 0.857 \\ 0.718 \end{pmatrix}$$

ให้ **[C]** เป็นเวกเตอร์ความเข้มข้นที่ต้องการคำนวณ เขียนสมการเมทริกซ์เป็น

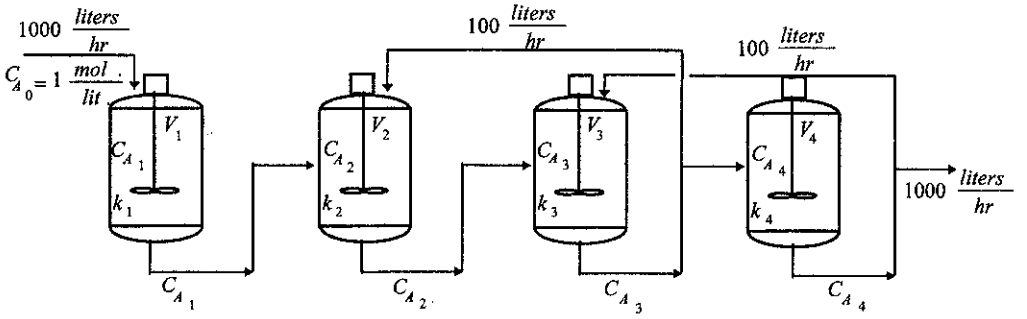
$$\varepsilon[\,\mathbf{C}] = \mathbf{A}$$

ใช้วิธีการทำซ้ำเกาส์-สิเดลโดยให้ค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.0000001 ได้ผลการคำนวณดังตาราง

n	$[C_{Mo}]$	$[C_{Ti}]$	$[C_V]$
0	0.027308	0.054226	0.032164
1	0.010362	0.047734	0.045642
2	0.012391	0.044293	0.052675
3	0.013466	0.042496	0.056348
4	0.014028	0.041558	0.058266
⋮	⋮	⋮	⋮
14	0.014640	0.040535	0.060357
15	0.014640	0.040534	0.060360
16	0.014641	0.040533	0.060361
17	0.014641	0.040533	0.060361

ได้ผลลัพธ์จากการคำนวณเป็น $[C_{M_o}] = 0.01464\ g\,l^{-1}$, $[C_{T_i}] = 0.04053\ g\,l^{-1}$ และ $[C_V] = 0.06036\ g\,l^{-1}$ เมื่อการคำนวณผ่านไป 17 รอบ

ตัวอย่างที่ 2.16 ปฏิกิริยาเคมีเกิดในเครื่องปฏิกรณ์ (reactor) สี่เครื่องต่อกันแบบอนุกรม ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7

ให้ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์ทั้งหมดมีอันดับหนึ่ง และเป็นแบบผันกลับไม่ได้ (irreversible reaction)

$$A \xrightarrow{k} B$$

ถึงแม้ว่าปฏิกิริยาเคมีในเครื่องปฏิกรณ์ทั้งสี่เครื่องเป็นปฏิกิริยาเดียวกัน การกำหนดเงื่อนไขอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ต่างกันทำให้ค่าคงที่อัตรา k (rate constant) ต่างกัน ในกรณีตัวอย่าง กำหนดให้ให้เครื่องปฏิกรณ์มีปริมาตรต่างกันด้วย เงื่อนไขในการเกิดปฏิกิริยารวมไว้ในตาราง

Reactor	V_i *(liter)*	$k_i (s^{-1})$
1	1000	0.1
2	1500	0.2
3	100	0.4
4	500	0.3

จงใช้ข้อสมมติต่อไปนี้คำนวณ $[C_{A_1}]$, $[C_{A_2}]$, $[C_{A_3}]$ และ $[C_{A_4}]$

1) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทั้งหมดอยู่ในสถานะคงตัว (steady state)
2) ปฏิกิริยาที่กำลังดำเนินไปอยู่ในสถานะของเหลวเท่านั้น
3) ขณะเกิดปฏิกิริยาไม่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรและความหนาแน่น
4) อัตราการลดลงของสาร A ในเครื่องปฏิกรณ์ทุกเครื่องเป็นไปตามสมการ

$$R_i = V_i k_i [C_{A_i}] \qquad mol/hr \qquad [8]$$

วิธีทำ

1) เขียนสมการดุลเชิงมวล (material balance) สำหรับเครื่องปฏิกรณ์ทุกเครื่อง

$$input = output + disappearance\ by\ reaction + accumulation$$

โดยที่ปฏิกิริยาอยู่ในสถานะคงตัว จึงไม่มีการสะสม (accumulation)

$$input = output + disappearance\ by\ reaction$$

เงื่อนไขนี้ใช้กับกระบวนการเคมีในเครื่องปฏิกรณ์ทุกเครื่อง ดังนั้น สมการดุลเชิงมวลเป็น

$$
\begin{aligned}
1000\times 1 &= 1000[C_{A_1}] + V_1k_1[C_{A_1}] \\
1000[C_{A_1}] + 100[C_{A_3}] &= 1100[C_{A_2}] + V_2k_2[C_{A_2}] \\
1100[C_{A_2}] + 100[C_{A_4}] &= 1200[C_{A_3}] + V_3k_3[C_{A_3}] \\
1100[C_{A_3}] &= 1100[C_{A_4}] + V_4k_4[C_{A_4}]
\end{aligned}
$$

แทนค่าทั้งหมดลงในสมการ จากนั้นจัดรูปสมการใหม่

$$
\begin{aligned}
1100[C_{A_1}] &= 1000 \\
1000[C_{A_1}] - 1400[C_{A_2}] + 100[C_{A_3}] &= 0 \\
1100[C_{A_2}] - 1240[C_{A_3}] + 100[C_{A_4}] &= 0 \\
1100[C_{A_3}] - 1250[C_{A_4}] &= 0
\end{aligned}
\qquad (2.110)
$$

2) เลือกวิธีการเชิงตัวเลขที่เหมาะสม กรณีนี้สมาชิกในแนวทแยงมุมมีค่ามากกว่าสมาชิกตัวอื่น ๆ จึงเลือกวิธีการทำซ้ำเกาส์-สิเดล โดยให้ค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.000001 ได้ผลการคำนวณดังตาราง

n	$[C_{A_1}]$	$[C_{A_2}]$	$[C_{A_3}]$	$[C_{A_4}]$
		(M)		
0	0.909091	0.649351	0.576037	0.506913
1	0.909091	0.690496	0.653417	0.575007
2	0.909091	0.696023	0.663812	0.584154
3	0.909091	0.696766	0.665208	0.585383
4	0.909091	0.696866	0.665395	0.585548
5	0.909091	0.696879	0.665421	0.585570

จากตารางพบว่า การคำนวณลู่เข้าสู่ผลเฉลยเมื่อกระบวนการทำซ้ำผ่านไป 5 รอบ ได้ผลเฉลยเป็น $[C_{A_1}] = 0.909091\ M$, $[C_{A_2}] = 0.696879\ M$, $[C_{A_3}] = 0.665421\ M$ และ $[C_{A_4}] = 0.585570\ M$

ตัวอย่างที่ 2.17 ให้เปอร์เซ็นต์ผลได้ (% yield) ของปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์หนึ่งขึ้นกับเงื่อนไขการเกิดปฏิกิริยาตามสมการ

$$y = aP + bT + cL$$

เมื่อ P = ความดันในภาชนะขณะเกิดปฏิกิริยาในหน่วยบรรยากาศ

T = อุณหภูมิขณะเกิดปฏิกิริยาในหน่วย K

L = เวลาในการเกิดปฏิกิริยาในหน่วยชั่วโมง

จงคำนวณสัมประสิทธิ์ a, b และ c จากข้อมูลในตารางต่อไปนี้ [6]

y	$P(atm)$	$T(K)$	$L(h)$
45	10	10	10
75	10	20	20
49.2	8	16	10

วิธีทำ สร้างระบบสมการเชิงเส้นจากข้อมูลในตาราง

$$\begin{aligned} 10a + 10b + 10c &= 45 \\ 10a + 20b + 20c &= 75 \\ 8a + 16b + 10c &= 49.2 \end{aligned}$$

ใช้วิธีการกำจัดเกาส์เซียนได้เมทริกซ์สามเหลี่ยมบนเป็น

$$\begin{aligned} 10a + 10b + 10c &= 45 \\ 10b + 10c &= 30 \\ -6c &= -10.8 \end{aligned}$$

แทนค่าย้อนกลับได้ผลลัพธ์เป็น $a = 1.5$, $b = 1.2$ และ $c = 1.8$

ปัญหาค่าเจาะจงและเวกเตอร์เจาะจงเป็นปัญหาที่พบในวิชาเคมีควอนตัม [9] โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการคำนวณออร์บิทัลเชิงโมเลกุล ในที่นี้กล่าวถึงการคำนวณออร์บิทัลเชิงโมเลกุลโดยสังเขป

ในวิชาเคมีควอนตัม [9] สมการชเรอดิงเงอร์ (Schroedinger equation) เป็นสมการค่าเจาะจงที่เป็นพื้นฐานในการคำนวณสมบัติของอะตอมหรือโมเลกุล มีรูปเป็น

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{2.111}$$

เมื่อ $\hat{H}$ = ตัวดำเนินการ ฮามิลโทเนียน (Hamiltonian operator)

ψ = ฟังก์ชันคลื่น (wave function)

และ E = พลังงาน

ตัวดำเนินการฮามิลโทเนียนในระบบพิกัดคาร์ทีเซียนเมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในสนาม (field) ของอิเล็กตรอนตัวอื่น ๆ และในสนามของนิวเคลียสเป็น

$$\hat{H} = -\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\frac{h^2}{8\pi^2 m}+\hat{V} \tag{2.112}$$

h ในสมการ (2.112) เป็นค่าคงที่พลังค์ (Planck's constant) m เป็นมวลของอิเล็กตรอน $\hat{V}$ เป็นตัวดำเนินการพลังงานศักย์ เปรียบเทียบสมการ (2.111) กับสมการ (2.56) พบว่า ψ เทียบได้กับเวกเตอร์เจาะจง และ E เป็นค่าเจาะจงของสมการ (2.111) พิจารณาการหาผลเฉลยของสมการ (2.111) ว่าเป็นการหาเซตของฟังก์ชัน $\{\psi\}$ ซึ่งเมื่อตัวดำเนินการฮามิลโทเนียน $\hat{H}$ ดำเนินการกับฟังก์ชันที่เป็นสมาชิกในเซตนี้แล้ว ได้ผลลัพธ์เป็นค่าคงที่ E คูณกับฟังก์ชันตัวเดิม จากทฤษฎีควอนตัมทราบว่า เราไม่สามารถหาผลเฉลยแม่นตรง (exact solution) ของสมการ (2.111) ในกรณีโมเลกุลมีอิเล็กตรอนหลายตัวได้ มีผู้เสนอวิธีการประมาณผลเฉลยของสมการนี้ไว้หลายวิธี ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (Molecular Orbital (MO) theory) เป็นทฤษฎีหนึ่งที่มีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องจนปัจจุบันได้รับการยอมรับว่าเป็นวิธีมาตรฐานในการคำนวณโครงสร้างอิเล็กตรอนของโมเลกุลและสมบัติอื่น ๆ เช่น สมบัติทางสเปกโทรสโกปีได้อย่างแม่นยำ ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุลมีรากฐานจากวิชากลศาสตร์ควอนตัม ทฤษฎีนี้ประมาณผลเฉลย ψ_i โดยใช้การรวมเชิงเส้น (linear combination) ของออร์บิทัลเชิงอะตอม χ_υ (Linear Combination of Atomic

Orbital, LCAO) และ เรียก ψ_i ที่สร้างขึ้นโดยวิธีนี้ว่าออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (molecular orbital) ดังนั้น โดยวิธี LCAO

$$\psi_i = \sum_{\upsilon=1}^{n} \chi_\upsilon c_{\upsilon i} \tag{2.113}$$

ψ_i เป็นสมาชิกตัวหนึ่งของเซตของฟังก์ชัน $\{\psi_i\}$ ซึ่งเป็นผลเฉลยของสมการ (2.111) และเซตของออร์บิทัลเชิงอะตอม χ_υ เขียนเป็น $\{\chi_\upsilon\}$ เราถือว่า $\{\chi_\upsilon\}$ เป็นเซตฐานหลัก (basis set) $c_{\upsilon i}$ ในสมการ (2.113) เป็นสัมประสิทธิ์ออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (molecular orbital coefficient) สำหรับออร์บิทัลเชิงอะตอม υ และออร์บิทัลเชิงโมเลกุล i โดยทั่วไป เซตฐานหลัก ซึ่งเป็นเซตของออร์บิทัลเชิงอะตอม เป็นเซตของฟังก์ชันที่คำนวณโดยใช้สมบัติของอะตอมที่มาประกอบกันเป็นโมเลกุล ฟังก์ชันที่แทนออร์บิทัลเชิงอะตอมมีศูนย์กลางอยู่ที่ตำแหน่งของอะตอมในโมเลกุล เพื่อความสะดวกเขียนสมการ (2.113) ในรูปสมการเมทริกซ์ ซึ่งทำให้การคำนวณในคอมพิวเตอร์ทำได้โดยง่าย พิจารณาเขียนออร์บิทัลเชิงโมเลกุล ψ_i ให้อยู่ในรูปการรวมเชิงเส้นและสมการเมทริกซ์

$$\psi_i = \begin{pmatrix} \chi_1 & \chi_2 & \cdots & \chi_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \\ \vdots \\ c_{ni} \end{pmatrix} = \chi\, \mathbf{c}_i \tag{2.114}$$

สมการ (2.114) เป็นเสมือนการแปลง (transformation) เซตของออร์บิทัลเชิงอะตอม $\{\chi_i\}$ ไปเป็นเซตของออร์บิทัลเชิงโมเลกุล $\{\psi_i\}$ การแปลงลักษณะนี้เปรียบได้กับการแปลงเซตของพิกัดในระบบพิกัดคาร์ทีเซียนไปเป็นเซตของพิกัดในระบบพิกัดใหม่ ซึ่งเซตของพิกัดในระบบพิกัดใหม่อาจเกิดจากการหมุนแกน z ของระบบพิกัดเดิมดังได้แสดงในรูปที่ 2.5 มิติของระบบพิกัดใหม่ยังคงเป็นสามมิติเช่นเดิม ดังนั้น กรณีสมการ (2.114) ถ้าเริ่มจากเซตฐานหลัก $\{\chi_i\}$ ที่มีสมาชิก n ตัว หลังจากการแปลงได้เซตของออร์บิทัลเชิงโมเลกุล $\{\psi_i\}$ ที่มีสมาชิก n ตัวด้วย เขียนสมการ (2.114) ในรูปสมการเมทริกซ์โดยให้รวมสมาชิกทุกตัวของ $\{\psi_i\}$ ได้ผลเป็น

$$(\psi_1\ \psi_2 \cdots\ \psi_n) = (\chi_1\ \chi_2 \cdots\ \chi_n)\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ c_{n1} & c_{n2} & \cdots & c_{nn} \end{pmatrix} \qquad (2.115)$$

เขียนสมการ (2.115) ในรูปสัญลักษณ์สมการเมทริกซ์เป็น

$$\psi = \chi \mathbf{C} \qquad (2.116)$$

โดยที่ $\{\chi_\upsilon\}$ สัมพันธ์กับสมบัติของอะตอม เราสามารถคำนวณ $\{\chi_\upsilon\}$ ได้ล่วงหน้า ทำให้การหาผลเฉลยของสมการ (2.111) ง่ายลงมาก โดยแทนที่จะคำนวณ $\{\psi_i\}$ โดยตรง เปลี่ยนเป็นการคำนวณสัมประสิทธิ์ $c_{\upsilon i}$ ในสมการใหม่ซึ่งเกิดจากการแทนสมการ (2.115) ลงในสมการ (2.111) สมการใหม่มีรูปเป็น

$$\sum_{\upsilon=1}^{n} \hat{H}\chi_\upsilon c_{\upsilon i} = E_i \sum_{\upsilon=1}^{n} \chi_\upsilon c_{\upsilon i} \qquad (2.117)$$

คูณข้างขวาสมการ (2.117) ด้วย χ_μ จากนั้นอินทิเกรต ผลลัพธ์ที่ได้เป็น

$$\sum_{\upsilon=1}^{n} H_{\mu\upsilon} c_{\upsilon i} = E_i \sum_{\upsilon=1}^{n} S_{\mu\upsilon} c_{\upsilon i} \qquad (2.118)$$

$H_{\mu\upsilon}$ ในสมการ (2.118) เป็นสมาชิกของเมทริกซ์ฮามิลโทเนียนโดย $H_{\mu\upsilon} = \int \chi_\mu \hat{H} \chi_\upsilon d\tau$ และ $S_{\mu\upsilon}$ เป็นสมาชิกของเมทริกซ์ซ้อนเหลื่อม (overlap matrix)

$$S_{\mu\upsilon} = \int \chi_\mu \chi_\upsilon d\tau \qquad (2.119)$$

$S_{\mu\upsilon}$ แสดงขนาดที่ออร์บิทัลเชิงอะตอมคือ χ_μ และ χ_υ ซ้อนเหลื่อมกัน

ในการคำนวณออร์บิทัลเชิงโมเลกุล ψ_i ใช้สมการลักษณะเดียวกับสมการ (2.118) n สมการ เขียนสมการ (2.118) ในรูปสมการเมทริกซ์

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{nn} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \\ \vdots \\ c_{ni} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots & S_{1n} \\ S_{21} & S_{22} & \cdots & S_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ S_{n1} & S_{n2} & \cdots & S_{nn} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \\ \vdots \\ c_{ni} \end{pmatrix}(E_i) \qquad (2.120)$$

สมการ (2.120) เมื่อรวมสมาชิกทั้งหมดในเซต $\{\psi_i\}$ เป็น

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{nn} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ c_{n1} & c_{n2} & \cdots & c_{nn} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots & S_{1n} \\ S_{21} & S_{22} & \cdots & S_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ S_{n1} & S_{n2} & \cdots & S_{nn} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ c_{n1} & c_{n2} & \cdots & c_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & E_{22} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & E_{nn} \end{pmatrix} \quad (2.121)$$

เขียนสมการ (2.121) ในรูปสมการเมทริกซ์ได้

$$\mathbf{HC = SCE} \quad (2.122)$$

เมทริกซ์พลังงาน **E** ในสมการ (2.121) เป็นเมทริกซ์ทแยงมุม ทำให้สมการ (2.122) ลดรูปลงไปอีก โดยกำหนดให้เซตฐานหลักมีคุณสมบัติเชิงตั้งฉากปรกติ (orthonormal) ส่งผลให้

$$S_{\mu\upsilon} = \int \chi_\mu \chi_\upsilon d\tau = \begin{cases} 0 & \text{เมื่อ } \mu \neq \upsilon \\ 1 & \text{เมื่อ } \mu = \upsilon \end{cases} \quad (2.123)$$

เงื่อนไขเชิงตั้งฉากปรกติทำให้เมทริกซ์ **S** เป็นเมทริกซ์หน่วย แทนเงื่อนไขในสมการ (2.123) ลงในสมการเมทริกซ์ (2.122) ได้ผลเป็น

$$\mathbf{HC = CE} \quad (2.124)$$

เงื่อนไขที่ให้เซตฐานหลัก $\{\chi_\upsilon\}$ มีสมบัติเชิงตั้งฉากปรกติกำหนดโดยปริยายให้ **C** เป็นเมทริกซ์การแปลงที่ทำหน้าที่แปลงเซตฐานหลักเชิงตั้งฉาก (orthogonal basis set) $\{\chi_\upsilon\}$ ไปเป็นเซตเชิงตั้งฉากอื่น คือ $\{\psi_i\}$ เมทริกซ์การแปลง **C** มีสมบัติพิเศษคือ

$$\mathbf{C^{-1} = C'}$$

แสดงว่า **C** เป็นเมทริกซ์เชิงตั้งฉาก คูณสมการ (2.124) ทั้งข้างซ้ายและข้างขวาด้วย **C'**

$$\mathbf{C'H\,C = C'CE} \quad (2.125)$$

ดังนั้น

$$\mathbf{C'HC = E} \tag{2.126}$$

เนื่องจาก

$$\mathbf{C'C = C^{-1}C = I}$$

ในการคำนวณเมทริกซ์ **C** ซึ่งมีสมาชิกเป็นสัมประสิทธิ์ของออร์บิทัลเชิงโมเลกุล เราต้องคำนวณเมทริกซ์ **H** ก่อน จากนั้นหาเมทริกซ์ที่สามารถแปลง **H** เป็นเมทริกซ์ทแยงมุม **E** ดังสมการ (2.126) เรียกการแปลงชนิดว่า วิธีการทำให้เป็นทแยงมุม (diagonalization) ซึ่งมีวิธีการเชิงตัวเลขหลายวิธี ที่แปลงเมทริกซ์เชิงตั้งฉากหรือเมทริกซ์เฮอร์มิเชียนให้เป็นเมทริกซ์ทแยงมุมได้

การคำนวณออร์บิทัลเชิงโมเลกุลฮักเกล (Huckel molecular orbital calculations)

ดังที่ได้กล่าวในตอนต้นว่า มีผู้เสนอวิธีการคำนวณออร์บิทัลเชิงโมเลกุลไว้หลายวิธี การคำนวณดังกล่าวมีพัฒนาการอย่างต่อเนื่องจนมีความสลับซับซ้อนและมีความแม่นยำสูงขึ้น โดยที่จุดมุ่งหมายของหนังสือเล่มนี้ต้องการให้นักศึกษาและผู้อ่านมีประสบการณ์ในการประยุกต์วิธีการแก้ปัญหาค่าเจาะจงกับปัญหาการคำนวณออร์บิทัลเชิงโมเลกุล จึงนำเสนอเทคนิคการคำนวณออร์บิทัลเชิงโมเลกุลฮักเกล [10] ซึ่งเป็นทฤษฎีที่ง่ายที่สุดเท่านั้น เทคนิคการคำนวณนี้สามารถประยุกต์ได้ดีพอใช้กับการคำนวณออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของสารอินทรีย์ไม่อิ่มตัว (unsaturated organic molecule)

ในการคำนวณออร์บิทัลเชิงโมเลกุลฮักเกล เราแบ่งฟังก์ชันคลื่นออกเป็นสองส่วน คือ ส่วนที่เกี่ยวข้องกับ σ อิเล็กตรอน และส่วนที่เกี่ยวข้องกับ π อิเล็กตรอน ฟังก์ชันคลื่นที่อธิบาย σ อิเล็กตรอนสัมพันธ์กับพันธะ σ ระหว่างอะตอมที่ประกอบกันเป็นโมเลกุล เนื่องจากสนามไฟฟ้าสถิตที่เกิดจากอิเล็กตรอนใน σ ออร์บิทัลและนิวเคลียสเป็นตัวกำหนดพฤติกรรมของ π อิเล็กตรอน ทำให้ไม่สามารถคำนวณฮามิลโทเนียนอย่างแม่นยำได้ เนื่องจากต้องทราบฟังก์ชันคลื่นที่เป็นผลเฉลยของสมการ (2.111) ก่อน กล่าวอีกนัยหนึ่งคือ เราไม่สามารถคำนวณ $H_{\mu\upsilon}$ ได้อย่างแม่นยำเนื่องจากไม่ทราบฟังก์ชันคลื่นของโมเลกุลที่กำลังสนใจ ด้วยเหตุนี้เองจึงต้องประมาณค่า $H_{\mu\upsilon}$ โดยใช้ข้อมูลของอะตอมที่มาประกอบกันเป็นโมเลกุล พิจารณาโมเลกุลที่มีโครงสร้างลักษณะแบนราบ เช่น อีทีน

เซตฐานหลักออร์บิทัลเชิงอะตอมที่เหมาะกับออร์บิทัลเชิงโมเลกุล π สำหรับสารประกอบที่มี C, N และ O เป็นออร์บิทัลเชิงอะตอม $2p_z$ ซึ่งกรณีนี้ให้ตั้งฉากกับระนาบของโมเลกุล ในการคำนวณออร์บิทัลเชิงโมเลกุลฮักเกล อะตอมที่มี π อิเล็กตรอนแต่ละอะตอมจะใช้ $2p_z$ 1 ออร์บิทัลสร้างออร์บิทัลเชิงโมเลกุล π โดยวิธี LCAO ค่า $H_{\mu\upsilon}$ และ $H_{\mu\mu}$ ขึ้นกับชนิดของอะตอม พิจารณาหลักเกณฑ์การเขียนออร์บิทัลเชิงโมเลกุลกรณีอะตอมคาร์บอนดังต่อไปนี้

1) ประมาณให้ $H_{\mu\mu}$ สำหรับอะตอมคาร์บอนทุกตัวในโมเลกุลมีค่าเท่ากัน และให้มีค่าเป็น α_c เรียก α_c ว่าอินทิกรัลคูลอมบ์ (Coulomb integral) ซึ่งประมาณเป็นพลังงานออร์บิทัลเชิงอะตอม $2p_z$ ในโมเลกุลที่ไม่มี π อิเล็กตรอนอยู่

2) ให้ χ_μ และ χ_υ มีจุดศูนย์กลางอยู่ที่อะตอมคาร์บอนในโมเลกุล และเมื่ออะตอมคาร์บอนอยู่ใกล้กันพอที่จะเกิดพันธะ $H_{\mu\upsilon} = \beta_{cc}$ $H_{\mu\upsilon}$ เป็นอินทิกรัลเรโซแนนซ์ (resonance integral) กรณีที่อะตอมคาร์บอนไม่อยู่ในระยะที่เกิดพันธะให้ $H_{\mu\upsilon} = 0$ และเมื่ออะตอมในโมเลกุลไม่ใช่คาร์บอนเราใช้สัญลักษณ์ x แทนอินทิกรัลคูลอมบ์และอินทิกรัลเรโซแนนซ์สามารถเขียนจาก α และ β ของอะตอมคาร์บอนได้โดย

$$\alpha_x = \alpha_c + h_x\beta_{cc} \tag{2.127}$$

$$\beta_{cx} = k_{cx}\beta_{cc} \tag{2.128}$$

เพื่อความสะดวกในการคำนวณกำหนดให้

x	$O-$	$O=$	$N-$	$N=$
h_x	1.0	2.0	0.5	1.5
k_{cx}	0.8	2.0	0.8	1.0

การคำนวณออร์บิทัลเชิงโมเลกุลฮักเกลใช้วิธีการเชิงตัวเลข เช่น วิธียาโคบี แปลงเมทริกซ์ **H** ไปเป็นเมทริกซ์ทแยงมุม **E** ผลลัพธ์ที่ได้คือ เมทริกซ์การแปลง **C** ซึ่งเป็นเมทริกซ์สัมประสิทธิ์ของออร์บิทัลเชิงโมเลกุล เราอาจทำให้ปัญหาการคำนวณออร์บิทัล

เชิงโมเลกุลง่ายลงอีก โดยเลือกหน่วยพลังงานที่เหมาะสม เช่น กำหนดให้พลังงานออร์บิทัลเชิงอะตอม $2p_z$ สำหรับอะตอมคาร์บอนในโมเลกุลที่ไม่มี π อิเล็กตรอนมีค่าเป็นศูนย์ ดังนั้น $\alpha_c = 0$ นอกจากนั้นเราอาจกำหนดให้ β_{cc} มีค่าเป็น 1 หน่วยพลังงาน ซึ่งทำให้เมทริกซ์ที่มีสมาชิกสัมพันธ์กับ β_{cc} มีรูปง่ายลง

พิจารณาการคำนวณออร์บิทัลเชิงโมเลกุลฮักเกลสำหรับ 1, 3 - บิวทาไดอีน (1, 3 - butadiene) [10] ซึ่งมี π อิเล็กตรอน ตำแหน่งอะตอมคาร์บอนในโมเลกุล 1, 3 – บิวทาไดอีนระบุดังนี้

$$C_1 = C_2 \diagdown C_3 = C_4$$

โดยที่อะตอมคาร์บอนทุกอะตอมอยู่ในระนาบเดียวกันและมีส่วนร่วมในการสร้างออร์บิทัลเชิงโมเลกุลโดยใช้ $2p_z$ 1 ออร์บิทัล ดังนั้น กรณี 1, 3 - บิวทาไดอีน มีออร์บิทัลฐานหลัก (basis orbital) หรือออร์บิทัลเชิงอะตอม 4 ออร์บิทัล ทำให้ **H** มีขนาดเป็น (4×4) และเนื่องจากโมเลกุล 1, 3 - บิวทาไดอีน มีเฉพาะอะตอมคาร์บอนที่สามารถให้ π อิเล็กตรอนเท่านั้น จากกฎทั้งสองข้อที่กล่าวมาแล้วและข้อตกลงเรื่องหน่วยของพลังงาน

$$H_{11} = H_{22} = H_{33} = H_{44} = \alpha = 0 \quad \text{และ} \quad H_{12} = H_{34} = \beta = 1$$

ถ้ากำหนดให้พลังงานของออร์บิทัล $2p_z$ เป็นพลังงานของ 1, 3 - บิวทาไดอีนซึ่งมีแต่ σ อิเล็กตรอนโดยยังไม่มี π อิเล็กตรอนและเป็นพลังงานอ้างอิงแล้ว $H_{\mu\mu} = \alpha = 0$ ดังนั้น

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{2.129}$$

ทำเมทริกซ์ **H** ให้เป็นเมทริกซ์ทแยงมุมโดยวิธียาโคบี [2] ได้

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} 0.37 & 0.60 & 0.60 & 0.37 \\ 0.60 & 0.37 & -0.37 & -0.60 \\ 0.60 & -0.37 & -0.37 & 0.61 \\ 0.37 & -0.60 & 0.60 & -0.37 \end{pmatrix} \tag{2.130}$$

และ

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 1.62 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.62 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0.62 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1.62 \end{pmatrix} \tag{2.131}$$

พิจารณาผลการคำนวณกรณี 1, 3 - บิวทาไดอีน ในสมการ (2.130) และ (2.131) เมทริกซ์ **C** มีสมาชิกเป็น $c_{\mu i}$ ซึ่งเป็นสัมประสิทธิ์ของออร์บิทัลเชิงโมเลกุล i มีพลังงานออร์บิทัลเชิงโมเลกุลสัมพันธ์กับ E_{ii} ในเมทริกซ์ **E** และจากทฤษฎีควอนตัม อินทิกรัลเรโซแนนซ์ β มีค่าติดลบ ซึ่งจากข้อตกลง β ถือเป็น 1 หน่วยพลังงาน ดังนั้น ในสมการ (2.131) $E_1 = 1.62$ หมายถึง $E_1 = 1.62\beta$ ซึ่งเป็นพลังงานของออร์บิทัล $2p_z$ เนื่องจากพลังงานที่คำนวณได้มีค่าติดลบ ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลซึ่งสร้างจากออร์บิทัลเชิงอะตอมถือว่าเสถียรขึ้น กล่าวโดยสรุป เมื่อนำอะตอมคาร์บอนมาสร้างพันธะ σ และ π เกิดเป็นโมเลกุล 1, 3 - บิวทาไดอีน โมเลกุล 1, 3 - บิวทาไดอีน เสถียรขึ้นเมื่อเทียบกับอะตอมคาร์บอนที่เป็นอิสระ จากสมการ (2.113) และสมการ (2.130) เขียนออร์บิทัลเชิงโมเลกุล ψ_1 เป็น

$$\psi_1 = 0.37\chi_1 + 0.60\chi_2 + 0.60\chi_3 + 0.37\chi_4 \tag{2.132}$$

โดยวิธีเดียวกัน เราสามารถเขียน ψ_2, ψ_3 และ ψ_4 ในรูปการรวมเชิงเส้นของ $\{\chi_i\}$ ได้ ระดับพลังงานของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลแสดงในรูปที่ 2.8

E_4 _____

E_3 _____

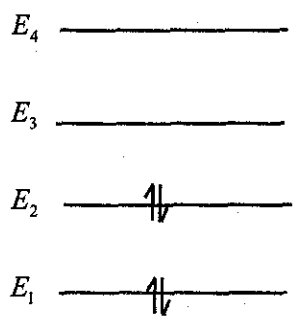
E_2 _____

E_1 _____

รูปที่ 2.8

และพลังงาน E_i เป็น $\alpha + E_{ii}\beta$

โดยที่เรากำหนดให้เซตฐานหลัก $\{\chi_\mu\}$ เป็นเซตของออร์บิทัลเชิงอะตอมซึ่งมีสมบัติเชิงตั้งฉากปรกติ ส่งผลให้เมทริกซ์ **C** ซึ่งมีส่วนประกอบเป็นเวกเตอร์เจาะจงมีสมบัติเชิงตั้งฉากปรกติ และเซตของออร์บิทัลเชิงโมเลกุล $\{\psi_i\}$ ที่สร้างจาก **C** มีสมบัติเชิงตั้งฉากปรกติด้วย หลังจากแสดงการคำนวณพลังงานออร์บิทัลเชิงโมเลกุลสำหรับ π อิเล็กตรอนแล้ว ต่อไปพิจารณาการเขียนโครงแบบอิเล็กตรอน (electronic configuration) สำหรับโมเลกุลในสถานพื้น (ground state) ซึ่งทำได้โดยเติมอิเล็กตรอนสองตัวลงไปในแต่ละระดับพลังงานออร์บิทัลเชิงโมเลกุล π โดยเติมอิเล็กตรอนลงในระดับพลังงานที่ต่ำสุดจนครบสองตัวก่อน 1, 3 – บิวทาไดอีน เป็นระบบสังยุค (conjugate system) ซึ่งมีอะตอมคาร์บอน 4 ตัว จึงมีอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับการสร้างพันธะ π 4 ตัวด้วย ทำให้ในสถานะพื้นมีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล 2 ออร์บิทัลมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็ม ซึ่งเป็นครึ่งหนึ่งของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่มีอยู่ทั้งหมดดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9

ในกรณีที่ระบบสังยุคมีอะตอมคาร์บอนที่เกี่ยวข้องกับการสร้างพันธะ π อยู่ n ออร์บิทัล ได้ผลลัพธ์เป็นออร์บิทัลเชิงโมเลกุล π n ออร์บิทัลด้วย

สำหรับออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ทำให้เป็นบรรทัดฐานแล้ว ความหนาแน่นความน่าจะเป็น (probability density) ของโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนหนึ่งตัวในออร์บิทัลเชิงโมเลกุล i เป็น ψ_i^2 และสำหรับกรณีทั่วไป ความหนาแน่นความน่าจะเป็นของโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอน n ตัวในออร์บิทัลเชิงโมเลกุล i สำหรับอิเล็กตรอน n_i เป็น $n_i\psi_i^2$ ดังนั้น ความหนาแน่นของ π อิเล็กตรอนสุทธิ ρ_π เป็นผลรวมของ $n_i\psi_i^2$ ดังนั้น

$$\rho_\pi = \sum_{i=1}^{n} n_i\psi_i^2 \qquad (2.133)$$

แทนสมการ (2.113) ลงในสมการ (2.133) เพื่อกระจาย ψ_i ให้อยู่ในรูปของผลรวมเชิงเส้นของออร์บิทัลเชิงอะตอม

$$\rho_\pi = \sum_{\substack{\mu\neq\upsilon \\ \mu,\upsilon=1}}^{n} P_{\mu\upsilon}\chi_\mu\chi_\upsilon + \sum_{\mu}^{n} P_{\mu\mu}\chi_\mu^2 \qquad (2.134)$$

$P_{\mu\upsilon}$ ในสมการ (2.134) เป็นอันดับพันธะ (bond order) ของออร์บิทัลฐานหลัก χ_μ และ χ_υ

$$P_{\mu\upsilon} = \sum_{i=1}^{n} n_i c_{\mu i} c_{\upsilon i} \qquad (2.135)$$

และ

$$P_{\mu\mu} = \sum_{i=1}^{n} n_i c_{\mu i}^2 \qquad (2.136)$$

อันดับพันธะ $P_{\mu\upsilon}$ ใช้วัดความแข็งแรงของพันธะ π ที่เกิดจากอะตอมสองอะตอมที่มีศูนย์กลางที่ μ และ υ ตามลำดับ และสัมพันธ์กับระยะพันธะด้วย จากการคำนวณพบว่าระยะพันธะ ($R_{\mu\upsilon}$) กรณีอะตอมคาร์บอนเป็นดังสมการ

$$R_{\mu\upsilon} = 0.15 - 0.015\ P_{\mu\upsilon} \qquad (2.137)$$

$P_{\mu\mu}$ ในสมการ (2.137) เป็นปริมาณที่สัมพันธ์กับความหนาแน่นของ π อิเล็กตรอนที่จุดศูนย์กลางของอะตอม μ ในโมเลกุล

สำหรับโมเลกุลที่ประกอบด้วยอะตอมคาร์บอนและอะตอมไฮโดรเจน อะตอมคาร์บอนแต่ละตัวมีส่วนให้ประจุ +1 หน่วยประจุกับโมเลกุล เนื่องจากอะตอมคาร์บอนมีโปรตอน 6 ตัว แต่มีอิเล็กตรอนเหลือเพียง 5 ตัว ซึ่งใช้ในการสร้างพันธะ σ ทำให้ประจุของโปรตอนและอิเล็กตรอนหักล้างกันบางส่วน เหลือประจุผลลัพธ์เพียง +1 หน่วยประจุเท่านั้น ถ้า $P_{\mu\mu}$ เป็นความหนาแน่นของ π อิเล็กตรอนที่อะตอม μ แล้ว ประจุสุทธิ (net charge) บนอะตอม μ เป็น

$$q_\mu = 1 - P_{\mu\mu} \qquad (2.138)$$

ดังนั้นโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) สำหรับ π อิเล็กตรอนคำนวณได้จากประจุสุทธิและรูปทรงทางเรขาคณิตของโมเลกุล โดยใช้สมการ

$$\mu_{\pi,x} = \sum_{\mu=1}^{n} q_\mu x_\mu \tag{2.139}$$

$$\mu_{\pi,y} = \sum_{\mu=1}^{n} q_\mu y_\mu \tag{2.140}$$

$\mu_{\pi,x}$ และ $\mu_{\pi,y}$ ในสมการ (2.139) และสมการ (2.140) เป็นค่าโมเมนต์ขั้วคู่ของโมเลกุลในแกน x และ y ตามลำดับ x_μ และ y_μ เป็นพิกัดของอะตอม μ เมื่อพิจารณาว่าโมเลกุลอยู่ในระนาบ x-y เท่านั้น โดยทั่วไปการคำนวณโมเมนต์ขั้วคู่โดยวิธีออร์บิทัลเชิงโมเลกุลฮักเกลให้ค่าสูงกว่าความเป็นจริง จึงไม่นิยมใช้วิธีนี้เท่าใดนัก

ตัวอย่างที่ 2.18 จงใช้วิธีการคำนวณออร์บิทัลเชิงโมเลกุลฮักเกล คำนวณพลังงานของแบบจำลองแอลลิล (allyl model)

$$C_1 = C_2 - C_3$$

จากนั้นคำนวณประจุบนอะตอมคาร์บอนทุกตัวเมื่อแบบจำลองแอลลิลแสดงประจุเป็น +1, -1 และ 0 [10]

วิธีทำ กรณีแบบจำลองแอลลิล $H_{11} = H_{22} = H_{33} = \alpha = 0$ และ $H_{12} = H_{23} = \beta = 1$ เขียนเมทริกซ์ **H** ได้ดังนี้

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

ใช้วิธียาโคบีแปลงเมทริกซ์ **H** ให้เป็นเมทริกซ์ทแยงมุม โดยใช้เมทริกซ์การแปลงในสมการ (2.65) $\tan 2\theta = \dfrac{2a_{ij}}{a_{ii} - a_{jj}}$ แทนค่า a_{ii}, a_{jj} และ a_{ij} ได้ $\theta = 45$ องศา แทนค่า $\theta = 45$ องศา ลงในเมทริกซ์ **C** ได้

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} 0.5 & 0.707 & 0.5 \\ 0.707 & 0 & -0.707 \\ 0.5 & -0.707 & 0.5 \end{pmatrix}$$

ดังนั้น

$$\mathbf{CHC} = \begin{pmatrix} 0.5 & 0.707 & 0.5 \\ 0.707 & 0 & -0.707 \\ 0.5 & -0.707 & 0.5 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0.5 & 0.707 & 0.5 \\ 0.707 & 0 & -0.707 \\ 0.5 & -0.707 & 0.5 \end{pmatrix}$$

$$= \mathbf{E}$$

$$= \begin{pmatrix} 0.707 & 1 & 0.707 \\ 0 & 0 & 0 \\ -0.707 & 1 & -0.707 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0.5 & 0.707 & 0.5 \\ 0.707 & 0 & -0.707 \\ 0.5 & -0.707 & 0.5 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 2\times 0.707 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2\times 0.707 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.41 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1.41 \end{pmatrix}$$

ได้พลังงานออร์บิทัลสำหรับแบบจำลองแอลลิลเป็น 1.41, 0 และ -1.41 คำนวณประจุบนอะตอมคาร์บอนโดยใช้สมการ $q_\mu = 1 - P_{\mu\mu}$ และ $P_{\mu\mu} = \sum_{i=1}^{n} n_i C_{\mu_i}^2$ โดยเติมอิเล็กตรอนลงในออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของแบบจำลองแอลลิล

กรณีที่ 1 เมื่อแบบจำลองแอลลิลมีอิเล็กตรอนเพียง 2 ตัวในออร์บิทัลเชิงโมเลกุล ประจุเป็น +1

$q_1 = q_3 = 1.0 - 2(0.5)^2 = 0.5$ และ

$q_3 = 1.0 - 2(0.707)^2 = 0.0$ ดังนั้นการกระจายประจุเป็น

C_1	C_2	C_3
+0.5	0.0	+0.5

กรณีที่ 2 เมื่อแบบจำลองแอลลิลมีอิเล็กตรอน 3 ตัวในออร์บิทัลเชิงโมเลกุล ประจุเป็น 0

$q_1 = q_3 = 1.0 - 2(0.5)^2 - (0.707)^2 = 0.0$

$q_3 = 1.0 - 2(0.707)^2 - (0.0)^2 = 0.0$

C_1	C_2	C_3
0.0	0.0	0.0

กรณีที่ 3 เมื่อแบบจำลองแอลลิลมีอิเล็กตรอน 4 ตัวในออร์บิทัลเชิงโมเลกุล ประจุเป็น -1

$$\begin{array}{ccccc} C_1 & - & C_2 & - & C_3 \\ -0.5 & & 0.0 & & -0.5 \end{array}$$

วิธีพีชคณิตเชิงเส้น สามารถนำมาประยุกต์กับปัญหาการดุลสมการเคมี (balance of chemical equation) ที่มีความสลับซับซ้อน เช่น ปฏิกิริยารีดอกซ์ ดังตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่างที่ 2.19 พิจารณาสมการรีดอกซ์

$$a\,Cr_2O_7^{2-} + b\,H^+ + c\,Fe^{2+} = d\,Cr^{3+} + e\,H_2O + f\,Fe^{3+}$$

จงใช้วิธีพีชคณิตเชิงเส้นดุลสมการนี้ [11]

วิธีทำ พิจารณาดุลเชิงมวล

$$\begin{aligned} c &= f \\ 2a &= d \\ 7a &= e \\ b &= 2e \end{aligned}$$

และดุลเชิงประจุ (charge balance) $-2a + b + 2c = 3d + 3f$

เมื่อให้ $a = 1$ ได้ผลเฉลยเป็น $a = 1,\ b = 14,\ c = 6,\ d = 2,\ e = 7,\ f = 6$

ดังนั้น สมการรีดอกซ์ที่ดุลแล้วเป็น

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,Fe^{2+} = 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O + 6\,Fe^{3+}$$

ตัวอย่างที่ 2.20 จงดุลสมการต่อไปนี้โดยใช้วิธีพีชคณิตเชิงเส้น [12]

$$a\,Fe^{2+} + b\,MnO_4^- + c\,H^+ = d\,Fe^{3+} + e\,Mn^{2+} + f\,H_2O$$

วิธีทำ พิจารณาดุลเชิงมวล

$$\begin{aligned} a &= d \\ b &= e \\ c &= 2f \\ 4b &= f \end{aligned}$$

และดุลเชิงประจุ $2a - b + c = 3d + 2e$

เมื่อให้ $a = 1$ ได้ผลเฉลยเป็น $a = 1,\ b = \frac{1}{5},\ c = \frac{8}{5},\ d = 1,\ e = \frac{1}{5},\ f = \frac{4}{5}$

ดังนั้น สมการรีดอกซ์ที่ดุลแล้วเป็น

$$Fe^{2+} + \frac{1}{5}MnO_4^- + \frac{8}{5}H^+ = Fe^{3+} + \frac{1}{5}Mn^{2+} + \frac{4}{5}H_2O$$

ดังนั้น

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

ตัวอย่างที่ 2.21 กลไกปฏิกิริยาเมื่อซับสเตรท (substrate) *PALA* ทำปฏิกิริยากับเอนไซม์ *ACTase* มีขั้นตอนพื้นฐานที่สำคัญ 2 ขั้นตอน คือ

ขั้นตอนที่ 1 เอนไซม์ *ACTase* เปลี่ยนรูปจากโมเลกุลขดตัวเป็นก้อน (T) ไปเป็นรูปที่โมเลกุลขยายออก (R) ทำให้ว่องไวปฏิกิริยามากขึ้น

$$T \rightarrow R$$

ขั้นตอนที่ 2 *PALA* ยึดเหนี่ยวกับเอนไซม์ที่อยู่ในรูป R

จากการทดลองพบว่าความเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยา (ΔH) เป็น

$$\Delta H = n\Delta H_{PALA} + m\Delta H_{T\rightarrow R}$$

เมื่อ ΔH_{PALA} เป็นเอนทัลปียึดเหนี่ยว (binding enthalpy) $\Delta H_{T\rightarrow R}$ เป็นเอนทัลปีของการแปลง (enthalpy of transformation) จาก $T \rightarrow R$ n เป็นจำนวนโมลของ *PALA* และ m เป็นอัตราส่วนที่ $T \rightarrow R$

จากการทดลองพบว่า *ACTase* อาจแปลงรูปไปบางส่วน ทำให้การยึดเหนี่ยวกับ *PALA* เกิดขึ้นเพียงบางส่วนเช่นกัน เช่น *PALA* 1.8 โมล เปลี่ยนรูปจาก T ไปเป็น R เพียง 43 % และ *PALA* 4.8 โมล เปลี่ยนรูปจาก T ไปเป็น R 86 % ทั้งสองกรณี ΔH เป็น -63.2 และ -184.5 $kJ\ mol^{-1}$ ตามลำดับ จงคำนวณ ΔH_{PALA} และ $\Delta H_{T\rightarrow R}$ จากข้อมูลการทดลอง [13]

วิธีทำ ประยุกต์วิธีพีชคณิตเชิงเส้นโดยสร้างระบบสมการที่มี ΔH_{PALA} และ $\Delta H_{T\rightarrow R}$ เป็นตัวไม่รู้ค่า

$$1.8\Delta H_{PALA} + 0.43\Delta H_{T\rightarrow R} = -63.2$$
$$4.8\Delta H_{PALA} + 0.86\Delta H_{T\rightarrow R} = -184.5$$

เขียนสมการเมทริกซ์

$$\begin{pmatrix} 1.8 & 0.43 \\ 4.8 & 0.86 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \Delta H_{PALA} \\ \Delta H_{T\to R} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -63.2 \\ -184.5 \end{pmatrix}$$

ใช้วิธีการทำซ้ำเกาส์-สิเดล เมื่อค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.0000001 ได้ผลการคำนวณดังตาราง

n	$\Delta H_{T\to R}$	ΔH_{PALA}
1	-38.437500	13.924417
2	-40.932293	24.367727
3	-42.803383	32.200207
4	-44.206703	38.074574
5	-45.259193	42.480335
6	-46.048557	45.784645
7	-46.640579	48.262882
8	-47.084599	50.121563
9	-47.417614	51.515579
10	-47.667374	52.561089
⋮	⋮	⋮
30	-48.413483	55.684334
31	-48.414272	55.687649
32	-48.414871	55.690151

หลังจากการคำนวณผ่านไป 32 รอบได้ผลลัพธ์เป็น $\Delta H_{T\to R}$ = -48.414871 $kJ\ mol^{-1}$ และ ΔH_{PALA} = 55.690151 $kJ\ mol^{-1}$

ตัวอย่างที่ 2.22 แมสสเปกโทรมิเตอร์สามารถนำไปประยุกต์เป็นเครื่องมือในการหาความเข้มข้นของแก๊สผสมได้ ความสูงของยอด (peak height) ที่วัดได้เป็นฟังก์ชันเชิงเส้นของความดันย่อยดังสมการต่อไปนี้

$$H_i = \sum_{j=1}^{n} S_{ij} P_j$$

เมื่อ H_i = ความสูงของยอด

n = จำนวนชนิดของแก๊สผสม

S_{ij} = ค่าคงที่สำหรับแก๊สบริสุทธิ์ j วัดที่ค่า *m/e* ที่กำหนด

P_j = ความดันย่อยของแก๊ส j ในหน่วยบรรยากาศ

จงคำนวณสัดส่วนโมล (χ) ของแก๊สแต่ละชนิดจากข้อมูลในตารางต่อไปนี้ [14]

	S_{ij}				
m/e	*Ethylcyclopentane*	*Cyclohexane*	*Cycloheptane*	*Methylcyclohexane*	*Peak Hight*
69	121.00	22.40	27.10	23.00	87.60
83	9.35	4.61	20.70	100.00	58.80
84	1.38	74.90	1.30	6.57	47.20
98	20.20	0.00	32.80	43.80	100.00

วิธีทำ จากข้อมูลในตารางสร้างเมทริกซ์ **S** และเวกเตอร์ **H**

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 121.0 & 9.35 & 1.38 & 20.2 \\ 22.4 & 4.61 & 74.9 & 0.0 \\ 27.1 & 20.7 & 1.30 & 32.8 \\ 23.0 & 100.0 & 6.57 & 43.8 \end{pmatrix} \quad \text{และ} \quad \mathbf{H} = \begin{pmatrix} 87.6 \\ 58.8 \\ 47.2 \\ 100.0 \end{pmatrix}$$

สลับแถวของเมทริกซ์ **S** และ **H** เพื่อให้พจน์ที่อยู่ตามแนวเส้นทแยงมุมของ **S** มีค่ามากที่สุด

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 121.0 & 9.35 & 1.38 & 20.2 \\ 23.00 & 100 & 6.57 & 43.8 \\ 22.40 & 4.61 & 74.9 & 0.0 \\ 27.10 & 20.7 & 1.30 & 32.8 \end{pmatrix} \quad \text{และ} \quad \mathbf{H} = \begin{pmatrix} 87.6 \\ 100.0 \\ 58.8 \\ 47.2 \end{pmatrix}$$

ดังนั้น P_1 = ความดันย่อยของ *Ethylcyclopentan*

P_2 = ความดันย่อยของ *Methylcyclohexane*

P_3 = ความดันย่อยของ *Cyclohexane*

P_4 = ความดันย่อยของ *Cycloheptane*

ใช้วิธีการทำซ้ำเกาส์-สิเดลโดยให้ค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.0000001

n	P_1	P_2	P_3	P_4
1	0.723967	0.833488	0.517233	0.294357
2	0.604522	0.698050	0.561291	0.476773
3	0.584032	0.619969	0.572225	0.542545
4	0.578960	0.591609	0.575487	0.564504
5	0.577449	0.582124	0.576523	0.571698
6	0.576969	0.579016	0.576858	0.574043
7	0.576814	0.578003	0.576966	0.574806
8	0.576763	0.577673	0.577002	0.575054
9	0.576747	0.577565	0.577013	0.575135
10	0.576747	0.577529	0.577013	0.575158
11	0.576741	0.577521	0.577013	0.575169

การคำนวณสิ้นสุดเมื่อผ่านไป 11 รอบ ได้ $P_1 = 0.576741$ บรรยากาศ $P_2 = 0.577521$ บรรยากาศ $P_3 = 0.577013$ บรรยากาศ และ $P_4 = 0.575169$ บรรยากาศ ดังนั้น ความดันสุทธิเป็น $P_T = 2.306443$ บรรยากาศ และสัดส่วนโมล $\chi = \frac{P_j}{P_T}$ ดังนั้น $\chi_1 = 0.25006$, $\chi_2 = 0.25039$, $\chi_3 = 0.250174$ และ $\chi_4 = 0.249374$

แบบฝึกหัดที่ 2

2.1 จงใช้หลักเกณฑ์คราเมอร์คำนวณผลเฉลยของระบบสมการเชิงเส้นต่อไปนี้

$$0.3x_1 + 0.52x_2 + x_3 = -0.01$$
$$0.5x_1 + x_2 + 1.9x_3 = 0.67$$
$$0.1x_1 + 0.3x_2 + 0.5x_3 = -0.44$$

2.2 จงใช้วิธีการกำจัดเกาส์เซียนและวิธีการลดทอนเกาส์-ซอร์ดอง คำนวณผลเฉลยระบบสมการเชิงเส้นต่อไปนี้

$$3x_1 - 0.1x_2 - 0.2x_3 = 7.85$$
$$0.1x_1 + 7x_2 - 0.3x_3 = -19.3$$
$$0.3x_1 - 0.2x_2 + 10x_3 = 71.4$$

2.3 จงใช้วิธีเกาส์-สิเดล คำนวณผลเฉลยระบบสมการเชิงเส้นต่อไปนี้ โดยให้มีค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.00001

$$20x_1 + 2x_2 + 3x_3 = 24$$
$$x_1 + 8x_2 + x_3 = 12$$
$$2x_1 - 3x_2 + 15x_3 = 30$$

2.4 จงคำนวณค่าเจาะจงและเวกเตอร์เจาะจงของเมทริกซ์ (3×3) ต่อไปนี้

2.4.1

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 2 & -3 & 6 \\ 0 & 3 & -4 \\ 0 & 2 & -3 \end{pmatrix}$$

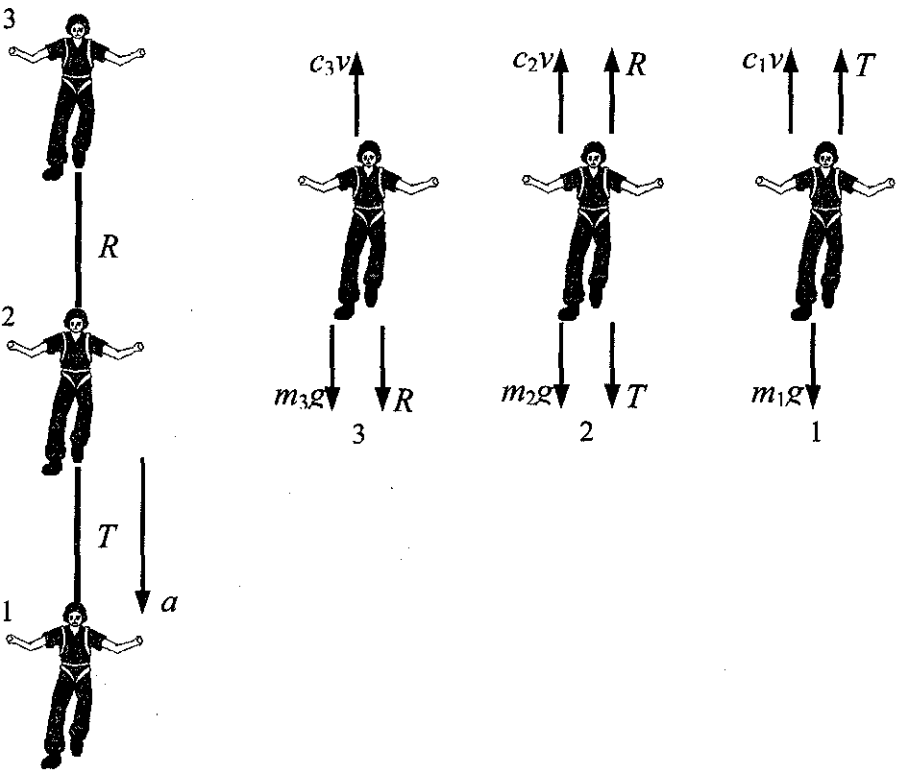
2.4.2

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

2.4.3

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \end{pmatrix}$$

2.5 ทีมนักโดดร่มทีมหนึ่ง มีนักโดดร่มสามคนเชื่อมต่อกันด้วยเชือกซึ่งประมาณให้ไม่มีน้ำหนัก นักโดดร่มกลุ่มนี้เกาะเกี่ยวกันลงมาด้วยความเร็ว (v) 5 $m\,s^{-1}$ ดังรูป



จงคำนวณความตึง (tension) ของเชือกแต่ละช่วง (R และ T) และความเร่ง (a) ของทีมนักโดดร่มทั้งทีมในอากาศโดยใช้ข้อมูลในตารางต่อไปนี้ [2]

Parachutist Number	*Mass* (*kg*)	*Drag Coefficient* (c, $kg\,s^{-1}$)
1	70	10
2	60	14
3	40	17

หมายเหตุ สร้างระบบสมการเชิงเส้นสำหรับทีมนักโดดร่ม

$$
\begin{aligned}
m_1 g &- T - c_1 v &&= m_1 a \\
m_2 g &+ T - c_2 v - R &&= m_2 a \\
m_3 g &\quad - c_3 v + R &&= m_3 a
\end{aligned}
$$

และให้ $g = 9.8\ m\,s^{-1}$

2.6 จงคำนวณความเข้มข้นของสารละลายซึ่งประกอบด้วย *p-Xylene*, *m-Xylene*, *o-Xylene* และ *Ethylbenzene* จากข้อมูลที่ได้จากการทดลองวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารผสมโดยสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ดังตารางต่อไปนี้ [15]

	Molar Absorptivity (ε) ($M^{-1}cm^{-1}$)				
λ	*p-Xylene*	*m-Xylene*	*o-Xylene*	*Ethylbenzene*	*Absorbance*
12.5	1.5020	0.0514	0.0000	0.0408	0.10130
13.0	0.0261	1.1516	0.0000	0.0820	0.09943
13.4	0.0342	0.0355	2.5320	0.2933	0.21940
14.3	0.0340	0.0684	0.0000	0.3470	0.03396

กำหนดแสงผ่านสารละลายในเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์เป็นระยะ 1 *cm*

2.7 การวิเคราะห์เพื่อติดตามความก้าวหน้าของปฏิกิริยาเคมีโดยวิธีสเปกโทรสโกปีมีความสลับซับซ้อนขึ้น เมื่อมีปฏิกิริยาเกิดขนานกันมากกว่าหนึ่งปฏิกิริยาและสารที่เกี่ยวข้องดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นเดียวกัน ผลการติดตามปฏิกิริยาอันดับหนึ่งสองปฏิกิริยาที่จวบกัน (concurrent) โดยบันทึกค่าแอบซอร์แบนซ์ที่เวลาต่าง ๆ เป็นดังตาราง

$t\,(min)$	A
0	0.346
4	0.281
11	0.212
22	0.148
40	0.103
55	0.076

จงคำนวณค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาทั้งสอง [4]

2.8 ระดับพลังงาน π-อิเล็กตรอนในโมเลกุลสารไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัว (unsaturated hydrocarbon) ประมาณได้โดยวิธีออร์บิทัลเชิงโมเลกุลฮักเกล กำหนดให้อินทิกรัลคูลอมบ์ (Coulomb integral) ของอะตอมคาร์บอนมีค่าเท่ากันหมดเป็น

$$\alpha = H_{ii} = \int \phi_i \hat{H} \phi_i d\tau$$

และ อินทิกรัลเรโซแนนซ์ (resonance) พิจารณาเฉพาะ π-อิเล็กตรอนระหว่างอะตอมที่อยู่ติดกัน ประมาณให้มีค่าเท่ากันเป็น

$$\beta = H_{ij} = \int \phi_i \hat{H} \phi_j d\tau$$

ดังนั้น สำหรับโมเลกุลบิวทาไดอีน (CH_2=CH-CH=CH_2) เมทริกซ์ค่าเจาะจงเป็น

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

จากการทดลองโดยวิธีสเปกโทรโฟโตเมตรีและเทอร์โมไดนามิกส์พบว่า สำหรับบิวทาไดอีน α = -146 $kJ\,mol^{-1}$ และ β = -84 $kJ\,mol^{-1}$

จงคำนวณค่าเจาะจง เวกเตอร์เจาะจง และระดับพลังงานของโมเลกุลบิวทาไดอีน [4]

2.9 พิจารณาปฏิกิริยาเคมีสองปฏิกิริยาเกิดขึ้นพร้อมกันในภาชนะเดียวกัน จากการทดลองพบว่าเปอร์เซ็นต์ผลได้ (% yield) ของสารผลิตผลจากทั้งสองปฏิกิริยาเป็นไปตามสมการ

$$P_1 = 10.0 + 1.0[C_1] - 2.0[C_2] + 2.0\,pH + 0.5\,(T - 300)$$

และ

$$P_2 = 15.0 - 1.0[C_1] - 1.0[C_2] + 1.2\,pH + 0.9\,(T - 300)$$

เมื่อ T = อุณหภูมิในหน่วย K

$[C_1]$ = ความเข้มข้นของสารชนิดที่ 1 ในหน่วย M

$[C_2]$ = ความเข้มข้นของสารชนิดที่ 2 ในหน่วย M

จากการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ $340\,K$, $pH = 4$ และ $[C_1]$ และ $[C_2]$ เป็น $2\,M$

จงแสดงการคำนวณเปอร์เซ็นต์ผลได้ P_1 และ P_2 โดยใช้วิธีเมทริกซ์ และถ้าต้องการให้ $P_1 = 50$ % และ $P_2 = 30$ % ต้องให้ $[C_1]$ และ $[C_2]$ เป็นเท่าใด [16]

เอกสารอ้างอิงบทที่ 2

[1] Stephenson, G., *Mathematical Methods for Science Student*, Longman, London, 1980.

[2] Chapra, S. C., and Canale, R. P., *Numerical Methods for Engineering*, McGraw-Hill, Boston, 1998.

[3] Rajaraman, V., *Computer Oriented Numerical Methods*, Prentice-Hall, New Delhi, 1981.

[4] Hecht, H. G., *Mathematics in Chemistry: An Introduction to Modern Methods*, Prentice-Hall, New Jersey, 1990.

[5] Johnson, K. J., *Numerical Methods in Chemistry*, Mercel Dekker, Inc., New York, 1980.

[6] Beech, G., *FORTRAN IV in Chemistry: An Introduction to Computer-Assisted Methods*, John Wiley & Sons, London, 1975.

[7] Weissler, A., *Ind.Eng.Chem.: Anal Ed.* **17**, 695 (1945)

[8] Constantinidis, A., *Applied Numerical Methods with Personal Computer*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1987.

[9] Hasanein, A., and Evans, M. W., *Computational Methods in Quantum Chemistry: Quantum Chemistry Vol.2*, World Scientific, New Jersey, 1996.

[10] Roger, D. W., *Computational Chemistry using the PC*, VCH, New York, 1990.

[11] Bennett, G. W., *J.Chem. Ed.* **31**, 324 (1954)

[12] Poages, A., *J.Chem. Ed.* **22**, 266 (1945)

[13] Klotz, I. M., and Rosenberg, R. M., *Chemical Thermodynamics*, Benjamin-Cummings, Menlo Park, CA 1986.

[14] Isenhour, T. L., and Jurs, P. C., *Computer Programming for Chemistry*, Allyn and Bacon, Boston, 1972.

[15] Dickson, T. R., *The Computer and Chemistry*, Freeman, San Francisco, 1968.

[16] Ebert, K., Ederer, H., and Isenhour, T. L., *Computer Application in Chemistry*, VCH Publishers, New York, 1989.

บทที่ 3
สมการพีชคณิตไม่เชิงเส้น

บทที่ 3

สมการพีชคณิตไม่เชิงเส้น

(Nonlinear algebraic equations)

ในบทที่แล้วกล่าวถึงการหาผลเฉลยของระบบสมการเชิงเส้นซึ่งพบมากในปัญหาทางวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์ ในบทนี้จะกล่าวถึงการแก้สมการพีชคณิตไม่เชิงเส้นซึ่งพบบ่อยเช่นกัน ตัวอย่างการหาผลเฉลยของสมการพีชคณิตไม่เชิงเส้นในวิชาเคมี เช่น ในวิชาเทอร์โมไดนามิกส์ พิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างความดัน (P) ปริมาตร (V) และอุณหภูมิ (T) กรณีสสารในสถานะแก๊สอธิบายโดยสมการสถานะ เบตตี-บริดจ์แมน (Beattie-Bridgemann equation of state) [1]

$$PV = RT + \frac{\beta}{V} + \frac{\gamma}{V^2} + \frac{\delta}{V^3} \tag{3.1}$$

เมื่อ R เป็นค่าคงที่แก๊ส (gas constant) β, γ และ δ เป็นค่าฟังก์ชันได้จากการทดลอง ซึ่งขึ้นกับอุณหภูมิและชนิดของแก๊ส จัดรูปสมการ (3.1) ใหม่เป็น

$$PV^4 - RTV^3 - \beta V^2 - \gamma V - \delta = 0 \tag{3.2}$$

สมการ (3.2) เป็นฟังก์ชันพหุนามระดับขั้นสี่ (forth-degree polynomial) ใน V การแก้สมการ (3.2) เป็นการหาค่า V ที่สอดคล้องตามสมการ (3.2) กล่าวอีกนัยหนึ่งเป็นการคำนวณปริมาตรของแก๊สที่อุณหภูมิและความดันหนึ่ง ซึ่งเมื่อพิจารณาในเชิงคณิตศาสตร์เป็นการคำนวณรากของฟังก์ชันพหุนามนั่นเอง

3.1 ชนิดของรากของสมการพีชคณิตไม่เชิงเส้น

เราอาจเขียนสมการพีชคณิตไม่เชิงเส้นใด ๆ กรณีตัวแปรเดียวเป็น

$$f(x) = 0 \tag{3.3}$$

ค่า x ที่สอดคล้องตามสมการ (3.3) เป็นรากสมการโดยอาจมีหลายค่า เช่น กรณีที่ $f(x)$ เป็นฟังก์ชันพหุนามระดับขั้น n

$$f(x) = a_n x^n + a_{n-1} x^{n-1} + \ldots + a_1 x + a_0 = 0 \tag{3.4}$$

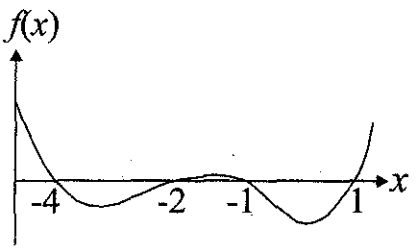
กรณีนี้มีจำนวนราก n ราก $f(x)$ อาจเป็นฟังก์ชันอดิศัย (transcendental function) ก็ได้ สรุปว่า รากสมการไม่เชิงเส้นอาจเป็น

1) ค่าจริง
2) ค่าจริงและซ้ำ
3) ค่าสังยุค
4) ผสมกันระหว่าง 1 ถึง 3

ตัวอย่างรากสมการกรณีที่ 1)

$$x^4 + 6x^3 + 7x^2 - 6x - 8 = 0 \qquad (3.5)$$

สมการ (3.5) มีราก 4 ค่า โดยเป็นค่าจริงที่ไม่ซ้ำกันทั้งหมด คือ $x = -4, -2, -1, 1$ ค่าของรากอาจแสดงได้ดังรูปที่ 3.1



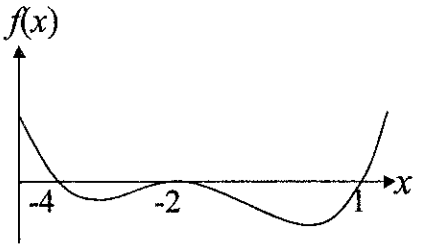
รูปที่ 3.1

รากของสมการ (3.5) เป็นตำแหน่งที่กราฟของ $f(x)$ ตัดแกน x

ตัวอย่างรากสมการกรณีที่ 2)

$$x^4 + 7x^3 + 12x^2 - 4x - 16 = 0 \qquad (3.6)$$

สมการ (3.6) มีรากที่เป็นค่าจริงคือ -4 และ 1 โดยรากที่มีค่า -2 เป็นรากที่มีค่าซ้ำ แสดงดังรูปที่ 3.2

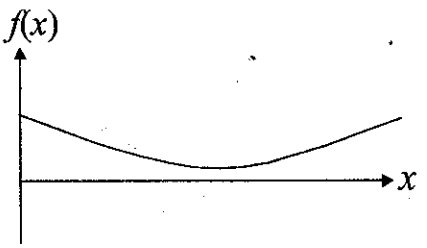


รูปที่ 3.2

ตัวอย่างรากสมการกรณีที่ 3)

$$x^4 - 6x^3 + 18x^2 - 30x + 25 = 0 \qquad (3.7)$$

สมการ (3.7) มีรากเป็นค่าเชิงซ้อนในรูปค่าสังยุค 4 ค่า คือ $1 \pm 2i$ และ $2 \pm i$ แสดงในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3

ซึ่งกราฟ $f(x)$ ไม่ตัดแกน x ที่ใดเลย

รากของฟังก์ชันพหุนามสามารถทดสอบได้ โดยใช้ความสัมพันธ์ของนิวตัน (Newton's relation) [1] กำหนดให้ x_i ($i = 1, 2, 3, \ldots, n$) เป็นรากสมการพหุนาม (3.4)

ความสัมพันธ์ของนิวตันข้อ 1

$$\sum_{i=1}^{n} x_i = -\frac{a_{n-1}}{a_n} \qquad (3.8)$$

ตัวอย่างเช่น $f(x) = x^2 - 2x + 1 = 0$ มี $a_2 = 1$, $a_1 = -2$ และ $a_0 = 1$ ดังนั้น รากของฟังก์ชันในกรณีนี้เป็นค่าจริงและซ้ำ นั่นคือ $x_1 = 1$ และ $x_2 = 1$ สอดคล้องตามความสัมพันธ์ของนิวตัน ข้อ 1 คือ

$$\frac{-a_1}{a_2} = \frac{-(-2)}{1} = 2 = x_1 + x_2 = 1 + 1 = 2 \qquad (3.9)$$

ความสัมพันธ์ของนิวตันข้อ 2

$$\sum_{\substack{i=1 \\ i<j}}^{n} x_i x_j = \frac{a_{n-2}}{a_n} \qquad (3.10)$$

ตัวอย่างเช่น สมการ $f(x) = x^2 - 2x + 1 = 0$ มี $a_2 = 1$, $a_1 = -2$ และ $a_0 = 1$ รากของสมการคือ $x_1 = 1$ และ $x_2 = 1$ ซึ่งสอดคล้องตามความสัมพันธ์ของนิวตันข้อ 2 คือ

$$\frac{a_0}{a_2} = \frac{1}{1} = 1 = x_1 x_2 = 1 \qquad (3.11)$$

ความสัมพันธ์ของนิวตันข้อ 3

$$\sum_{\substack{i=1 \\ i<j<k}}^{n} x_i x_j x_k = -\frac{a_{n-3}}{a_n} \qquad (3.12)$$

ตัวอย่างเช่น $f(x) = x^4 + 6x^3 + 7x^2 - 6x - 8 = 0$ มี $a_4 = 1$, $a_3 = 6$, $a_2 = 7$, $a_1 = -6$ และ $a_0 = -8$ รากของสมการนี้เป็น $x_1 = -4$, $x_2 = -2$, $x_3 = -1$ และ $x_4 = 1$ เพราะฉะนั้นจากสมการ (3.12)

$$-\frac{a_3}{a_4} = -\frac{(-6)}{1} = 6 = \sum_{\substack{i,=1 \\ i<j<k}}^{4} x_i x_j x_k = x_1x_2x_3 + x_1x_2x_4 + x_1x_3x_4 + x_2x_3x_4$$

$$= (-8) + 8 + 4 + 2 = 6$$

ดังนั้น x_1, x_2, x_3 และ x_4 สอดคล้องตามความสัมพันธ์ของนิวตันข้อ 3

ความสัมพันธ์ของนิวตันข้อ *n*

$$x_1 x_2 x_3, \ldots, x_n = (-1)^n \frac{a_0}{a_n} \tag{3.13}$$

โดยค่า $i = 1 < j < k < \ldots$

ปัจจุบันเป็นที่ยอมรับว่า วิธีที่มีประสิทธิภาพที่สุดในการคำนวณรากสมการพีชคณิตไม่เชิงเส้นคือ วิธีการทำซ้ำ โดยเริ่มจากการคาดคะเนรากที่เป็นไปได้ของฟังก์ชันพหุนามให้ใกล้เคียงที่สุด จากนั้นอาศัยกระบวนการวิเคราะห์เชิงตัวเลขวิธีต่าง ๆ ทำให้ค่าคาดคะเนลู่เข้าสู่รากที่เป็นจริงโดยการทำซ้ำ กรณีที่ปัญหาที่นำมาพิจารณาเป็นปัญหาเชิงวิทยาศาสตร์หรือวิศวกรรมศาสตร์ เราอาจสมมติค่าคาดคะเนได้โดยไม่ยาก เพราะค่าคาดคะเนเริ่มต้นอาจเป็นค่าทางทฤษฎีหรือการทดลอง หรือสามารถเดาอย่างมีเหตุผลได้ กรณีปัญหาที่นำมาพิจารณาเป็นปัญหาทางคณิตศาสตร์บริสุทธิ์ การคาดคะเนค่าเริ่มต้นทำได้ยาก กรณีเช่นนี้อาจใช้วิธีการเชิงตัวเลขเช่น วิธีการตัดปลายเพื่อคาดคะเนรากที่เป็นไปได้ของฟังก์ชันพหุนาม

3.2 วิธีการตัดปลาย (truncation method)

วิธีนี้ใช้การประมาณฟังก์ชันพหุนามโดยตัดเทอมที่มีอันดับสูงๆ หรืออันดับต่ำ ๆ ทิ้งไป เพื่อให้สมการพหุนามที่เหลือง่ายต่อการหาผลเฉลย ตัวอย่างเช่น ฟังก์ชันพหุนาม

$$a_4 x^4 + a_3 x^3 + a_2 x^2 + a_1 x + a_0 = 0 \tag{3.14}$$

เราอาจตัดปลายสมการพหุนามที่มีอันดับต่ำในสมการ (3.14) ออกไปให้เหลือแต่เทอมที่มีอันดับสูง เช่น

$$a_4 x^4 + a_3 x^3 \approx 0 \tag{3.15}$$

$$x \approx -\frac{a_3}{a_4} \tag{3.16}$$

ลองตัดปลายฟังก์ชันพหุนามเดียวกัน โดยตัดเทอมที่มีอันดับสูงทิ้งไป

$$a_1 x + a_0 \approx 0 \tag{3.17}$$

ทำให้รากฟังก์ชันพหุนามกรณีนี้ประมาณได้เป็น

$$x \approx -\frac{a_0}{a_1} \tag{3.18}$$

ประยุกต์วิธีการตัดปลายกับสมการสถานะเบตตี-บริดจ์แมน โดยตัดปลายที่มีอันดับสูง ผลที่ได้เป็นสมการแก๊สสมบูรณ์แบบ คือ

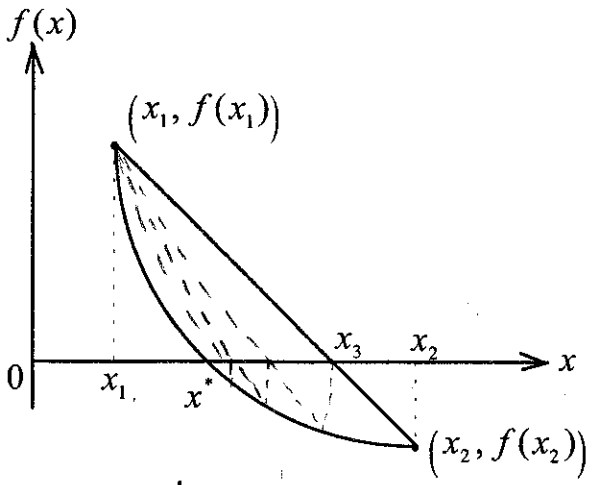
$$V \approx \frac{RT}{P} \tag{3.19}$$

สมการ (3.19) เป็นการประมาณสำหรับแก๊สสมบูรณ์แบบ ซึ่งอาจใช้ได้กับกรณีแก๊สจริง (real gas) ที่ความดันต่ำและอุณหภูมิสูง

ข้อสังเกต ถึงแม้ว่าการประมาณรากฟังก์ชันพหุนามโดยวิธีตัดปลายทำให้การหาผลเฉลยฟังก์ชันพหุนามง่ายขึ้น วิธีนี้อาจใช้ได้ผลเฉพาะบางกรณีเท่านั้น ในอีกหลายกรณีการตัดปลายทำให้ลักษณะเฉพาะของสมการพหุนามซึ่งสัมพันธ์กับค่าที่ต้องการคำนวณผิดไป ทำให้ผลลัพธ์ที่ได้ผิดไปด้วย จึงควรใช้วิธีการตัดปลายด้วยความระมัดระวังเป็นอย่างยิ่ง เช่น ในกรณีตัวอย่าง $V=\frac{RT}{P}$ ใช้ได้กับกรณีแก๊สอุดมคติเท่านั้น ซึ่งถือว่าแก๊สอุดมคติเป็นแก๊สที่ไม่มีอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล ในกรณีที่ต้องการใช้สมการเบตตี-บริดจ์แมนกับแก๊สจริงที่มีอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลสูง ต้องนำพจน์ที่มีอันดับสูงๆในสมการ (3.1) มาพิจารณาด้วย

3.3 วิธีการประมาณค่าในช่วงเชิงเส้น (the method of linear interpolation)

วิธีการประมาณค่าในช่วงเชิงเส้นอาศัยการประมาณรากสมการ [2] โดยลากเส้นตรงต่อจุดสองจุดบนกราฟของฟังก์ชัน เช่น $(x_1, f(x_1))$ และ $(x_2, f(x_2))$ ตำแหน่งที่เส้นตรงเส้นนี้ลากผ่านแกน x เป็นตำแหน่งที่เป็นรากโดยประมาณ สมมติว่าเป็น x_3 หาค่า $f(x_3)$ จากนั้นทำซ้ำโดยใช้วิธีเดียวกัน คือลากเส้นตรงต่อจุดสองจุดบนกราฟของ $f(x)$ ใช้จุด $(x_1, f(x_1))$ และ $(x_3, f(x_3))$ ในการลากเส้นตรงเส้นใหม่ ถ้ากระบวนการนี้ดำเนินไปเรื่อย ๆ โดยมีจำนวนรอบมากพอ จะได้รากสมการที่ใกล้เคียงกับค่าที่เป็นจริง พิจารณาการประมาณค่าในช่วงเชิงเส้นในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4

ในรูปที่ 3.4 ให้ x_1 และ x_2 เป็นจุดสองจุดที่ครอบคลุมตำแหน่งที่คาดว่าจะพบรากที่แท้จริงของสมการ ลากเส้นตรงเชื่อมต่อจุด $(x_1, f(x_1))$ และ $(x_2, f(x_2))$ เส้นตรงที่ลากเชื่อมต่อจุดทั้งสองนี้พิจารณาว่าเป็นเส้นคอร์ด (chord) เส้นคอร์ดนี้แทนด้วยสมการเส้นตรง

$$y(x) = ax + b \tag{3.20}$$

ซึ่งมีความชัน (slope) เป็น

$$a = \frac{f(x_2) - f(x_1)}{x_2 - x_1} \tag{3.21}$$

และส่วนตัด (intercept) เป็น

$$b = f(x_1) - ax_1 \tag{3.22}$$

แทนค่า a และ b ลงในสมการ (3.20)

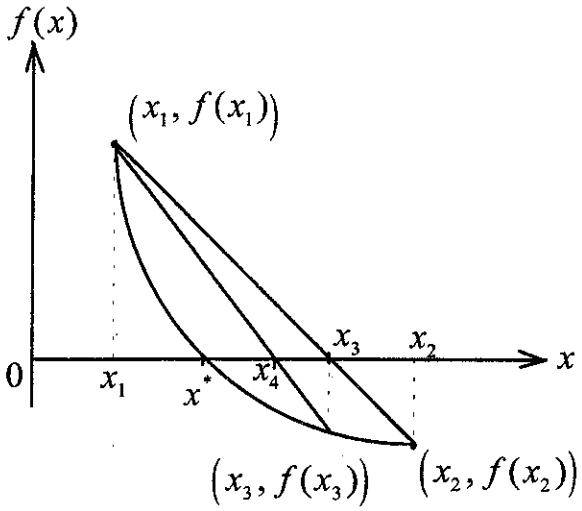
$$y(x) = \left[\frac{f(x_2) - f(x_1)}{x_2 - x_1}\right] x_1 + \left\{f(x_1) - \left[\frac{f(x_2) - f(x_1)}{x_2 - x_1}\right] x_1\right\} \tag{3.23}$$

ที่จุด x_3 ให้ $y(x_3)=0$ ดังนั้น

$$y(x_3) = 0 = \left[\frac{f(x_2) - f(x_1)}{x_2 - x_1}\right] x_3 + f(x_1) - \left[\frac{f(x_2) - f(x_1)}{x_2 - x_1}\right] x_1 \tag{3.24}$$

และ $$x_3 = x_1 - \frac{f(x_1)}{\left[\frac{f(x_2)-f(x_1)}{x_2-x_1}\right]} \tag{3.25}$$

แสดงในรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5

รูปที่ 3.5 แสดงว่า x_3 เข้าใกล้ x^* ซึ่งเป็นรากที่แท้จริงของสมการมากขึ้น ทำขั้นตอนนี้ต่อไปโดยลากเส้นตรงระหว่างจุด $(x_1, f(x_1))$ กับ $(x_3, f(x_3))$ ได้

$$x_4 = x_1 - \frac{f(x_1)}{\left[\frac{f(x_3)-f(x_1)}{x_3-x_1}\right]} \tag{3.26}$$

x_4 เข้าใกล้ x^* มากกว่า x_3 กรณีทำซ้ำ n รอบ ได้สูตรทั่วไปสำหรับ $n \geq 2$ เป็น

$$x_{n+1} = x_1 - \frac{f(x_1)}{\left[\frac{f(x_n)-f(x_1)}{x_n-x_1}\right]} \tag{3.27}$$

นำไปสู่ผลเฉลยที่ใกล้เคียงกับรากสมการที่แท้จริงมากที่สุด การคำนวณถือว่ายุติเมื่อความแตกต่างระหว่างรากที่คำนวณได้ในรอบปัจจุบันกับรอบที่แล้วมีค่าน้อยกว่าหรือเท่ากับค่าความคลาดเคลื่อนยินยอม วิธีการประมาณค่าในช่วงเชิงเส้นเป็นวิธีการที่ค่อนข้างง่าย เพราะไม่ต้องคำนวณอนุพันธ์ของฟังก์ชัน อย่างไรก็ตามความแม่นยำและพฤติกรรมการ

ลู่เข้าสู่ผลเฉลยที่แท้จริงขึ้นกับการเลือกค่า x_1 ซึ่งเปรียบเสมือนค่าคาดคะเนเริ่มต้นหลัก ที่มีความสำคัญสำหรับกระบวนการทำซ้ำ

รหัสเทียมที่ 3.1 การคำนวณรากสมการไม่เชิงเส้นโดยวิธีการประมาณค่าในช่วงเชิงเส้น

1) *Read itmax,* $x_1, x,$ *e*
Remark : *itmax* = *maximum iteration number*
x_1, x = *initial estimates of* x
e = *convergence criteria*

2) $fx_1 = funct(x_1)$
Remark : $funct(x)$ = *function to compute* $f(x)$
3) *for* $i = 1$ *to itmax do*
begin
4) $fx = funct(x)$
5) $denom = \dfrac{fx - fx_1}{x - x_1}$
6) $xnew = x_1 - \dfrac{fx_1}{denom}$
7) $diffx = abs(xnew - x)$
8) *if* $(diffx \le e)$ *then goto* 11
9) $x = xnew$
end
10) *write' does not converge in itmax iteration'*
stop
end
11) *write' converge in itmax* = *i'*
12) *write x*
end

ตัวอย่างที่ 3.1 จงใช้วิธีการประมาณค่าในช่วงเชิงเส้นเพื่อหารากสมการ

$$f(x) = \sin x = 0$$

วิธีทำ สำหรับปัญหานี้คาดว่า x อยู่ระหว่าง 2 ถึง 4 โดย x มีหน่วยเป็นเรเดียน และค่าคาดคะเนเริ่มต้นของ x เป็น 2 กำหนดให้ค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.00001 ใช้สมการ (3.27)

$$x_{n+1} = x_1 - \frac{f(x_1)}{\left[\dfrac{f(x_n) - f(x_1)}{x_n - x_1}\right]}, \quad n \geq 2$$

เมื่อ $x_1 = 2, \quad x_2 = 4$

$f(x_1) = 0.909297$ และ $f(x_2) = -0.756802$

ดังนั้น

$$x_3 = 2 - \frac{0.909297}{[-0.833050]}$$

$$= 3.091528$$

ทำการคำนวณต่อไป นำผลการคำนวณมารวมในตาราง

n	x	$f(x)$
0	4.000000	-0.756802
1	3.091528	0.050044
2	3.155100	-0.013507
3	3.138193	0.003400
4	3.142464	-0.000872
5	3.141370	0.000222
6	3.141649	-0.000057
7	3.141578	0.000014
8	3.141596	-0.000004
9	3.141592	0.000001
10	3.141593	0.000000

จากตาราง กระบวนการทำซ้ำสิ้นสุดเมื่อการคำนวณดำเนินไป 10 รอบ ได้ผลเฉลยเป็น $x = 3.141593$

ตัวอย่างที่ 3.2 จงใช้วิธีการประมาณค่าในช่วงเชิงเส้นหารากสมการต่อไปนี้

$$x^3 - 2x - 5 = 0$$

กำหนดให้ค่าความคาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.00001

วิธีทำ คาดว่ารากอยู่ในช่วง $2 < x < 3$ พิจารณาสมการ

$$x_{n+1} = x_1 - \frac{f(x_1)}{\left[\frac{f(x_n) - f(x_1)}{x_n - x_1}\right]}, \quad n \geq 2$$

เมื่อ $x_1 = 3, \quad x_2 = 2, \quad f(x_1) = 16, \quad f(x_2) = -1$

ดังนั้น

$$x_3 = 3 - \frac{16 \times (-1)}{(-1-16)}$$

$$= 2.058823$$

เมื่อ $x_1 = 3, \quad x_3 = 2.058823$ และ $x_4 = 2.096559$

จากการคำนวณพบว่ากระบวนการทำซ้ำต้องดำเนินไปอีก 5 รอบ จึงได้ผลเฉลยเป็นไปตามเงื่อนไขค่าความคลาดเคลื่อนยินยอม และผลการคำนวณในรอบต่าง ๆ แสดงในตาราง

n	x	$f(x)$
0	3.000000	16.000000
1	2.058824	-0.390799
2	2.096559	0.022428
3	2.094440	-0.001240
4	2.094558	0.000071
5	2.094551	-0.000005

ได้ผลเฉลยเป็น $x = 2.094551$

3.4 วิธีนิวตัน-รัพสัน (the Newton-Raphson method)

วิธีนิวตัน-รัพสัน [3] เป็นวิธีหารากสมการไม่เชิงเส้นที่นิยมใช้อย่างกว้างขวางวิธีหนึ่ง วิธีนี้อาศัยหลักการกระจายฟังก์ชันไม่เชิงเส้น $f(x)$ ให้อยู่ในรูปอนุกรมเทย์เลอร์ (Taylor series expansion) รอบ x_1 ซึ่งเป็นค่าคาดคะเนเริ่มต้นของรากของ $f(x)$

$$f(x) = f(x_1) + (x-x_1)f'(x_1) + \frac{(x-x_1)^2}{2!}f''(x_1) + \frac{(x-x_1)^3}{3!}f'''(x_1) + \ldots \quad (3.28)$$

ถ้ารากของ $f(x)$ มีค่าใกล้เคียงกับ x_1 พจน์ $(x-x_1)$ ที่มีกำลังสูง ๆ มีค่าน้อย พจน์เด่นเป็นสองพจน์แรกทางด้านขวาของสมการ (3.28) คือ $f(x_1)+(x-x_1)f'(x_1)$ ดังนั้นเราสามารถประมาณ $f(x)$ โดยตัดเทอมที่มีอันดับสูงทิ้งไป

$$f(x) \approx f(x_1) + (x-x_1)f'(x_1) \quad (3.29)$$

และถ้า x เป็นรากของ $f(x)$

$$f(x_1) + (x-x_1)f'(x_1) \approx 0 \quad (3.30)$$

ดังนั้น x ซึ่งเป็นรากของ $f(x)$ ประมาณได้โดย

$$x \approx x_1 - \frac{f(x_1)}{f'(x_1)} \quad (3.31)$$

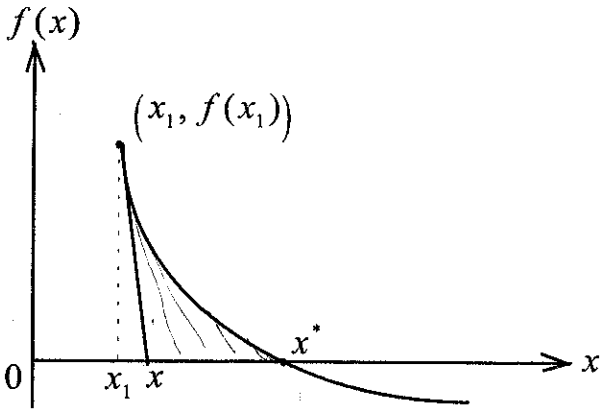
พิจารณาพจน์สองพจน์ทางขวาในสมการ (3.28) ให้

$$y(x) = f(x_1) + (x-x_1)f'(x_1) \quad (3.32)$$

ซึ่งคือสมการของเส้นสัมผัสกับกราฟของ $f(x)$ ที่จุด $(x_1, f(x_1))$ และ

$$x = x_1 - \frac{f(x_1)}{f'(x_1)} \quad (3.33)$$

เป็นตำแหน่งที่เส้นสัมผัสนี้ตัดแกน x (ดูรูปที่ 3.6) และค่า x ที่คำนวณจากสมการ (3.33) นำไปใช้กำหนดตำแหน่งของจุดสัมผัสใหม่บนกราฟของ $f(x)$ ดำเนินการซ้ำจนค่า x ไม่เปลี่ยนภายใต้เงื่อนไขค่าความคลาดเคลื่อนยินยอม ดังรูปที่ 3.6 และ 3.7



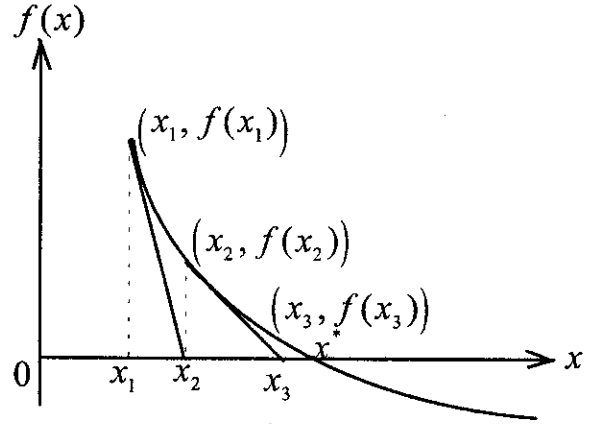
รูปที่ 3.6

ค่า x จะเลื่อนจาก x_1 เข้าสู่ x^* ในทิศทางของ $f'(x)$ การคำนวณในรอบที่ $n+1$ เป็น

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \tag{3.34}$$

วิธีนิวตัน-รัฟสันต่างจากวิธีการประมาณค่าในช่วงเชิงเส้น เนื่องจากวิธีนี้ใช้ค่าที่คำนวณได้ในรอบใหม่คำนวณค่าในรอบถัดไป ขณะที่วิธีการประมาณค่าในช่วงเชิงเส้นยังคงใช้ ค่าคาดคะเนเริ่มต้นร่วมกับค่าที่คำนวณได้ในรอบใหม่ เพื่อคำนวณค่าในรอบต่อไป

พิจารณาการทำงานของวิธีการนิวตัน-รัฟสันในรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7

การทำซ้ำยุติ เมื่อค่าสัมบูรณ์ของผลต่างระหว่างรากที่คำนวณได้ในรอบปัจจุบันกับรอบที่แล้ว น้อยกว่าค่าความคลาดเคลื่อนยินยอม

รหัสเทียมที่ 3.2 การคำนวณรากสมการไม่เชิงเส้นโดยวิธีนิวตัน-รัฟสัน

```
1) Read   itmax,  x,  e
   Remark :  itmax = maximum iteration number
             x     = initial estimate of  x
             e     = convergence criteria
2)  for i =1  to  itmax  do
     begin
3)       fx  =   funct(x)
   Remark :  funct(x)= function to compute  f(x)
4)       dfx =   dfunct(x)
   Remark :  dfunct(x)= function to compute
                          first derivative of  f(x)
5)         xnew= x - fx/dfx
6)         diffx  = abs (xnew - x)
7)         if  (diffx ≤ e)  then  goto 11
8)         x = xnew
9)   end
10)  write' does  not converge in itmax  iteration'
     stop
     end
11)  write' converge  in  itmax = i'
12)  write  x
     end
```

หมายเหตุ การคำนวณค่าฟังก์ชันและอนุพันธ์ใช้โปรแกรมย่อยชื่อ *funct* และ *dfunct* ตามลำดับ

ตัวอย่างที่ 3.3 จงใช้วิธีนิวตัน-รัฟสัน คำนวณรากสมการในตัวอย่างที่ 3.1 คือ

$$f(x) = \sin x = 0$$

จากนั้นเปรียบเทียบค่าที่คำนวณได้กับที่ได้จากวิธีการประมาณค่าในช่วงเชิงเส้น

วิธีทำ กำหนดให้ค่าคาดคะเนเริ่มต้นเป็น $x = 2$ ในหน่วยเรเดียน และค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.00001 ใช้สมการ (3.34)

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}$$

ในกรณีนี้ $f'(x) = \frac{d}{dx}\sin x = \cos x$ ดังนั้น เมื่อ $x_1 = 2$

$$f(x_1) = 0.9092975 \quad \text{และ} \quad f'(x_1) = -0.4161468$$

ดังนั้น

$$x_2 = 2 - \frac{0.9092974}{-0.4161468}$$
$$= 4.18504$$

การคำนวณดำเนินไปทั้งหมด 6 รอบ จึงได้ค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมน้อยกว่า 0.00001 ตามต้องการ นำผลการคำนวณมารวมในตาราง

n	x	$f(x)$
0	2.00000	.9092975
1	4.18504	-.8641442
2	2.467893	.6238813
3	3.266187	-.1242717
4	3.140944	6.486496E-04
5	3.141593	-8.742278E-08

ได้ผลลัพธ์เป็น $x = 3.141593$

เปรียบเทียบผลลัพธ์ที่ได้กับที่แสดงในตารางในตัวอย่างที่ 3.1 แสดงว่าวิธีนิวตัน-รัพสันใช้จำนวนรอบในการคำนวณน้อยกว่าวิธีการประมาณค่าในช่วงเชิงเส้น ที่เป็นเช่นนี้เพราะวิธีนิวตัน-รัพสันใช้ $f'(x)$ กำหนดทิศทางการหาผลเฉลย ในขณะที่วิธีการประมาณค่าในช่วงเชิงเส้นใช้ฟังก์ชันเชิงเส้นเพื่อคาดคะเนรากในรอบการคำนวณถัดไป

ตัวอย่างที่ 3.4 จงใช้วิธีนิวตัน-รัฟสัน คำนวณรากสมการต่อไปนี้

$$f(x) = x^3 - 2x^2 + x - 3 = 0$$

วิธีทำ อนุพันธ์ของ $f(x)$ เป็น $f'(x) = 3x^2 - 4x + 1$

เริ่มจากค่าคาดคะเนเริ่มต้น $x_1 = 4$ ใช้สมการ (3.34)

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}$$

เมื่อ $x_1 = 4, \quad f(x_1) = 33, \quad f'(x_1) = 33$ ได้ $x_2 = 3$

เมื่อ $x_2 = 3, \quad f(x_2) = 9, \quad f'(x_2) = 14$ ได้ $x_3 = 2.4375$

คำนวณถึงรอบที่ 6 ได้ผลการคำนวณแสดงในตาราง

n	x	$f(x)$
0	4.0	33.0
1	3.0	9.0
2	2.4375	2.037
3	2.2130327224731445	0.256
4	2.1755549386143684	6.436×10^{-3}
5	2.1745601006550714	4.479×10^{-6}
6	2.1745594102932841	1.973×10^{-12}

ได้ผลเฉลยเป็น $x = 2.17456$

ตัวอย่างที่ 3.5 จงใช้วิธีนิวตัน-รัฟสันหารากสมการไม่เชิงเส้น

$$f(x) = e^{-x} - x = 0$$

ให้ $x_0 = 0$ เป็นค่าคาดคะเนเริ่มต้น

วิธีทำ จาก $f(x) = e^{-x} - x$

ดังนั้น $f'(x) = -e^{-x} - 1$

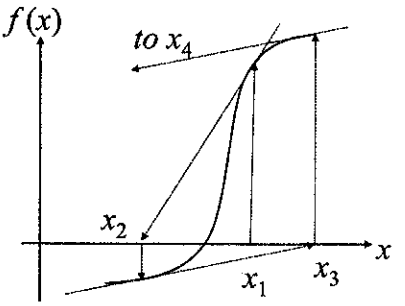
เพราะฉะนั้น $x_{n+1} = x_n - \frac{e^{-x_n} - x_n}{-e^{-x_n} - 1}$

จากค่าคาดคะเนเริ่มต้น $x_0 = 0$ แทนในสมการ (3.34) ได้ผลลัพธ์ดังตาราง

n	x_n
0	0
1	0.500000
2	0.566311
3	0.567143
4	0.567143

พบว่า x ลู่เข้าสู่ค่า 0.567143 อย่างรวดเร็ว โดยการทำซ้ำสิ้นสุดที่รอบที่ 4 เท่านั้น

ปัญหาในวิธีนิวตัน-รัพสันที่สำคัญคือ การลู่เข้าสู่รากของสมการที่นำมาพิจารณา ในการคำนวณเราต้องการให้ x ลู่เข้าสู่ผลเฉลยเร็วที่สุด และพบว่าบางสมการเราไม่สามารถใช้วิธีนิวตัน-รัพสันได้ ค่าคาดคะเนเริ่มต้นเป็นปัจจัยหนึ่งที่กำหนดพฤติกรรมการลู่เข้า เช่น ฟังก์ชันที่มีลักษณะดังรูปที่ 3.8 [4]



รูปที่ 3.8

พิจารณาปัญหาการลู่ออกของรากสมการเมื่อใช้วิธีนิวตัน-รัพสัน เริ่มจากสมการ

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \tag{3.35}$$

กรณีที่กราฟของฟังก์ชัน $f(x)$ มีลักษณะเป็นแนวยืน (vertical) ใกล้ ๆ กับราก $f'(x_n)$ มีค่ามาก ทำให้การลู่เข้าสู่ผลเฉลยเป็นไปอย่างรวดเร็ว ขณะที่ถ้ากราฟของ $f(x)$ มี

ลักษณะเป็นแนวนอน (horizontal) ใกล้ ๆ กับราก การลู่เข้าสู่ผลเฉลยจะช้า ที่สำคัญคือ วิธีนิวตัน-รัพสันล้มเหลวทันทีเมื่อ $f'(x_n) = 0$ เนื่องจากการหารด้วยศูนย์ในสมการ (3.35) พฤติกรรมการลู่เข้าสู่รากสมการอาจคาดคะเนล่วงหน้าได้โดยใช้ข้อความลาปิดัส (Lapidus statement) ซึ่งกล่าวว่า

"ถ้า $f'(x)$ และ $f''(x)$ ไม่เปลี่ยนเครื่องหมาย สำหรับค่า x ที่อยู่ระหว่าง x_1 และ x^* และ ถ้า $f(x_1)$ และ $f'(x_1)$ มีเครื่องหมายอย่างเดียวกัน การทำซ้ำโดยวิธีนิวตัน-รัพสันจะลู่เข้า x^* ซึ่งเป็นผลเฉลยเสมอ"

ดังนั้น เราอาจเพิ่มส่วนของโปรแกรม เพื่อตรวจสอบพฤติกรรมของสมการที่นำมาพิจารณาโดยบรรจุข้อความลาปิดัสในวิธีนิวตัน-รัพสันได้โดยไม่ยาก

ที่ผ่านมาเราศึกษาวิธีนิวตัน-รัพสันโดยพิจารณากรณีง่ายที่สุด คือเมื่อตัดปลายอนุกรมเทย์เลอร์ให้เหลือเทอมข้างขวาในสมการ (3.28) เพียงสองเทอม ต่อไปพิจารณาวิธีนิวตัน-รัพสันที่มีความแม่นยำมากกว่า คือตัดปลายอนุกรมเทย์เลอร์ให้เหลือเทอมข้างขวาในสมการ (3.28) สามเทอม วิธีนี้เป็นวิธีนิวตันอันดับสอง (Newton's second order method) [1] เริ่มจาก

$$\frac{f''(x_1)}{2!}(\Delta x_1)^2 + f'(x_1)\Delta x_1 + f(x_1) = 0 \tag{3.36}$$

กรณีนี้ $\Delta x_1 = x - x_1$ และ สมการ (3.36) เป็นสมการกำลังสองใน Δx_1 ซึ่งมีผลเฉลยได้สองผลเฉลย คือ

$$\Delta x_1 = \frac{-f'(x_1) \pm \sqrt{[f'(x_1)]^2 - 2f''(x_1)f(x_1)}}{f''(x_1)} \tag{3.37}$$

จัดพจน์ในสมการ (3.37) ใหม่ ได้สมการสำหรับการทำซ้ำรอบที่ $n+1$ สองสมการคือ

$$x_{n+1}^{+} = x_n - \frac{f'(x_n)}{f''(x_n)} + \frac{\sqrt{[f'(x_n)]^2 - 2f''(x_n)f(x_n)}}{f''(x_n)} \tag{3.38}$$

และ

$$x_{n+1}^{-} = x_n - \frac{f'(x_n)}{f''(x_n)} - \frac{\sqrt{[f'(x_n)]^2 - 2f''(x_n)f(x_n)}}{f''(x_n)} \tag{3.39}$$

การตัดสินใจเลือกใช้สมการใดขึ้นกับว่า x เป็นตัวแทนอะไรในปัญหาที่นำมาพิจารณา โดยมากเราเลือกสมการที่ให้ค่ารากที่มีความหมายสอดคล้องกับปัญหา ในกรณีที่ปัญหาที่นำมาพิจารณาเป็นเชิงคณิตศาสตร์บริสุทธิ์ เรามักเลือกรากที่ทำให้ $f(x)$ ใกล้ศูนย์มากที่สุด

การแก้สมการ (3.36) อีกวิธีหนึ่งคือ ใช้วิธีนิวตัน-รัฟสันซ้ำอีกครั้ง [1] เพื่อหาค่า Δx โดยเขียนสมการ (3.36) ใหม่เป็น

$$F(\Delta x_1)=\frac{f''(x_1)}{2!}(\Delta x_1)^2 + f'(x_1)\Delta x_1 + f(x_1) = 0 \qquad (3.40)$$

และ

$$\Delta x_{n+1} = \Delta x_n - \frac{F(\Delta x_n)}{F'(\Delta x_n)} \qquad (3.41)$$

มีขั้นตอนวิธีนิวตัน-รัฟสัน สองขั้นตอนซ้อนกันอยู่ในสมการ (3.41) การเขียนโปรแกรมมีลำดับโดยสังเขปต่อไปนี้

1) สมมติค่า x_1
2) คำนวณ Δx_1 โดยใช้สมการ (3.33)
3) คำนวณ Δx_2 โดยใช้สมการ (3.41)
4) คำนวณ x_2 จาก $x_2 = x_1 + \Delta x_2$
5) ทำขั้นตอนที่ 2 ถึง 4 ซ้ำจนกว่ารากของสมการจะลู่เข้าสู่ผลเฉลยภายใต้เงื่อนไขค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมที่กำหนด

ตัวอย่างที่ 3.6 จงใช้วิธีนิวตันอันดับสองหารากสมการไม่เชิงเส้นต่อไปนี้

$$f(x) = x^3 - 2x^2 + x - 3 = 0$$

วิธีทำ ใช้สมการ (3.38)

$$x_{n+1}^{+} = x_n - \frac{f'(x_n)}{f''(x_n)} + \frac{\sqrt{[f'(x_n)]^2 - 2f''(x_n)f(x_n)}}{f''(x_n)}$$

โดย

$$f'(x) = 3x^2 - 4x + 1$$

และ $$f''(x) = 6x - 4$$

ให้ค่าคาดคะเนเริ่มต้น x_1 เป็น 3

เมื่อ $x_1 = 3$, $f(x_1) = 9.000000$, $f'(x_1) = 16.000000$, $f''(x_1) = 14.000000$

ดังนั้น $x_2 = 2$

เมื่อ $x_2 = 2$, $f(x_2) = -1.0000000$, $f'(x_2) = 5.000000$, $f''(x_2) = 8.000000$

การคำนวณดำเนินต่อไปถึงรอบที่ 3 ได้ผลเฉลยดังรวบรวมในตาราง

n	x	$f(x)$	$f'(x)$	$f''(x)$
0	3.000000	9.000000	16.000000	14.000000
1	2.000000	-1.000000	5.000000	8.000000
2	2.175390	0.005395	6.495410	9.052343
3	2.174559	0.000000	6.487887	9.047356

ได้ผลเฉลยเป็น $x = 2.174559$

3.5 วิธีการหารสังเคราะห์ (synthetic division method)

ถ้าสมการไม่เชิงเส้นเป็นฟังก์ชันพหุนาม เราสามารถแยกรากที่เป็นค่าจริงออกจากฟังก์ชันพหุนามนั้นได้โดยวิธีการหารสังเคราะห์ [2] การแยกรากที่เป็นค่าจริงหนึ่งรากออกมาทำให้ฟังก์ชันพหุนามมีระดับขั้นลดลงเป็น $n-1$ ถ้าทำวิธีการหารสังเคราะห์ซ้ำต่อไปเราจะสามารถคำนวณรากสมการทุกตัวที่เป็นค่าจริงได้ ดังตัวอย่างต่อไปนี้ พิจารณาสมการ

$$f(x) = a_4x^4 + a_3x^3 + a_2x^2 + a_1x + a_0 = 0 \qquad (3.42)$$

ให้รากซึ่งเป็นค่าจริงตัวแรกเป็น x^* แยกรากตัวแรกออกมาได้โดยให้

$$f(x) = (x - x^*)(b_3x^3 + b_2x^2 + b_1x + b_0) = 0 \qquad (3.43)$$

ดังนั้น $$f(x) = b_3x^4 + (b_2 - b_3x^*)x^3 + (b_1 - b_2x^*)x^2 + (b_0 - b_1x^*)x - b_0x^* = 0 \qquad (3.44)$$

นำสมการ (3.42) มาเทียบสัมประสิทธิ์กับสมการ (3.44) ได้ผลเป็น

$$a_4 = b_3$$
$$a_3 = b_2 - b_3 x^*$$
$$a_2 = b_1 - b_2 x^*$$
$$a_1 = b_0 - b_1 x^*$$
$$a_0 = -b_0 x^*$$

ดังนั้น สัมประสิทธิ์ b_3, b_2, b_1 และ b_0 เป็น

$$b_3 = a_4$$
$$b_2 = a_3 + b_3 x^*$$
$$b_1 = a_2 + b_2 x^*$$
$$b_0 = a_1 + b_1 x^*$$

สำหรับสมการพหุนามที่มีระดับขั้น n หลังจากใช้วิธีการหารสังเคราะห์แล้วได้สัมประสิทธิ์ใหม่เป็น

$$b_{n-1} = a_n \tag{3.45}$$

และ

$$b_{n-1-r} = a_{n-r} + b_{n-r} x^* \tag{3.46}$$

เมื่อ $r = 1, 2, 3, \ldots, n-1$

กระบวนการหารสังเคราะห์ดำเนินไป จนกว่าจะได้รากของสมการที่เป็นค่าจริงทั้งหมด วิธีการหารสังเคราะห์อาจใช้ร่วมกับวิธีนิวตัน-รัฟสันหรือวิธีอื่นๆ เพื่อคำนวณผลเฉลยทุกตัวของสมการไม่เชิงเส้น ดังตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่างที่ 3.7 จงใช้วิธีการหารสังเคราะห์ร่วมกับวิธีนิวตัน-รัฟสัน เพื่อหาผลเฉลยของสมการต่อไปนี้

$$f(x) = x^3 - 6x^2 + 11x - 6 = 0$$

วิธีทำ โดยวิธีนิวตัน-รัฟสันพบว่ารากตัวแรกเป็น $x = 1.0$ ลดรูปสมการกำลังสามลงเป็นสมการกำลังสองซึ่งมีสัมประสิทธิ์เป็น

$$b_2 = a_3 = 1$$
$$b_1 = a_2 + b_2 x^* = -6 + 1 \times 1 = -5$$
$$b_0 = a_1 + b_1 x^* = 11 + (-5) \times 1 = 6$$

ดังนั้นสมการที่ลดรูปแล้วเป็น

$$f(x) = x^2 - 5x + 6$$

ใช้วิธีนิวตัน-รัพสันกับสมการนี้ได้ $x = 2$ คำนวณสัมประสิทธิ์ใหม่

$$b_1 = a_2 = 1$$
$$b_0 = a_1 + b_1 x* = -5 + 1 \times 2 = -3$$

ลดรูปของฟังก์ชันพหุนามเป็น

$$f(x) = x - 3$$

ได้ผลลัพธ์ซึ่งเป็นรากตัวสุดท้ายเป็น $x = 3$

3.6 วิธีนิวตันสำหรับระบบสมการพีชคณิตไม่เชิงเส้นหลายชั้น

(Newton's method for simultaneous nonlinear algebraic equations)

วิธีนิวตัน-รัพสันสามารถประยุกต์กับระบบสมการไม่เชิงเส้นหลายชั้นได้ [4] กรณีนี้มีตัวไม่รู้ค่า n ตัวและมีสมการ n สมการ พิจารณาตัวอย่างเมื่อมีสมการสองสมการและมีตัวไม่รู้ค่าสองตัวคือ x_1 และ x_2

$$f_1(x_1, x_2) = 0 \tag{3.47}$$

$$f_2(x_1, x_2) = 0 \tag{3.48}$$

f_1 และ f_2 ในสมการ (3.47) และสมการ (3.48) เป็นฟังก์ชันไม่เชิงเส้นที่มีตัวแปรเป็น x_1 และ x_2 กระจายฟังก์ชัน $f_1(x_1, x_2)$ และ $f_2(x_1, x_2)$ ในรูปอนุกรมเทย์เลอร์ และให้ค่าคาดคะเนเริ่มต้นเป็น $x_1^{(1)}$ และ $x_2^{(1)}$ ดรรชนีบนในวงเล็บบ่งบอกว่าเป็นรอบของกระบวนการทำซ้ำ และกำลังคำนวณในรอบที่ 1 ดังนั้นสำหรับวิธีนิวตัน

$$f_1(x_1, x_2) = f_1(x_1^{(1)}, x_2^{(1)}) + \left.\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\right|_{x^{(1)}} (x_1 - x_1^{(1)}) + \left.\frac{\partial f_1}{\partial x_2}\right|_{x^{(1)}} (x_2 - x_2^{(1)}) + \ldots \tag{3.49}$$

$$f_2(x_1, x_2) = f_2(x_1^{(1)}, x_2^{(1)}) + \left.\frac{\partial f_2}{\partial x_1}\right|_{x^{(1)}} (x_1 - x_1^{(1)}) + \left.\frac{\partial f_2}{\partial x_2}\right|_{x^{(1)}} (x_2 - x_2^{(1)}) + \ldots \tag{3.50}$$

ตัดเทอมอันดับสูงในสมการ (3.49) และ (3.50) ทิ้ง และให้ $f_1(x_1, x_2)$ และ $f_2(x_1, x_2)$ ในสมการ (3.49) และสมการ (3.50) เท่ากับศูนย์ จัดรูปสมการใหม่

$$\left.\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\right|_{x^{(1)}}(x_1-x_1^{(1)})+\left.\frac{\partial f_1}{\partial x_2}\right|_{x^{(1)}}(x_2-x_2^{(1)}) = -f_1(x_1^{(1)},x_2^{(1)}) \tag{3.51}$$

$$\left.\frac{\partial f_2}{\partial x_1}\right|_{x^{(1)}}(x_1-x_1^{(1)})+\left.\frac{\partial f_2}{\partial x_2}\right|_{x^{(1)}}(x_2-x_2^{(1)}) = -f_2(x_1^{(1)},x_2^{(1)}) \tag{3.52}$$

ให้ δ เป็นตัวแปรแก้ (correction variable) นิยามเป็น

$$\delta_1^{(1)} = x_1 - x_1^{(1)} \tag{3.53}$$

$$\delta_2^{(1)} = x_2 - x_2^{(1)} \tag{3.54}$$

แทนสมการ (3.53) และสมการ (3.54) ลงในสมการ (3.51) และสมการ (3.52)

$$\left.\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\right|_{x^{(1)}}\delta_1^{(1)}+\left.\frac{\partial f_1}{\partial x_2}\right|_{x^{(1)}}\delta_2^{(1)} = -f_1(x_1^{(1)},x_2^{(1)}) \tag{3.55}$$

$$\left.\frac{\partial f_2}{\partial x_1}\right|_{x^{(1)}}\delta_1^{(1)}+\left.\frac{\partial f_2}{\partial x_2}\right|_{x^{(1)}}\delta_2^{(1)} = -f_2(x_1^{(1)},x_2^{(1)}) \tag{3.56}$$

สมการ (3.55) และสมการ (3.56) เป็นระบบสมการเชิงเส้นหลายชั้นที่มี $\delta_1^{(1)}$ และ $\delta_2^{(1)}$ เป็นตัวไม่รู้ค่า เขียนสมการ (3.55) และสมการ (3.56) ให้อยู่ในรูปสมการเมทริกซ์

$$\begin{pmatrix} \left.\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\right|_{x^{(1)}} & \left.\frac{\partial f_1}{\partial x_2}\right|_{x^{(1)}} \\ \left.\frac{\partial f_2}{\partial x_1}\right|_{x^{(1)}} & \left.\frac{\partial f_2}{\partial x_2}\right|_{x^{(1)}} \end{pmatrix}\begin{pmatrix}\delta_1^{(1)}\\ \\ \delta_2^{(1)}\end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} f_1(x_1^{(1)},x_2^{(1)}) \\ \\ f_2(x_1^{(1)},x_2^{(1)})\end{pmatrix} \tag{3.57}$$

ใช้หลักเกณฑ์คราเมอร์หาผลเฉลย $\delta_1^{(1)}$ และ $\delta_2^{(1)}$ ได้ผลลัพธ์เป็น

$$\delta_1^{(1)} = -\frac{\left[f_1\frac{\partial f_2}{\partial x_2}-f_2\frac{\partial f_1}{\partial x_2}\right]}{\left[\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\frac{\partial f_2}{\partial x_2}-\frac{\partial f_1}{\partial x_2}\frac{\partial f_2}{\partial x_1}\right]} \tag{3.58}$$

$$\delta_2^{(1)} = -\frac{\left[f_2\frac{\partial f_1}{\partial x_1}-f_1\frac{\partial f_2}{\partial x_1}\right]}{\left[\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\frac{\partial f_2}{\partial x_2}-\frac{\partial f_1}{\partial x_2}\frac{\partial f_2}{\partial x_1}\right]} \tag{3.59}$$

ดังนั้น x_i สำหรับการคำนวณรอบถัดไปเป็น

$$x_i^{(n+1)}=x_i^{(n)}+\delta_i^{(n)} \tag{3.60}$$

กรณีตัวอย่างเป็นระบบสมการไม่เชิงเส้นหลายชั้นสองสมการซึ่งมีตัวไม่รู้ค่าสองตัว พิจารณากรณีทั่วไปที่มีตัวไม่รู้ค่า k ตัว และระบบสมการไม่เชิงเส้น k สมการ

$$\begin{aligned} f_1(x_1,x_2,x_3,\ldots,x_k)&=0\\ f_2(x_1,x_2,x_3,\ldots,x_k)&=0\\ &\vdots\\ f_k(x_1,x_2,x_3,\ldots,x_k)&=0 \end{aligned} \tag{3.61}$$

สมการเมทริกซ์ซึ่งมีตัวไม่รู้ค่า k ตัวเป็น

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial x_k}\\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_2}{\partial x_k}\\ \vdots & \vdots & & \vdots\\ \frac{\partial f_k}{\partial x_1} & \frac{\partial f_k}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_k}{\partial x_k} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta_1\\ \delta_2\\ \vdots\\ \delta_k \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} f_1\\ f_2\\ \vdots\\ f_k \end{pmatrix} \tag{3.62}$$

เขียนในรูปสัญลักษณ์สมการเมทริกซ์เป็น

$$\boldsymbol{J\delta} = -\boldsymbol{f} \tag{3.63}$$

เมื่อ $\boldsymbol{J}$ = เมทริกซ์จาโคเบียน (Jacobian matrix)

$\boldsymbol{\delta}$ = เวกเตอร์แก้ (correction vector)

$\boldsymbol{f}$ = เวกเตอร์ของฟังก์ชัน

ตัวอย่างที่ 3.8 พิจารณาระบบสมการไม่เชิงเส้นสองสมการ

$$\begin{aligned} x_1^2+x_1-x_2^2-0.15 &= 0\\ x_1^2-x_2+x_2^2+0.17 &= 0 \end{aligned}$$

จงหาค่า x_1 และ x_2

วิธีทำ ใช้วิธีนิวตัน โดยให้

$$f_1(x_1,x_2)=x_1^2+x_1-x_2^2-0.15$$

$$f_2(x_1,x_2)=x_1^2-x_2+x_2^2+0.17$$

สร้างสมการเมทริกซ์ $\boldsymbol{J\delta} = -\boldsymbol{f}$ จากนั้นหาผลเฉลยของสมการเมทริกซ์ ซึ่งเป็นระบบสมการเชิงเส้น ในตัวอย่างนี้จะใช้หลักเกณฑ์คราเมอร์

$$J_{11}=\left.\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\right|_{x_2} = 2x_1+1; \quad J_{12}=\left.\frac{\partial f_1}{\partial x_2}\right|_{x_1} = -2x_2$$

$$J_{21}=\left.\frac{\partial f_2}{\partial x_1}\right|_{x_2} = 2x_1 \quad ; \quad J_{22}=\left.\frac{\partial f_2}{\partial x_2}\right|_{x_1} = 2x_2-1$$

เพราะฉะนั้น

$$\boldsymbol{J}=\begin{pmatrix} 2x_1+1 & -2x_2 \\ 2x_1 & 2x_2-1 \end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{f}=\begin{pmatrix} f_1(x_1,x_2) \\ f_2(x_1,x_2) \end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{\delta} = \begin{pmatrix} \delta_1 \\ \delta_2 \end{pmatrix}$$

ให้ค่าคาดคะเนเริ่มต้น $x_1 = 0.15$ และ $x_2 = 0.35$ เพราะฉะนั้น

ขั้นตอนเริ่มต้น $x_1^{(0)} = 0.15$ $\qquad$ $x_2^{(0)} = 0.35$

$f_1^{(0)}(0.15,0.35) = -0.1000$ $\qquad$ $f_2^{(0)}(0.15, 0.35) = -0.0350$

$$J_{11}=\left.\frac{\partial f_1^{(0)}}{\partial x_1}\right|_{x_2} = 1.3000 \qquad J_{21}=\left.\frac{\partial f_2^{(0)}}{\partial x_1}\right|_{x_2} = 0.3000$$

$$J_{12}=\left.\frac{\partial f_1^{(0)}}{\partial x_2}\right|_{x_1} = -0.7000 \qquad J_{22}=\left.\frac{\partial f_2^{(0)}}{\partial x_2}\right|_{x_1} = -0.3000$$

ให้ค่าของตัวกำหนดของเมทริกซ์ $\boldsymbol{J}$ เป็น $|\boldsymbol{D}|$

$$|\boldsymbol{D}| = \left[\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\frac{\partial f_2}{\partial x_1} - \frac{\partial f_1}{\partial f_2}\frac{\partial f_2}{\partial x_1}\right]$$

$$= J_{11}J_{22} - J_{12}J_{21}$$

$$|\boldsymbol{D}| = -0.18$$

ได้ผลเฉลยเมื่อค่าเริ่มต้นเป็น $x_1^{(0)} = 0.15$ และ $x_2^{(0)} = 0.35$ ดังต่อไปนี้

$$\delta_1^{(0)} = 0.0306 \qquad \delta_2^{(0)} = -0.0861$$

$$x_1^{(1)} = 0.1806 \qquad x_2^{(1)} = 0.2639$$

ทำซ้ำรอบที่ 1

$$x_1^{(1)} = 0.1806 \qquad x_2^{(1)} = 0.2639$$

$$f_1^{(1)}(x_1^{(1)}, x_2^{(1)}) = -0.0065 \qquad f_2^{(1)}(x_1^{(1)}, x_2^{(1)}) = 0.0083$$

$$J_{11} = \left.\frac{\partial f_1^{(1)}}{\partial x_1}\right|_{x_1} = 1.3611 \qquad J_{21} = \left.\frac{\partial f_2^{(1)}}{\partial x_1}\right|_{x_2} = 0.3611$$

$$J_{12} = \left.\frac{\partial f_1^{(1)}}{\partial x_2}\right|_{x_1} = -0.5278 \qquad J_{22} = \left.\frac{\partial f_2^{(1)}}{\partial x_2}\right|_{x_1} = -0.4722$$

$$|\boldsymbol{D}| = -0.4522$$

$$\delta_1^{(1)} = 0.0165 \qquad \delta_2^{(1)} = 0.0303$$

$$x_1^{(2)} = 0.1971 \qquad x_2^{(2)} = 0.2942$$

กระบวนการทำซ้ำดำเนินต่อไปจน $x_1^{(n)}$ และ $x_2^{(n)}$ ลู่เข้าสู่ผลเฉลยที่เป็นคำตอบ โดยสรุป ในตัวอย่างที่ 3.8 มีสูตรที่ได้จากสมการ (3.60) สองสูตร คือ

$$x_1^{(n+1)} = 0.15 + (x_2^{(n)})^2 - (x_1^{(n)})^2$$

$$x_2^{(n+1)} = 0.17 + (x_1^{(n)})^2 + (x_2^{(n)})^2$$

และพฤติกรรมการลู่เข้าของ x_1 และ x_2 เป็นดังตาราง

n	x_1	x_2
0	0.1500	0.3500
1	0.1806	0.2639
2	0.1971	0.2942
⋮	⋮	⋮
20	0.2002	0.3004

พบว่า $x_1^{(20)} = 0.2002$ และ $x_2^{(20)} = 0.3004$ เป็นผลเฉลย

ตัวอย่างที่ 3.9 พิจารณาระบบสมการไม่เชิงเส้น

$$f_1(x_1, x_2) = 1 + x_1 - x_2^2 = 0$$
$$f_2(x_1, x_2) = x_2 - x_1^3 = 0$$

จงหาค่า x_1 และ x_2

วิธีทำ ใช้วิธีนิวตันโดยเขียนระบบสมการในรูปสมการเมทริกซ์

$$J\delta = -f$$

ดังนั้น

$$f = \begin{pmatrix} 1 + x_1 - x_2^2 \\ x_2 - x_1^3 \end{pmatrix}$$

และ

$$J = \begin{pmatrix} 1 & -2x_2 \\ -3x_1^2 & 1 \end{pmatrix}$$

ดังนั้น สมการเมทริกซ์ที่ใช้ในกระบวนการทำซ้ำเป็น

$$\begin{pmatrix} x_1^{(k+1)} \\ x_2^{(k+1)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1^{(k)} \\ x_2^{(k)} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 1 & -2x_2^{(k)} \\ -3(x_1^{(k)})^2 & 1 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} f_1(x_1^{(k)}, x_2^{(k)}) \\ f_2(x_1^{(k)}, x_2^{(k)}) \end{pmatrix}$$

ให้ $x_1^{(0)} = 1.5$ และ $x_2^{(0)} = 1.5$ เป็นค่าคาดคะเนเริ่มต้น ดังนั้น

$$f_1(x_1^{(0)}, x_2^{(0)}) = 0.2500 \quad \text{และ} \quad f_2(x_1^{(0)}, x_2^{(0)}) = -1.875$$

และ

$$\boldsymbol{J} = \begin{pmatrix} 1 & -2x_2^{(0)} \\ -3(x_1^{(0)})^2 & 1 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 1 & -3 \\ -6.75 & 1 \end{pmatrix}$$

หาค่า $\boldsymbol{J}^{-1}$ ได้ผลลัพธ์เป็น

$$\boldsymbol{J}^{-1} = \begin{pmatrix} -0.05195 & -0.15584 \\ -0.35065 & -0.05195 \end{pmatrix}$$

ดังนั้น

$$\begin{pmatrix} x_1^{(1)} \\ x_2^{(1)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.5 \\ 1.5 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0.05195 & -0.15584 \\ -0.35065 & -0.05195 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0.25 \\ -1.875 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 1.22079 \\ 1.49026 \end{pmatrix}$$

เมื่อให้ค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.00001 การทำซ้ำสิ้นสุดเมื่อการคำนวณผ่านไป 4 รอบ และผลการคำนวณแสดงในตาราง

n	x_1	x_2	$f_1(x_1,x_2)$	$f_2(x_1,x_2)$
0	1.500000	1.500000	0.250000	-1.875000
1	1.220779	1.490260	-0.000095	-0.329070
2	1.141197	1.463527	-0.000715	-0.022690
3	1.134765	1.461086	-0.000006	-0.000141
4	1.134724	1.41070	-0.000000	0.000000

ได้ผลลัพธ์เป็น $x_1 = 1.134724$ และ $x_2 = 1.461070$

3.7 วิธีควอไซ-นิวตัน (quasi - Newton method)

วิธีนิวตันที่กล่าวในหัวข้อที่แล้ว มีประสิทธิภาพสูงในการคำนวณระบบสมการไม่เชิงเส้น สังเกตได้จากจำนวนรอบในการทำซ้ำเพื่อให้ได้ผลการคำนวณเป็นไปตามเงื่อนไขค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมในตัวอย่างที่ 3.1 น้อยกว่า เมื่อเทียบกับจำนวนรอบในตัวอย่างที่ 3.3 อย่างไรก็ตามวิธีนิวตันมีข้อจำกัดบางประการ เช่น ต้องคำนวณเมทริกซ์จาโคเบียนใหม่ทุกรอบ สำหรับเมทริกซ์จาโคเบียน $(n \times n)$ ในแต่ละรอบต้องคำนวณอนุพันธ์จำนวน n^2 ค่า และการคำนวณอนุพันธ์โดยวิธีเชิงวิเคราะห์ไม่สามารถทำได้อย่างรวดเร็วในคอมพิวเตอร์ ถ้าฟังก์ชันที่นำมาพิจารณาสลับซับซ้อน กรณีเช่นนี้เราอาจใช้วิธีการเชิงตัวเลขคำนวณอนุพันธ์ เช่น วิธีผลต่างอันตะ ดังสมการ

$$\frac{\partial f_i(\boldsymbol{x}^{(k)})}{\partial x_j} \approx \frac{f_i(\boldsymbol{x}^{(k)} + \boldsymbol{e}_j h) - f_i(\boldsymbol{x}^{(k)})}{h} \tag{3.64}$$

$\boldsymbol{e}_j$ ในสมการ (3.64) เป็นเวกเตอร์หน่วยตัวที่ j และ h เป็นช่องหรือขั้นที่ใช้ในการคำนวณอนุพันธ์ ในการคำนวณควรกำหนดให้ h มีขนาดเล็ก การคำนวณอนุพันธ์โดยใช้สมการ (3.64) ยังคงต้องคำนวณฟังก์ชัน n^2 ครั้ง และเวกเตอร์แก้ในแต่ละรอบเป็น

$$\boldsymbol{\delta}^{(k)} = -\left[\boldsymbol{J}(\boldsymbol{x}^{(k-1)})\right]^{-1} \boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}^{(k-1)}) \tag{3.65}$$

ทำให้การคำนวณในคอมพิวเตอร์ไม่มีประสิทธิภาพ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อระบบสมการที่เป็นปัญหาประกอบด้วยฟังก์ชันที่มีความสลับซับซ้อน เราอาจหลีกเลี่ยงการคำนวณเมทริกซ์จาโคเบียนทุกรอบได้ โดยคำนวณเมทริกซ์จาโคเบียนเฉพาะบางรอบ [2] เช่น คำนวณทุก ๆ k รอบ ดัดแปลงสมการ (3.65) ใหม่เป็น

$$\boldsymbol{x}^{(rk+j+1)} = \boldsymbol{x}^{(rk+j)} - \left[\boldsymbol{J}(\boldsymbol{x}^{(rk)})\right]^{-1} \boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}^{(rk+j)}) \tag{3.66}$$

เมื่อ $j = 0, 1, \ldots, k-1$ และ $r = 0, 1, 2, \ldots$ พิจารณาสมการ (3.66) เป็นสองขั้นตอน คือให้

$$\boldsymbol{J}(\boldsymbol{x}^{(rk)})\boldsymbol{\delta}^{(rk+j)} = -\boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}^{(rk+j)}) \tag{3.67}$$

และ

$$\boldsymbol{x}^{(rk+j+1)} = \boldsymbol{x}^{(rk+j)} + \boldsymbol{\delta}^{(rk+j)} \tag{3.68}$$

เมื่อ $j = 0, 1, 2, \ldots, k-1$ พิจารณาตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่างที่ 3.10 จงหารากของระบบสมการไม่เชิงเส้นต่อไปนี้ โดยวิธีควอไซ-นิวตัน

$$x_1 - x_2 = 0$$
$$x_1^2 + x_2^2 = 2$$

วิธีทำ คำนวณเมทริกซ์จาโคเบียนทุก ๆ สามรอบ เริ่มจากสมการเมทริกซ์

$$\boldsymbol{J\delta} = -\boldsymbol{f}$$

ดังนั้น

$$\boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}) = \begin{pmatrix} x_1 - x_2 \\ x_1^2 + x_2^2 - 2 \end{pmatrix}$$

และ

$$\boldsymbol{J}(\boldsymbol{x}) = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 2x_1 & 2x_2 \end{pmatrix}$$

ให้ค่าคาดคะเนเริ่มต้น $x_1^{(0)} = 0.5$ และ $x_2^{(0)} = 0.250$ ดังนั้น

$$\boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}^{(0)}) = \begin{pmatrix} 0.250 \\ -1.688 \end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{J}(\boldsymbol{x}^{(0)}) = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 0.5 \end{pmatrix} \quad \text{คำนวณ} \quad \left[\boldsymbol{J}(\boldsymbol{x}^{(0)})\right]^{-1}$$

$$\left[\boldsymbol{J}(\boldsymbol{x}^{(0)})\right]^{-1} = \begin{pmatrix} 0.333 & 0.667 \\ -0.667 & 0.667 \end{pmatrix}$$

ดังนั้น

$$\boldsymbol{x}^{(1)} = \boldsymbol{x}^{(0)} - \left[\boldsymbol{J}(\boldsymbol{x}^{(0)})\right]^{-1} \boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}^{(0)})$$

$$= \begin{pmatrix} 0.500 \\ 0.250 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0.333 & 0.667 \\ -0.667 & 0.667 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0.250 \\ -1.688 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 1.543 \\ 1.543 \end{pmatrix}$$

ณ จุดนี้ แทนที่จะสร้างเมทริกซ์จาโคเบียนใหม่เราใช้เมทริกซ์จาโคเบียนเดิม โดยคำนวณเฉพาะฟังก์ชัน $\boldsymbol{f}$ ใหม่

$$f(x^{(1)}) = \begin{pmatrix} 0.000 \\ 2.762 \end{pmatrix}$$

และ

$$x^{(2)} = x^{(1)} - \left[J(x^{(0)})\right]^{-1} f(x^{(1)})$$

$$= \begin{pmatrix} 1.543 \\ 1.543 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0.333 & 0.667 \\ -0.667 & 0.667 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0.000 \\ 2.762 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} -0.299 \\ -0.299 \end{pmatrix}$$

ใช้เมทริกซ์จาโคเบียนเดิมอีกครั้งกับการคำนวณรอบที่สาม

$$x^{(3)} = x^{(2)} - \left[J(x^{(0)})\right]^{-1} f(x^{(2)})$$

$$= \begin{pmatrix} -0.299 \\ -0.299 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0.333 & 0.667 \\ -0.667 & 0.667 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0.000 \\ -1.821 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 0.916 \\ 0.916 \end{pmatrix}$$

ถึงรอบนี้ สร้างเมทริกซ์จาโคเบียนใหม่สำหรับการคำนวณรอบต่อไป

$$J(x^{(3)}) = \begin{pmatrix} 1.000 & -1.000 \\ 1..832 & 1.832 \end{pmatrix}$$

$$\left[J(x)^{(3)}\right]^{-1} = \begin{pmatrix} 0.500 & 0.273 \\ -0.500 & 0.273 \end{pmatrix}$$

ดังนั้น

$$x^{(4)} = x^{(3)} - \left[J(x^{(3)})\right]^{-1} f(x^{(3)})$$

$$= \begin{pmatrix} 0.916 \\ 0.916 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0.500 & 0.273 \\ -0.500 & 0.273 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0.000 \\ -0.322 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 1.004 \\ 1.004 \end{pmatrix}$$

ใช้เมทริกซ์จาโคเบียนตัวเดิมทำซ้ำอีก 1 รอบ ได้ผลลัพธ์เป็น $x_1 = 1.000$ และ $x_2 = 1.000$ เปรียบเทียบผลการคำนวณในตัวอย่างนี้ กับการคำนวณเมื่อมีการสร้างเมทริกซ์จาโคเบียน

ทุกรอบพบว่า การคำนวณในกรณีหลังให้ค่า $x_1 = 1.004$ และ $x_2 = 1.004$ เมื่อการคำนวณผ่านไปเพียงสามรอบเท่านั้น แสดงว่าการไม่คำนวณเมทริก์จาโคเบียนทุกรอบส่งผลให้ความเร็วในการลู่เข้าสู่ผลเฉลยลดลง ถึงแม้วิธีนี้ต้องใช้รอบการคำนวณมากขึ้นแต่อาจทำให้ได้ผลเฉลยเร็วกว่า เนื่องจากสามารถหลีกเลี่ยงขั้นตอนการคำนวณฟังก์ชันและอนุพันธ์ซึ่งใช้เวลามากได้

ปัญหาที่พบในวิธีนิวตันอีกปัญหาหนึ่ง คือการเลือกค่าคาดคะเนเริ่มต้น ($\boldsymbol{x}^{(0)}$) ให้เหมาะสม ซึ่งควรเลือกค่าให้ใกล้เคียงกับรากที่เป็นผลเฉลย ($\boldsymbol{x}^*$) มากที่สุด การแก้ปัญหากรณีนี้ไม่ง่ายนัก ได้มีผู้ดัดแปลงวิธีนิวตันเพื่อแก้ปัญหานี้โดยให้

$$\boldsymbol{x}^{(k)} = \boldsymbol{x}^{(k-1)} + \beta\, \boldsymbol{\delta}^{(k-1)} \tag{3.69}$$

ดังนั้น

$$\boldsymbol{\delta}^{(k-1)} = -\left[\boldsymbol{J}(\boldsymbol{x}^{(k-1)})\right]^{-1} \boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}^{(k-1)}) \tag{3.70}$$

โดย β ในสมการ (3.69) เป็นค่าสเกลา และ $\beta > 0$ สังเกตว่า เมื่อ $\beta = 1$ สมการ (3.69) เป็นวิธีนิวตันธรรมดา กรณีสมการ (3.69) เรามีแนวทางในการเลือก β โดย β ต้องทำให้สมการต่อไปนี้มีค่าต่ำสุด

$$\left\| \boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}^{(k-1)} + \beta\, \boldsymbol{\delta}^{(k-1)}) \right\|_2^2 = \sum_{i=1}^{n} \left[f_i(\boldsymbol{x}^{(k-1)} + \beta\, \boldsymbol{\delta}^{(k-1)}) \right]^2 \tag{3.71}$$

$\| \cdot \|_2$ ในสมการ (3.71) เป็นนอร์มแบบยุคลิดของเวกเตอร์

พิจารณาการประยุกต์สมการ (3.69) ในตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่างที่ 3.11 จงหาผลเฉลยของระบบสมการไม่เชิงเส้นต่อไปนี้

$$\begin{aligned} x_1 - x_2 &= 0 \\ x_1 x_2 &= 0 \end{aligned}$$

วิธีทำ ใช้สมการ (3.69) โดย

$$\boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}) = \begin{pmatrix} x_1 - x_2 \\ x_1 x_2 \end{pmatrix}$$

และ

$$J(x)=\begin{pmatrix}1 & -1\\ x_2 & x_1\end{pmatrix}$$

ให้ค่าคาดคะเนเริ่มต้น $x_1^{(0)}=0.5$ และ $x_2^{(0)}=0.5$ ดังนั้น

$$f(x^{(0)})=\begin{pmatrix}0.5\\ -1.0\end{pmatrix}$$

$$J(x^{(0)})=\begin{pmatrix}1.0 & -1.0\\ 0.0 & 0.5\end{pmatrix}$$

และ

$$\left[J(x^{(0)})\right]^{-1}=\begin{pmatrix}1.0 & 2.0\\ 0.0 & 2.0\end{pmatrix}$$

คำนวณ $\delta^{(0)}=-\left[J(x^{(0)})\right]^{-1}f(x^{(0)})$

ดังนั้น

$$\delta^{(0)}=-\begin{pmatrix}1.0 & 2.0\\ 0.0 & 2.0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0.5\\ -1.0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1.5\\ 2.0\end{pmatrix}$$

คำนวณ $x^{(1)}$ ได้จาก

$$x^{(1)}=x^{(0)}+\beta\,\delta^{(0)}$$

เลือก β ที่ทำให้ $\|f(x^{(1)})\|_2^2$ มีค่าน้อยสุด เริ่มจาก

$$x^{(1)}=x^{(0)}+\beta\delta^{(0)}=\begin{pmatrix}0.5+1.5\beta\\ 2.0\beta\end{pmatrix}$$

ให้

$$r(\beta)=\|f(x^{(1)})\|_2^2=(f_1(x^{(1)}))^2+(f_2(x^{(1)}))^2$$

$$=\left[(0.5+1.5\beta)-2\beta\right]^2+\left[(0.5+1.5\beta)(2\beta)-1\right]^2$$

$$=9\beta^4+6\beta^3-4.75\beta-2.5\beta+1.25$$

วิธีทำให้ $\|f(x^{(1)})\|_2^2$ มีค่าน้อยสุดคือต้องเลือก β โดยมีเงื่อนไขว่า

$$r'(\beta)=0 \qquad (3.72)$$

ดังนั้น

$$r'(\beta) = 36\beta^3 + 18\beta^2 - 9.5\beta - 2.5 = 0 \qquad (3.73)$$

สมการ (3.73) เป็นสมการไม่เชิงเส้นที่มี β เป็นตัวไม่รู้ค่า ใช้วิธีนิวตันคำนวณผลเฉลย โดยให้ $\beta = 1$ เป็นค่าคาดคะเนเริ่มต้น สำหรับสมการ (3.73) ใช้การคำนวณเพียงสองรอบ ได้ $\beta \cong 0.445$ และ

$$\boldsymbol{x}^{(1)} = \begin{pmatrix} 1.168 \\ 0.890 \end{pmatrix} \qquad \text{และ} \qquad \boldsymbol{J}(\boldsymbol{x}^{(1)}) = \begin{pmatrix} 1.000 & -1.000 \\ 0.890 & 1.168 \end{pmatrix}$$

โดย

$$[\boldsymbol{J}(\boldsymbol{x}^{(1)})]^{-1} = \begin{pmatrix} 0.568 & 0.486 \\ -0.432 & 0.486 \end{pmatrix}$$

ใช้วิธีเดียวกันคำนวณ $\boldsymbol{x}^{(2)}$ เริ่มจาก

$$\boldsymbol{\delta}^{(1)} = -[\boldsymbol{J}(\boldsymbol{x}^{(1)})]^{-1} \boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}^{(1)})$$

ดังนั้น

$$\boldsymbol{\delta}^{(1)} = -\begin{pmatrix} 0.568 & 0.486 \\ -0.432 & 0.486 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0.278 \\ 0.040 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} -0.177 \\ 0.101 \end{pmatrix}$$

และ $\boldsymbol{x}^{(2)}$ คำนวณจาก

$$\boldsymbol{x}^{(2)} = \boldsymbol{x}^{(1)} + \beta\, \boldsymbol{\delta}^{(1)} = \begin{pmatrix} 1.168 - 0.177\beta \\ 0.890 + 0.101\beta \end{pmatrix}$$

ใช้วิธีเดียวกับที่กล่าวมาแล้ว

$$\begin{aligned} r(\beta) &= \left\| \boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}^{(1)}) \right\|_2^2 = (f_1(\boldsymbol{x}^{(1)}))^2 + (f_2(\boldsymbol{x}^{(1)}))^2 \\ &= [(1.168 - 0.177\beta) - (0.890 + 0.101\beta)]^2 \\ &\quad + [(1.168 - 0.177\beta)(0.890 + 0.101\beta) - 1]^2 \\ &= (0.278)^2(1-\beta)^2 + 10^{-4}(4 - 4\beta - 1.8\beta^2)^2 \end{aligned}$$

ให้ $r'(\beta) = 0$

$$= 0.077(2\beta - 2) + 32 \times 10^{-4}(0.45\beta^2 + \beta - 1)(1 + 0.9\beta)$$

ผลเฉลยของสมการนี้เป็น $\beta \approx 0.966$ ดังนั้น

$$x^{(2)} = \begin{pmatrix} 0.997 \\ 0.998 \end{pmatrix}$$

การทำซ้ำดำเนินไปอีก 1 รอบ ได้ผลเฉลยเป็น $x_1 = 1$ และ $x_2 = 1$

3.8 เทคนิคเชิงลด (descent techniques)

ปัญหาที่มีความสำคัญอย่างมากในการวิจัยทางวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์ และเกี่ยวข้องกับการหาผลเฉลยของสมการไม่เชิงเส้นคือ การหาจุดต่ำสุด (minimum) หรือจุดสูงสุด (maximum) ของฟังก์ชัน $g(x)$ เมื่อ $x = (x_1, x_2, ..., x_n)$ [2] ปัญหาการหาจุดต่ำสุดหรือจุดสูงสุดอาจพิจารณาว่า เป็นปัญหาการหาค่าเหมาะที่สุด (optimization) ตัวอย่างเช่น จุด α ถือว่าเป็นจุดต่ำสุดเฉพาะที่ (local minimum) ของฟังก์ชัน $g(x)$ ถ้า $g(x) > g(\alpha)$ สำหรับ x ที่อยู่ใกล้กับ α และ $x \neq \alpha$ เงื่อนไขจำเป็น (necessary condition) ที่ทำให้ α เป็นค่าต่ำสุดเฉพาะที่คือ

$$\frac{\partial g(\alpha)}{\partial x_i} = 0 \quad i = 1, 2, ..., n \tag{3.74}$$

สมการ (3.74) เป็นระบบสมการไม่เชิงเส้นที่สามารถหาผลเฉลยซึ่งเป็นจุดวิกฤต (critical point) ของ $g(x)$ ได้ สำหรับระบบสมการไม่เชิงเส้นที่อยู่ในรูป

$$\begin{aligned} f_1(x_1, x_2, ..., x_n) &= 0 \\ f_2(x_1, x_2, ..., x_n) &= 0 \\ \vdots \quad & \quad \vdots \quad \quad \vdots \\ f_n(x_1, x_2, ..., x_n) &= 0 \end{aligned} \tag{3.75}$$

มีผลเฉลยเป็น α เมื่อ $g(x)$ เป็นเวกเตอร์ศูนย์ และ $g(x)$ นิยามเป็น

$$g(x) = \sum_{i=1}^{n} \left(f_i(x)\right)^2 \tag{3.76}$$

เปรียบเทียบสมการ (3.75) และสมการ (3.76) กล่าวว่า การหาจุดต่ำสุดเฉพาะที่ เปรียบเสมือนการหาผลเฉลยของระบบสมการไม่เชิงเส้นเช่นสมการ (3.75)

ในหัวข้อนี้พิจารณาเทคนิคเชิงลดซึ่งใช้ในการหาค่าเหมาะที่สุด วิธีการคำนวณค่าเหมาะที่สุดที่จะกล่าวต่อไปนี้คือ วิธีเชิงลดชันสุด (steepest descent) ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมใช้อย่างมาก โดยสามารถนำไปประยุกต์กับการหารากของระบบสมการไม่เชิงเส้นได้อย่างมีประสิทธิภาพ

พิจารณาการหาค่าต่ำสุดของฟังก์ชัน $g(x)$ ในสมการ (3.76) การหาค่าต่ำสุดในกรณีนี้เปรียบเสมือนการหาจุดต่ำสุดของ $g(x)$ บนพื้นผิว n มิติที่อธิบายโดย $g(x)$ เริ่มจากการคาดคะเนจุดต่ำสุดเฉพาะที่ที่สมเหตุสมผล จากนั้นใช้กระบวนการทำซ้ำเพื่อประมาณค่า x ชุดถัดไป สรุปเป็นขั้นตอนดังนี้

1) คำนวณ $g(x)$ ที่ $x = x^{(k)}$

2) คำนวณทิศทางที่ทำให้ค่า $g(x)$ ลดลง

3) คำนวณ $x^{(k+1)}$ โดยใช้ทิศทางที่คำนวณได้ในขั้นตอนที่ 2)

กระบวนการทำซ้ำดำเนินไปจนกว่าจะพบจุดต่ำสุด จากแคลคูลัสเบื้องต้นทราบว่าสำหรับฟังก์ชันตัวแปรเดี่ยวที่หาอนุพันธ์ได้ จุดต่ำสุดเป็นจุดที่ค่าอนุพันธ์เป็นศูนย์ กรณีฟังก์ชันหลายตัวแปรมีลักษณะคล้ายกัน โดยกรณีนี้ใช้เวกเตอร์ความชัน (gradient vector) เพื่อหาต่ำสุด เวกเตอร์ความชันของฟังก์ชัน $g(x)$ เขียนเป็น $\nabla g(x)$ และนิยามเป็น

$$\nabla g(x) = \begin{pmatrix} \frac{\partial g(x)}{\partial x_1} \\ \frac{\partial g(x)}{\partial x_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial g(x)}{\partial x_n} \end{pmatrix} \tag{3.77}$$

พิจารณาตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่างที่ 3.12 ให้ $g(x_1,x_2,x_3)=x_1^2x_2x_3+x_1x_2^2x_3+x_1x_2x_3^2$ จงคำนวณ $\nabla g(\boldsymbol{x})$ เมื่อ $x_1=1,\ x_2=-1$ และ $x_3=1$

วิธีทำ จากสมการ (3.77)

$$\nabla g(\boldsymbol{x})=\begin{pmatrix}\dfrac{\partial g(\boldsymbol{x})}{\partial x_1}\\ \dfrac{\partial g(\boldsymbol{x})}{\partial x_2}\\ \dfrac{\partial g(\boldsymbol{x})}{\partial x_3}\end{pmatrix}$$

และ

$$\frac{\partial g(\boldsymbol{x})}{\partial x_1}=2x_1x_2x_3+x_2^2x_3+x_2x_3^2$$
$$\frac{\partial g(\boldsymbol{x})}{\partial x_2}=x_1^2x_3+2x_1x_2x_3+x_1x_3^2$$
$$\frac{\partial g(\boldsymbol{x})}{\partial x_3}=x_1^2x_2+x_1x_2^2+2x_1x_2x_3$$

ดังนั้น

$$\nabla g(\boldsymbol{x})=\begin{pmatrix}2x_1x_2x_3+x_2^2x_3+x_2x_3^2\\ x_1^2x_3+2x_1x_2x_3+x_1x_3^2\\ x_1^2x_2+x_1x_2^2+2x_1x_2x_3\end{pmatrix}$$

เมื่อ $x_1=1,\ x_2=-1$ และ $x_3=1$

$$\nabla g(1,-1,1)=\begin{pmatrix}-2\\ 0\\ -2\end{pmatrix}$$

เป็นผลเฉลยตามต้องการ

สรุปว่า ฟังก์ชัน n ตัวแปรที่หาอนุพันธ์ได้มีจุดต่ำสุดที่ $\boldsymbol{x}$ เมื่อ $\boldsymbol{x}$ ทำให้เวกเตอร์ความชัน $\nabla g(\boldsymbol{x})=\mathbf{0}$ สมบัติอีกข้อหนึ่งของเวกเตอร์ความชันซึ่งมีประโยชน์ในการหาจุดต่ำสุดของฟังก์ชัน n ตัวแปร คือ ความสัมพันธ์ระหว่างเวกเตอร์ความชันกับอนุพันธ์ระบุทิศทาง (directional derivative) พิจารณาอนุพันธ์ระบุทิศทางในรายละเอียด

ให้ $\boldsymbol{u}$ เป็นเวกตอร์ n มิติใน R^n ซึ่งมีสมบัติ $\|\boldsymbol{u}\|_2 = 1$ เพื่อให้การคำนวณง่ายขึ้น กำหนดให้ $\boldsymbol{u}$ เป็นเวกเตอร์หน่วย อนุพันธ์ระบุทิศทางของเวกเตอร์ $g(\boldsymbol{x})$ ที่ $\boldsymbol{x}$ ในทิศทาง $\boldsymbol{u}$ เป็นดรรชนีวัดขนาดความเปลี่ยนแปลงของ $g(\boldsymbol{x})$ ซึ่งสัมพันธ์กับความเปลี่ยนแปลง $\boldsymbol{x}$ ปริมาณน้อย ๆ ในทิศทาง $\boldsymbol{u}$ ดังนั้น นิยามอนุพันธ์ระบุทิศทาง $D_{\boldsymbol{u}}g(\boldsymbol{x})$ เป็น

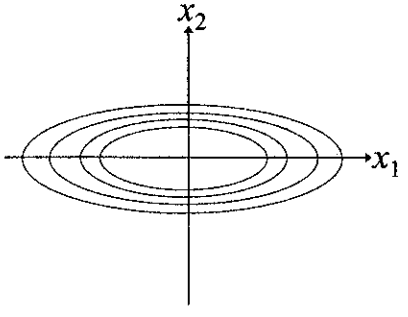
$$D_{\boldsymbol{u}}g(\boldsymbol{x}) = \lim_{h\to 0}\frac{g(\boldsymbol{x}+h\boldsymbol{u}) - g(\boldsymbol{x})}{h} \tag{3.78}$$

จากแคลคูลัสของฟังก์ชันหลายตัวแปรทราบว่า อนุพันธ์ระบุทิศทางมีค่ามากที่สุด เมื่อ $\boldsymbol{x}$ มีทิศทางขนานกับ $\nabla g(\boldsymbol{x})$ โดยมีข้อแม้ว่า $\nabla g(\boldsymbol{x})$ ต้องไม่เป็นศูนย์ สรุปว่า ทิศทางที่ทำให้ $g(\boldsymbol{x})$ ลดลงคือ ทิศทางที่กำหนดโดยเวกเตอร์ $-\nabla g(\boldsymbol{x})$ ดังนั้น การทำซ้ำจึงเป็นไปตามเงื่อนไข

$$\boldsymbol{x}^{(k+1)} = \boldsymbol{x}^{(k)} - \alpha\nabla g(\boldsymbol{x}^{(k)}) \tag{3.79}$$

เมื่อ $\alpha > 0$ และ α เป็นปริมาณที่ $\boldsymbol{x}^{(k)}$ เปลี่ยนไปในทิศทาง $-\nabla g(\boldsymbol{x}^{(k)})$

ทำความเข้าใจกระบวนการหาจุดต่ำสุดของฟังก์ชันโดยใช้แผนภาพเส้นชั้นความสูง (contour diagram) ดังรูปที่ 3.9

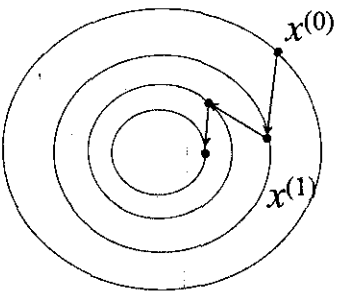


รูปที่ 3.9

รูปที่ 3.9 แสดงฟังก์ชันสองตัวแปร เส้นชั้นความสูงของ $g(\boldsymbol{x})$ แต่ละเส้น แสดงค่า $\boldsymbol{x}$ ที่ $g(\boldsymbol{x})$ คงที่ เราระบุเส้นชั้นความสูงของ $g(\boldsymbol{x})$ โดยเซต

$$\{x | g(\boldsymbol{x}) = c\} \tag{3.80}$$

เพื่อแสดงเส้นชั้นความสูงที่ $g(x)=c$ เส้นชั้นความสูงหลาย ๆ เส้นแสดงระดับความเปลี่ยนแปลงของ $g(x)$ รูปที่ 3.9 แสดงเส้นชั้นความสูงเมื่อ $g(x_1,x_2)=x_1^2+9x_2^2$ เมื่อ $g(x_1,x_2)$ เท่ากับค่าคงที่ต่าง ๆ วิธีเชิงลดชันสุดเป็นวิธีการหาจุดต่ำสุดโดยเลื่อนจุดจากเส้นชั้นความสูงหนึ่งไปยังเส้นชั้นความสูงอีกเส้นหนึ่งในทิศทางที่ $g(x)$ ลดลงดังรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.10

$g(x)$ ในรูปที่ 3.10 เป็นฟังก์ชันที่กำหนดรูปร่างของเส้นชั้นความสูง รูปร่างของเส้นชั้นความสูงเป็นปัจจัยสำคัญที่กำหนดอัตราเร็วในการพบจุดต่ำสุดของฟังก์ชัน เราสามารถหาจุดต่ำสุดของฟังก์ชันได้อย่างรวดเร็ว ถ้าเส้นชั้นความสูงมีความชันมาก อีกปัจจัยหนึ่งที่กำหนดอัตราเร็วในการพบจุดต่ำสุดคือ ระยะทางที่ x เปลี่ยนแปลงในทิศทางที่ถูกกำหนดโดย $-\nabla g(x)$ นั่นคือค่า α ในสมการ (3.79) α ต้องทำให้ $g(x^{(k+1)})< g(x^{(k)})$ การเร่งอัตราการหาจุดต่ำสุดที่ดีที่สุด คือ เลือก α ที่ทำให้

$$w(\alpha)=g(x^{(k)}-\alpha\nabla g(x^{(k)})) \tag{3.81}$$

มีค่าน้อยสุด หมายความว่า α ที่เหมาะสมต้องทำให้ $w'(\alpha)=0$ ปัญหาที่ตามมาคือการหาค่า α โดยมีเงื่อนไข $w'(\alpha)=0$ ในทุก ๆ รอบในกระบวนการหาจุดต่ำสุดทำให้การคำนวณไม่มีประสิทธิภาพ ดังนั้น เลือกฟังก์ชันพหุนามกำลังสอง $(P(\alpha))$ เป็นฟังก์ชันตัวแทนของ $w(\alpha)$ โดย $P(\alpha)$ มี α_1, α_2 และ α_3 เป็นตัวไม่รู้ค่า กรณีนี้ให้

$$x^{(k+1)}=x^{(k)}-\alpha\nabla g(x^{(k)}) \tag{3.82}$$

และกำหนดให้ $\alpha_1=0$ เพราะเราสามารถคำนวณ $w(0)=g(x^{(k)})$ ได้ สิ่งที่ต้องทำต่อไปคือ คำนวณ α_3 ให้เป็นไปตามเงื่อนไข $w(\alpha_3) < w(\alpha_1)$ ซึ่งอาจเริ่มจากให้ $\alpha_3=1$ ถ้าในตอนแรกกำหนดให้ $w(\alpha_3)\geq w(\alpha_1)$ เราอาจลดค่า α_3 ลงครึ่งหนึ่งไปเรื่อย ๆ ใน

แต่ละรอบจนกว่า $w(\alpha_3) < w(\alpha_1)$ จากนั้นให้ $\alpha_2 = \alpha_3$ ฟังก์ชันพหุนาม $P(\alpha)$ จะเป็นไปตามเงื่อนไข $P(\alpha_1) = w(\alpha_1)$, $P(\alpha_2) = w(\alpha_2)$ และ $P(\alpha_3) = w(\alpha_3)$ ให้

$$P(\alpha) = a\alpha^2 + b\alpha + c \tag{3.83}$$

ดังนั้น

$$a\alpha_1^2 + b\alpha_1 + c = w(\alpha_1) \tag{3.84}$$

$$a\alpha_2^2 + b\alpha_2 + c = w(\alpha_2) \tag{3.85}$$

$$a\alpha_3^2 + b\alpha_3 + c = w(\alpha_3) \tag{3.86}$$

นิยาม $\beta_i = w(\alpha_i) = g(\boldsymbol{x}^{(k)} - \alpha_i \nabla g(\boldsymbol{x}^{(k)}))$ เมื่อ $i = 1, 2, 3$ ดังนั้น เมื่อ $\alpha_1 = 0$ สมการ (3.84) ให้ค่า $c = \beta_1$ เขียนสมการ (3.85) และสมการ (3.86) ใหม่เป็น

$$a\alpha_2^2 + b\alpha_2 = \beta_2 - \beta_1$$
$$a\alpha_3^2 + b\alpha_3 = \beta_3 - \beta_1$$

จัดเทอมใหม่เป็น

$$a\alpha_2 + b = \frac{(\beta_2 - \beta_1)}{\alpha_2} \tag{3.87}$$

$$a\alpha_3 + b = \frac{(\beta_3 - \beta_1)}{\alpha_3} \tag{3.88}$$

นำสมการ (3.87) ลบออกจากสมการ (3.88) แล้วกำหนดให้

$$\delta_2 = \frac{\beta_2 - \beta_1}{\alpha_2}, \qquad \delta_3 = \frac{\beta_3 - \beta_1}{\alpha_3} \tag{3.89}$$

พบว่า

$$a = \frac{\delta_3 - \delta_2}{\alpha_3 - \alpha_2} \tag{3.90}$$

และ $b = \delta_2 - a\alpha_2$

ผลเฉลยของสมการ (3.84) สมการ (3.85) และ สมการ (3.86) เป็น

$$a = \frac{\delta_3 - \delta_2}{\alpha_3 - \alpha_2}, \quad c = \beta_1 \quad \text{และ} \quad b = \delta_2 - a\alpha_2$$

กำหนดให้ $\hat{\alpha} = \alpha_0 = \frac{-b}{2a}$ เมื่อ

$$g\left(x^{(k)} - \alpha_0 \nabla g(x^{(k)})\right) < g\left(x^{(k)} - \alpha_3 \nabla g(x^{(k)})\right) \tag{3.91}$$

และสำหรับกรณีอื่นให้ $\hat{\alpha} = \alpha_3$ ทำซ้ำกระบวนการดังกล่าวทั้งหมด จนกว่าค่าของฟังก์ชัน $g(x)$ คงที่

ตัวอย่างที่ 3.13 พิจารณาระบบสมการไม่เชิงเส้น

$$f_1(x_1, x_2) = 1 + x_1 - x_2^2 = 0$$
$$f_2(x_1, x_2) = x_2 - x_1^3 = 0$$

จงหาผลเฉลยของระบบสมการนี้โดยใช้วิธีเชิงลดชันสุด

วิธีทำ ฟังก์ชันที่ต้องการหาจุดต่ำสุดคือ

$$g(x_1, x_2) = (1 + x_1 - x_2^2)^2 + (x_2 - x_1^3)^2$$

ดังนั้นเวกเตอร์ความชัน $\nabla g(x)$ เป็น

$$\nabla g(x) = \begin{pmatrix} 2(1 + x_1 - x_2^2) - 6x_1^2(x_2 - x_1^3) \\ -4x_2(1 + x_1 - x_2^2) + 2(x_2 - x_1^3) \end{pmatrix}$$

ค่าคะเนเวกเตอร์เริ่มต้น โดยให้ $x_1^{(0)} = 1.5$ และ $x_2^{(0)} = 1.5$ ดังนั้น

$$x^{(0)} = \begin{pmatrix} 1.5 \\ 1.5 \end{pmatrix}$$

ได้ $g(x^{(0)}) = 3.578125$ และ

$$\nabla g(x^{(0)}) = \begin{pmatrix} 25.8125 \\ -5.2500 \end{pmatrix}$$

ดังนั้น

$$\left\| \nabla g(x^{(0)}) \right\|_2 = 26.34099$$

ทำเวกเตอร์ความชันให้เป็นบรรทัดฐาน (normalized) ได้เวกเตอร์ใหม่เป็น

$$z = \begin{pmatrix} 0.97993 \\ -0.199310 \end{pmatrix}$$

เมื่อ $w(\alpha) = g(\boldsymbol{x} - \alpha z)$ พบว่า $w(0.5) < w(0)$ ดังนั้น กำหนดให้ $\alpha_1 = 0, \alpha_3 = 0.5$

และ $\alpha_2 = 0.25$ ทำให้ $g_1 = w(\alpha_1) = 3.578125,\ g_2 = w(\alpha_2) = 0.203841$

และ $g_3 = w(\alpha_3) = 0.625304$ สร้างฟังก์ชันพหุนาม $P(\alpha)$

$$P(\alpha) = 30.365970\alpha^2 - 21.088632\alpha + 3.578125$$

จุดสุดขีด (extreme point) ของ $P(\alpha)$ อยู่ที่ $\alpha_0 = 0.3472411$ ดังนั้น

$$\boldsymbol{x}^{(1)} = \boldsymbol{x}^{(0)} - \alpha_0 z = \begin{pmatrix} 1.159726 \\ 1.569208 \end{pmatrix}$$

และ $g(\boldsymbol{x}^{(1)}) = 0.091710$

ในการคำนวณรอบต่อไปให้ $g(\boldsymbol{x}^{(1)}) = 0.091710$

$$\nabla g(\boldsymbol{x}^{(1)}) = \begin{pmatrix} -0.681392 \\ 1.918769 \end{pmatrix}$$

ทำให้ $\left\| \nabla g(\boldsymbol{x}^{(1)}) \right\|_2 = 2.036166$ และเวกเตอร์ความชันที่ทำให้เป็นบรรทัดฐานแล้วเป็น

$$z = \begin{pmatrix} -0.334645 \\ 0.942344 \end{pmatrix}$$

คำนวณ $w(\alpha) = g(\boldsymbol{x} - \alpha z)$ พบว่า $w(0.125) < w(0)$ ดังนั้น กำหนดให้

$$\alpha_1 = 0,\ \alpha_3 = 0.125 \text{ และ } \alpha_2 = 0.0625$$

เมื่อ $g_1 = w(\alpha_1) = 0.091710,\ g_2 = w(\alpha_2) = 0.028413$

และ $g_3 = w(\alpha_3) = 0.089284$ ได้

$$P(\alpha) = 15.893330\alpha^2 - 2.0060742\alpha + 0.091710$$

ได้จุดสุดขีดของ $P(\alpha)$ อยู่ที่ $\alpha_0 = 0.063111$ และ

$$\boldsymbol{x}^{(2)} = \boldsymbol{x}^{(1)} - \alpha_0 z = \begin{pmatrix} 1.180845 \\ 1.509737 \end{pmatrix}$$

และ $g(x^{(2)}) = 0.028416$

คำนวณรอบต่อไปได้ผลดังตาราง

k	x_1	x_2	$g(x_1, x_2)$
0	1.5000000	1.5000000	3.5781250
1	1.1597260	1.5692080	0.0917095
2	1.1808450	1.5097370	0.0284163
3	1.1432520	1.4970080	0.0095686
4	1.1503730	1.4776240	0.0030898
5	1.1376510	1.4729790	0.0010254
6	1.1399650	1.4665660	0.0003381
7	1.1356890	1.4650210	0.0001124
8	1.1364670	1.4628990	0.0000371
9	1.1350450	1.4623790	0.0000123
10	1.1353020	1.4616760	0.0000041
11	1.1348300	1.4615030	0.0000014

ผลเฉลยในตารางเป็น $x_1 = 1.134830$ และ $x_2 = 1.4615030$ เมื่อกระบวนการทำซ้ำผ่านไป 11 รอบ

3.9 ตัวอย่างสมการพีชคณิตไม่เชิงเส้นในวิชาเคมี

การคำนวณ pH ในสารละลายเป็นการแก้ปัญหาสมการไม่เชิงเส้น [3] โดยนิยาม $pH = -\log[H^+]$ เมื่อ $[H^+]$ เป็นความเข้มข้นของไอออน H^+ ที่แตกตัวจากกรดในสารละลาย พิจารณาการแตกตัวของกรดอ่อน HA ในน้ำ เริ่มจากเขียนสมการสมดุลการแตกตัวเป็นไอออนของ HA และ H_2O ดังนี้

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \tag{3.92}$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \tag{3.93}$$

ค่าคงที่สมดุลการแตกตัวเป็นไอออนในสมการ (3.92) และสมการ (3.93) เป็น

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \tag{3.94}$$

$$K_w = [H^+][OH^-] \tag{3.95}$$

K_a ในสมการ (3.94) เป็นค่าคงที่สมดุลการแตกตัวเป็นไอออนของกรดอ่อน และ K_w ในสมการ (3.95) เป็นค่าคงที่สมดุลการแตกตัวเป็นไอออนของน้ำ ให้ปริมาณกรดทั้งหมดในสารละลายเป็น $[HA]_T$ ดังนั้น

$$[HA]_T = [HA] + [A^-] \tag{3.96}$$

และเพื่อให้สารละลายหลังการแตกตัวมีประจุเป็นกลาง ปริมาณประจุบวกและประจุลบสุทธิต้องเท่ากัน ดังนั้น

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-] \tag{3.97}$$

ความเข้มข้นของกรดที่ไม่แตกตัวคำนวณได้จากสมการ (3.94) เขียนสมการ (3.96) ใหม่เป็น

$$[HA]_T = \frac{[H^+][A^-]}{K_a} + [A^-] \tag{3.98}$$

แทนค่า $[OH^-]$ ในสมการ (3.95) ลงในสมการ (3.97)

$$[A^-] = [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \tag{3.99}$$

แทนสมการ (3.99) ในสมการ (3.98)

$$[HA]_T = \frac{[H^+]^2 - K_w}{K_a} + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \tag{3.100}$$

จัดสมการ (3.100) ใหม่

$$[HA]_T[H^+] = \frac{[H^+]^3}{K_a} - \frac{K_w}{K_a}[H^+] + [H^+]^2 - K_w \tag{3.101}$$

หรือ

$$\frac{[H^+]^3}{K_a} + [H^+]^2 - \left(\frac{K_w}{K_a} + [HA]_T\right)[H^+] - K_w = 0 \tag{3.102}$$

สมการ (3.102) เป็นสมการที่ใช้คำนวณความเข้มข้นของกรดอ่อนและ pH เมื่อรู้ค่าคงที่สมดุลการแตกตัวเป็นไอออนของกรดและน้ำ

ตัวอย่างที่ 3.14 ความเข้มข้น $[H^+]$ สำหรับกรดสองโปรตอน (diprotic acid) เมื่อไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำเป็นดังสมการ

$$[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + \left(K_1K_2 - K_1[C_a]\right)[H^+] - 2K_1K_2[C_a] = 0$$

สำหรับกรดซักสินิก (succinic acid) $K_1 = 6.21\times10^{-5}$ และ $K_2 = 2.32\times10^{-6}$ จงคำนวณ $[H^+]$ เมื่อกรดซักสินิก $0.1\ M$ ละลายในน้ำ [5]

วิธีทำ แทนค่าคงที่ทั้งหมดลงในสมการ

$$f([H^+]) = [H^+]^3 + 6.21\times10^{-5}[H^+]^2 - 6.21\times10^{-6}[H^+] - 2.88\times10^{-11}$$
$$f'([H^+]) = 3[H^+]^2 + 1.242\times10^{-4}[H^+] - 6.21\times10^{-6}$$

ใช้วิธีนิวตัน-รัฟสัน โดยให้ค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.00001 และค่าคาดคะเนเริ่มต้นเป็น $[H^+] = \sqrt{K_1[C_a]}$ ได้ผลการคำนวณ

รอบที่ 1 $[H^+] = 2.49\times10^{-3}\ M$

$$f([H^+]) = 3.57\times10^{-10}$$
$$f'([H^+]) = 1.27\times10^{-5}$$

รอบที่ 2 $[H^+] = 2.46\times10^{-3}\ M$

$$f([H^+]) = 5.90\times10^{-12}$$
$$f'([H^+]) = 1.23\times10^{-5}$$

ได้ $[H^+] = 2.46\times10^{-3}\ M$ เป็นผลเฉลยตามต้องการ

ตัวอย่างที่ 3.15 K_a ของกรดแอซีติกมีค่า 1.8×10^{-5} และ $[H^+]$ เมื่อกรดแอซีติกละลายในน้ำเป็นดังสมการ

$$[H^+]^3 + K_a[H^+]^2 - \left([C_a]K_a + K_w\right)[H^+] - K_aK_w = 0$$

จงคำนวณ pH ที่สมดุล เมื่อกรดแอซีติกความเข้มข้น $1.0\times10^{-6}\ M$ ละลายในน้ำ [3]

วิธีทำ แทนค่า K_a, $[C_a]$ และ K_w ลงในสมการ

$$[H^+]^3 + 1.8\times10^{-5}[H^+]^2 - (1.8\times10^{-11} + 1.0\times10^{-14})[H^+] - 1.8\times10^{-19} = 0$$

ดังนั้น

$$[H^+]^3 + 1.8\times10^{-5}[H^+]^2 - 1.801\times10^{-11}[H^+] - 1.8\times10^{-19} = 0$$

แทน $x = 10^7[H^+]$ ได้ $x^3 + 180x^2 - 1801x - 180 = 0$

ใช้วิธีนิวตัน-รัพสันได้ผลเฉลยเป็น $[H^+] = 9.60\times10^{-7}M$ และ pH ของสารละลายเป็น 6.02 ผลการคำนวณเมื่อค่าคาดคะเนเริ่มต้นเป็น $x_0 = 8$ และค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.000001 แสดงในตาราง

n	x	$f(x)$	$f'(x)$
0	0.800000E+01	-0.255600E+04	0.271910E+05
1	0.809400E+01	-0.243472E+04	0.275339E+05
2	0.818243E+01	-0.231734E+04	0.278566E+05
3	0.826562E+01	-0.220399E+04	0.281602E+05
4	0.834388E+01	-0.209476E+04	0.284458E+05
5	0.841752E+01	-0.198969E+04	0.287146E+05
⋮	⋮	⋮	⋮
182	0.959793E+01	-0.565148E-010.330279E+05	
183	0.959793E+01	-0.532113E-010.330279E+05	
184	0.959794E+01	-0.501009E-01	0.330279E+05

โดยที่ค่าคาดคะเนเริ่มต้นต่างจากค่าที่เป็นผลเฉลยมาก การคำนวณจึงต้องทำซ้ำถึง 184 รอบจึงได้ผลเฉลยตามเงื่อนไขค่าความคลาดเคลื่อนยินยอม

สารละลายบัฟเฟอร์ (buffer solution) เป็นสารละลายที่มีกรดอ่อนหรือเบสอ่อนอยู่ร่วมกับเกลือของมัน ทำให้มีสมบัติในการต้านทานการเปลี่ยนแปลง pH เมื่อเติมกรดหรือเบสลงในสารละลายเพียงเล็กน้อย สารละลายบัฟเฟอร์มีความสำคัญอย่างมากในปฏิกิริยาเคมีและชีวเคมีของสิ่งมีชีวิต [6]

กรณีการแตกตัวเป็นไอออนของกรดอ่อนหนึ่งโปรตอน (HA) สองโปรตอน (H_2A) และสามโปรตอน (H_3A) ในสารละลาย เมื่อมีเกลือโซเดียมของคู่เบส (conjugate base) ของมันอยู่ด้วย [7] เขียนเป็น

กรดหนึ่งโปรตอน $HA + NaA$

กรดสองโปรตอน $H_2A + NaHA + Na_2A$

กรดสามโปรตอน $H_3A + NaHA + NaH_2A + Na_3A$

พิจารณาการแตกตัวเป็นไอออนของกรดสามโปรตอนในรายละเอียด การคำนวณ pH เริ่มจากเขียนสมการปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องทั้งหมด

$$H_3A \rightleftharpoons H^+ + H_2A^- \qquad K_1 = \frac{[H^+][H_2A^-]}{[H_3A]}$$

$$H_2A^- \rightleftharpoons H^+ + HA^{2-} \qquad K_2 = \frac{[H^+][HA^{2-}]}{[H_2A^-]}$$

$$HA^{2-} \rightleftharpoons H^+ + A^{3-} \qquad K_3 = \frac{[H^+][A^{3-}]}{[HA^{2-}]}$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = [OH^-][H^+]$$

เมื่อ K_1, K_2 และ K_3 เป็นค่าคงที่สมดุลการแตกตัวเป็นไอออนครั้งที่ 1, 2 และ 3 ตามลำดับ ให้ $[A_{tot}]$ เป็นความเข้มข้นสุทธิของคู่เบสของกรดอ่อนในสารละลาย $[C_1]$, $[C_2]$, $[C_3]$ และ $[C_4]$ เป็นความเข้มข้นของ H_3A, NaH_2A, Na_2HA และ Na_3A ตามลำดับ ดังนั้นสมการดุลเชิงมวลเป็น

$$\begin{aligned}[A_{tot}] &= [C_1] + [C_2] + [C_3] + [C_4] \\ &= [H_3A] + [H_2A^-] + [HA^{2-}] + [A^{3-}]\end{aligned}$$

และสมการดุลเชิงประจุเป็น

$$[H^+] + [Na^+] = [H_2A^-] + 2[HA^{2-}] + 3[A^{3-}] + [OH^-]$$

ดังนั้น ความเข้มข้นของสารทั้ง 4 ชนิดในรูป $[A_{tot}]$ และ $[H^+]$ เป็น

$$[H_3A] = f_1[A_{tot}] \qquad [H_2A^-] = f_2[A_{tot}]$$

$$[HA^{2-}] = f_3[A_{tot}] \qquad [A^{3-}] = f_4[A_{tot}]$$

เมื่อ $f_1 = \frac{[H^+]^3}{D}$ $\qquad f_2 = \frac{K_1[H^+]^2}{D}$

$$f_3 = \frac{K_1K_2[H^+]}{D} \qquad f_4 = \frac{K_1K_2K_3}{D}$$

และ $$D = [H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3$$

$$[Na^+] = [C_2] + 2[C_3] + 3[C_4]$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$$

เขียนสมการดุลประจุให้อยู่ในรูปสมการพหุนามในพจน์ $[H^+]$

$$f([H^+]) = a_1[H^+]^5 + a_2[H^+]^4 + a_3[H^+]^3 + a_4[H^+]^2 + a_5[H^+] + a_6$$

เมื่อ

$$\begin{aligned}
a_1 &= 1 \\
a_2 &= K_1 + [C_2] + 2[C_3] + 3[C_4] \\
a_3 &= K_1(K_2 - [C_1] + [C_3] + 2[C_4]) - K_w \\
a_4 &= K_1(K_2(K_3 - 2[C_1] - [C_2] + [C_4]) - K_w) \\
a_5 &= K_1K_2(K_3(-3[C_1] - 2[C_2] - [C_3]) - K_w) \\
a_6 &= -K_1K_2K_3K_w
\end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 3.16 กรดไนตริโลไตรแอซีติก (nitrilotriacetic acid) $N(CH_2COOH)_3$ เป็นกรดสามโปรตอน มีค่า pK_1, pK_2 และ pK_3 เป็น 2.5, 2.8 และ 10.2 ตามลำดับ จงคำนวณ pH ของกรดไนตริโลไตรแอซีติกความเข้มข้น 0.001 โมลาร์ [7]

วิธีทำ ในกรณีนี้ $[C_1] = 0.001\ M$ และ $[C_2] = [C_3] = [C_4] = 0\ M$

ดังนั้น

$$\begin{aligned}
a_1 &= 1 \\
a_2 &= K_1 \\
a_3 &= K_1(K_2 - [C_1]) - K_w \\
a_4 &= K_1(K_2(K_3 - 2[C_1]) - K_w) \\
a_5 &= K_1K_2(K_3(-3[C_1]) - K_w) \\
a_6 &= -K_1K_2K_3K_w
\end{aligned}$$

และ

$$\begin{aligned}
f([H^+]) = {} & [H^+]^5 + 0.31623 \times 10^{-2}[H^+]^4 + 0.18496 \times 10^{-5}[H^+]^3 \\
& - 0.10024 \times 10^{-7}[H^+]^2 - 0.99880 \times 10^{-18}[H^+] - 0.31623 \times 10^{-29}
\end{aligned}$$

ใช้วิธีนิวตัน-รัฟสัน โดยให้ค่าคาดคะเนเริ่มต้นเป็น $[H]=10^5$ และค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.00001 ได้ผลการคำนวณดังตาราง

n	x	$f(x)$	$f'(x)$
0	0.100000E+06	0.100000E+26	0.500000E+21
1	0.800000E+05	0.327680E+25	0.204800E+21
2	0.640000E+05	0.107374E+25	0.838861E+20
3	0.512000E+05	0.351844E+24	0.343597E+20
⋮	⋮	⋮	⋮
81	0.159528E-02	0.128122E-13	0.658762E-10
82	0.140079E-02	0.298421E-14	0.368248E-10
83	0.131975E-02	0.389801E-15	0.274513E-10
84	0.130555E-02	0.106512E-16	0.259583E-10

หลังจากการคำนวณผ่านไป 84 รอบ ได้ผลลัพธ์เป็น $[H^+]= 0.0013056\ M$ ดังนั้นสารละลายกรดไนตริโลไตรแอซีติก 0.001 โมลาร์ มี $pH = -\log[H^+] = 2.88$

ตัวอย่างที่ 3.17 จงคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ซึ่งประกอบด้วยกรดฟอสฟอริก (phosphoric acid) 0.001 M และไตรโซเดียมฟอสเฟต (trisodium phosphate) 0.001 M เมื่อ pK_1, pK_2 และ pK_3 เป็น 2.15, 7.21 และ 12.36 ตามลำดับ [7]

วิธีทำ ใช้วิธีนิวตัน-รัฟสัน โดยให้ค่าคาดคะเนเริ่มต้นเป็น $pH = 6$ และค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 10^{-11} ได้ผลการคำนวณดังตาราง

n	x	$f(x)$	$f'(x)$
1	0.100000E-05	0.665338E-23	0.204068E-16
2	0.673963E-06	0.197115E-23	0.907147E-17
3	0.456672E-06	0.583666E-24	0.403461E-17
4	0.312007E-06	0.172633E-24	0.179643E-17
5	0.215909E-06	0.509277E-25	0.802001E-18
6	0.152408E-06	0.149277E-25	0.360421E-18
7	0.110991E-06	0.430301E-26	0.164788E-18
8	0.848786E-07	0.118411E-26	0.789248E-19
9	0.698756E-07	0.283698E-27	0.427002E-19
10	0.632317E-07	0.441769E-28	0.297145E-19
11	0.617449E-07	0.198077E-29	0.270655E-19
12	0.616718E-07	0.468413E-32	0.269375E-19

หลังจากการคำนวณผ่านไป 12 รอบ ได้ผลลัพธ์เป็น $[H^+] = 6.16718 \times 10^{-8}\ M$ ดังนั้น บัฟเฟอร์ที่ประกอบด้วยกรดฟอสฟอริก 0.001 M และไตรโซเดียมฟอสเฟต 0.001 M มี $pH = -\log[H^+] = 7.21$

ตัวอย่างที่ 3.18 เมื่อเงินคลอไรด์ (silver chloride) ในสถานะของแข็ง $AgCl_{(s)}$ ละลายในกรดเกลือ (HCl) เงินบางส่วนแตกตัวเป็นไอออนอยู่ในรูป Ag^+ บางส่วนอยู่ในรูป $AgCl_{(aq)}$ และบางส่วนอยู่ในรูปไอออนเชิงซ้อน $AgCl_2^-$ เมื่อ $AgCl_{(s)}$ ละลายในน้ำเกิดปฏิกิริยา

$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \qquad pK_{sp} = 9.75$$
$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons AgCl_{(aq)} \qquad pK_0 = 6.70$$
$$AgCl_{(s)} + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^- \qquad pK_1 = 4.70$$

จงหาความเข้มข้นของคลอไรด์ที่ทำให้ $AgCl_{(s)}$ มีสภาพละลายได้ (solubility) ต่ำสุด [5]

วิธีทำ ให้ S เป็นสภาพละลายได้โมลาร์ (molar solubility) ของ $AgCl_{(s)}$ เขียนดุลเชิงมวลเป็น

$$S = [Ag^+] + [AgCl_{(aq)}] + [AgCl_2^-]$$

โดยที่

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] \qquad [Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[Cl^-]}$$

$$K_0 = [AgCl_{(aq)}]$$

$$K_1 = \frac{[AgCl_2^-]}{[Cl^-]} \qquad [AgCl_2^-] = K_1[Cl^-]$$

ดังนั้น

$$S = \frac{K_{sp}}{[Cl^-]} + K_0 + K_1[Cl^-]$$

ความเข้มข้นของคลอไรด์ที่ทำให้ $AgCl_{(s)}$ มีสภาพละลายได้โมลาร์ต่ำสุด คำนวณได้โดยให้อนุพันธ์ของ S เทียบกับ $[Cl^-]$ เท่ากับศูนย์

$$\frac{dS}{d[Cl^-]} = -\frac{K_{sp}}{[Cl^-]^2_{\min}} + K_1 = 0$$

ดังนั้น

$$[Cl^-]_{\min} = \sqrt{\frac{K_{sp}}{K_1}}$$

ใส่ฟังก์ชัน log ทั้งสองข้าง

$$\log[Cl^-]_{\min} = \frac{1}{2}(\log K_{sp} - \log K_1)$$

$$= \frac{1}{2}(pK_1 - pK_{sp})$$

$$= -2.53$$

ดังนั้น $[Cl^-]_{\min} = 3.0 \times 10^{-3}\ M$ เป็นผลลัพธ์

พิจารณาปฏิกิริยาเคมีในสถานะแก๊ส [3]

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

ค่าคงที่สมดุลในพจน์ความดัน (K_p) เป็น

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

เมื่อ a, b, c และ d เป็นเลขปริมาณสัมพันธ์ และ p_i เป็นความดันย่อยของแก๊ส i สำหรับปฏิกิริยาเดียวกัน ค่าคงที่สมดุลในพจน์โมล (K_n) เป็น

$$\begin{array}{ccccc} aA & + & bB & \rightleftharpoons & cC + dD \\ (A_0 - ax) & & (B_0 - bx) & & (C_0 + cx)\ (D_0 + dx) \end{array}$$

ดังนั้น

$$K_n = \frac{(C_0 + cx)^c (D_0 + dx)^d}{(A_0 - ax)^a (B_0 - bx)^b}$$

เมื่อ A_0, B_0, C_0 และ D_0 เป็นจำนวนโมลของแก๊สที่เวลาเริ่มต้น ($t = 0$) และ x เป็นความก้าวหน้าของปฏิกิริยาที่สมดุล (equilibrium extent of reaction) ในหน่วยโมล ถ้าให้แก๊สทุกชนิดในปฏิกิริยามีพฤติกรรมเหมือนแก๊สสมบูรณ์แบบ

$$p_i = \frac{n_i RT}{V}$$

K_p กับ K_n สัมพันธ์กันโดยสมการ

$$K_p = K_n \left(\frac{RT}{V}\right)^{c+d-(a+b)}$$

ทำให้ การคำนวณความก้าวหน้าของปฏิกิริยาที่สมดุล เป็นการหาผลเฉลยของสมการ

$$f(x) = K_n (A_0 - ax)^a (B_0 - bx)^b - (C_0 + cx)^c (D_0 + dx)^d = 0$$

ตัวอย่างที่ 3.19 จงคำนวณความก้าวหน้าของปฏิกิริยาที่สมดุลของปฏิกิริยาในสถานะแก๊สต่อไปนี้

$$2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$$

ให้ปริมาณเริ่มต้นของ NH_3 เป็น 1 โมล $K_p = 1.5 \times 10^{-6}$ บรรยากาศ^2 ปริมาตรภาชนะเป็น 1 ลิตร ที่อุณหภูมิ 298 K [3]

วิธีทำ จากสมการ

$$\begin{array}{ccccc} aA & + & bB & \rightleftharpoons & cC + dD \\ (A_0 - ax) & & (B_0 - bx) & & (C_0 + cx)\ (D_0 + dx) \end{array}$$

ดังนั้น ในกรณีนี้

$$A = NH_3, \qquad a = 2$$

$$B = 0, \qquad b = 0$$

$$C = N_2, \qquad c = 1$$

$$D = H_2, \qquad d = 3$$

คำนวณ K_n จาก K_p

$$K_p = K_n\left(\frac{0.08206 \times 298}{1}\right)^{1+3-(2+0)}$$

$$K_n = \frac{0.15 \times 10^{-6}}{597.8465}$$

จาก

$$f(x) = K_n(1-2x)^2 - (0+x)^1(0+3x)^3 = 0$$
$$= K_n(1-2x)^2 - 27x^4$$

ดังนั้น

$$f'(x) = -4K_n + 8K_n x - 108x^3$$

คำนวณรากสมการโดยใช้วิธีนิวตัน-รัพสัน และให้ค่าคาดคะเนเริ่มต้นเป็น $x = 0.01$ และ ค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.00001 ได้ผลการคำนวณดังตาราง

n	x	$f(x)$	$f'(x)$
0	0.100000E-01	-0.267591E-06	-0.108010E-03
1	0.752253E-02	-0.840274E-07	-0.459843E-04
2	0.569522E-02	-0.259542E-07	-0.199605E-04
3	0.439495E-02	-0.760895E-08	-0.917815E-05
4	0.356592E-02	-0.189291E-08	-0.490705E-05
5	0.318016E-02	-0.285021E-09	-0.348351E-05
6	0.309834E-02	-0.107812E-10	-0.322225E-05

การคำนวณยุติ เมื่อการทำซ้ำผ่านไป 6 รอบ และความก้าวหน้าของปฏิกิริยาที่สมดุลเป็น $x = 0.0031$ โมล

ตัวอย่างที่ 3.20 พิจารณาปฏิกิริยาเคมีในสถานะแก๊ส

$$2SO_3 \rightleftharpoons 2SO_2 + O_2$$

ปฏิกิริยานี้มีค่าคงที่สมดุลเป็น 0.0276 บรรยากาศ ที่ 600 องศาเซลเซียส ถ้าอัดแก๊ส SO_3 8.00 g เข้าไปในภาชนะสุญญากาศที่มีปริมาตรคงที่และที่อุณหภูมิเดียวกัน มีแก๊สออกซิเจนเกิดขึ้นในภาชนะกี่โมล ให้แก๊สทุกชนิดมีพฤติกรรมเหมือนแก๊สสมบูรณ์แบบ [3]

วิธีทำ แก๊ส SO_3 8.00 g คิดเป็น 0.1 โมล ให้ภาชนะมีปริมาตร 1 ลิตร ดังนั้น สำหรับกรณีนี้

$$A = SO_3, \qquad a = 2$$
$$B = 0, \qquad b = 0$$
$$C = SO_2, \qquad c = 2$$
$$D = O_2, \qquad d = 1$$

คำนวณ K_n จาก K_p ที่ 600 องศาเซลเซียส หรือ 873.15 K

$$K_p = K_n\left(\frac{0.08206 \times 873.15}{1}\right)^{2+1-(2+0)}$$

$$K_n = \frac{0.02760}{71.6507}$$

และ

$$f(x) = K_n(0.1-2x)^2 - (0+2x)^2(0+x) = 0$$
$$= 0.01K_n - 0.4K_n x + 4K_n x^2 - 4x^3$$

ดังนั้น $$f'(x) = -0.4K_n + 8K_n x - 12x^2$$

ให้ค่าคาดคะเนเริ่มต้นเป็น $x = 0.01$ และค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.00001 ใช้วิธีนิวตัน-รัฟสัน ได้ผลการคำนวณดังตาราง

n	x	$f(x)$	$f'(x)$
0	0.100000E-01	-0.153428E-05	-0.132329E-02
1	0.884055E-02	-0.153012E-06	-0.106472E-02
2	0.869684E-02	-0.214729E-08	-0.103492E-02

ดังนั้น ความก้าวหน้าของปฏิกิริยาที่สมดุลเป็น $x = 0.0087$ โมล เมื่อการคำนวณผ่านไป 2 รอบ

ตัวอย่างที่ 3.21 พิจารณาสมดุลเคมี

$$2OF_2 \rightleftharpoons O_2 + 2F_2$$

เกิดในภาชนะที่อุณหภูมิ 298 K และความดัน 0.410 บรรยากาศ การเพิ่ม OF_2 ในปฏิกิริยาทำให้สมดุลเคมีเปลี่ยนไปตามหลักของ เลอชาเตอลิเอ (Le Chatelier's principle) ที่เวลาเริ่มต้น ($t = 0$) ความดันเปลี่ยนไปเป็น 1 บรรยากาศ เมื่อปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลใหม่ ($t = \infty$) ความดันสุทธิเป็นเท่าใด [7]

วิธีทำ ให้แก๊สที่นำมาศึกษาทุกชนิดมีพฤติกรรมเหมือนแก๊สสมบูรณ์แบบ และ p เป็นความดันย่อย (partial pressure) ของแก๊ส O_2 ในภาชนะ จากเลขปริมาณสัมพันธ์ ได้ว่า

$$\begin{array}{ccccc} 2OF_2 & \rightleftharpoons & O_2 & + & 2F_2 \\ (1-2p) & & p & & 2p \end{array}$$

ดังนั้น $$\frac{4p^3}{(1-2p)^2} = 0.410 \text{ บรรยากาศ}$$

หรือ

$$y = 4p^3 - 1.640p^2 + 1.640p - 0.410 = 0$$

ใช้วิธีนิวตัน-รัฟสัน โดย

$$p_{n+1} = p_n - \frac{y(p_n)}{y'(p_n)}$$

และ $$y' = 12p^2 - 3.280p + 1.640$$

ให้ค่าคาดคะเนเริ่มต้นเป็น $p_0 = 0.50$ บรรยากาศ คำนวณโดยเครื่องคิดเลขได้

$$p_1 = 0.50 - \frac{y(0.50)}{y'(0.50)}$$

$$= 0.33 \text{ บรรยากาศ}$$

คำนวณรอบต่อไป

$$p_2 = 0.33 - \frac{y(0.33)}{y'(0.33)}$$

$$= 0.28 \text{ บรรยากาศ}$$

เมื่อค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.00001 การคำนวณดำเนินไปถึงรอบที่ 4 จึงยุติ ได้ผลการคำนวณดังตาราง

n	p	y	y'
0	0.500000	0.500000E+00	0.300000E+01
1	0.333333	0.102593E+00	0.188000E+01
2	0.278763	0.637791E-02	0.165816E+01
3	0.274916	0.249994E-04	0.164522E+01
4	0.274901	0.383037E-09	0.164517E+01

ได้ผลลัพธ์เป็นความดันย่อย $p = 0.2749$ บรรยากาศ และจากเลขปริมาณสัมพันธ์ความดันสุทธิที่สมดุล $P = 3p + (1 - 2p) = 1.2749$ บรรยากาศ

สมการฟันเดอร์วาลส์สำหรับแก๊สจริงดัดแปลงจากสมการแก๊สสมบูรณ์แบบ [8] โดยพิจารณาว่า แก๊สจริงมีความดันน้อยกว่าแก๊สสมบูรณ์แบบแต่มีปริมาตรมากกว่า ทั้งนี้เนื่องจากแก๊สจริงมีอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลและมีปริมาตร สมการฟันเดอร์วาลส์มีรูปเป็น

$$(P + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$$

เมื่อ V_m เป็นปริมาตรโมลาร์ของแก๊สจริง a และ b เป็นค่าคงที่ฟันเดอร์วาลส์ จัดและรวมพจน์ในสมการใหม่ได้

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)V_m^2 + \left(\frac{a}{P}\right)V_m - \left(\frac{ab}{P}\right) = 0$$

ตัวอย่างที่ 3.22 จงใช้สมการฟันเดอร์วาลส์ คำนวณปริมาตรโมลาร์ของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 500 K และความดัน 100 บรรยากาศ เมื่อแก๊สไนโตรเจนมี $a = 1.390\ dm^6\ atm\ mol^{-1}$ และ $b = 3.913 \times 10^{-2} dm^3 mol^{-1}$ [9]

วิธีทำ แทนค่าคงที่ทั้งหมดลงในสมการฟันเดอร์วาลส์

$$f(V_m) = V_m^3 - 0.4495\, V_m^2 + 1.390 \times 10^{-2} V_m - 5.439 \times 10^{-4} = 0$$

ใช้วิธีนิวตัน-รัฟสัน โดย

$$f'(V_m) = 3.0 V_m^2 - 0.899\, V_m + 0.0139$$

เมื่อให้ค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.000001 และค่าคาดคะเนเริ่มต้นประมาณจากสมการแก๊สสมบูรณ์แบบ

$$V_m = \frac{RT}{p} = 0.4105\ dm^3$$

ได้ผลการคำนวณดังตาราง

n	V_m	$f(V_m)$	$f'(V_m)$
0	.410500	-.140985E-02	.150391E+00
1	.419875	.695476E-04	.165317E+00
2	.419454	.143303E-06	.164636E+00
3	.419453	.612827E-12	.164634E+00

การคำนวณสิ้นสุดเมื่อการทำซ้ำผ่านไป 3 รอบ ได้ $V_m = 0.419453\ dm^3$ เป็นผลเฉลย

ตัวอย่างที่ 3.23 ปริมาตรน้ำ 1 กรัม (V) แปรผันกับอุณหภูมิ (T) ตามสมการ

$$V = 1 - 6.4270 \times 10^{-5} T + 8.5053 \times 10^{-6} T^2 - 6.790 \times 10^{-8} T^3$$

จงคำนวณอุณหภูมิที่น้ำมีความหนาแน่นสูงสุด [5]

วิธีทำ จาก $D = \frac{M}{V}$ ดังนั้น น้ำมีความหนาแน่นสูงสุดเมื่อ V มีค่าต่ำสุด ดังนั้น อุณหภูมิที่ทำให้ $\frac{dV}{dT} = 0$ จึงเป็นอุณหภูมิที่น้ำมีความหนาแน่นสูงสุด

$$\frac{dV}{dT} = -6.4270 \times 10^{-5} + 2(8.5053 \times 10^{-6})T - 3(6.790 \times 10^{-8})T^2$$
$$= 0$$

จัดและรวมพจน์ได้

$$2.037 \times 10^{-7}T^2 - 1.70106 \times 10^{-5}T + 6.4270 \times 10^{-5} = 0$$

หารตลอดด้วย 10^{-5}

$$f(x) = 2.037 \times 10^{-2}T^2 - 1.70106T + 6.4270 = 0$$

ใช้วิธีนิวตัน-รัพสัน โดย

$$f'(x) = 4.074 \times 10^{-2}T - 1.70106$$

ให้ค่าคาดคะเนเริ่มต้นเป็น 1.0 และค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.00001 ได้ผลการคำนวณดังตาราง

n	x	$f(x)$	$f'(x)$
0	0.100000E+01	0.474631E+01	-0.166026E+01
1	0.385878E+01	0.166304E+00	-0.154379E+01
2	0.396650E+01	0.229922E-03	-0.153940E+01
3	0.396665E+01	-0.850600E-08	-0.153940E+01

การคำนวณยุติ เมื่อการทำซ้ำผ่านไป 3 รอบ พบว่าน้ำมีความหนาแน่นสูงสุดที่อุณหภูมิ 3.97 องศาเซลเซียส

แบบฝึกหัดที่ 3

3.1 จงใช้วิธีวิเคราะห์เชิงตัวเลขคำนวณรากสมการไม่เชิงเส้นต่อไปนี้

$$f(x) = x^6 - x^4 - x^3 - 1 = 0$$

โดยให้รากอยู่ในช่วง $1 < x < 2$

3.2 สมการ $f(x) = \log x - \cos x$ มีรากเป็นค่าจริงใกล้ $x = 1$ จงคำนวณรากที่แท้จริงของสมการนี้

3.3 จงคำนวณรากสมการไม่เชิงเส้น $f(x) = \sin x - \cos x$ โดยใช้วิธีนิวตัน-รัพสัน โดยให้ x เริ่มต้นเป็น 0.5 เรเดียน

3.4 จงคำนวณผลเฉลยของระบบสมการไม่เชิงเส้นต่อไปนี้

$$x_1 (1 - x_1) + 4x_2 = 12$$
$$(x_1 - 2)^2 + (2x_2 - 3)^2 = 25$$

โดย

3.4.1 วิธีร่างกราฟ

3.4.2 วิธีนิวตัน-รัพสัน ซึ่งมีค่าความคาดเคลื่อนยินยอมเป็น 10^{-5}

3.5 จงใช้วิธีนิวตัน-รัพสัน คำนวณผลเฉลยของระบบสมการไม่เชิงเส้นต่อไปนี้ เมื่อมีค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 10^{-6}

3.5.1 $4x_1^2 - 20x_1 + \frac{1}{4}x_2^2 + 8 = 0$

$$\frac{1}{2}x_1 x_2^2 + 2x_1 - 5x_2 + 8 = 0$$

3.5.2 $e^{x_1 - x_2} + \cos(x_1 x_2) = 0$

$$\ln(x_1^2 + x_2^2) - \sin(x_1 x_2) = \ln 2 + \ln \pi$$

3.6 จงใช้วิธีการประมาณค่าในช่วงเชิงเส้นคำนวณรากสมการต่อไปนี้

3.6.1 $f(x) = x^3 - 3x + 1$ เมื่อรากอยู่ในช่วง 0 ถึง 1

3.6.2 $f(x) = x^3 - 2\sin x$ เมื่อรากอยู่ในช่วง 0.5 ถึง 2

3.7 จงคำนวณรากสมการต่อไปนี้โดยใช้วิธีประมาณค่าในช่วงเชิงเส้น

$$\ln \frac{(1+x)}{(1-x^2)} = 0$$

3.8 จงหาตำแหน่งที่กราฟ $y = 3x$ และ $y = e^x$ ตัดกันโดยคำนวณรากสมการ

$$e^x - 3x = 0$$

3.9 จงคำนวณรากทุกตัวของสมการไม่เชิงเส้น $\ln(x+1) + \tan(2x) = 0$

3.10 พิจารณาจำนวนประชากรของสิ่งมีชีวิตสองชนิดซึ่งอาศัยอยู่ตามธรรมชาติ และแก่งแย่งอาหารกันเพื่อการดำรงชีพ ให้จำนวนประชากรของสิ่งมีชีวิตแต่ละชนิดที่เวลา t เป็น $x_1(t)$ และ $x_2(t)$ ตามลำดับ สมมติให้อัตราการเกิดของสิ่งมีชีวิตแต่ละชนิดแปรผันโดยตรงกับจำนวนที่อยู่รอดในขณะใดๆ และอัตราการตายของสิ่งมีชีวิตแต่ละชนิดขึ้นกับจำนวนประชากรโดยรวมของสิ่งมีชีวิตทั้งสองชนิด อัตราการเปลี่ยนแปลงจำนวนประชากรของสิ่งมีชีวิตทั้งสองเป็นไปตามสมการ

$$\frac{dx_1(t)}{dt} = x_1(t)\left(4 - 0.0003x_1(t) - 0.0004x_2(t)\right)$$

และ

$$\frac{dx_2(t)}{dt} = x_2(t)\left(2 - 0.0002x_1(t) - 0.0001x_2(t)\right)$$

จงแสดงว่าสิ่งมีชีวิตทั้งสองสามารถอยู่ร่วมกันอย่างสมดุลในธรรมชาติได้ [10]

หมายเหตุ สิ่งมีชีวิตทั้งสองอยู่ร่วมกันอย่างสมดุลในธรรมชาติได้เมื่อ $\frac{dx_1(t)}{dt} = 0$

และ $\frac{dx_2(t)}{dt} = 0$

3.11 จงคำนวณค่าความสามารถในการอัด (compressibility) ของแก๊สมีเทน โดยใช้สมการสถานะเบตตี-บริดจ์แมน (สมการ (3.1)) เมื่อ

$$\beta = RTB_0 - A_0 - \frac{Rc}{T^2}$$

$$\gamma = -RTB_0 b + A_0 a - \frac{RcB_0}{T^2}$$

$$\delta = \frac{RB_0 bc}{T^2}$$

สำหรับแก๊สมีเทน $A_0 = 2.2769$, $B_0 = 0.05587$, $a = 0.01855$, $b = 0.01587$ และ $c = 1.283 \times 10^4$ ค่าคงที่เหล่านี้สำหรับ P ที่มีหน่วยเป็น atm, V เป็น L และ T เป็น K [11]

3.12 พิจารณาสมดุลสภาพละลายได้

$$MX_{(s)} \rightleftharpoons M^{Z+} + X^{Z-}$$

จากการทดลองพบว่าสภาพละลายได้ (solubility) S ของ MX ในสารอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเข้มข้น $[C]$ อุณหภูมิ $25\ ^\circ C$ เป็นรากของสมการ

$$f(S) = 2\log S - 1.018z^2\sqrt{z^2 S + [C]} - \log K_{sp}$$

จงคำนวณสภาพละลายได้ S [7]

3.13 ในการผลิตแก๊ส CO_2 โดยการเผา CO กับ O_2 ในเครื่องปฏิกรณ์แอเดียแบติกอากาศและ CO ถูกส่งผ่านเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิ $70\ ^\circ F$ ที่ความดันบรรยากาศ ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นเป็น

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO_2$$

จากการทดลองพบว่าที่ $25\ ^\circ C$ ความเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์ต่อ mol ของ CO เป็น $\Delta G^\circ_{T_0} = -62000\ cal\ mol^{-1}$ และ ความเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีต่อ mol ของ CO เป็น $\Delta H^\circ_{T_0} = -67611\ cal\ mol^{-1}$

จงคำนวณอุณหภูมิในขณะทดลอง เมื่อใช้ O_2 0.4 *mol* และใช้ O_2 0.8 *mol* ในปฏิกิริยา โดยกำหนดให้

$$C_{P_i} = A_i + B_i T_k + C_i T_k^2$$

และค่าคงที่ต่าง ๆ ที่ต้องใช้ในตารางต่อไปนี้ [12]

Gas	*A*	*B*	*C*
CO	6.25	2.091×10^{-3}	-0.459×10^{-6}
O_2	6.13	2.990×10^{-3}	-0.806×10^{-6}
CO_2	6.85	8.533×10^{-3}	-2.475×10^{-6}
N_2	6.30	1.819×10^{-3}	-0.345×10^{-6}

3.14 ความเข้มข้น $[H^+]$ ที่ได้จากการแตกตัวของกรดอ่อนสองโปรตอน (weak diprotic acid) ในน้ำเป็นตามสมการ

$$[H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + (K_1K_2 - K_w - K_1[C_a])[H^+]^2$$
$$-(K_1K_w + 2K_1K_2[C_a])[H^+] - K_1K_2K_w = 0$$

เมื่อ $[C_a]$ เป็นความเข้มข้นของกรดอ่อนสองโปรตอน

จงคำนวณ $[H^+]$ สำหรับสารละลายต่อไปนี้ [5]

- กรดซักสินิก ความเข้มข้น $1.0\times10^{-5}\,M$ $(pK_1 = 4.207, pK_2 = 5.635)$
- กรดซักสินิก ความเข้มข้น $1.0\times10^{-6}\,M$
- กรดคาร์บอนิก ความเข้มข้น $1.0\times10^{-5}\,M$ $(pK_1 = 6.352, pK_2 = 10.330)$
- กรดคาร์บอนิก ความเข้มข้น $1.0\times10^{-7}\,M$

3.15 พิจารณาปฏิกิริยาเคมี

$A \xrightarrow{k_1}$ product 1 (thermal reaction)

$A \xrightarrow{k_2}$ product 2 (photochemical reaction)

จากการทดลองพบว่า สมการอัตรา (rate equation) เป็น

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2)[A] = -\left(k_{0,1}e^{-E_1/RT} + k_2\right)[A]$$

และ $k_{0,1} = 10^{-12}s^{-1}$ ที่อุณหภูมิ $T = 300K$ เวลาครึ่งชีวิตของ $[A]$ เป็น 0.5985 s^{-1} และที่ $T = 350K$ เป็น 0.14 s^{-1} ตามลำดับ จงคำนวณพลังงานกระตุ้น E_1 และค่าคงที่อัตรา k_2 เมื่อให้ $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k_1 + k_2}$ [10]

3.16 พิจารณาปฏิกิริยาเคมี

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

จากการทดลองพบว่าความเร็วปฏิกิริยาเป็นตามสมการ

$$R = \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] = k_{0,1}e^{-E_1/RT}[A] - k_{0,2}e^{-E_2/RT}[B]$$

และผลการทดลองเป็นดังตาราง [10]

$A(M)$	$B(M)$	$T(K)$	$R(Ms^{-1})$
1	1	300	$+1.966\times10^{-3}$
1	2	310	- 0.0975
2	1	320	+0.2435
1	1	330	- 0.06219

จงคำนวณค่า $k_{0,1}$, E_1, $k_{0,2}$ และ E_2

เอกสารอ้างอิงบทที่ 3

[1] Constantinidis, A., *Applied Numerical Methods with Personal Computer,* McGraw-Hill Book Company, New York, 1987.

[2] Chapra, S. C., and Canale, R. P., *Numerical Methods for Engineering*, McGraw-Hill, Boston, 1998.

[3] Johnson, K. J., *Numerical Methods in Chemistry*, Mercel Dekker, Inc., New York, 1980.

[4] Rajaraman, V., *Computer Oriented Numerical Methods*, Prentice-Hall, New Delhi, 1981.

[5] Hecht, H. G., *Mathematics in Chemistry: An Introduction to Modern Methods*, Prentice-Hall, New Jersey, 1990.

[6] van Holde, K. E., Johnson, W. C., and Ho, P. S., *Principle of Physical Biochemistry*, Prentice-Hall, New Jersey, 1998.

[7] Laitinen, H., *Chemical Analysis*, McGraw-Hill, New York, 1960.

[8] Atkins, P. W., *Physical Chemistry*, W. H. Freeman, New York, 1986.

[9] Roger, D. W., *Computational Chemistry using the PC*, VCH, New York, 1990.

[10] Ebert, K., and Ederer, H., *Computeranwendungen in der Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.

[11] Carnahan, B., Luther, H., and Wilkes, J., *Applied Numerical Analysis*, Wiley, New York, 1969.

[12] Beech, G., *FORTRAN IV in Chemistry: An Introduction to Computer-Assisted Methods*, John Wiley & Sons, London, 1975.

บทที่ 4
การอินทิเกรตเชิงตัวเลข

บทที่ 4

การอินทิเกรตเชิงตัวเลข

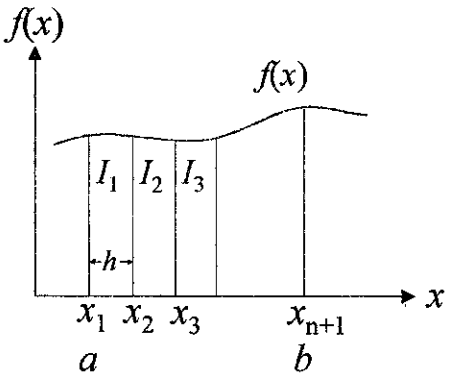
(Numerical Integration)

การประมาณค่าอินทิกรัลมีหลายวิธี การเลือกใช้วิธีใดขึ้นกับฟังก์ชันที่นำมาพิจารณา บทนี้พิจารณาการอินทิเกรต $f(x)$ ในช่วง $[a,b]$ เมื่อรู้ค่า $f(x_i)$ ในช่วงดังกล่าว การอินทิเกรตเชิงตัวเลขเริ่มจากการหาฟังก์ชันพหุนามที่ลากผ่านจุด $(x_i, f(x_i))$ ได้ดีที่สุด จากนั้นอินทิเกรตฟังก์ชันพหุนามที่คำนวณได้ ดังนั้น ความแม่นยำของการอินทิเกรตจึงขึ้นกับฟังก์ชัน $f(x_i)$ และ อันดับของฟังก์ชันพหุนามที่นำมาใช้ [1]

4.1 หลักเกณฑ์รูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าและรูปสี่เหลี่ยมคางหมู

(the rectangle and trapezoid rules)

ให้ $f(x)$ เป็นฟังก์ชันที่นิยามบนช่วงปิด $[a,b]$ แบ่ง $[a,b]$ ออกเป็นช่อง จำนวน n ช่อง $[x_i,x_{i+1}]$ $i=1,2,...,n$ ให้ $x_1=a$, $x_{n+1}=b$ และ $x_1<x_2<x_3<x_4<...<x_{n+1}$ ดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1

ให้ $h_i = x_{i+1} - x_i$ เป็นความกว้างของช่อง (panel width) ซึ่งกรณีนี้ให้เท่ากันหมดทุกช่อง อินทิกรัลจำกัดเขต (definite integral) ที่ต้องการประมาณค่าคือ

$$I(f) = \int_a^b f(x)dx \qquad (4.1)$$

$I(f)$ ในสมการ (4.1) สามารถเขียนในรูปของผลบวกของอินทิกรัลในช่องเล็กๆ (I_i)

$$I(f) = \sum_{i=1}^{n} I_i \tag{4.2}$$

เมื่อ $$I_i = I_i(f) = \int_{x_i}^{x_{i+1}} f(x)\,dx \tag{4.3}$$

พิจารณานิยามต่อไปนี้ [1]

หลักเกณฑ์การประมาณพื้นที่ (quadrature rule) เป็นสูตรที่ใช้ประมาณค่า I_i บนแต่ละช่อง

หลักเกณฑ์การประมาณพื้นที่ประกอบ (composite quadrature rule) เป็นสูตรที่ใช้รวม I_i เข้าด้วยกันเพื่อให้ได้ค่าอินทิกัล $I(f)$ ในสมการ (4.2) หลักเกณฑ์การประมาณพื้นที่ที่ง่ายที่สุดคือ หลักเกณฑ์รูปสี่เหลี่ยมผืนผ้า (rectangle rule) และสี่เหลี่ยมคางหมู (trapezoid rule)

หลักเกณฑ์รูปสี่เหลี่ยมผืนผ้า ใช้ค่าฟังก์ชันที่ตำแหน่งกึ่งกลางของช่อง $(\bar{x}_i)$ โดย

$$\bar{x}_i = \frac{x_i + x_{i+1}}{2}, \quad i = 1, 2, \ldots, n \tag{4.4}$$

กรณีนี้เราประมาณค่า I_i ด้วยพื้นที่สี่เหลี่ยมผืนผ้าที่มีฐานเป็น h_i และความสูงเป็น $f(\bar{x}_i)$ ดังนั้น หลักเกณฑ์การประมาณพื้นที่สี่เหลี่ยมผืนผ้าเป็น

$$I_i \approx h_i f(\bar{x}_i) \tag{4.5}$$

และหลักเกณฑ์การประมาณพื้นที่ประกอบรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าที่เป็น

$$I(f) \approx R(f) = \sum_{i=1}^{n} h_i f(\bar{x}_i) \tag{4.6}$$

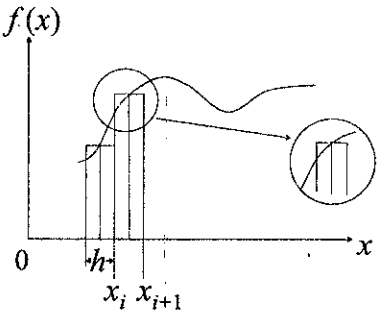
หลักเกณฑ์รูปสี่เหลี่ยมคางหมู ใช้ค่าฟังก์ชันที่จุดปลายทั้งสองของช่อง วิธีนี้ประมาณ I_i โดยพื้นที่สี่เหลี่ยมคางหมูที่มีฐานเป็น h_i และความสูงแปรผันเชิงเส้นจาก $f(x_i)$ ทางซ้ายไป $f(x_{i+1})$ ทางขวา ดังนั้น

$$I_i \approx h_i \frac{f(x_i) + f(x_{i+1})}{2} \tag{4.7}$$

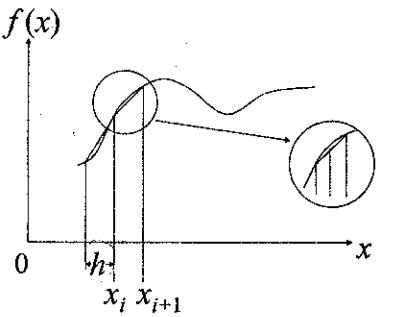
และ หลักเกณฑ์การประมาณพื้นที่ประกอบรูปสี่เหลี่ยมคางหมูเป็น

$$I(f) \approx T(f) = \sum_{i=1}^{n} h_i \frac{f(x_i) + f(x_{i+1})}{2} \tag{4.8}$$

การอินทิเกรตเชิงตัวเลขทั้งสองวิธีแสดงในรูปที่ 4.2 และ 4.3 ตามลำดับ



รูปที่ 4.2



รูปที่ 4.3

ความแม่นยำในการประมาณค่าอินทิกรัลขึ้นกับความถี่ของช่อง ถ้าขนาดช่อง h เล็ก ความถี่ของช่องมาก ทำให้การอินทิเกรตโดยทั้งสองวิธีนี้แม่นยำมากขึ้นด้วย ในทางปฏิบัติเราแบ่งช่องโดยเริ่มจากความกว้างของช่องจาก a ไป b ก่อน จากนั้นทำซ้ำ (iterate) โดยแบ่งช่องให้เล็กลงเป็นครึ่งหนึ่งไปเรื่อย ๆ $h = (b-a)/2$, $h = (b-a)/4$,..., $h = (b-a)/n$ จนกว่าความแตกต่างระหว่างค่าที่คำนวณได้ในรอบที่ $n-1$ กับค่าที่คำนวณได้ในรอบ n น้อยกว่าค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมจึงถือว่าการอินทิเกรตลู่เข้าสู่ผลเฉลย ค่าที่คำนวณได้ในรอบสุดท้ายเป็นผลเฉลย สรุปขั้นตอนการอินทิเกรตโดยวิธีนี้ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 การอินทิเกรตเชิงตัวเลขโดยแบ่งช่องเล็กลงครึ่งหนึ่งไปเรื่อย ๆ [2]

x_1	x_2	
$f(x_1)$	$f(x_2)$	$S_1 \leftarrow \frac{f(x_1)+f(x_2)}{2}$
	$f(x_1+\frac{h}{2})$	$S_1 \leftarrow S_1 + f(x_1+\frac{h}{2})$
$f(x_1+\frac{h}{4})$	$f(x_1+\frac{3h}{4})$	$S_1 \leftarrow S_1 + f(x_1+\frac{h}{4}) + f(x_1+\frac{3}{4}h)$

รหัสเทียมที่ 4.1 การอินทิเกรตเชิงตัวเลขโดยหลักเกณฑ์รูปสี่เหลี่ยมคางหมู

1) *Read* x_1, x_2, e

Remarks : x_1 *and* x_2 *are the two end points of the interval.* e *is the allowed error in the integration*

2) $h = x_2 - x_1$
3) $S_1 = (f(x_1) + f(x_2))/2$
4) $S_0 = 0$
5) $i = 1$
6) *while* $|(S_1 - S_0)/S_1| > e$ *do*
   begin
7) $S_0 = S_1$
8) $x = x_1 + h/2$
9) *for* $j = 1$ *to* i *do*
   begin
10) $S_1 = S_1 + f(x)$
11) $x = x + h$
   end
12) $i = 2 \times i$
13) $h = h/2$
   end
14) $int = S_1 \times h$
15) *write* int, h
16) *end*

ตัวอย่างที่ 4.1 จงประมาณค่าของอินทิกรัล $\int_0^1 f(x)dx$ โดยใช้หลักเกณฑ์รูปสี่เหลี่ยมคางหมู และค่าฟังก์ชันในตารางต่อไปนี้

x	$f(x)$
0.0	1.00000
0.2	0.99335
0.4	0.97355
0.6	0.94107
0.8	0.89670
1.0	0.84147

วิธีทำ จากสูตร

$$T(f)=\sum_{i=1}^{n} h_i \frac{f(x_i)+f(x_{i+1})}{2}$$

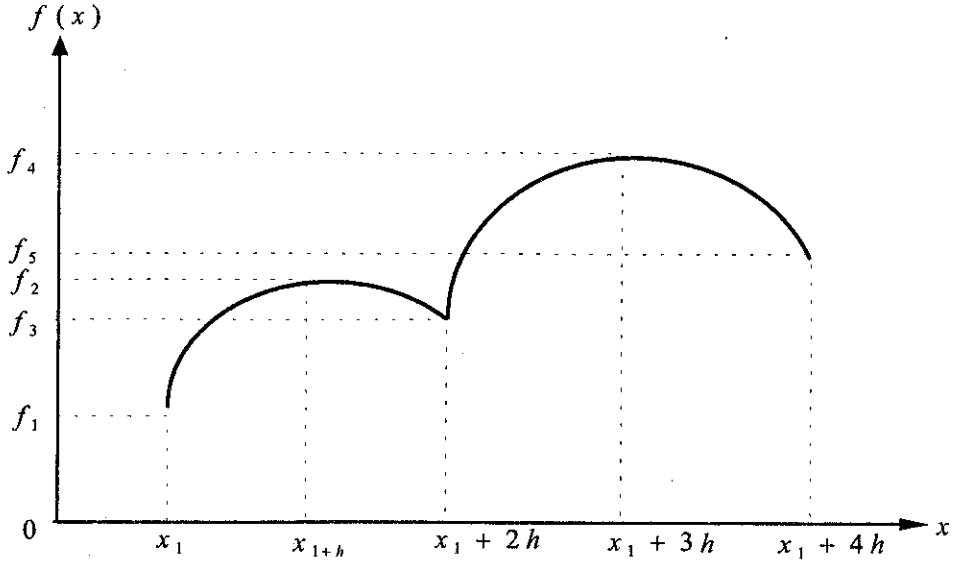
และจากตารางพบว่า $h=0.2$ ดังนั้น

$$\begin{aligned} T(f) &= [0.2\sum_{i=2}^{5} f(x_i)]+(0.1)[f(x_1)+f(x_6)] \\ &= (0.2)(3.80467) + (0.1)(1.84147) \\ &= 0.94508 \end{aligned}$$

ได้ค่าประมาณของอินทิกรัลตามต้องการ

4.2 หลักเกณฑ์ของซิมป์สัน (Simpson's rule)

การอินทิเกรตเชิงตัวเลขโดยหลักเกณฑ์ของซิมป์สันประมาณ $f(x)$ โดยใช้ฟังก์ชันพหุนามอันดับสอง (quadratic function) และใช้ค่าฟังก์ชันสามค่าเป็นฐานในการคำนวณ พิจารณารูปที่ 4.4 [2]



รูปที่ 4.4

จากรูปที่ 4.4

$$\int_{x_1}^{x_1+nh} f(x)dx \approx S(f) = \sum_{i=1,3,5,..}^{n-2} \int_{x_i}^{x_{i+2h}} \left[f_i + \frac{\Delta f_i}{h}(x-x_i) + \frac{\Delta^2 f_i}{2h^2}(x-x_i)(x-x_i-h) \right] dx \tag{4.9}$$

Δf_i ในสมการ (4.9) คือผลต่างอันตะข้างหน้า (forward finite difference) ของฟังก์ชัน ซึ่งจะศึกษาในรายละเอียดในบทต่อ ๆ ไป อินทิเกรตสมการ (4.9) ได้

$$S(f) = \sum_{i=1,3,5,..}^{n-2} \frac{h}{3}\{f_1 + 4f_{i+1} + f_{i+2}\} = \frac{h}{3}\{f_1 + 4f_2 + 2f_3 + 4f_4 + 2f_5 + 4f_6 + ...\} \tag{4.10}$$

พิสูจน์หลักเกณฑ์ของซิมป์สันโดยวิธีเทียบสัมประสิทธิ์ (method of undetermined coefficient) โดยเริ่มจากสูตร

$$S(f) = af_1 + bf_2 + cf_3 \tag{4.11}$$

เมื่อ f_1, f_2 และ f_3 เป็นค่าฟังก์ชันที่ต้องการอินทิเกรตที่จุด $x_1, x_1 + h$ และ $x_1 + 2h$ ตามลำดับ a, b และ c ในสมการ (4.11) เป็นสัมประสิทธิ์ที่ต้องการหา พิจารณากรณีต่อไปนี้

1) ให้ f_1, f_2 และ f_3 มีค่าเป็น 1 แทนในสมการ (4.11)

$$S_0 = a + b + c \tag{4.12}$$

อินทิเกรต $f(x) = 1$ ในช่วง 0 ถึง $2h$ ได้ผลลัพธ์เป็น

$$\int_0^{2h} 1\,dx = x\Big]_0^{2h} = 2h \tag{4.13}$$

ดังนั้น

$$S_0 = a + b + c = 2h \tag{4.14}$$

2) ให้ f_1, f_2 และ f_3 เป็น x แทนในสมการ (4.11)

$$S_1 = a\,0 + bh + 2ch \tag{4.15}$$

อินทิเกรต $f(x) = x$ ในช่วง 0 ถึง $2h$ ได้ผลลัพธ์เป็น

$$\int_0^{2h} x\,dx = \frac{x^2}{2}\Big]_0^{2h} = 2h^2 \tag{4.16}$$

สมการ (4.15) เท่ากับสมการ (4.16)

$$S_1 = bh + 2ch = 2h^2 \tag{4.17}$$

3) ให้ f_1, f_2 และ f_3 เป็น x^2 แทนในสมการ (4.11)

$$S_2 = a0 + bh^2 + c4h^2 \tag{4.18}$$

อินทิเกรต $f(x) = x^2$ ในช่วง 0 ถึง $2h$ ได้ผลลัพธ์เป็น

$$\int_0^{2h} x^2\,dx = \frac{x^3}{3}\Big]_0^{2h} = \frac{8}{3}h^3 \tag{4.19}$$

สมการ (4.18) เท่ากับสมการ (4.19)

$$S_2 = bh^2 + c4h^2 = \frac{8}{3}h^3 \tag{4.20}$$

สมการ (4.14) สมการ (4.17) และ สมการ (4.20) เป็นระบบสมการเชิงเส้นมีผลเฉลยเป็น

$$a = \frac{h}{3}, \quad b = \frac{4h}{3} \quad \text{และ} \quad c = \frac{h}{3}$$

ดังนั้น

$$S = \frac{h}{3}(f_1 + 4f_2 + f_3) \qquad (4.21)$$

สมการ (4.21) เป็นสูตรที่ใช้อินทิเกรตโดยหลักเกณฑ์ของซิมป์สัน

ตัวอย่างที่ 4.2 จงอินทิเกรตฟังก์ชันต่อไปนี้ในช่วง $a = 0$ ถึง $b = 0.8$ โดยใช้หลักเกณฑ์ของซิมป์สัน

$$f(x) = 0.2 + 25x - 200x^2 + 675x^3 - 900x^4 + 400x^5$$

วิธีทำ จากสมการ (4.21) และค่าฟังก์ชันที่ $x = 0.0,\ 0.4,\ 0.8$

$$f(0) = 0.2,\ f(0.4) = 2.456 \text{ และ } f(0.8) = 0.232$$

ดังนั้น

$$S = 0.8\frac{0.2 + 4(2.456) + 0.232}{6} = 1.367467$$

เป็นค่าประมาณของอินทิกรัล

การปรับปรุงหลักเกณฑ์ของซิมป์สัน ทำได้โดยวิธีคล้ายกับหลักเกณฑ์รูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าและสี่เหลี่ยมคางหมู คือเริ่มจากช่องที่มีขนาดใหญ่สุดก่อน จากนั้นแบ่งครึ่งช่องไปเรื่อย ๆ จนกว่าการแบ่งช่องในรอบที่ $n-1$ ให้ค่าที่คำนวณได้ไม่ต่างจากการแบ่งช่องในรอบที่ n หรือต่างกันภายใต้เงื่อนไขค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมจึงยุติ พิจารณาตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่างที่ 4.3 จงใช้หลักเกณฑ์ของซิมป์สันคำนวณค่าประมาณของอินทิกรัลต่อไปนี้

$$\int_0^1 x \ln(1+x)dx$$

วิธีทำ แบ่งช่องให้มีขนาดเล็กลงครึ่งหนึ่งในแต่ละรอบการคำนวณ และให้ค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.001 ได้ผลดังตาราง

	x_i	$f(x_i)$
$n=1,\quad h=1.00$		
	0.00000	0.00000
	1.00000	0.69315
$n=2,\quad h=0.50$		
	0.50000	0.20273
$n=4,\quad h=0.25$		
	0.25000	0.05579
	0.75000	0.41971
$n=8,\quad h=0.125$		
	0.12500	0.01472
	0.37500	0.11942
	0.62500	0.30344
	0.87500	0.55003

การคำนวณสิ้นสุดเมื่อผ่านไป 4 รอบ ได้ค่าประมาณของอินทิกรัลเป็น 0.25

ตัวอย่างที่ 4.4 จงใช้หลักเกณฑ์ของซิมป์สัน คำนวณอินทิกรัลในตัวอย่างที่ 4.2 ในช่วง $a=0$ ถึง $b=0.8$

วิธีทำ จากการคำนวณพบว่า เมื่อให้ค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.00001 ได้ผลดังตาราง

		x_i	$f(x_i)$
$n=1,$	$h=0.80$		
		0.00000	0.20000
		0.80000	0.23197
$n=2,$	$h=0.40$		
		0.40000	2.45599
$n=4,$	$h=0.20$		
		0.20000	1.28800
		0.60000	3.46402
$n=8,$	$h=0.10$		
		0.10000	1.28900
		0.30000	1.60700
		0.50000	3.32500
		0.70000	2.36301
$n=16,$	$h=0.05$		
		0.05000	1.02887
		0.15000	1.30288
		0.25000	1.37188
		0.35000	1.98588
		0.45000	2.93488
		0.55000	3.52888
		0.65000	3.07788
		0.75000	1.37187

การคำนวณสิ้นสุดเมื่อผ่านไป 5 รอบ โดยได้ค่าประมาณของอินทิกรัลเป็น 1.64053 ซึ่งแตกต่างจากผลการคำนวณในตัวอย่างที่ 4.2 เนื่องจากช่องในตัวอย่างนี้มีขนาดเล็กกว่าทำให้มีความแม่นยำสูงกว่า

รหัสเทียมที่ 4.2 การอินทิเกรตเชิงตัวเลขโดยใช้หลักเกณฑ์ของซิมป์สัน

1) *Read* x_1, x_2, e
2) $h = (x_2 - x_1)/2$
3) $i = 2$
4) $S_1 = f(x_1) + f(x_2)$
5) $S_2 = 0$
6) $S_4 = f(x_2 + h)$
7) $I_0 = 0$
8) $int = (S_1 + 4S_4) \times h/3$
9) *while* $|(int - I_0)/int| > 0$ *do*
   begin
10) $S_2 = S_2 + S_4$

Remarks: S_2 *stores computed functional value and* S_4 *is the value computed in the new iteration.*

11) $S_4 = 0$
12) $x = x_1 + h/2$
13) *for* $j = 1$ *to* i *do*
    begin
14) $S_4 = S_4 + f(x)$
15) $x = x + h$
    end
16) $h = h/2$
17) $i = 2 \times i$
18) $I_0 = int$
19) $int = (S_1 + 2S_2 + 4S_4) \times h/3$
   end
20) *write* int, h
21) *stop*

4.3 ตัวเลขโคทส์ (cotes number)

สังเกตว่าสมการ (4.21) มีสัมประสิทธิ์ 1, 4 และ 1 คูณอยู่กับ f_1, f_2 และ f_3 ตัวเลข 1, 4 และ 1 เป็นตัวเลขโคทส์ [3] เราอาจประมาณค่าอินทิกรัลโดยใช้ตัวเลขโคทส์ซึ่งเป็นสัมประสิทธิ์ A_j ในสูตรต่อไปนี้

$$\int_0^{nh} F(x)dx \approx \frac{nh}{N}\sum_{j=1}^{n+1} A_j F(x_j) \qquad (4.22)$$

ในการประมาณอินทิกรัลโดยใช้ตัวเลขโคทส์ เราแบ่งช่องบนพิกัดที่หนึ่งให้มีขนาดเท่าๆ กันตลอดช่วงเหมือนหลักเกณฑ์รูปสี่เหลี่ยมผืนผ้า หลักเกณฑ์รูปสี่เหลี่ยมคางหมู และหลักเกณฑ์ของซิมป์สัน ตัวอย่างสัมประสิทธิ์ตัวเลขโคทส์ 7 ตัวแรกแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 สัมประสิทธิ์ตัวเลขโคทส์ 7 ตัวแรก [3]

n	N	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7
1	2	1	1			(Trapezoid rule)		
2	6	1	4	1		(Simpson's rule)		
3	8	1	3	3	1			
4	90	7	32	12	32	7		
5	288	19	75	50	50	75	19	
6	840	41	216	27	272	27	216	41

พิจารณาตัวอย่างการอินทิเกรตโดยใช้พิกัดที่หนึ่งจำนวนเจ็ดจุด $(n = 6)$ กรณีนี้เขียนสมการ (4.22) ใหม่เป็น

$$\int_0^{6h} F(x)dx \approx \frac{6h}{840}[41F(0) + 216F(h) + 27F(2h) + 272F(3h) + 27F(4h) + 216F(5h) + 41F(6$$

(4.23)

ตัวอย่างที่ 4.5 จงประยุกต์สมการ (4.23) คำนวณค่าประมาณของอินทิกรัล

$$\int_0^{1.2} e^x dx$$

วิธีทำ เมื่อ $n = 6$ และ $h = 0.2$ แทนค่าในสมการ (4.23)

$$\int_0^{1.2} e^x dx \approx \frac{6(0.2)}{840}\left[41e^0 + 216e^{0.2} + 27e^{0.4} + 272e^{0.6} + 27e^{0.8} + 216e^{1.0} + 41e^{1.2}\right]$$

ดังนั้น $$\int_0^{1.2} e^x dx \approx 2.320116928$$

อินทิเกรต $\int_0^{12} e^x dx$ โดยวิธีเชิงวิเคราะห์ให้ผลเป็น $e^{1.2} - e^0 = 2.3201169227$ ซึ่งใกล้เคียงกับวิธีเชิงตัวเลข

จากการศึกษาพบว่า ค่าคลาดเคลื่อนสำหรับสูตรโคทส์ที่ใช้พิกัดที่หนึ่ง (abcissa) เจ็ดจุดจะน้อยกว่า

$$6.4\times10^{-10}(nh)^9 F^{(8)}(x) \qquad (4.24)$$

$F^{(8)}(x)$ ในสมการ (4.24) เป็นอนุพันธ์อันดับที่ 8 ซึ่งเป็นอันดับสูงสุดของ $F(x)$ ดังนั้น ในตัวอย่างที่ 4.3 ค่าคลาดเคลื่อนเป็น $6.4\times10^{-10}(1.2)^9 e^{1.2} = 11\times10^{-9}$ ซึ่งน้อยยิ่ง

เราสามารถดัดแปลงสมการ (4.22) เพื่อให้การอินทิเกรตอยู่บนช่วง $[a,b]$ โดย

$$\int_a^b F(x)\,dx = \int_a^{a+nh} F(x)dx \approx \frac{nh}{N}\sum_{j=1}^{n+1} A_j F(a+(j-1)h) \qquad (4.25)$$

4.4 สูตรการประมาณพื้นที่เกาส์เซียน (Gaussian quadrature formula)

ในการประยุกต์วิธีตัวเลขโคทส์กับการอินทิเกรต เราแบ่งพิกัดที่หนึ่งให้มีช่วงเท่า ๆ กัน โดยสามารถเลือกสัมประสิทธิ์เพื่อให้การคำนวณมีความแม่นยำสูงได้ตามต้องการ ส่วนวิธีการประมาณพื้นที่เกาส์เซียนที่จะกล่าวต่อไปนี้ เราสามารถกำหนดทั้งสัมประสิทธิ์และพิกัดที่หนึ่งได้ โดยการแบ่งพิกัดที่หนึ่งไม่จำเป็นต้องมีช่วงเท่ากัน วิธีนี้ทำให้ความแม่นยำในการประมาณค่าอินทิกรัลสูงขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งในช่วงที่ฟังก์ชันเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว

สูตรการประมาณพื้นที่เกาส์เซียนเป็น [3]

$$\int_a^b w(x)F(x)dx \approx \sum_{j=1}^{n} A_j F(x_j) \tag{4.26}$$

$w(x)$ ในสมการ (4.26) เป็นฟังก์ชันน้ำหนัก (weighting function) A_j เป็นสัมประสิทธิ์ และ x_j เป็นพิกัดที่หนึ่ง ฟังก์ชันน้ำหนักและพิกัดที่หนึ่งคำนวณจากฟังก์ชันพหุนามเชิงตั้งฉาก (orthogonal polynomial) ตัวอย่างพหุนามเชิงตั้งฉากที่ใช้ในวิธีการประมาณพื้นที่เกาส์เซียนแสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 พหุนามเชิงตั้งฉากสำหรับวิธีการประมาณพื้นที่เกาส์เซียน

พหุนาม	a	b	$w(x)$
เลอจองด์ (Legendre)	-1	1	1
เลอร์แกร์ (Leguerre)	0	$+\infty$	e^{-x}
แฮร์มิต (Hermite)	$-\infty$	$+\infty$	e^{-x^2}
เชบิเชฟ (Chebyshev)	-1	1	$\frac{1}{\sqrt{1-x^2}}$

4.4.1 สูตรการประมาณพื้นที่เกาส์-เลอจองด์ (Gauss-Legendre quadrature formula)

ตัวอย่างพหุนามเลอจองด์สี่ตัวแรกคือ

$$\begin{aligned} P_0(x) &= 1 \\ P_1(x) &= x \\ P_2(x) &= \frac{1}{2}(3x^2 - 1) \\ P_3(x) &= \frac{1}{2}(5x^3 - 3x) \\ P_4(x) &= \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3) \end{aligned} \tag{4.27}$$

พหุนามเลอจองด์ระดับขั้นใด ๆ สามารถเขียนจากพหุนามเลอจองด์ที่มีระดับขั้นต่ำกว่าได้ โดยใช้ความสัมพันธ์เวียนเกิด (recurrence relation)

$$P_n(x) = \left(\frac{2n-1}{n}\right)xP_{n-1}(x) - \left(\frac{n-1}{n}\right)P_{n-2}(x) \tag{4.28}$$

ตัวอย่างเช่น เมื่อ $n = 2$

$$P_2(x) = \frac{4-1}{2}xP_1(x) - \left(\frac{2-1}{2}\right)P_0(x)$$

$$= \frac{3}{2}x^2 - \frac{1}{2}$$

ดังนั้น $P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$ เป็นจริงดังสมการ (4.27)

พหุนามเลอจองด์เป็นพหุนามเชิงตั้งฉากในช่วงพิกัดที่หนึ่งระหว่าง $[-1, 1]$ โดยเงื่อนไขเชิงตั้งฉากของพหุนามเลอจองด์เป็น

$$\int_{-1}^{1} P_m(x)P_n(x)\,dx = \begin{cases} 0 & \text{เมื่อ} \quad n \neq m \\ \frac{2}{2n+1} & \text{เมื่อ} \quad n = m \end{cases} \tag{4.29}$$

พิสูจน์เงื่อนไขสมการ (4.29) เมื่อ $m = n = 1$

$$\int_{-1}^{1} x^2\,dx = \frac{x^3}{3}\Bigg|_{-1}^{1} = \frac{2}{3}$$

และกรณี $m = 0$ และ $n = 1$

$$\int_{-1}^{1} x\,dx = \frac{x^2}{2}\Bigg|_{-1}^{1} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$$

รากของพหุนามเลอจองด์ $P_n(x)$ เป็นค่าจริง และไม่มีสภาพซ้อนสถานะ (non-degenerate) ในช่วง $[-1, 1]$ สูตรการประมาณพื้นที่กรณีพหุนามเลอจองด์เป็น

$$\int_{-1}^{1} F(x)\,dx \approx \sum_{j=1}^{n} A_j F(x_j) \tag{4.30}$$

โดยมีพิกัดที่หนึ่งเป็นรากของ $P_n(x)$ และสัมประสิทธิ์เป็นตามสมการ

$$A_j = \frac{2}{\left[P_n'(x_j)\right]^2 (1-x_j^2)} \tag{4.31}$$

ตัวอย่างที่ 4.6 จงเขียนสูตรการประมาณพื้นที่เกาส์-เลอจองด์โดยใช้พิกัดที่หนึ่งสามจุด จากนั้นประยุกต์สูตรที่ได้ อินทิเกรต $f(x)$ ในช่วง $x=-1$ ถึง $x=1$ เมื่อ $f(x)$ เป็น x^4, x^5 และ x^6 ตามลำดับ

วิธีทำ เริ่มจาก

$$P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x) \qquad \text{ดังนั้น} \qquad P_3'(x) = \frac{15x^2}{2} - \frac{3}{2}$$

หาผลเฉลยเมื่อ $P_3(x)=0$ พบว่า $P_3(x)$ มีรากสามค่าคือ $\pm\sqrt{0.6}$ และ 0 ให้ $x_1=-\sqrt{0.6}$, $x_2=0$ และ $x_3=\sqrt{0.6}$ คำนวณสัมประสิทธิ์เมื่อ $x_1=-\sqrt{0.6}$

$$A_1 = \frac{2}{\left[P_3'(x_1)\right]^2 (1-x_1^2)} = \frac{5}{9}$$

ในทำนองเดียวกัน $A_2 = \frac{8}{9}$ และ $A_3 = \frac{5}{9}$ แทนสัมประสิทธิ์และพิกัดที่หนึ่งในสูตรการประมาณพื้นที่เกาส์-เลอจองด์ในสมการ (4.30)

$$\int_{-1}^{1} F(x)\,dx \approx \frac{5}{9}F(-\sqrt{0.6}) + \frac{8}{9}F(0) + \frac{5}{9}F(\sqrt{0.6})$$

กรณี $F(x) = x^4$

$$\int_{-1}^{1} x^4 dx \approx \frac{5}{9}(-\sqrt{0.6})^4 + 0 + \frac{5}{9}(\sqrt{0.6})^4$$

$$\approx \frac{2(5)(0.6)^2}{9} = \frac{2}{5} = 0.4$$

กรณี $F(x) = x^5$

$$\int_{-1}^{1} x^5 dx \approx \frac{5}{9}(-\sqrt{0.6})^5 + 0 + \frac{5}{9}(\sqrt{0.6})^5$$

$$\approx 0$$

และ เมื่อ $F(x) = x^6$

$$\int_{-1}^{1} x^6 dx \approx \frac{5}{9}(-\sqrt{0.6})^6 + \frac{8}{9}(0) + \frac{5}{9}(\sqrt{0.6})^6$$

$$\approx \frac{6}{25} = 0.24$$

ตัวอย่างสัมประสิทธิ์และพิกัดที่หนึ่งสำหรับวิธีการประมาณพื้นที่เกาส์-เลอจองด์แสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 สัมประสิทธิ์และพิกัดที่หนึ่งสำหรับวิธีการประมาณพื้นที่เกาส์-เลอจองด์ [3]

n	x_j	A_j
2	±0.57735 02691 89626	1.00000 00000 00000
3	±0.77459 66692 41483	0.55555 55555 55556
	0.00000 00000 00000	0.88888 88888 88889
4	±0.86113 63115 94053	0.34785 48451 37454
	±0.33998 10435 84856	0.65214 51548 62546
5	±0.90617 98459 38664	0.23692 68850 56189
	±0.53846 93101 05683	0.47862 86704 99366
	0.00000 00000 00000	0.56888 88888 88889
6	±0.93246 95142 03152	0.17132 44923 79170
	±0.66120 93864 66265	0.36076 15730 48139
	±0.23861 91860 83197	0.46791 39345 72691

กรณีที่การอินทิเกรตทำบนช่วง $[a, b]$ สูตรการประมาณพื้นที่เกาส์-เลอจองด์แปลงเป็น

$$\int_a^b F(x)\,dx \approx \frac{b-a}{2}\sum_{j=1}^{n} A_j F\left\{\frac{a+b}{2} + \frac{b-a}{2}x_j\right\} \qquad (4.32)$$

ตัวอย่างที่ 4.7 จงใช้วิธีการประมาณพื้นที่เกาส์-เลอจองด์ที่ใช้พิกัดที่หนึ่งสามจุด ประมาณอินทิกรัลต่อไปนี้

$$\int_0^1 x^5 dx$$

วิธีทำ เนื่องจาก $a=0$ และ $b=1$ ใช้สมการ (4.32)

$$\int_0^1 x^5 dx \approx \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{3} A_j F\left\{\frac{1}{2}+\frac{x_j}{2}\right\}$$

สำหรับพิกัดที่หนึ่งสามจุด

$$\int_0^1 x^5 dx \approx \frac{1}{2}\left\{\frac{5}{9}\left(\frac{1}{2}-\frac{\sqrt{0.6}}{2}\right)^5+\frac{8}{9}\left(\frac{1}{2}+0\right)^5+\frac{5}{9}\left(\frac{1}{2}+\frac{\sqrt{0.6}}{2}\right)^5\right\}$$

$$\approx 0.16667$$

เทียบกับผลลัพธ์ที่ได้จากการอินทิเกรตโดยวิธีเชิงวิเคราะห์

$$\int_0^1 x^5 dx = \frac{1}{6} \approx 0.16667$$

4.4.2 สูตรการประมาณพื้นที่เกาส์-เลอแกร์ (Gauss-Leguerre quadrature formula)

พหุนามเลอแกร์ $L_n(x)$ เป็นพหุนามเชิงตั้งฉากบนช่วง $[0,\infty]$ และมีฟังก์ชันน้ำหนักเป็น $w(x)=e^{-x}$ เงื่อนไขเชิงตั้งฉากของพหุนามเลอแกร์คือ

$$\int_0^\infty e^{-x}L_n(x)L_m(x)\,dx=\begin{cases}0 & \text{เมื่อ } m\neq n\\ \text{ค่าคงที่} & \text{เมื่อ } m=n\end{cases} \tag{4.33}$$

ตัวอย่างพหุนามเลอแกร์สี่ตัวแรกคือ

$$\begin{aligned}L_0(x)&=1\\ L_1(x)&=-x+1\\ L_2(x)&=x^2-4x+2\\ L_3(x)&=-x^3+9x^2-18x+6\end{aligned} \tag{4.34}$$

พหุนามเลอแกร์ระดับขั้นใด ๆ สามารถเขียนจากพหุนามเลอแกร์ระดับขั้นต่ำกว่าได้ โดยใช้ความสัมพันธ์เวียนเกิด

$$L_n(x) = (2n-x-1)L_{n-1}(x) - (n-1)^2 L_{n-2}(x) \tag{4.35}$$

ตัวอย่างเช่น เมื่อ $n=2$

$$\begin{aligned} L_2 &= (4-x-1)L_1(x) - L_0(x) \\ &= (3-x)L_1(x) - L_0(x) \end{aligned}$$

เพราะฉะนั้น $L_2 = x^2 - 4x + 2$ สอดคล้องกับสมการ (4.34) สูตรการประมาณพื้นที่เป็น

$$\int_0^\infty e^{-x}F(x)\,dx \approx \sum_{j=1}^{n} A_j F(x_j) \tag{4.36}$$

x_j ในสมการ (4.36) เป็นรากพหุนามเลอแกร์ $L_n(x_j)$ ซึ่งมีสัมประสิทธิ์เป็น

$$A_j = \frac{(n!)^2}{x_j\left[L_n'(x_j)\right]^2} \tag{4.37}$$

ตัวอย่างสัมประสิทธิ์และพิกัดที่หนึ่งแสดงในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 สัมประสิทธิ์และพิกัดที่หนึ่งสำหรับสูตรการประมาณพื้นที่เกาส์-เลอแกร์ [3]

n	x_j	A_j
2	0.585786437627	0.853553390593
	3.414213562373	0.146446609407
3	0.415774556783	0.711093009929
	2.294280360279	0.278517733569
	6.289945082937	0.010389256502
4	0.322547689619	0.603154104342
	1.745761101158	0.357418692438
	4.536620296921	0.038887908515
	9.395070912301	0.000539294706
5	0.263560319718	0.521755610583
	1.413403059107	0.398666811083
	3.596425771041	0.075942449682
	7.085810005859	0.003611758680
	12.640800844276	0.000023369972

4.4.3 สูตรการประมาณพื้นที่เกาส์-แฮร์มิต (Gauss - Hermite quadrature formula)

พหุนามแฮร์มิต $H_m(x)$ เป็นพหุนามเชิงตั้งฉากบนช่วง $[-\infty, \infty]$ มีฟังก์ชันน้ำหนักเป็น

$$w(x) = e^{-x^2} \tag{4.38}$$

เงื่อนไขเชิงตั้งฉากของพหุนามแฮร์มิตคือ

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} H_m(x) H_n(x) dx = \begin{cases} 0 & \text{เมื่อ} \quad n \neq m \\ \text{ค่าคงที่} & \text{เมื่อ} \quad n = m \end{cases} \tag{4.39}$$

ตัวอย่างพหุนามแฮร์มิตสี่ตัวแรกคือ

$$\begin{aligned} H_0(x) &= 1 \\ H_1(x) &= 2x \\ H_2(x) &= 4x^2 - 2 \\ H_3(x) &= 8x^3 - 12x \end{aligned} \tag{4.40}$$

พหุนามแฮร์มิตระดับขั้นใด ๆ สามารถเขียนจากพหุนามแฮร์มิตระดับขั้นต่ำกว่าได้โดยใช้ความสัมพันธ์เวียนเกิด

$$H_n(x) = 2xH_{n-1}(x) - 2(n-1)H_{n-2}(x) \tag{4.41}$$

ตัวอย่าง เช่น เมื่อ $n = 2$

$$\begin{aligned} H_2(x) &= 2xH_1(x) - 2H_0(x) \\ &= 4x^2 - 2 \end{aligned}$$

ซึ่งสอดคล้องกับสมการ (4.40)

สูตรการประมาณพื้นที่เกาส์-แฮร์มิตมีรูปเป็น

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} F(x)\, dx = \sum_{j=1}^{n} A_j F(x_j) \tag{4.42}$$

และมีสัมประสิทธิ์เป็น

$$A_j = \frac{2^{n+1} n! \sqrt{\pi}}{[H_n'(x_j)]^2} \tag{4.43}$$

ตัวอย่างพิกัดที่หนึ่งและสัมประสิทธิ์สำหรับสูตรการประมาณพื้นที่เกาส์-แฮร์มิต แสดงในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 พิกัดที่หนึ่งและสัมประสิทธิ์สำหรับสูตรการประมาณพื้นที่เกาส์-แฮร์มิต [3]

n	x_j	A_j
2	±0.707106781187	0.886226925453
3	0.000000000000	1.181635900604
	±1.224744871392	0.295408975151
4	±0.524647623275	0.804914090006
	±1.650680123886	0.081312835447
5	0.000000000000	0.945308720483
	±0.958572464614	0.393619323152
	±2.020182870456	0.019953242059
6	±0.436077411928	0.724629595224
	±1.335849074014	0.157067320323
	±2.350604973674	0.004530009906

4.4.4 สูตรการประมาณพื้นที่เกาส์-เชบิเชฟ (Gauss-Chebyshev quadrature formula)

พหุนามเชบิเชฟ $T_n(x)$ เป็นพหุนามเชิงตั้งฉากบนช่วง $[-1, 1]$ มีฟังก์ชันน้ำหนักเป็น

$$w(x) = \frac{1}{\sqrt{1-x^2}} \tag{4.44}$$

เงื่อนไขเชิงตั้งฉากของพหุนามเชบิเชฟเป็น

$$\int_{-1}^{1} \frac{T_m(x)T_n(x)\,dx}{\sqrt{1-x^2}} = \begin{cases} 0 & \text{เมื่อ } m \neq n \\ \text{ค่าคงที่} & \text{เมื่อ } m = n \end{cases} \tag{4.45}$$

ตัวอย่างพหุนามเชบิเชฟสี่ตัวแรกเป็น

$$\begin{aligned} T_0(x) &= 1 \\ T_1(x) &= x \\ T_2(x) &= 2x^2 - 1 \\ T_3(x) &= 4x^3 - 3x \end{aligned} \tag{4.46}$$

ฟังก์ชันพหุนามเชบิเชฟใด ๆ สามารถเขียนจากพหุนามเชบิเชฟระดับขั้นต่ำกว่าได้โดยใช้ความสัมพันธ์เวียนเกิด

$$T_n(x) = 2xT_{n-1}(x) - T_{n-2}(x) \tag{4.47}$$

ตัวอย่างเช่น เมื่อ $n = 2$

$$T_2(x) = 2x^2 - 1$$

ซึ่งสอดคล้องกับสมการ (4.46)

สูตรการประมาณพื้นที่เกาส์-เชบิเชฟเป็น

$$\int_{-1}^{1} \frac{F(x)}{\sqrt{1-x^2}}\,dx \approx \sum_{j=1}^{n} A_j F(x_j) \tag{4.48}$$

x_j ในสมการ (4.48) เป็นรากสมการ $T_n(x) = 0$ สัมประสิทธิ์ของพหุนามเชบิเชฟเป็น

$$A_j = \frac{\pi}{n} \tag{4.49}$$

โดย

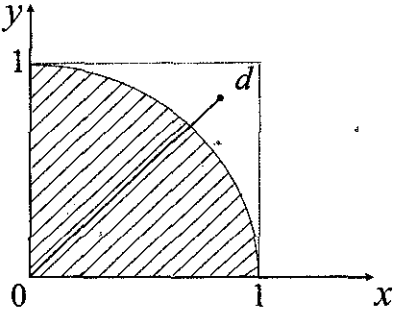
$$x_j = \cos\frac{(2j-1)\pi}{2n} \tag{4.50}$$

4.5 วิธีมอนติ - คาร์โล (Monte-Carlo method)

การคำนวณอินทิกรัลที่ได้กล่าวมาทั้งหมดอาจใช้ไม่ได้ผลดีในบางปัญหา เนื่องจากฟังก์ชันที่นำมาพิจารณาอาจมีภาวะเอกฐาน (singularity) หรือการคำนวณอาจใช้เวลาในคอมพิวเตอร์มากเกินไป กรณีเช่นนี้วิธีมอนติ-คาร์โล [4] เป็นทางเลือกหนึ่ง พิจารณากรณีง่ายที่สุดเช่น

$$\int_0^1 \sqrt{1-x^2}\ dx = \frac{\pi}{4} \qquad (4.51)$$

อินทิกรัลในสมการ (4.51) เป็นพื้นที่หนึ่งในสี่ของวงกลม หลักการมอนติ-คาร์โลเปรียบได้กับการปาลูกดอกไปยังเป้า ซึ่งมีทั้งโอกาสที่การปาเข้าเป้าและพลาดเป้า วิธีมอนติ-คาร์โลเริ่มจากการคำนวณตัวเลขสุ่ม (random number) ที่มีค่าระหว่าง 0 กับ 1 ขึ้นมาสองชุด ตัวเลขสุ่มที่สร้างขึ้นต้องมีการแจกแจงแบบสม่ำเสมอ (uniform distribution) เขียนแทนด้วย (x_i, y_i) พิกัดสุ่ม (random coordinate) ที่คำนวณจากตัวเลขสุ่ม ถือว่าเข้าเป้า (hit) เมื่อ $y_i \le \sqrt{1-x_i^2}$ ซึ่งแสดงว่า y_i ตกอยู่ภายใต้ขอบเขตของเส้นโค้ง ดังรูปที่ 4.5 กรณีอื่นถือว่าพลาดเป้า (miss) ทั้งหมด



รูปที่ 4.5

จากรูปที่ 4.5 เราสามารถคำนวณพื้นที่ใต้เส้นรอบวงโดยวิธีมอนติ-คาร์โลโดยให้

$$\int_0^1 \sqrt{1-x^2}\,dx \approx \frac{N_h}{N_T} A_{tot}$$

เมื่อ A_{tot} เป็นพื้นที่สี่เหลี่ยมจัตุรัสในรูปที่ 4.5 ซึ่งเป็น 1 ตารางหน่วย N_h เป็นจำนวนตัวเลขสุ่มที่เข้าเป้า และ N_T เป็นจำนวนตัวเลขสุ่มที่สร้างขึ้นทั้งหมด ตัวอย่างผลการประมาณค่าอินทิกรัลในสมการ (4.51) สำหรับการทำซ้ำ 10 รอบแรกแสดงในตาราง

N_T	$\frac{N_h}{N_T}$
1	1.00000
2	1.00000
3	1.00000
4	1.00000
5	0.80000
6	0.83333
7	0.85714
8	0.87500
9	0.77778
10	0.80000

เมื่อให้ค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.00001 ผลเฉลยเมื่อการคำนวณผ่านไป 10,000 รอบเป็น 0.785714

รหัสเทียมที่ 4.3 การอินทิเกรตฟังก์ชัน $f(x) = \sqrt{1-x^2}$ บนช่วง [0, 1] โดยวิธีมอนติ-คาร์โล

1) *Read* *npoint, ymin, ymax, xmin, xmax,*
totalarea, iseedx, iseedy

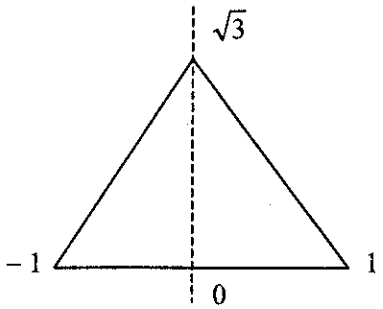
Remark : totalarea = boundary for the random points
seedx, iseedy = seed number for the random number generator function

2) *for* $i = 1$ *to* *npoint* *do*
begin
3) $x_i = ran\ (iseedx)$

Remark : ran = random number generator function

4) $x_i = x_i\ (xmax - xmin)$
5) $y_i = ran\ (iseedy)$
6) $y_i = y_i\ (ymax - ymin)$
7) $fx = funct\ (x_i)$ *Remark :* $funct(x_i)$ = *function to compute* $f(x_i)$
8) *if* $(y_i \leq fx)$ *then*
begin
9) $ihit = ihit + 1$
10) *end*
end
11) $area = (ihit/npoint) \times totalarea$
12) *write* *'area = '*, *area*
13) *stop*
end

ตัวอย่างที่ 4.8 จงหาพื้นที่สามเหลี่ยมโดยวิธีมอนติ-คาร์โล



วิธีทำ สร้างตัวเลขสุ่มกระจายในพื้นที่สี่เหลี่ยมผืนผ้า (A_{tot}) ที่มีขนาด $1\times\sqrt{3}$ ตารางหน่วย โดยให้ $0 < x_i < 1$ และ $0 < y_i < \sqrt{3}$ ดังนั้นสูตรการประมาณพื้นที่เป็น

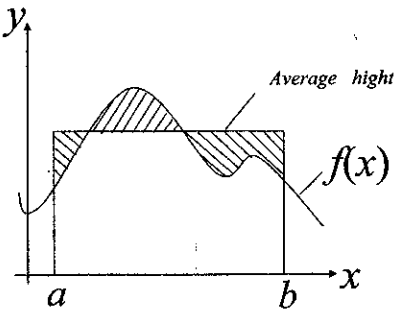
$$area \cong 2\times\frac{N_h}{N_T}A_{tot}$$

ผลการคำนวณสำหรับการทำซ้ำ 10 รอบแรกแสดงในตาราง

N_T	N_h	$\frac{N_h}{N_T}$
1	0	0.00000000
2	0	0.00000000
3	0	0.00000000
4	1	0.25000000
5	2	0.40000001
6	2	0.33333334
7	2	0.28571430
8	3	0.37500000
9	4	0.44444445
10	4	0.40000001

เมื่อให้ค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.00001 และการคำนวณดำเนินไป 10000 รอบ ได้ผลลัพธ์เป็น 1.732050

ประยุกต์วิธีมอนติ-คาร์โลเพื่อประมาณค่าอินทิรัลของฟังก์ชันตัวแปรเดียวในรูปที่ 4.6 [5]



รูปที่ 4.6

ค่าอินทิกรัลที่ต้องการเป็นพื้นที่ใต้ฟังก์ชัน $f(x)$ โดย x อยู่บนช่วง a ถึง b การคำนวณอินทิกรัลกรณีนี้ เปรียบเสมือนการประมาณพื้นที่ใต้ $f(x)$ ด้วยพื้นที่สี่เหลี่ยมผืนผ้าที่มีด้านหนึ่งยาวจาก a ถึง b และอีกด้านหนึ่งเป็นความสูงเฉลี่ยของฟังก์ชัน $f(x)$ ความสูงเฉลี่ยของฟังก์ชันคำนวณได้โดยสร้างตัวเลขสุ่ม (random number) x_i ขึ้นมา โดยให้ $a < x_i < b$ จากนั้น นำค่า x_i ที่ได้มาคำนวณ $f(x)$ ถ้าจำนวนครั้งในการสุ่มทั้งหมดเป็น N_T และมีจำนวนสุ่มมากพอ ค่าเฉลี่ยของ $f(x)$ ตลอดช่วงคำนวณโดย

$$\overline{f}(x)=\frac{\sum_{i=1}^{N_T} f(x_i)}{N_T}$$

และ

$$\int_a^b f(x)\,dx \approx (b-a)\overline{f}(x) = (b-a)\frac{\sum_{i=1}^{N_T} f(x_i)}{N_T}$$

ข้อสังเกต การประมาณค่าอินทิกรัลโดยวิธีมอนติ-คาร์โล ต้องมีค่า N_T มากพอจึงให้ผลลัพธ์ที่แม่นยำ และการอินทิเกรตโดยวิธีนี้สามารถนำไปประยุกต์กับการอินทิเกรตหลายชั้นได้โดยง่าย พิจารณาตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่างที่ 4.9 จงประมาณค่าอินทิกรัลต่อไปนี้โดยใช้วิธีมอนติ-คาร์โล

$$\int_{x_a}^{x_b}\int_{y_a}^{y_b}\int_{z_a}^{z_b}\left(x^2+y^2+z^2\right)dxdydz$$

วิธีทำ โจทย์ข้อนี้คล้ายกับการคำนวณปริมาตร เริ่มจากคำนวณปริมาตรลูกบาศก์เป็น

$$vol=(x_b-x_a)(y_b-y_a)(z_b-z_a)$$

จากนั้น สร้างตัวเลขสุ่มขึ้นมาสามตัวแทนด้วย $random_i$ ให้ตัวเลขสุ่มทั้งสามตัวมีค่าระหว่าง 0 ถึง 1 และไม่เท่ากัน คำนวณฟังก์ชันโดยแทนค่า $f(x,y,z)$ ด้วย

$$\begin{aligned} x_i &= random_x\times(x_b-x_a)+x_a \\ y_i &= random_y\times(y_b-y_a)+y_a \\ z_i &= random_z\times(z_b-z_a)\ +z_a \end{aligned}$$

ทำซ้ำขั้นตอนการคำนวณฟังก์ชัน โดยนำค่าฟังก์ชันที่คำนวณได้ในแต่ละรอบนำมารวมกัน แล้วเฉลี่ยด้วยจำนวนรอบในขณะนั้น

$$sum=sum+f(x_i,y_i,z_i)$$

$$average_i=\frac{sum}{i}$$

การคำนวณสิ้นสุดเมื่อ $|average_i - average_{i-1}|$ น้อยกว่าค่าความคลาดเคลื่อนยินยอม การคำนวณแสดงในรหัสเทียมที่ 4.4 ได้ผลลัพธ์ค่าประมาณของอินทิกรัลเมื่อ $x_a=0,\ x_b=1,\ y_a=0,\ y_b=1$ และ $z_a=0,\ z_b=1$ เป็น 1

รหัสเทียมที่ 4.4 การคำนวณอินทิกรัลหลายชั้น $\int_{x_a}^{x_b}\int_{y_a}^{y_b}\int_{z_a}^{z_b}\left(x^2+y^2+z^2\right)dxdydz$ โดยวิธีมอนติ-คาร์โล

```
1)  Read  x_a, x_b, y_a, y_b, z_a, z_b, itmax, ixseed, iyseed, itmax,
2)        x_int = x_b − x_a
3)        y_int = y_b − y_a
4)        z_int = z_b − z_a
5)        vol = x_int × y_int × z_int
6)        sumfunct = 0
7)        for i = 1 to itmax do
             begin
8)             x_i = random_x(ixseed) × x_int + x_a
9)             y_i = random_y(iyseed) × y_int + y_a
10)            z_i = random_z(izseed) × z_int + z_a
11)            funct = x_i^2 + y_i^2 + z_i^2
12)            sumfunct = sumfunct + funct
             end
13)       integral = (sumfunct / itmax) × vol
14)       write 'integral value = ', integral
      end
```

4.6 ตัวอย่างการอินทิเกรตเชิงตัวเลขในวิชาเคมี

แก๊สจริงมีพฤติกรรมเบี่ยงเบนจากแก๊สสมบูรณ์แบบเนื่องจากโมเลกุลของแก๊สจริงมีอันตรกิริยาซึ่งกันและกัน อย่างไรก็ตามเราอาจพิจารณาว่าแก๊สจริงมีพฤติกรรมใกล้เคียงกับแก๊สสมบูรณ์แบบที่ความดันต่ำและอุณหภูมิสูง ที่ความดันสูงเราใช้ฟูกาสิตี (fugacity) f ซึ่งเป็นความดันยังผล (effective pressure) แทน ฟูกาสิตีสัมพันธ์กับความดัน P โดย

$$\ln f = \ln P - \frac{1}{RT}\int_0^P \alpha\, dP$$

เมื่อ $\alpha = \frac{RT}{P} - V$ เป็นความแตกต่างระหว่างปริมาตรโมลาร์ (molar volume) ของแก๊สสมบูรณ์แบบและแก๊สจริง ดังนั้น สำหรับแก๊สสมบูรณ์แบบ $\alpha = 0$ ที่ความดันสูง α ได้จากการทดลองโดยวัดความหนาแน่นของแก๊ส [4]

ตัวอย่างที่ 4.10 จากข้อมูลในตาราง จงคำนวณฟูกาสิตีของแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ $273\,K$ และความดัน $400\ atm$ เมื่อ $R = 82.05\ ml\ atm\ mol^{-1}K^{-1}$ [4]

$P(atm)$	$V(ml\,mol^{-1})$
200	129.1
400	71.5

วิธีทำ สร้างตาราง $\alpha = \frac{RT}{P} - V$

$P(atm)$	$\alpha(ml\,mol^{-1})$
0	0.0
200	-17.1
400	-15.5

ใช้หลักเกณฑ์ของซิมป์สันอินทิเกรต

$$\ln \frac{f}{P} \approx \frac{-1}{(82.05)(273)}\left(\frac{200}{3}\right)(0.0 + 4(-17.1) - 15.5) \approx 0.25$$

ดังนั้น $\frac{f}{P} \approx 1.28$ และ $f \approx (1.28)(400) = 512\ atm$

ตัวอย่างที่ 4.11 การแยกแก๊สผสมโดยวิธีโครมาโทกราฟีพบว่า เกิดยอดสองยอดชัดเจนบนโครมาโทแกรม ดังข้อมูลในตาราง

$t(s)$	*intensity*	$t(s)$	*intensity*
42	3	250	0.5
53	17	258	6
64	40	266	14
75	69	274	21
86	90	282	13
97	68	290	5
108	43	298	0
119	19		
130	4		

จงคำนวณปริมาณสัมพันธ์ของแก๊ส A และ B [6]

วิธีทำ ปริมาณสัมพันธ์ของแก๊ส A และ B เป็นอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ใต้ยอดโครมาโทแกรมทั้งสอง ประยุกต์หลักเกณฑ์ของซิมป์สันหาพื้นที่ใต้ยอด A ในกรณีนี้มีข้อมูล 9 จุด และ $h = 11\ s$ ดังนั้น

$$A = \frac{1}{3}h\,(f(x_0)+4f(x_1)+2f(x_2)+4f(x_3)+\ldots+2f(x_{n-2})+4f(x_{n-1})+f(x_n))$$

$$A = \frac{11}{3}(3 + 4(17) + 2(40) + 4(69) + 2(90) + 4(68) + 2(43) + 4(19) + 4)$$

$$= 3832 \quad \text{หน่วยพื้นที่}$$

โดยวิธีเดียวกันได้ $B = 487$ หน่วยพื้นที่ ดังนั้น $\frac{A}{B} = 7.87$ เป็นคำตอบ เปรียบเทียบกับการใช้หลักเกณฑ์รูปสี่เหลี่ยมคางหมู

$$A = \frac{1}{2}h\,(f(x_0) + \sum_{i=1}^{n-1}2f(x_i) + f(x_n))$$

$$= \frac{11}{2}(3 + 2(17) + 2(40) + 2(69) + 2(90) + 2(68) + 2(43) + 2(19) + 4)$$

$$= 3844.5 \quad \text{หน่วยพื้นที่}$$

และโดยวิธีเดียวกันได้ $B = 474$ หน่วยพื้นที่ ดังนั้น $\frac{A}{B} = 8.11$ ซึ่งต่างจากเมื่อใช้หลักเกณฑ์ของซิมป์สันเล็กน้อย

ประยุกต์การอินทิเกรตเชิงตัวเลขกับการคำนวณความจุความร้อนโมลาร์ของโลหะเมื่อปริมาตรคงที่ (C_v) ทฤษฎีที่ใช้คำนวณความจุความร้อนโมลาร์เมื่อปริมาตรคงที่เสนอโดยเดบาย (Debye) ซึ่งแสดงว่า C_v แปรผันกับอุณหภูมิเดบาย (Debye temperature, θ) โดยอุณหภูมิเดบายเป็นสมบัติเฉพาะของโลหะแต่ละชนิด เดบายเสนอว่า

$$C_v = \frac{9R}{z^3}\int_{x=0}^{z} x^4 \frac{e^x}{(e^x-1)^2}\,dx$$

เมื่อ $z = \frac{\theta}{T}$

ตัวอย่างที่ 4.12 จงคำนวณ C_v โดยใช้สมการเดบายสำหรับโลหะเมื่อ $\frac{\theta}{T} = 1$, 0.1 และ 3 ตามลำดับ [7]

วิธีทำ ใช้การอินทิเกรตเชิงตัวเลขโดยหลักเกณฑ์ของซิมป์สัน ได้ผลการคำนวณเมื่อ $\frac{\theta}{T} = 1$ และค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.0001 ดังแสดงในตาราง

		x_i	$f(x_i)$
$n=1$	$h=1.0$	1.00000	0.92067
$n=2$	$h=0.5$		
		0.50001	0.24486
$n=3$	$h=0.25$		
		0.25001	0.06218
		0.75000	0.53686
$n=4$	$h=0.125$		
		0.12501	0.01561
		0.37501	0.13899
		0.62500	0.37816
		0.87500	0.71859
$n=5$	$h=0.06251$		
		0.06251	0.00391
		0.18751	0.03506
		0.31251	0.09687
		0.43751	0.18839
		0.56250	0.30820
		0.68750	0.45447
		0.81250	0.62501
		0.93750	0.81727

การคำนวณลู่เข้าสู่ผลเฉลยเมื่อผ่านไป 5 รอบ อินทิกรัลมีค่าเป็น $2.85519523R$ ผลการคำนวณทั้งหมดแสดงในตาราง

$\frac{\theta}{T}$	C_v
1	2.85519523 R
0.1	2.99850031 R
3	1.98826751 R

ตัวอย่างที่ 4.13 จงใช้สมการเดบายสำหรับโลหะในตัวอย่างที่ 4.12 คำนวณ C_v เมื่อ $\frac{\theta}{T} = 1$ โดยใช้วิธีมอนติ-คาร์โลแบบพิกัดสุ่ม (random coordinate) [7]

วิธีทำ พิจารณาสมการ

$$C_v = \frac{9R}{z^3} \int_{x=0}^{x=z} x^4 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

เมื่อ $$z = \frac{\theta}{T}$$

กำหนดพื้นที่สี่เหลี่ยมผืนผ้าเป็นบริเวณในการอินทิเกรตโดย เมื่อ $z = 1$, $0 \le x \le 1$, $f(x) = x^4 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2}$ เมื่อ $x = 1$, $f(x) = \frac{e}{(e-1)^2} = 0.920674$ และพื้นที่สี่เหลี่ยมผืนผ้าเป็น 0.920674×1 หลังจากการคำนวณโดยวิธีมอนติ-คาร์โลผ่านไป 500,000 รอบ ได้ผลลัพธ์เป็น $C_v = 2.859687\, R$

เอนโทรปี (S) เป็นปริมาณทางเทอร์โมไดนามิกส์ ซึ่งคำนวณได้จากความจุความร้อนที่ความดันคงที่ C_p เมื่อระบบเปลี่ยนจากสถานะที่ 1 ไปเป็นสถานะที่ 2 โดยไม่เปลี่ยนวัฏภาค (phase)

$$S_2 = S_1 + \int_{\ln T_1}^{\ln T_2} C_p \, d\,(\ln T)$$

S_1 และ S_2 เป็นเอนโทรปีที่สถานะเริ่มต้นและสถานะสุดท้ายตามลำดับ เขียนสมการเอนโทรปีใหม่เป็น

$$S_2 = S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

จากกฎข้อที่ 3 ของวิชาเทอร์โมไดนามิกส์เราสามารถคำนวณเอนโทรปีสัมบูรณ์ได้

ตัวอย่างที่ 4.14 จากการวัดค่า C_p ของโลหะชนิดหนึ่งที่อุณหภูมิต่าง ๆ ได้ผลดังตาราง

$T(K)$	$C_p(J\,K^{-1}mol^{-1})$	$\frac{C_p}{T}(JK^{-2}\,mol^{-1})$
0	0.000	0.000
5	0.240	0.048
10	0.640	0.064
15	1.360	0.091
20	2.310	0.116
25	3.140	0.126
30	4.480	0.149
50	9.640	0.193
70	15.700	0.224
100	20.200	0.202
150	22.00	0.147
200	23.400	0.117
250	24.30	0.097
298	25.500	0.086

จงคำนวณความเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีที่ 298 K [8]

วิธีทำ การอินทิเกรตเริ่มต้นจากอุณหภูมิ 0 K ไปยังอุณหภูมิที่ต้องการ ดังนั้น

$$\Delta S = \int_{T_1=0\,K}^{T_2=298\,K} \frac{C_p}{T}\,dT$$

ใช้หลักเกณฑ์รูปสี่เหลี่ยมคางหมู

$$\begin{aligned}
\Delta S &= \frac{1}{2}h(f(x_0) + \sum_{i=1}^{n-1} 2f(x_i) + f(x_n)) \\
&= \frac{5}{2}(0 + 2(0.048) + 2(0.064) + 2(0.091) + 2(0.116) + 2(0.126) + \\
&\quad 2(0.149) + 2(0.193) + 2(0.224) + 2(0.202) + 2(0.147) + 2(0.117) + \\
&\quad 2(0.097) + 0.086) \\
&= \frac{5}{2}(3.234) \\
&= 8.085
\end{aligned}$$

ดังนั้น ความเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีที่ 298 K $\Delta S = 8.085\ J\,K^{-1}\,mol^{-1}$

ตัวอย่างที่ 4.15 ความจุความร้อนที่ความดันคงที่ C_p สามารถนำไปคำนวณค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์อื่น ๆ ได้ เช่น เอนทัลปี ความจุความร้อนที่ความดันคงที่ของสารชนิดหนึ่งเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิดังสมการ

$$C_p(T) = 3R\ \frac{1 - e^{-T^2/10000}}{1 + 100/T}$$

จงคำนวณ ΔH ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 72 K ถึง 532 K เมื่อให้ $H = 0$ ที่ $T = 0\ K$ [5]

วิธีทำ จากวิชาเทอร์โมไดนามิกส์

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T)\,dT$$

ดังนั้น $$\Delta H = 3R \int_{T_1}^{T_2} \frac{1 - e^{-T^2/10000}}{1 + 100/T}\,dT$$

คำนวณค่าของอินทิกรัลในช่วง 72 K ถึง 532 K โดยใช้หลักเกณฑ์ของซิมป์สัน และให้มีค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.000001 ลักษณะข้อมูลออกซึ่งแสดงเฉพาะการคำนวณ 5 รอบแรกดังนี้

```
DEFINITE INTEGRAL BY  SIMPSON'S RULE
INPUT  THE  INTEGRATION  RANGE
LOWER LIMIT =  72.00000
UPPER LIMIT =  532.00000
CONVERGENCE CRITERIA =   0.0000010000
```

X(I)	F(X(I))
A = 72.00000	F(A) = 0.50801
B = 532.00000	F(B) = 2.52532
C = A + H	
C = 302.00000	F(C) = 2.25348
D = X(I)+H(I)/2	
D = 187.00000	F(D) = 1.89549
D = 417.00000	F(D) = 2.41973
D = X(I)+H(I)/2	
D = 129.50000	F(D) = 1.37637
D = 244.50000	F(D) = 2.12378
D = 359.50000	F(D) = 2.34711
D = 474.50000	F(D) = 2.47781
D = X(I)+H(I)/2	
D = 100.75000	F(D) = 0.96000
D = 158.25000	F(D) = 1.68808
D = 215.75000	F(D) = 2.03038
D = 273.25000	F(D) = 2.19499
D = 330.75000	F(D) = 2.30350
D = 388.25000	F(D) = 2.38556
D = 445.75000	F(D) = 2.45030
D = 503.25000	F(D) = 2.50269
⋮	⋮

CONVERGED IN 9 ITERATIONS
NUMBER OF PANELS = 512.00000
PANEL WIDTH = 0.89844
VALUE OF INTEGRAL = .94760E+03

การคำนวณยุติเมื่อผ่านไป 9 รอบ ซึ่งเป็นไปตามเงื่อนไขค่าความคลาดเคลื่อนยินยอม ได้ผลลัพธ์เป็น $\Delta H = 947.60R$

ตัวอย่างที่ 4.16 จงคำนวณเอนทัลปีในตัวอย่างที่ 4.15 โดยใช้วิธีมอนติ-คาร์โล แบบเฉลี่ยค่าฟังก์ชัน

วิธีทำ ใช้วิธีมอนติ-คาร์โลแบบเฉลี่ยค่าฟังก์ชัน โดยให้ T_i เป็นอุณหภูมิที่สุ่มในช่วง 72 K ถึง 532 K ดังนั้น

$$C_p(T_i) = 3R\,\frac{1-e^{-T_i^2/10000}}{1+100/T_i}$$

และฟังก์ชันเฉลี่ยเป็น

$$\overline{C_p}(T) = (b-a)\frac{\sum_{i=1}^{N_T} C_p(T_i)}{N_T}$$

เมื่อ $(b-a)$ เป็นช่วงของการอินทิเกรต ผลการคำนวณเมื่อ N_T =100000 เป็น

INTEGRATE FROM 72.000 TO 532.000
THE NUMBER OF RANDOM NUMBER = 100000
SEED FOR RANDOM NUMBER GENERATOR = 0.2
B - A = 460.00000000
SUMFX = 0.20605340E+01
TOTAL AREA = 0.94784563E+03

ได้ผลลัพธ์เป็น $\Delta H = 947.85R$ ซึ่งต่างจากเมื่อใช้หลักเกณฑ์ของซิมป์สันเพียงเล็กน้อย

สำหรับแก๊สจริง สามารถเขียนสมการสถานะในรูปอนุกรมของปริมาตรยกกำลัง V^{-n} ได้ดังนี้

$$\frac{PV}{RT} = A + B(T)V^{-1} + C(T)V^{-2} + \ldots.$$

สัมประสิทธิ์ A, B และ C เป็นสัมประสิทธิ์ไวเรียล (virial coefficient) อันดับต่าง ๆ สัมประสิทธิ์ไวเรียลแสดงความเบี่ยงเบนจากแก๊สอุดมคติ $B(T)$ เป็นสัมประสิทธิ์ไวเรียลอันดับสอง (second virial coefficient) สัมพันธ์กับฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุล (intermolecular potential function) ถ้าให้โมเลกุลมีสมมาตรทรงกลม (spherical symmetry) สามารถแสดงด้วยวิชากลศาสตร์เชิงสถิติได้ว่า

$$B(T) = 2\pi N_0 \int_0^{\infty} (1 - e^{-U(r)/kT}) r^2 dr$$

เมื่อ r = ระยะห่างระหว่างศูนย์กลางมวลของโมเลกุล

N_0 = ตัวเลขอาโวกาโดร (Avogadro's number)

$U(r)$ = ฟังก์ชันศักย์อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล

k = ค่าคงที่โบลต์ซมันน์

โดยทั่วไป ฟังก์ชัน $U(r)$ มีความสลับซับซ้อน โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับโมเลกุลที่มีรูปร่างแตกต่างจากทรงกลม ต้องใช้วิธีการคำนวณเคมีควอนตัม

ตัวอย่างที่ 4.17 ฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุลเลนนาร์ด-โจนส์ (Lennard-Jones intermolecular potential function) มีรูปเป็น

$$U(r) = \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \times 4\varepsilon$$

เมื่อ r = ระยะห่างระหว่างโมเลกุล

σ = ระยะห่างระหว่างโมเลกุลเมื่อแรงดูดและแรงผลักสมดุลกัน

ε = ความลึกของฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุล

สำหรับ N_2 ค่า σ และ $\frac{\varepsilon}{k}$ เป็น 3.698 Å และ 95.05 K ตามลำดับ จงคำนวณ $B(T)$ ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 273 K ถึง 573 K [9]

วิธีทำ ให้การอินทิเกรตอยู่ในช่วง 3 Å ถึง 36 Å และใช้หลักเกณฑ์ของซิมป์สัน โดยให้ค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.000001 ได้ผลลัพธ์ $B(T)$ ในหน่วย $cm^3\ mol^{-1}$ ดังนี้

273 *K*

CONVERGED IN 10 ITERATIONS

NUMBER OF PANELS = 1024.00000

PANEL WIDTH = 0.03223

VALUE OF INTEGRAL = -0.44050E+02

373 *K*

CONVERGED IN 11 ITERATIONS

NUMBER OF PANELS = 2048.00000

PANEL WIDTH = 0.01611

VALUE OF INTEGRAL = -0.27438E+02

473 *K*

CONVERGED IN 12 ITERATIONS

NUMBER OF PANELS = 4096.00000

PANEL WIDTH = 0.00806

VALUE OF INTEGRAL = -0.18626E+02

573 *K*

CONVERGED IN 12 ITERATIONS

NUMBER OF PANELS = 4096.00000

PANEL WIDTH = 0.00806

VALUE OF INTEGRAL = -0.13294E+02

ตัวอย่างที่ 4.18 จงใช้ฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุลเลนนาร์ด-โจนส์ ในตัวอย่างที่ 4.17 คำนวณ $B(T)$ ของ CH_4 เมื่อ σ, T และ $\frac{\varepsilon}{k}$ เป็น 3.817 $\AA$, 373 K และ 148.2 K ตามลำดับ กรณีนี้ให้ใช้วิธีมอนติ-คาร์โล [9]

วิธีทำ ใช้วิธีมอนติ-คาร์โลแบบเฉลี่ยค่าฟังก์ชัน ได้ผลการคำนวณเมื่อ N_T =100000 เป็น

```
INTEGRATE FROM  3.000  TO  36.000
THE NUMBER OF RANDOM NUMBER  =  100000
SEED FOR RANDOM NUMBER GENERATOR =  0.5
B - A =  33.00000000
SUMFX  =  -0.44058918E+00
TOTAL  AREA  =  -0.55013341E+02
```

ดังนั้น สำหรับ CH_4 ที่ 373 K $B(T)$ = -55.01 $cm^3\ mol^{-1}$

ตัวอย่างที่ 4.19 แท่งโลหะสร้างจากโลหะผสมพิเศษ ทำให้ความหนาแน่นแปรผันตามความยาวด้วยอัตรา 0.05 $g\ cm^3$ ต่อ 1 cm แท่งโลหะนี้ยาว 1 m มีพื้นที่หน้าตัด 1 cm^2 จงคำนวณมวลและจุดศูนย์กลางมวลของแท่งโลหะนี้ เมื่อความหนาแน่นที่ปลายข้างที่เบาที่สุดเป็น 2.0 $g\ cm^3$ [10]

วิธีทำ โจทย์กำหนดให้ความหนาแน่นเป็นฟังก์ชันของความยาว ดังนั้น

$$\rho = 2.0 + 0.50x$$

ให้ m เป็นมวล $dm = \rho dV = \rho dx$ โดยที่พื้นที่หน้าตัดเป็น 1 cm^2 ดังนั้น

$$m = \int_0^l dm = \int_0^l \rho\, dx = \int_0^l (2.0 + 0.05x)dx$$

$$= 2.0x + \frac{1}{2}(0.05x^2)\Big|_0^{l=100} = 450\ g$$

คำนวณจุดศูนย์กลางมวล

$$\int_a^b (2.0 + 0.05x)dx = \frac{450}{2}$$

ดังนั้น

$$2.0b + \frac{1}{2}(0.05b^2) = 225$$

$$b^2 + 80b = 900$$

$$b = 63 \ cm$$

ได้มวลของแท่งโลหะเป็น $450 \ g$ และจุดศูนย์กลางมวลเป็น $63 \ cm$

แบบฝึกหัดที่ 4

4.1 จงประมาณค่าอินทิกรัลต่อไปนี้โดยใช้หลักเกณฑ์รูปสี่เหลี่ยมผืนผ้า

4.1.1 $\int_1^2 x \ln x dx$

4.1.2 $\int_{-2}^2 x^3 e^x dx$

4.1.3 $\int_1^3 \frac{x dx}{x^2+4}$

4.1.4 $\int_0^{3\pi/8} \tan x dx$

4.1.5 $\int_0^{\pi} x^2 \cos x dx$

4.2 จงใช้วิธีหลักเกณฑ์รูปสี่เหลี่ยมคางหมูและหลักเกณฑ์ของซิมป์สันประมาณค่าอินทิกรัลในข้อ 4.1

4.3 จงใช้สูตรการประมาณพื้นที่เกาส์เซียนประมาณค่าอินทิกรัลต่อไปนี้

$$\int_1^{1.5} e^{-x^2} dx \quad \text{เมื่อ} \quad n=2 \quad \text{และ} \quad n=3$$

หมายเหตุ ใช้สมการ

$$\int_a^b f(x)dx \approx \frac{b-a}{2}\sum_{j=1}^{n} A_{n,j} f\left(\frac{(b-a)x_{n,j}+b+a}{2}\right)$$

แปลงขอบเขตการอินทิเกรตให้สอดคล้องกับปัญหา

4.4 ฟูกาสิตี (f) ของแก๊สที่ความดัน P และอุณหภูมิ T เป็นไปตามสมการ

$$\ln \frac{f}{P} = \int_0^P \frac{z-1}{P} dP$$

เมื่อ z = ฟังก์ชันความสามารถในการอัด (compressibility function)

จงคำนวณฟูกาสิตีโดยใช้ข้อมูลในตารางต่อไปนี้ [9]

Compressibility			*Compressibility*		
	CH_4	NH_3		CH_4	NH_3
P(atm)	(-70 °C)	(200 °C)	*P(atm)*	(-70 °C)	(200 °C)
1	0.9940	0.9975	140	0.4753	
10	0.9370	0.9805	160	0.5252	
20	0.8683	0.9611	180	0.5752	
30	0.7928	0.9418	200	0.6246	0.5505
40	0.7034	0.9219	250	0.7468	
50	0.5936	0.9020	300	0.8663	0.4615
60	0.4515	0.8821	400	1.0980	0.4948
80	0.3429	0.8411	500	1.3236	0.5567
100	0.3767	0.8008	600	1.5409	0.6212
120	0.4259		800	1.9626	0.7545

4.5 ความจุความร้อน (heat capacity) ของไนโตรมีเทนที่อุณหภูมิต่าง ๆ วัดได้จากการทดลองซึ่งเป็นตามตาราง

$T(K)$	C_0 ($cal\ mol^{-1} K^{-1}$)	T(K)	C_0 ($cal\ mol^{-1} K^{-1}$)
15	0.89	120	13.56
20	2.07	140	14.45
30	4.59	160	15.31
40	6.90	180	16.19
50	8.53	200	17.08
60	9.76	220	17.98
70	10.70	240	18.88
80	11.47	260	25.01
90	12.10	280	25.17
100	12.62	300	25.35

ไนโตรมีเทนมีจุดหลอมเหลวที่ 244.7 K ความร้อนของการหลอม (heat of fusion) เป็น 2319 $cal\ mol^{-1}$ ความดันไอของของเหลวเท่ากับ 36.66 $torr$ ที่ 298 K และ ความร้อนของการกลายเป็นไอที่ 298 K เป็น 147 $cal\ mol^{-1}$ จงคำนวณเอนโทรปีของไนโตรมีเทนในสถานะแก๊สที่อุณหภูมิ 298 K และความดัน 1 atm [11]

4.6 ในการทดลองแยกแก๊สผสมสองชนิดจากกันโดยวิธีแก๊สโครมาโทกราฟีพบว่าเกิดยอด 2 ยอดแยกจากกันชัดเจน ข้อมูลจากการทดลองเป็นดังตารางต่อไปนี้

$t\ (s)$	*Intensity*	$t\ (s)$	*Intensity*
40	3	250	0.5
53	17	258	6
64	40	266	14
75	69	274	21
86	90	282	13
97	68	290	5
108	43	298	0
119	19		
130	4		

จงคำนวณอัตราส่วนระหว่างแก๊สทั้งสองชนิดโดยใช้วิธีมอนติคาร์โล [6]

4.7 อนุภาคมีมวล m เดินทางผ่านของเหลวที่มีแรงต้านทานการเคลื่อนที่เป็น R ซึ่งเป็นฟังก์ชันของความเร็ว v ความสัมพันธ์ระหว่าง R, v และเวลา t เป็นไปตามสมการ

$$t = \int_{v(t_0)}^{v(t)} \frac{m}{R(v)}\,dv$$

โดย $R(v) = -v\sqrt{v}$ เมื่อ R มีหน่วยเป็นนิวตัน (N) และ v มีหน่วยเป็น ms^{-1} ถ้าให้ $m = 10\ kg$ และ $v(0) = 10\ ms^{-1}$ [3]

จงคำนวณเวลาที่อนุภาคจะมีความเร็วลดลงเป็น $v(t) = 5\ ms^{-1}$

4.7.1 เมื่อใช้หลักเกณฑ์ของซิมป์สัน โดยให้ $h = 0.25$

4.7.2 เมื่อใช้หลักเกณฑ์รูปสี่เหลี่ยมผืนผ้า โดยให้ $h = 0.25$

เอกสารอ้างอิงบทที่ 4

[1] Constantinidis, A., *Applied Numerical Methods with Personal Computer,* McGraw-Hill Book Company, New York, 1987.

[2] Rajaraman, V., *Computer Oriented Numerical Methods*, Prentice-Hall, New Delhi, 1981.

[3] Johnson, K. J., *Numerical Methods in Chemistry*, Mercel Dekker, Inc., New York, 1980.

[4] Hecht, H.G., *Mathematics in Chemistry: An Introduction to Modern Methods*, Prentice-Hall, New Jersey, 1990.

[5] Ebert, K., Ederer, H., and Isenhour, T. L., *Computer Application in Chemistry*, VCH Publishers, New York, 1989.

[6] Dence, J. B., *Mathematical Techniques in Chemistry*, Wiley, New York, 1975.

[7] Dickson, T. R., *The Computer and Chemistry*, Freeman, San Francisco, 1968.

[8] Norris, A., C., *Computational Chemistry: An Introduction to Numerical Methods*, Wiley, New York, 1981.

[9] Ebert, K., and Ederer, H., *Computeranwendungen in der Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.

[10] Roger, D. W., *Computational Chemistry using the PC*, VCH, New York, 1990.

[11] Moore, W. J., *Physical Chemistry*, 3rd edition, Prentice-Hall, Englewood, Cliffs, New Jersey, 1963.

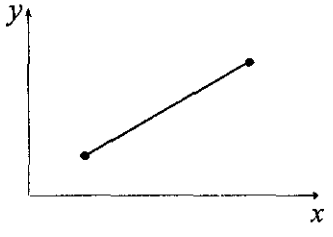
บทที่ 5
การประมาณค่าฟังก์ชัน

บทที่ 5

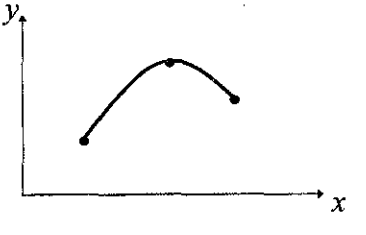
การประมาณค่าฟังก์ชัน

(Approximation of Functions)

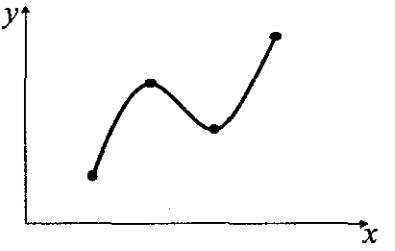
โดยทั่วไปข้อมูลที่ได้จากการทดลองมีลักษณะไม่ต่อเนื่อง (discrete) และบ่อยครั้งที่เราต้องนำข้อมูลลักษณะนี้ไปอินทิเกรตหรือหาอนุพันธ์ หรือต้องการหาค่าที่ไม่ได้วัดจากการทดลองโดยตรง สำหรับกรณีหลัง วิธีง่ายที่สุดคือลงจุด (plot) ผลที่ได้จากการทดลองบนกระดาษกราฟ ลากเส้นโดยคะเนด้วยสายตาให้ผ่านหรือใกล้จุดที่ลงไว้ให้มากที่สุด แล้วจึงหาค่าที่ต้องการจากกราฟ เช่น การสร้างเส้นโค้งเทียบมาตรฐาน (calibration curve) เพื่อแสดงความสัมพันธ์ระหว่างแอบซอร์แบนซ์กับความเข้มข้น กรณีนี้จากกฎของเบียร์ (Beer's law) ทราบว่ากราฟเส้นตรงเหมาะสมกับปัญหานี้ที่สุด การลากเส้นโดยคะเนด้วยสายตาเป็นวิธีหยาบ ทำให้ไม่มั่นใจว่าเส้นที่ลาก เป็นเส้นที่ใกล้เคียงจุดที่ลงไว้ที่สุด วิธีที่ดีกว่าคือใช้คณิตศาสตร์ในการประมาณค่าฟังก์ชัน โดยเริ่มจากหาฟังก์ชันที่มีรูปที่เหมาะสมมาฟิตกับข้อมูล จากนั้นใช้ฟังก์ชันที่ฟิตได้ดีที่สุดคำนวณค่าที่ต้องการ รูปที่ 5.1 แสดงตัวอย่างการประมาณค่าในช่วง (interpolation) โดยใช้ฟังก์ชันพหุนามอันดับต่าง ๆ รูปที่ 5.1 a) แสดงการประมาณค่าในช่วงโดยใช้ฟังก์ชันพหุนามเชิงเส้น ซึ่งต้องใช้อย่างน้อยสองจุด รูปที่ 5.1 b) และ 5.1 c) แสดงการประมาณค่าในช่วงโดยใช้ฟังก์ชันพหุนามอันดับสองและสามตามลำดับ [1]



รูปที่ 5.1 a)



รูปที่ 5.1 b)



รูปที่ 5.1 c)

บทนี้อธิบายวิธีการประมาณค่าฟังก์ชัน ควบคู่ไปกับการประมาณค่าในช่วง ซึ่งอาศัยหลักการประมาณค่าฟังก์ชันเช่นกัน

5.1 การประมาณค่าในช่วงลากรองจ์ (Lagrange interpolation)

การประมาณค่าในช่วงโดยทั่วไปเริ่มจากการสร้างฟังก์ชันพหุนามที่สามารถลากผ่านจุด y_i ในช่วง $[a,b]$ ได้ดีที่สุด โดยจุดที่ต้องการประมาณค่า y_k ต้องอยู่ในช่วง $[a,b]$ นำฟังก์ชันพหุนามที่สร้างขึ้นมาใช้ประมาณค่า y_k [2]

ตัวอย่างที่ 5.1 จงประมาณค่า $\cosh(x)$ เมื่อ $x = 0.16$ จากข้อมูลในตารางต่อไปนี้

x	$f(x)$
0.1	1.005
0.2	1.020
0.3	1.045
0.4	1.081

วิธีทำ พิจารณาการประมาณค่าในช่วงโดยใช้ฟังก์ชันพหุนามอันดับหนึ่ง ซึ่งเป็นกรณีง่ายที่สุด

$$f(x) = a_1 + a_2 x \tag{5.1}$$

ที่ $x = x_1$ และ $x = x_2$

$$f(x_1) = \cosh(x_1) = \cosh(0.1) = a_1 + a_2 x_1 = 1.005 \tag{5.2}$$

$$f(x_2) = \cosh(x_2) = \cosh(0.2) = a_1 + a_2 x_2 = 1.020 \tag{5.3}$$

สมการ (5.2) และสมการ (5.3) เป็นระบบสมการเชิงเส้นที่มี a_1 และ a_2 เป็นตัวไม่รู้ค่า ซึ่งมีผลเฉลยเป็น

$$a_2 = \frac{[f(x_2) - f(x_1)]}{x_2 - x_1} \tag{5.4}$$

และ $$a_1 = f(x_1) - x_1 a_2 \tag{5.5}$$

ผลเฉลยของระบบสมการ (5.4) และ สมการ (5.5) เป็น $a_2 = 0.15$ และ $a_1 = 0.99$ ดังนั้น ฟังก์ชันพหุนามเชิงเส้นที่ต้องการเป็น

$$f(x) = 0.99 + 0.15x$$

เมื่อ $x = 0.16$

$$\begin{aligned}\cosh(0.16) &= 0.99 + 0.15(0.16) \\ &= 1.014\end{aligned}$$

เปรียบเทียบกับค่าแม่นยำของ $\cosh(0.16) = 1.0128$ แสดงว่าการประมาณค่าในช่วงที่ใช้ฟังก์ชันพหุนามเชิงเส้นไม่เหมาะสมกับปัญหานี้

พิจารณาใช้ฟังก์ชันพหุนามอันดับสอง

$$f(x_1) = \cosh(x_1) = a_1 + a_2 x_1 + a_3 x_1^2 \tag{5.6}$$

$$f(x_2) = \cosh(x_2) = a_1 + a_2 x_2 + a_3 x_2^2 \tag{5.7}$$

$$f(x_3) = \cosh(x_3) = a_1 + a_2 x_3 + a_3 x_3^2 \tag{5.8}$$

สมการ (5.6) ถึงสมการ (5.8) มีรูปค่อนข้างสลับซับซ้อน ใช้ฟังก์ชันพหุนามอันดับสองที่มีรูปง่ายกว่า โดยในที่นี้ยังไม่พิสูจน์ในรายละเอียด [2]

$$f(x) = b_1 + b_2(x - x_1) + b_3(x - x_1)(x - x_2) \tag{5.9}$$

สัมประสิทธิ์ของฟังก์ชันพหุนามในสมการ (5.9) เป็น

$$b_1 = f(x_1) \tag{5.10}$$

$$b_2 = \frac{[f(x_2) - f(x_1)]}{(x_2 - x_1)} \tag{5.11}$$

$$b_3 = \frac{[f(x_3) - f(x_1)] - \dfrac{[(f(x_2) - f(x_1))(x_3 - x_1)]}{x_2 - x_1}}{(x_3 - x_1)(x_3 - x_2)} \qquad (5.12)$$

ดังนั้น

$$\cosh(x_1) \approx f(x_1) = b_1$$
$$\cosh(x_2) \approx f(x_2) = b_1 + b_2(x_2 - x_1)$$
$$\cosh(x_3) \approx f(x_3) = b_1 + b_2(x_3 - x_1) + b_3(x_3 - x_1)(x_3 - x_2)$$

แทนค่า x_1, x_2 และ x_3 ตลอดจน $f(x_1)$, $f(x_2)$ และ $f(x_3)$ ลงในสมการ (5.10) ถึงสมการ (5.12) ได้ผลลัพธ์เป็น

$$b_1 = 1.005,\ b_2 = 0.015/0.1,\ b_3 = (0.025 - 0.015)/0.02 = 0.5$$

และ

$$\cosh(0.16) = 1.005 + 0.15(0.06) + 0.5(0.06)(-0.04)$$
$$= 1.0128$$

ซึ่งเท่ากับ cosh(0.16) ที่แม่นยำถึงตำแหน่งที่ 4 หลังจุดทศนิยม

ตัวอย่างที่ 5.2 จงฟิตฟังก์ชันพหุนามอันดับสองในสมการ (5.9) กับข้อมูลในตารางต่อไปนี้

x	$f(x)$
1	0
4	1.386294
6	1.791760

วิธีทำ ใช้สมการ (5.10) ถึงสมการ (5.12) คำนวณสัมประสิทธิ์

$$b_1 = 0$$

$$b_2 = \frac{(1.386294 - 0)}{(4 - 1)} = 0.4620981$$

$$b_3 = \frac{\dfrac{(1.791760 - 1.386294)}{6 - 4} - 0.4620981}{(6 - 1)} = -0.0518731$$

ดังนั้น ฟังก์ชันพหุนามอันดับสองที่ฟิตได้ดีกับข้อมูลชุดนี้คือ

$$f(x) = 0.4620981 \times (x - x_1) - 0.0518731 \times (x - x_1)(x - x_2)$$

การคำนวนสัมประสิทธิ์ของฟังก์ชันพหุนาม สามารถทำให้ง่ายลงได้โดยใช้ฟังก์ชันพหุนามต่อไปนี้ [2]

$$f(x) = c_1(x - x_2)(x - x_3) + c_2(x - x_1)(x - x_3) + c_3(x - x_1)(x - x_2)$$

ดังนั้น เมื่อ $x = x_1$

$$f(x_1) = c_1(x_1 - x_2)(x_1 - x_3)$$

และ

$$c_1 = \frac{f(x_1)}{(x_1 - x_2)(x_1 - x_3)}$$

เมื่อ $x = x_2$

$$f(x_2) = c_2(x_2 - x_1)(x_2 - x_3)$$

และ $$c_2 = \frac{f(x_2)}{(x_2 - x_1)(x_2 - x_3)}$$

และ เมื่อ $x = x_3$

$$f(x_3) = c_3(x_3 - x_1)(x_3 - x_2)$$

และ

$$c_3 = \frac{f(x_3)}{(x_3 - x_1)(x_3 - x_2)}$$

โดยวิธีนี้ สัมประสิทธิ์ของฟังก์ชันพหุนาม $f(x)$ หาได้โดยไม่ต้องแก้ระบบสมการ และฟังก์ชันพหุนามอันดับสองแปลงเป็น

$$f(x) = \frac{f(x_1)(x - x_2)(x - x_3)}{(x_1 - x_2)(x_1 - x_3)} + \frac{f(x_2)(x - x_1)(x - x_3)}{(x_2 - x_1)(x_2 - x_3)} + \frac{f(x_3)(x - x_1)(x - x_2)}{(x_3 - x_1)(x_3 - x_2)}$$

หรือเป็น

$$f(x) = \sum_{i=1}^{3} f(x_i) \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{3} \frac{(x - x_j)}{(x_i - x_j)} \qquad (5.13)$$

ฟังก์ชันพหุนามในสมการ (5.13) เป็นฟังก์ชันพหุนามลากรองจ์อันดับสอง ซึ่งสามารถเขียนโปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่อคำนวณได้โดยง่าย

ฟังก์ชันพหุนามลากรองจ์อันดับ n เป็น

$$f(x) = \sum_{i=1}^{n+1} f(x_i) \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n+1} \frac{(x - x_j)}{(x_i - x_j)} \tag{5.14}$$

รหัสเทียมที่ 5.1 การประมาณค่าในช่วงลากรองจ์

```
1)  Read x, n, x_i, f_i
2)  sum = 0
3)  for i = 1 to (n+1) do
      begin
4)     prodf = 1
5)       for j = 1 to (n+1) do
           begin
6)           if ( j ≠ i ) then
7)              prodf = prodf × (x - x_j)/(x_i - x_j)
           end
8)     sum = sum + f_i × prodf
      end
9)  write x, sum
    end
```

ตัวอย่างที่ 5.3 จงใช้วิธีการประมาณค่าในช่วงลากรองจ์อันดับหนึ่งและสอง คำนวณค่าฟังก์ชัน $f(x) = \ln x$ เมื่อ $x = 2$ โดยใช้ข้อมูลในตารางต่อไปนี้

x	$f(x)$
1.0	0
4.0	1.386294
6.0	1.791760

วิธีทำ สำหรับฟังก์ชันพหุนามลากรองจ์อันดับหนึ่ง ใช้สมการ (5.14) ประมาณค่า $\ln x$ เมื่อ $x = 2$

$$f_1(2) = \frac{2-4}{1-4}\times 0 + \frac{2-1}{4-1}\times 1.386294 = 0.4620981$$

สำหรับฟังก์ชันพหุนามลากรองจ์อันดับสอง

$$f_2(2) = \frac{(2-4)(2-6)}{(1-4)(1-6)}\times 0 + \frac{(2-1)(2-6)}{(4-1)(4-6)}\times 1.386294 + \frac{(2-1)(2-4)}{(6-1)(6-4)}\times 1.791760 = 0.5658444$$

ตัวอย่างที่ 5.4 จากข้อมูลในตารางต่อไปนี้

x	$f(x)$
0	6.3
1.0	8.2
2.0	12.4

จงหาสูตรการประมาณค่าในช่วงลากรองจ์ จากนั้นใช้สูตรที่สร้างขึ้น ประมาณค่า $f(1.25)$

วิธีทำ แทนค่าในตารางลงในสมการ (5.13)

$$f(x) = \frac{(x-1)(x-2)}{(0-1)(0-2)}f(x_1) + \frac{(x-0)(x-2)}{(1-0)(1-2)}f(x_2) + \frac{(x-0)(x-1)}{(2-0)(2-1)}f(x_3)$$

ได้สูตรการประมาณค่าในช่วงลากรองจ์อันดับสองเป็น

$$f(x) = \frac{1}{2}(x-1)(x-2)f(x_1) - x(x-2)f(x_2) + \frac{1}{2}x(x-1)f(x_3)$$

ดังนั้น

$$\begin{aligned} f(1.25) &= \frac{1}{2}(1.25-1)(1.25-2)(6.3) - 1.25(1.25-2)(8.2) + \frac{1}{2}(1.25)(1.25-1)(12.4) \\ &= -0.59 + 7.69 + 1.94 \\ &= 9.04 \end{aligned}$$

5.2 ตารางผลต่าง (difference table)

หัวข้อนี้พิจารณาตารางผลต่าง [3] ซึ่งมีประโยชน์อย่างมากในการประมาณค่าในช่วง เมื่อมีช่องห่างในพิกัดที่หนึ่งเท่ากัน ใช้ฟังก์ชันพหุนามอันดับสองในสมการ (5.9)

$$f(x) = b_1 + b_2(x - x_1) + b_3(x - x_1)(x - x_2) \tag{5.15}$$

สัมประสิทธิ์ในสมการ (5.15) คำนวณจากสมการ (5.10) ถึงสมการ (5.12) กรณีทั่วไป เมื่อฟังก์ชันพหุนามมีอันดับ n มีสัมประสิทธิ์ $n+1$ เทอม ดังนั้น รูปฟังก์ชันพหุนามอันดับ n เป็น

$$f(x) = b_1 + b_2(x - x_1) + b_3(x - x_1)(x - x_2) + \ldots + b_{n+1}(x - x_1)(x - x_2)\ldots(x - x_n) \tag{5.16}$$

สมการ (5.16) มีรูปค่อนข้างสลับซับซ้อนยากต่อการคำนวณสัมประสิทธิ์ ในทางปฏิบัติการคำนวณสัมประสิทธิ์อาจใช้ตารางผลต่าง (difference table) พิจารณาฟังก์ชันพหุนามอันดับสอง สร้างตารางผลต่างตัวหาร

$$f(x_1) \qquad \Delta_d f_1 = b_2 = \frac{f(x_2) - f(x_1)}{(x_2 - x_1)} \tag{5.17}$$

$$f(x_2) \qquad \Delta_d^2 f_1 = b_3 = \frac{(\Delta_d f_2 - \Delta_d f_1)}{(x_3 - x_1)} \tag{5.18}$$

$$f(x_3) \qquad \Delta_d f_2 = \frac{f(x_3) - f(x_2)}{x_3 - x_2} \tag{5.19}$$

พหุนามในสมการ (5.15) เขียนจาก Δ_d ได้

$$f(x) = f(x_1) + \Delta_d f_1(x - x_1) + \Delta_d^2 f_1(x - x_1)(x - x_2) \tag{5.20}$$

เรียก $\Delta_d f_1$ และ $\Delta_d^2 f_1$ ในสมการ (5.20) ว่า ผลต่างตัวหาร (divided difference) และตารางที่สร้างขึ้นเรียก ตารางผลต่างตัวหาร (divided difference table) เนื่องจากค่าฟังก์ชันในตาราง ได้จากเมื่อช่องห่างพิกัดที่หนึ่งเท่ากัน เราอาจละคำว่าตัวหารไว้ เรียกว่าตารางผลต่างเท่านั้น

$$(x_2 - x_1) = (x_3 - x_2) = (x_n - x_{n-1}) = h \tag{5.21}$$

ตารางที่ 5.1 ตารางผลต่าง [3]

x	$f(x)$	Δ	Δ^2	Δ^3	Δ^4
x_1	f_1				
		$\Delta f_1 = f_2 - f_1$			
$x_1 + h$	f_2		$\Delta^2 f_1 = \Delta f_2 - \Delta f_1$		
		$\Delta f_2 = f_3 - f_2$		$\Delta^3 f_1 = \Delta^2 f_2 - \Delta^2 f_1$	
$x_1 + 2h$	f_3		$\Delta^2 f_2 = \Delta f_3 - \Delta f_2$		$\Delta^4 f_1 = \Delta^3 f_2 - \Delta^3 f_1$
		$\Delta f_3 = f_4 - f_3$		$\Delta^3 f_2 = \Delta^2 f_3 - \Delta^2 f_2$	
$x_1 + 3h$	f_4		$\Delta^2 f_3 = \Delta f_4 - \Delta f_3$		
		$\Delta f_4 = f_5 - f_4$			
$\vdots$					
$x_1 + nh$	f_{n+1}				

ในตารางที่ 5.1 คอลัมน์ซ้ายสุดเป็นพิกัดที่หนึ่ง คอลัมน์ที่สองเป็นค่าฟังก์ชันที่พิกัดที่หนึ่ง $\Delta^n f_i$ ในคอลัมน์ถัดมาทั้งหมด หาได้โดยนำค่าฟังก์ชันที่อยู่ใกล้กับตัวมันด้านล่างลบด้วยค่าฟังก์ชันที่อยู่ใกล้กับตัวมันด้านบน เช่น $\Delta f_4 = f_5 - f_4$ ดังนั้น ฟังก์ชันพหุนามในรูปผลต่างตัวหารเป็น

$$\begin{aligned} f(x) &= b_1 + b_2(x - x_1) + b_3(x - x_1)(x - x_2) + \ldots + b_{n+1}(x - x_1)(x - x_2)\ldots(x - x_n) \\ &= f_1 + \frac{\Delta f_1}{h}(x - x_1) + \frac{\Delta^2 f_1}{2!h^2}(x - x_1)(x - x_2) \\ &\quad + \frac{\Delta^3 f_1}{3!h^3}(x - x_1)(x - x_2)(x - x_3) + \ldots + \frac{\Delta^n f_1}{n!h^n}(x - x_1)(x - x_2)\ldots(x - x_n) \end{aligned} \tag{5.22}$$

ทำรูปฟังก์ชันพหุนามในสมการ (5.22) ให้ง่ายลง โดยแทน $x = (x_1 + uh)$ เมื่อ u เป็นตัวเลขระหว่าง 0 กับ 1 เช่น

$$x - x_1 = hu \tag{5.23}$$

$$x - x_2 = x_1 + hu - (x_1 + h) = h(u - 1) \tag{5.24}$$

$$x - x_3 = x - (x_2 + h) = h(u-1) - h = h(u-2) \tag{5.25}$$

$$\vdots \qquad \vdots$$

$$x - x_n = h(u-(n-1)) \tag{5.26}$$

แทนค่าสมการ (5.23) ถึงสมการ(5.26) ลงในสมการ (5.22) ได้ผลเป็น

$$f(x_1 + uh) = f_1 + \Delta f_1 u + \frac{\Delta^2 f_1}{2!}u(u-1) + \frac{\Delta^3 f_1}{3!}u(u-1)(u-2) + \ldots + \frac{\Delta^n f_1}{n!}u(u-1)(u-2)\ldots(u-(n-1)) \tag{5.27}$$

เรียกสมการ (5.27) ว่า สูตรการประมาณค่าในช่วงไปข้างหน้านิวตัน-เกรกอรี (Newton-Gregory forward interpolation formula)

ตัวอย่างที่ 5.5 จากข้อมูลในตัวอย่างที่ 5.1 จงประมาณค่า $f(0.16) = \cosh(0.16)$ โดยใช้สูตรการประมาณค่าในช่วงไปข้างหน้านิวตัน-เกรกอรี

วิธีทำ เริ่มจากการสร้างตารางผลต่าง

x	f	Δ	Δ^2	Δ^3
0.1	1.005			
		0.015		
0.2	1.020		0.010	
		0.025		0.001
0.3	1.045		0.011	
		0.036		
0.4	1.081			

ใช้สมการ (5.27)

$$f(0.16) = f(0.1 + 0.06) = f[0.1 + (0.6)(0.1)]$$

ดังนั้น $u = 0.6$ และ

$$f(0.16) \approx 1.005 + 0.6(0.015) + \frac{0.010}{2}(0.6)(0.6-1) + \frac{0.001}{6}(0.6)(0.6-1)(0.6-2)$$

$$\approx 1.005 + 0.0090 - 0.0012 + 0.000056$$

$$\approx 1.0128$$

ผลลัพธ์เท่ากับค่า cosh(0.16) ที่ถูกต้อง

ตัวอย่างที่ 5.6 จากตารางต่อไปนี้

x	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
$f(x)$	-7.00	-4.75	-2.00	1.25	5.00	9.25	14.00

จงสร้างตารางผลต่าง และใช้ตารางผลต่างที่สร้างขึ้น เขียนฟังก์ชันพหุนามเพื่อแทนข้อมูลในตาราง

วิธีทำ จากข้อมูลในตาราง สร้างตารางผลต่างได้ดังนี้

x	f	Δ	Δ^2	Δ^3
0.0	-7.00			
		2.25		
0.5	-4.75		0.50	
		2.75		0.00
1.0	-2.00		0.50	
		3.25		0.00
1.5	1.25		0.50	
		3.75		0.00
2.0	5.00		0.50	
		4.25		0.00
2.5	9.25		0.50	
		4.75		
3.0	14.00			

สังเกตว่าตัวเลขในคอลัมน์ที่ 5 สำหรับ Δ^3 เป็นศูนย์ทั้งหมด แสดงว่าพหุนามอันดับสองแม่นยำเพียงพอแล้วสำหรับข้อมูลชุดนี้ จากสมการ (5.22) เมื่อ $h = 0.5$

$$f(x) = f_1 + \frac{\Delta f_1}{h}(x - x_1) + \frac{\Delta^2 f_1}{2!h^2}(x - x_1)(x - x_2)$$
$$= -7 + \frac{9}{2}x + x^2 - \frac{1}{2}x$$

ได้ฟังก์ชันพหุนาม $f(x) = x^2 + 4x - 7$ เป็นตัวแทนข้อมูลในตารางตามต้องการ

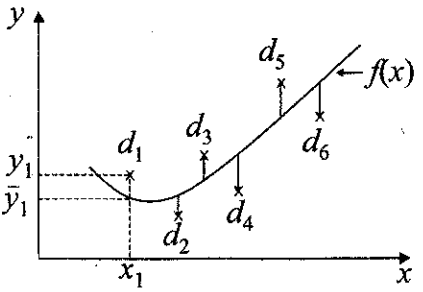
5.3 การประมาณค่าฟังก์ชันโดยวิธีกำลังสองน้อยสุด (least-squares approximation of functions)

หัวข้อนี้พิจารณาการฟิตฟังก์ชันกับข้อมูล [2] ซึ่งเป็นวิธีที่สำคัญมากในวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์ เช่น การฟิตฟังก์ชันเพื่อสร้างเส้นโค้งเทียบมาตรฐาน (calibration curve) ตัวอย่างในวิชาเคมีดังที่กล่าวแล้ว เช่น การสร้างเส้นโค้งเทียบมาตรฐานเพื่อหาความเข้มข้นของสารเมื่อทราบค่าแอบซอร์แบนซ์ เป็นต้น

ให้ $x_1, x_2, x_3, \ldots, x_n$ เป็นตัวแปรอิสระ และ $y_1, y_2, y_3, \ldots, y_n$ เป็นค่าฟังก์ชันที่ $x_1, x_2, x_3, \ldots, x_n$ ตามลำดับ ให้ $\bar{y} = f(x)$ เป็นฟังก์ชันประมาณค่าสำหรับ y ทุกค่า ดังนั้น ความคลาดเคลื่อนระหว่าง $\bar{y}$ และ y ที่ $x_1, x_2, x_3, \ldots, x_n$ เป็น

$$\begin{aligned} d_1 &= y_1 - \bar{y}_1 = y_1 - f(x_1) \\ d_2 &= y_2 - \bar{y}_2 = y_2 - f(x_2) \\ &\vdots \qquad\quad \vdots \qquad\quad \vdots \\ d_n &= y_n - \bar{y}_n = y_n - f(x_n) \end{aligned}$$

การเลือกรูปฟังก์ชันที่นำมาฟิตกับข้อมูลมีข้อพิจารณาที่สำคัญคือ เราจะเลือกฟังก์ชันที่ทำให้ค่าคลาดเคลื่อน $d_1, d_2, d_3, \ldots, d_n$ น้อยที่สุด ดังรูปที่ 5.2



รูปที่ 5.2

การฟิตฟังก์ชันกับข้อมูลใช้วิธีทางคณิตศาสตร์ ทำให้ฟังก์ชันค่าคลาดเคลื่อน (error function) มีค่าน้อยที่สุด รูปฟังก์ชันค่าคลาดเคลื่อนที่อาจนำมาใช้ได้ เช่น

$$S = \sum_{i=1}^{n} d_i = \sum_{i=1}^{n} (\bar{y}_i - y_i) \tag{5.28}$$

$$S = \sum_{i=1}^{n} |d_i| = \sum_{i=1}^{n} |\bar{y}_i - y_i| \tag{5.29}$$

$$S = \max |d_i| \le D \tag{5.30}$$

$$S = \sum_{i=1}^{n} d_i^2 = \sum_{i=1}^{n} (\bar{y}_i - y_i)^2 \tag{5.31}$$

ฟังก์ชันค่าคลาดเคลื่อนในสมการ (5.28) ถึงสมการ (5.31) เรียกอีกอย่างหนึ่งว่า ฟังก์ชันระยะทาง (distance function) เนื่องจากฟังก์ชันเหล่านี้เป็นดรรชนีบอกความแตกต่างระหว่างค่าฟังก์ชันที่แท้จริง (y_i) กับค่าฟังก์ชันประมาณ ($\bar{y}_i = f(x_i)$) พิจารณาฟังก์ชันค่าคลาดเคลื่อนในรายละเอียด พบว่าฟังก์ชันในสมการ (5.28) ไม่เหมาะสม เนื่องจากอาจมีการหักล้างกันของค่าคลาดเคลื่อนที่มีเครื่องหมายตรงกันข้ามกัน ฟังก์ชันในสมการ (5.29) มีปัญหาในการประยุกต์เพราะไม่สามารถเขียนฟังก์ชันวิเคราะห์ได้โดยง่าย ฟังก์ชันค่าคลาดเคลื่อนในสมการ (5.30) เป็นแนวคิดที่ดี เพราะบังคับให้ค่าคลาดเคลื่อนไม่มากกว่าค่าที่กำหนด อย่างไรก็ตามมีปัญหาในการสร้างอัลกอริทึม พบว่าฟังก์ชันในสมการ (5.31) เป็นฟังก์ชันค่าคลาดเคลื่อนที่เหมาะสมที่สุด เนื่องจาก

1) ไม่มีการหักล้างกันของค่าคลาดเคลื่อนที่มีเครื่องหมายตรงกันข้าม
2) เป็นฟังก์ชันที่ให้น้ำหนัก (weight) กับค่าคลาดเคลื่อนที่มีขนาดใหญ่ มากกว่าขนาดเล็ก
3) รูปฟังก์ชันสามารถหาอนุพันธ์ได้ง่าย โดยใช้แคลคูลัสที่ไม่สลับซับซ้อน เป็นต้น

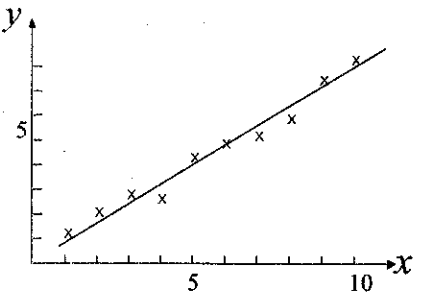
วิธีการประมาณค่าฟังก์ชันที่ใช้กระบวนการทางคณิตศาสตร์ ซึ่งทำให้ฟังก์ชันค่าคลาดเคลื่อนในสมการ (5.31) มีค่าน้อยสุด เรียกว่า การประมาณค่าฟังก์ชันโดยวิธีกำลังสองน้อยสุด

5.3.1 การถดถอยเชิงเส้น (linear regression)

กรณีที่ข้อมูลสามารถฟิตกับสมการเชิงเส้นได้เป็นกรณีที่ง่ายที่สุด [3] และพบบ่อยในปัญหาทางวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์ หัวข้อนี้พิจารณาวิธีการถดถอยเชิงเส้นซึ่งอาศัยวิธีกำลังสองน้อยสุด พิจารณาข้อมูลในตารางต่อไปนี้

x	1	2	4	5	6	8
y	2	5	7	11	12	15

ลงจุดข้อมูลในตารางได้ดังรูปที่ 5.3



รูปที่ 5.3

รูปที่ 5.3 แสดงว่าเส้นตรงสามารถลากใกล้เคียงจุดต่าง ๆ ได้เป็นอย่างดี ดังนั้นฟังก์ชันเชิงเส้น $y = a_1 x + a_0$ เหมาะสมกับข้อมูลชุดนี้ สิ่งที่ต้องดำเนินการคือ คำนวณค่า a_1 และ a_0 ที่เหมาะสม ใช้ฟังก์ชันค่าคลาดเคลื่อนในสมการ (5.31)

$$S = \sum_{i=1}^{n} d_i^2 = \sum_{i=1}^{n} (\bar{y}_i - y_i)^2$$

กล่าวว่าฟังก์ชันค่าคลาดเคลื่อน S เป็นผลรวมของความเบี่ยงเบนกำลังสอง (sum of squares of the deviation) ดังนั้น

$$\sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^{n}\{y_i - (a_1 x_i + a_0)\}^2 \tag{5.32}$$

หรือ

$$x = b_1 y + b_0 \tag{5.33}$$

ทำให้

$$\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x}_i)^2 = \sum_{i=1}^{n}\{x_i - (b_1 y_i + b_0)\}^2 \tag{5.34}$$

โดยทั่วไปให้ x เป็นตัวแปรอิสระจึงใช้สมการ (5.32) เท่านั้น

$$S = \sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y}_i)^2$$

$$= \sum_{i=1}^{n}\{(y_i - (a_1 x_i - a_0)\}^2$$

โดยที่ฟังก์ชันค่าคลาดเคลื่อนเป็นฟังก์ชันพหุนามกำลังสองและ S เป็นฟังก์ชันของ a_0 และ a_1 การทำให้ S มีค่าน้อยที่สุดต้องเริ่มจากกำหนดให้อนุพันธ์ย่อยของ S เทียบกับ a_0 และ a_1 มีค่าเป็นศูนย์

$$\frac{\partial S}{\partial a_0} = \sum_{i=1}^{n} 2(y_i - a_1 x_i - a_0)(-1) = 0 \tag{5.35}$$

$$\frac{\partial S}{\partial a_1} = \sum_{i=1}^{n} 2(y_i - a_1 x_i - a_0)(-x_i) = 0 \tag{5.36}$$

จากสมการ (5.35)

$$\sum_{i=1}^{n} y_i - a_1 \sum_{i=1}^{n} x_i - n a_0 = 0 \tag{5.37}$$

และจากสมการ (5.36)

$$-\sum_{i=1}^{n} x_i y_i + a_1 \sum_{i=1}^{n} x_i^2 + a_0 \sum_{i=1}^{n} x_i = 0 \tag{5.38}$$

จัดรูปสมการ (5.37) และสมการ (5.38) ใหม่

$$na_0 + (\sum_{i=1}^{n} x_i)a_1 = \sum_{i=1}^{n} y_i \tag{5.39}$$

$$(\sum_{i=1}^{n} x_i)a_0 + (\sum_{i=1}^{n} x_i^2)a_1 = \sum_{i=1}^{n} x_i y_i \tag{5.40}$$

สมการ (5.39) และสมการ (5.40) เป็นระบบสมการเชิงเส้นที่มี a_0 และ a_1 เป็นตัวไม่รู้ค่า มีผลเฉลยเป็น

$$a_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_i \sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} x_i y_i}{n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - (\sum_{i=1}^{n} x_i)^2} \tag{5.41}$$

$$a_1 = \frac{n\sum_{i=1}^{n} x_i y_i - \sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} y_i}{n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - (\sum_{i=1}^{n} x_i)^2} \tag{5.42}$$

สมการ (5.41) และ สมการ (5.42) เป็นสมการปรกติที่มี a_0 และ a_1 เป็นสัมประสิทธิ์การถดถอย (regression coefficient)

ตัวอย่างที่ 5.7 จากข้อมูลในตาราง

x	y	x^2	xy
1	2	1	2
2	5	4	10
4	7	16	28
5	10	25	50
6	12	36	72
8	15	64	120
9	19	81	171
$\sum_{i=1}^{n} x_i = 35$	$\sum_{i=1}^{n} y_i = 70$	$\sum_{i=1}^{n} x_i^2 = 227$	$\sum_{i=1}^{n} x_i y_i = 453$

จงฟิตสมการเชิงเส้นกับข้อมูลชุดนี้

วิธีทำ พิจารณาสมการเชิงเส้น

$$f(x) = a_1 x + a_0$$

คำนวณ a_1 และ a_0 จากสมการ (5.42) และสมการ (5.41) ตามลำดับ เพื่อความชัดเจน คำนวณค่า x^2 และ xy รวมไว้ในตาราง จากนั้นแทนค่าในตารางลงในสมการ (5.41) และสมการ (5.42) ได้ผลลัพธ์เป็น

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{70 \times 227 - 35 \times 453}{7 \times 227 - (35)^2} \\ &= \frac{35}{364} \end{aligned}$$

ดังนั้น $a_0 = 0.0961538$

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{7 \times 453 - 35 \times 70}{7 \times 227 - (35)^2} \\ &= \frac{721}{364} \end{aligned}$$

และ $a_1 = 1.980769$ สมการเชิงเส้นที่แทนข้อมูลชุดนี้ได้ดีที่สุดคือ

$$f(x) = 1.980769x + 0.0961538 \qquad (5.43)$$

จากข้อมูลในตาราง คำนวณตัวกลางเลขคณิตของ x เป็น 5 และตัวกลางเลขคณิตของ y เป็น 10 พบว่าเส้นตรงที่ได้จากสมการ (5.43) ลากผ่านตำแหน่ง $x = 5$ และ $y = 10$ เสมอ สรุปว่า กราฟเส้นตรงที่ได้จากวิธีกำลังสองน้อยสุดเชิงเส้น ลากผ่านค่าที่เป็นตัวกลางเลขคณิตของ x และ y เสมอ

คำถามที่ตามมาคือ มีวิธีใดเพื่อตรวจสอบว่าสมการเชิงเส้นที่คำนวณได้เหมาะสมกับข้อมูล การตรวจสอบสมการ (5.43) ทำโดยใช้สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ r (correlation coefficient) ซึ่งคำนวณจาก

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\left[\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2\right]\left[\sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y})^2\right]}} \qquad (5.44)$$

เมื่อ $\bar{x}$ และ $\bar{y}$ ในสมการ (5.44) เป็นตัวกลางเลขคณิตของข้อมูลที่นำมาพิจารณา สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ที่คำนวณจากสมการ (5.44) มีค่าระหว่าง -1 และ 1 เรากล่าวว่าค่า x และ y มีสหสัมพันธ์กันมากเมื่อ r เข้าใกล้ -1 หรือ 1 สำหรับข้อมูลในตัวอย่างที่ 5.7 สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เป็น 0.999038 ซึ่งแสดงว่าสมการเชิงเส้นเหมาะสมกับข้อมูลชุดดังกล่าวแล้ว

การถดถอยเชิงเส้นที่ได้กล่าวมา ให้ความสำคัญกับข้อมูลทุกตัวเท่ากันหมด แต่ในปัญหาจริง ค่าที่วัดจากการทดลองภายใต้เงื่อนไขต่าง ๆ อาจมีความแม่นยำหรือความสำคัญไม่เท่ากัน ในกระบวนการวิเคราะห์ข้อมูลเรานิยมให้ความสำคัญกับข้อมูลที่มีความแม่นยำสูง มากกว่าข้อมูลที่มีความแม่นยำต่ำ ดังนั้น การวิเคราะห์การถดถอยควรกำหนดค่าถ่วงน้ำหนัก (weight) ให้กับข้อมูลด้วย กรณีที่นำค่าถ่วงน้ำหนักมาพิจารณาร่วมกับวิธีกำลังสองน้อยสุดเรียก วิธีกำลังสองน้อยสุดถ่วงน้ำหนัก (weighted least-squares method) โดยกรณีนี้ฟังก์ชันระยะทางในสมการ (5.31) ดัดแปลงเป็น

$$S = \sum_{i=1}^{n} w_i (y_i - \bar{y}_i)^2 \tag{5.45}$$

w_i ในสมการ (5.45) เป็นค่าถ่วงน้ำหนักสำหรับ y_i เราอาจใช้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation, s) หรือ ความแปรปรวน (varience, s^2) เป็นตัวกำหนดค่าถ่วงน้ำหนักได้ เช่น ให้ $w_i = \frac{1}{s_i}$ หรือ $w_i = \frac{1}{s_i^2}$ แสดงว่ากรณีนี้เราให้ความสำคัญกับข้อมูลที่มีความแม่นยำสูงซึ่งมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานน้อยหรือความแปรปรวนน้อย ส่วนกรณีที่ไม่สามารถหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานหรือความแปรปรวนจากการทดลองได้โดยง่าย เรามักถือว่าค่าน้อยมีความแม่นยำน้อย กรณีวิธีกำลังสองน้อยสุดถ่วงน้ำหนัก สัมประสิทธิ์ในสมการ (5.41) และ สมการ (5.42) เป็น

$$a_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n} w_i x_i^2 \sum_{i=1}^{n} w_i y_i - \sum_{i=1}^{n} w_i x_i \sum_{i=1}^{n} w_i x_i y_i}{\sum_{i=1}^{n} w_i \sum_{i=1}^{n} w_i x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} w_i x_i\right)^2} \tag{5.46}$$

และ

$$a_1 = \frac{\sum_{i=1}^{n} w_i \sum_{i=1}^{n} w_i x_i y_i - \sum_{i=1}^{n} w_i x_i \sum_{i=1}^{n} w_i y_i}{\sum_{i=1}^{n} w_i \sum_{i=1}^{n} w_i x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} w_i x_i\right)^2} \tag{5.47}$$

รหัสเทียมที่ 5.2 วิธีกำลังสองน้อยสุดถ่วงน้ำหนัก

1) *Read* $n,\ x_i, y_i, w_i$
2) $sumw = 0$
3) $sumwx = 0$
4) $sumwy = 0$
5) $sumwxsq = 0$
6) $sumwxy = 0$
7) *for* $i = 1$ *to* n *do*
   begin
8) $sumw = sumw + w_i$
9) $sumwx = sumwx + w_i \times x_i$
10) $sumwxsq = sumwxsq + w_i \times x_i^2$
11) $sumwy = sumwy + w_i \times y_i$
12) $sumwxy = sumwxy + w_i \times x_i \times y_i$
   end
13) $denom = sumw \times sumwxsq - sumwx \times sumwx$
14) $a_0 = (sumwxsq \times sumwy - sumwx \times sumwxy) / denom$
15) $a_1 = (sumw \times sumwxy - sumwx \times sumwy) / denom$
16) *write' the values of* a_0 *and* a_1 *are '*, a_0, a_1
end

ตัวอย่างที่ 5.8 จากข้อมูลในตารางต่อไปนี้

w	x	y	x^2	xy
1.0	1	2	1	2
1.1	2	5	4	10
1.3	4	7	16	28
1.0	5	10	25	50
1.2	6	12	36	72
1.3	8	15	64	120
1.5	9	19	81	171
	$\sum_{i=1}^{n} x_i = 35$	$\sum_{i=1}^{n} y_i = 70$	$\sum_{i=1}^{n} x_i^2 = 227$	$\sum_{i=1}^{n} x_i y_i = 453$

จงใช้วิธีกำลังสองน้อยสุดถ่วงน้ำหนักฟิตสมการเชิงเส้นกับข้อมูล

วิธีทำ แทนค่าข้อมูลในตารางลงในสมการ (5.46) และสมการ (5.47) ได้ a_0 = -0.00836168 และ a_1 = 2.00157838 และสมการเชิงเส้นที่แทนข้อมูลชุดนี้ได้ดีที่สุดคือ $f(x) = 2.00157838x$ - 0.00836168

5.3.2 การถดถอยเชิงพหุนาม (polynomial regression)

หัวข้อที่แล้วแสดงการวิเคราะห์การถดถอยเชิงเส้น [4] เพื่อหาฟังก์ชันซึ่งลากผ่านจุด (x_i, y_i) ได้ใกล้เคียงที่สุด หัวข้อนี้พิจารณาฟังก์ชันพหุนามอันดับสูงขึ้น เริ่มจากฟังก์ชันพหุนามอันดับสอง

$$y = a_2 x^2 + a_1 x + a_0 \tag{5.48}$$

ให้ฟังก์ชันพหุนามที่นำมาฟิตเป็น $\bar{y}$ ดังนั้นที่จุด x_i

$$\bar{y}_i = a_2 x_i^2 + a_1 x_i + a_0 \tag{5.49}$$

เลือกใช้ฟังก์ชันค่าคลาดเคลื่อนในสมการ (5.31)

$$S = \sum_{i=1}^{n} (y_i - \bar{y}_i)^2 \tag{5.50}$$

$$= \sum_{i=1}^{n} (y_i - a_2 x_i^2 - a_1 x_i - a_0)^2 \tag{5.51}$$

หาอนุพันธ์ของ S เทียบกับ a_0, a_1 และ a_2 แล้วให้อนุพันธ์ทุกตัวเท่ากับศูนย์ ได้ผลลัพธ์เป็นระบบสมการเชิงเส้น

$$\begin{aligned} na_0 + a_1 \sum_i x_i + a_2 \sum_i x_i^2 &= \sum_i y_i \\ a_0 \sum_i x_i + a_1 \sum_i x_i^2 + a_2 \sum_i x_i^3 &= \sum_i x_i y_i \\ a_0 \sum_i x_i^2 + a_1 \sum_i x_i^3 + a_2 \sum_i x_i^4 &= \sum_i x_i^2 \end{aligned} \tag{5.52}$$

การหาอนุพันธ์ของ S ในสมการ (5.51) เทียบกับ a_0, a_1 และ a_2 ทำได้ดังนี้

$$\begin{aligned} S &= \sum_i \left\{ y_i - (a_2 x_i^2 + a_1 x_i + a_0) \right\}^2 \\ &= \sum_i \left\{ y_i^2 - 2y_i (a_2 x_i^2 + a_1 x_i + a_0) + (a_2 x_i^2 + a_1 x_i + a_0)^2 \right\} \\ &= \sum_i \left\{ y_i^2 - 2y_i a_2 x_i^2 - 2y_i a_1 x_i - a_0 2y_i + (a_2 x_i^2 + a_1 x_i + a_0)^2 \right\} \\ &= \sum_i \left\{ y_i^2 - 2a_2 y_i x_i^2 - 2a_1 y_i x_i - 2a_0 y_i + (a_2^2 x_i^4 + 2(a_1 x_1 + a_0)(a_2 x_i^2) + (a_1 x_i + a_0)^2) \right\} \end{aligned}$$

ดังนั้น

$$S = \sum \left\{ y_i^2 - 2a_2 y_i x_i^2 - 2a_1 y_i x_i - 2a_0 y_i + a_2^2 x_i^4 + 2a_1 a_2 x_i^3 + 2a_0 a_2 x_i^2 + a_1^2 x_i^2 + 2a_0 a_1 x_i + a_0^2 \right\}$$

และ

$$\begin{aligned} \frac{dS}{da_0} &= \sum_i \left\{ -2y_i + 2a_2 x_i^2 + 2a_1 x_i + 2a_0 \right\} = 0 \\ \sum_i \left\{ -y_i + a_2 x_i^2 + a_1 x_i + a_0 \right\} &= 0 \\ \sum_i y_i &= na_0 + a_1 \sum_i x_i + a_2 \sum_i x_i^2 \end{aligned} \tag{5.53}$$

$$\begin{aligned} \frac{dS}{da_1} &= \sum_i \left\{ -2y_i x_i + 2a_2 x_i^3 + 2a_1 x_i^2 + 2a_0 x_i \right\} = 0 \\ \sum_i x_i y_i &= a_0 \sum_i x_i + a_1 \sum_i x_i^2 + a_2 \sum_i x_i^3 \end{aligned} \tag{5.54}$$

และโดยวิธีเดียวกัน

$$\frac{dS}{da_2} = \sum_i \left\{-2y_i x_i^2 + 2a_2 x_i^4 + 2a_1 x_i^3 + 2a_0 x_i^2\right\} = 0$$

$$\sum_i y_i x_i^2 = a_2 \sum_i x_i^4 + a_1 \sum_i x_i^3 + a_0 \sum_i x_i^2 \qquad (5.55)$$

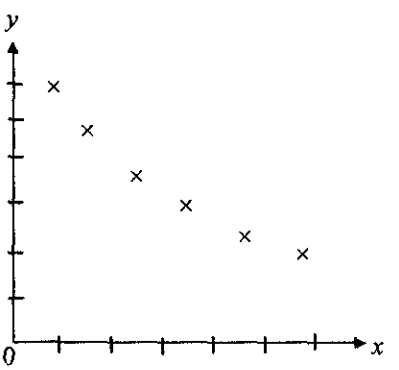
สมการ(5.53) สมการ (5.54) และ สมการ (5.55) เป็นระบบสมการเชิงเส้นที่มีตัวไม่รู้ค่าเป็น a_0, a_1 และ a_2 ใช้วิธีวิเคราะห์เชิงตัวเลขที่กล่าวในบทที่ 2 หาผลเฉลยได้

5.4 การฟิตฟังก์ชันเลขชี้กำลังฟังก์ชันเรขาคณิตและฟังก์ชันตรีโกณมิติ (fitting of exponential, geometrical and trigonometric functions)

ปัญหาที่เกี่ยวข้องกับฟังก์ชันเลขชี้กำลังในวิชาเคมี เช่น การวิเคราะห์ค่าที่ได้จากการติดตามความเข้มข้นของสารกรณีอันดับปฏิกิริยาเป็น 1

$$A \xrightarrow{k_1} B$$

ดังรูปที่ 5.4



รูปที่ 5.4

ในรูปที่ 5.4 $y = [A]$ = ความเข้มข้นของสาร A ซึ่งลดลงเมื่อ $x = t$ = เวลา เขียนสมการอัตรา (rate equation) เป็น

$$\frac{-d[A]}{dt} = k_1[A] \qquad (5.56)$$

เป็นต้น สมการ (5.56) เป็นสมการอนุพันธ์อันดับหนึ่งซึ่งจะศึกษาวิธีการหาผลเฉลยในบทต่อไป

กรณีฟังก์ชันที่เป็นตัวแทนข้อมูลเป็นฟังก์ชันไม่เชิงเส้นเรานิยมใช้การแปลงเชิงคณิตศาสตร์ (mathematical transformation) เพื่อแปลงฟังก์ชันไม่เชิงเส้น (non-linear function) ไปเป็นฟังก์ชันเชิงเส้น หลังจากแปลงฟังก์ชันให้อยู่ในรูปเชิงเส้นแล้วจึงคำนวณสัมประสิทธิ์ของฟังก์ชันใหม่โดยวิธีกำลังสองน้อยสุด ตัวอย่างการแปลงฟังก์ชันรูปต่าง ๆ ให้เป็นฟังก์ชันเชิงเส้นแสดงในตารางที่ 5.2

ตารางที่ 5.2 ตัวอย่างการแปลงฟังก์ชันรูปต่างๆให้เป็นฟังก์ชันเชิงเส้น [2]

ฟังก์ชัน		การแปลงที่ใช้		ค่าของ a และ b	
		y'	x'	a	b
$y = cx^n$		$\log y$	$\log x$	$\log c$	n
$y = cx^n + d$		y	x^n	d	c
	or	$\log(y-c)$	$\log x$	$\log c$	n
$y = ce^{mx}$		$\log x$	x	$\log c$	$n\log e$
$y = c(1-e^{-mx})$		$\log (c-y)$	x	$\log c$	$-n\log e$
$y = (c/x)+d$		y	$1/x$	d	c
$y = (c/x^n)+d$	*or*	$\log (y-c)$	$\log x$	$\log c$	n
		y	$1/x^n$	d	c
$y = x/(cx+d)$		x/y	x	d	c

5.4.1 การฟิตฟังก์ชันชี้กำลัง

พิจารณาฟังก์ชันชี้กำลัง

$$y = ae^{-bx} \tag{5.57}$$

แปลงสมการ (5.57) ให้อยู่ในรูปฟังก์ชันเชิงเส้นโดยให้

$$z = \ln y \tag{5.58}$$

ดังนั้น $$z = \ln y = \ln (a\, e^{-bx})$$

$$z = \ln a + (-bx) \tag{5.59}$$

กำหนดให้ $a_0 = \ln a$ และ $a_1 = -b$ ได้ฟังก์ชันใหม่เป็น

$$z = a_0 + a_1 x \tag{5.60}$$

ซึ่งเป็นฟังก์ชันเชิงเส้น ใช้วิธีกำลังสองน้อยสุดเพื่อหาค่า a_0 และ a_1

จากสมการ (5.39) และ สมการ (5.40)

$$\begin{aligned} na_0 + (\sum_i x_i)a_1 &= \sum_i z_i = \sum_i \ln y_i \\ (\sum_i x_i)a_0 + (\sum_i x_i^2)a_1 &= \sum_i x_i z_i = \sum_i x_i \ln y_i \end{aligned} \tag{5.61}$$

ได้ผลลัพธ์เป็น $$a_0 = \frac{\sum_i \ln y_i \sum_i x_i^2 - \sum_i x_i \sum_i x_i \ln y_i}{n\sum_i x_i^2 - (\sum_i x_i)^2}$$

$$a_1 = \frac{n\sum_i x_i \log y_i - \sum_i x_i \sum_i \log y_i}{n\sum_i x_i^2 - (\sum_i x_i)^2}$$

ดังนั้น $a = e^{a_0}$ และ $b = -a_1$ เป็นผลเฉลย

5.4.2 การฟิตฟังก์ชันไฮเพอร์โบลา

พิจารณาฟังก์ชัน

$$y = \frac{1}{a + bx}$$

ใช้วิธีคล้ายกัน ให้ $z = \frac{1}{y}$ ดังนั้น

$$z = a + bx \tag{5.62}$$

จากนั้นหาผลเฉลยโดยวิธีเดียวกับกรณีที่ผ่านมาคือ ใช้วิธีกำลังสองน้อยสุด

5.4.3 การฟิตฟังก์ชันตรีโกณมิติ

พิจารณาฟังก์ชัน

$$y = A\sin(wx+\varphi) \tag{5.63}$$

สมการ (5.63) มีตัวแปรเสริมสามตัว คือ A, w และ φ ใช้เอกลักษณ์ทางตรีโกณมิติเพื่อทำให้ปัญหาง่ายลง เนื่องจาก

$$\sin(p+q) = \sin p\cos q + \cos p\sin q \tag{5.64}$$

สมการ (5.63) แปลงเป็น

$$y = A(\sin wx\cos\varphi + \cos wx\sin\varphi)$$

$$y = A\cos\varphi\sin wx + A\sin\varphi\cos wx \tag{5.65}$$

ให้

$$a_1 = A\cos\varphi \quad \text{และ} \quad a_2 = A\sin\varphi$$

ดังนั้น

$$y = a_1\sin wx + a_2\cos wx \tag{5.66}$$

ใช้วิธีกำลังสองน้อยสุด

$$S = \sum_i (y_i - a_1\sin wx_i - a_2\cos wx_i)^2 \tag{5.67}$$

หาอนุพันธ์ของ S เทียบกับ a_1 และ a_2 จากนั้นให้ผลลัพธ์เป็นศูนย์

$$a_1\sum_i \sin^2 wx_i + a_2\sum_i \sin wx_i\cos wx_i = \sum_i y_i\sin wx_i \tag{5.68}$$

$$a_1\sum_i \sin wx_i\cos wx_i + a_2\sum_i \cos^2 wx_i = \sum_i y_i\cos wx_i \tag{5.69}$$

สมการ (5.68) และสมการ (5.69) เป็นระบบสมการเชิงเส้นที่มี a_1 และ a_2 เป็นตัวไม่รู้ค่า กรณีนี้ได้ผลเฉลยเป็น

$$A = \sqrt{a_1^2 + a_2^2} \quad \text{และ} \quad \varphi = \tan^{-1}\left(\frac{a_2}{a_1}\right)$$

5.4.4 การฟิตฟังก์ชันเรขาคณิต

พิจารณาฟังก์ชัน

$$y = ax^b + c \tag{5.70}$$

b ในสมการ (5.70) ไม่จำเป็นต้องเป็นเลขจำนวนเต็ม a และ c เป็นตัวไม่รู้ค่า เขียนสมการ (5.70) ใหม่เป็น

$$(y - c) = ax^b \tag{5.71}$$

ใส่ฟังก์ชัน log ในสมการ (5.71) ทั้งสองข้าง แล้วให้เท่ากับ z

$$z = \log(y - c) = \log ax^b = \log a + b \log x \tag{5.72}$$

ให้ $a_0 = \log a, \quad a_1 = b \quad$ และ $\quad t = \log x$

ดังนั้น $z = a_0 + a_1 t$ ใช้วิธีกำลังสองน้อยสุด จากนั้นแทนค่า a_0 และ a_1 ลงในสมการผลลัพธ์

$$n \log a + (\sum_i \log x_i) b = \sum_i \log(y_i - c) \tag{5.73}$$

$$(\sum_i \log x_i) \log a + \sum_i (\log x_i)^2 b = \sum_i \log x_i \log(y_i - c) \tag{5.74}$$

สมการ (5.73) และสมการ (5.74) เป็นระบบสมการเชิงเส้น หาตัวไม่รู้ค่าทั้งหมดได้

5.5 ตัวอย่างการประมาณค่าฟังก์ชันในวิชาเคมี

ตัวอย่างที่ 5.9 พิจารณาปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

$$A \xrightarrow{k} B$$

k เป็นค่าคงที่อัตรา จากการทดลองติดตามความเข้มข้นของสาร A เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นดังตาราง

$1/[A]$	1.85	2.04	2.34	2.70	3.83	5.28
t (s)	524	620	752	876	1188	1452

และพบว่าปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 เขียนสมการอัตราของการสลายตัวของสาร A เป็น

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]$$

จงใช้วิธีการวิเคราะห์ความถดถอยเชิงเส้นเพื่อคำนวณ k [5]

วิธีทำ แยกตัวแปรในสมการอัตราและอินทิเกรตได้ว่า

$$\frac{-d[A]}{[A]} = kdt$$

$$\int\frac{-d[A]}{[A]} = k\int dt$$

$$-\ln[A] = kt + C$$

ดังนั้น สมการนี้เป็นสมการเชิงเส้นซึ่งเปรียบได้กับสมการ $f(x) = ax + b$ เมื่อ $f(x) = -\ln[A]$, $a = k$ และ $b = C$ ใช้วิธีการวิเคราะห์ความถดถอยเชิงเส้นได้ผลดังตาราง

$x = t$	$y = -\ln[A]$	x^2	xy
524.00000	0.61519	0.27458E+06	322.35727
620.00000	0.71295	0.38440E+06	442.02888
752.00000	0.85015	0.56550E+06	639.31350
876.00000	0.99325	0.76738E+06	870.08855
1188.00000	1.34286	0.14113E+07	1595.32339
1452.00000	1.66393	0.21083E+07	2416.02069

ได้ว่า $a = 0.00113082$ ดังนั้น $k = 0.00113082\ s^{-1}$ โดยมีสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เป็น 0.99964

ตัวอย่างที่ 5.10 พิจารณาปฏิกิริยารีดักชัน

$$CH_3CHF_2 \xrightarrow{k} CH_2 = CHF + HF$$

ซึ่งเป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 จากการทดลองพบว่าค่าคงที่อัตรา (k) เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิดังตารางต่อไปนี้ [5]

$k\,10^7(s^{-1})$	7.9	26	52	58	69	230	250	620	1400
$T(^oC)$	429	447	460	462	463	483	487	507	521

และจากทฤษฎีจลนพลศาสตร์เคมี ค่าคงที่อัตราจะสัมพันธ์กับอุณหภูมิตามสมการอาร์-เรเนียส (Arrhenius equation)

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

จงใช้วิธีการวิเคราะห์ความถดถอยเพื่อคำนวณ k_0 และ E_a เมื่อ k_0 และ k เป็นค่าคงที่อัตราที่อุณหภูมิสองอุณหภูมิและ E_a เป็นพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy)

วิธีทำ ใส่ฟังก์ชัน ln ในสมการอาร์เรเนียสทั้งสองข้างได้ว่า

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

ดังนั้น ได้สมการเชิงเส้นซึ่งเปรียบได้กับสมการ $y = f(x) = b + ax$ โดย $x = \frac{1}{T}$, $a = -\frac{E_a}{R}$, $y = \ln k$ และ $b = \ln k_0$ ใช้วิธีการวิเคราะห์ความถดถอยเชิงเส้นได้ผลดังตาราง

x	y	x^2	xy
0.00233	2.06686	.54336E-05	0.00482
0.00224	3.25810	.50048E-05	0.00729
0.00217	3.95124	.47259E-05	0.00859
0.00216	4.06044	.46851E-05	0.00879
0.00216	4.23411	.46649E-05	0.00914
0.00207	5.43808	.42865E-05	0.01126
0.00205	5.52146	.42164E-05	0.01134
0.00197	6.42972	.38903E-05	0.01268
0.00192	7.24423	.36840E-05	0.01390

ได้ผลลัพธ์เป็น a =-12487.37900802 = $-\frac{E_a}{R}$ และ b = 31.16528835

ดังนั้น E_a = 12487.37900802 R และ k_0 = 3.4269881×10^{7} s^{-1}

สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของการวิเคราะห์การถดถอยเป็น 0.99899

ตัวอย่างที่ 5.11 ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำ (hydrolysis) ในกรณีของเอธิลไดคลอโรแอซิเตต (ethyl dichloroacetate) เมื่อมีเบสชนิดต่าง ๆ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงในตาราง [6]

Base	*Rate constant* ($l\ mol^{-1}min^{-1}$)	K_b^a
H_2O	5.3×10^{-6}	1.82×10^{-16}
HCO_2^-	1.9×10^{-3}	5.65×10^{-11}
$CH_3CO_2^-$	3.0×10^{-3}	5.62×10^{-10}
Pyridine	1.2×10^{-2}	1.78×10^{-9}
4-Picoline	1.7×10^{-2}	1.05×10^{-8}
Imidazole	8.2×10^{-2}	8.91×10^{-8}
OH^-	5.3×10^{4}	5.50×10^{1}

จงแสดงว่าข้อมูลในตารางเป็นไปตามทฤษฎีบรอนสเตท-พีเดอร์สัน (Bronsted-Pederson)

วิธีทำ แปลงสมการบรอนสเตท-พีเดอร์สัน $k = G K_b^a$ ให้เป็นสมการเชิงเส้น โดยใส่ฟังก์ชัน log ทั้งสองข้าง

$$\log k = \log G + a \log K_b$$

สำหรับปัญหานี้ใช้วิธีการถดถอยเชิงเส้น โดยต้องพิสูจน์ว่าความสัมพันธ์ของ $\log k$ และ $\log K_b$ เป็นแบบเชิงเส้น โดยใช้สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ที่ได้จากการวิเคราะห์การถดถอยเป็นตัวบ่งชี้ คำนวณ $y = \log k$ และ $x = \log K_b$ ผลการคำนวณแสดงในตาราง

Base	$\log k$	$\log K_b$
H_2O	- 5.2757	- 15.7400
HCO_2^-	- 2.7212	- 10.2480
$CH_3CO_2^-$	- 2.5229	- 9.2503
Pyridine	- 1.9208	- 8.7496
4-Picoline	- 1.7696	- 7.9788
Imidazole	- 1.0862	- 7.0501
OH^-	4.7243	1.7404

ได้ผลการคำนวณเป็น $a = 1.69$ และ $\log G = -5.63$ โดยมีสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของการวิเคราะห์การถดถอยเป็น 0.9913 ซึ่งแสดงว่าข้อมูลในตารางเป็นไปตามทฤษฎีบรอนสเตท-พีเดอร์สัน

ตัวอย่างที่ 5.12 จากการทดลองเพื่อศึกษาปฏิกิริยาการสลายตัว (decomposition) ของแก๊สแอมโมเนียที่ขดลวดทังสเตนร้อน พบว่าเวลาครึ่งชีวิต (half-life) $t_{1/2}$ ของปฏิกิริยาแปรผันกับความดันของแก๊สเมื่ออุณหภูมิและปริมาตรคงที่ ผลการทดลองแสดงในตาราง

$P_{NH_3}(atm)$	0.079	0.165	0.263	0.369	0.408
$t_{1/2}(s)$	103.0	215.0	337.0	467.0	546.0

จงคำนวณอันดับปฏิกิริยาการสลายตัวของแก๊สแอมโมเนียจากข้อมูลในตาราง [7]

วิธีทำ สามารถแสดงโดยวิชาจลนพลศาสตร์เคมีว่า

$$t_{1/2} \ \alpha \ [C]_0^{1-n}$$

หรือ

$$t_{1/2} = k[C]_0^{1-n}$$

เมื่อ $[C]_0$ เป็นความเข้มข้นเริ่มต้น และ k เป็นค่าคงที่ใด ๆ

ใส่ฟังก์ชัน log ทั้งสองข้าง

$$\log t_{1/2} = \log k + (1-n)\log[C]_0$$

ใช้วิธีการถดถอยเชิงเส้น $y = c + ax$

โดย $y = \log t_{1/2}$, $x = \log [C]_0$, $a = (1-n)$ และ $c = \log k$

$x = \log [C]_0$	$y = \log t_{1/2}$	x^2	xy
-0.11024E+01	0.20128E+01	0.12152E+01	-0.22189E+01
-0.78252E+00	0.23324E+01	0.61233E+00	-0.18252E+01
-0.58004E+00	0.25276E+01	0.33645E+00	-0.14661E+01
-0.43297E+00	0.26693E+01	0.18747E+00	-0.11557E+01
-0.38934E+00	0.27372E+01	0.15159E+00	-0.10657E+01

ได้ผลลัพธ์เป็น $c = \log k = 3.1125$ และ $a = (1-n) = 0.9988 \approx 1$

ดังนั้นอันดับปฏิกิริยาการสลายตัวของแก๊สแอมโมเนียเป็น 0 และ

สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของการถดถอยเป็น 0.99951

ตัวอย่างที่ 5.13 ความหนาแน่นความน่าจะเป็น (probability density, P) สำหรับโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนใน s ออร์บิทัล เป็นไปตามสูตร $P = 4\pi r^2 R^2$ เมื่อ R เป็นฟังก์ชันคลื่นเชิงรัศมี (radial wave function) จากการคำนวณโดยวิธีสนามต้องกันกับตัวเอง (Self-Consistent Field, SCF) ได้ค่า P สำหรับออร์บิทัล $1s$ ของอะตอมฮีเลียม ดังตารางต่อไปนี้ [8]

$x = \frac{r}{\mu}$	$P = rR$
0.0	0.0000
0.1	0.2963
0.2	0.5153
0.3	0.6729
0.5	0.8545
0.7	0.9191
1.1	0.8759
1.5	0.7519
2.3	0.4881
3.1	0.2902
4.7	0.0902

โดยที่ $P = rR$, $x = \frac{r}{\mu}$, $\mu = \frac{1}{2}\left(\frac{3\pi}{4}\right)^{\frac{2}{3}}(Z)^{-1/3}$ และ r เป็นระยะห่างจากนิวเคลียสในหน่วยเชิงอะตอม (atomic unit, $a.u.$) $1\ a.u. = a_0 = 0.529\ \text{Å}$ และ Z เป็นเลขเชิงอะตอม (atomic number)

จงคำนวณระยะห่างจากนิวเคลียสของอะตอมฮีเลียม ที่มีความหนาแน่นของความน่าจะเป็นสำหรับโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนในออร์บิทัล $1s$ มากที่สุด จากนั้นเปรียบเทียบค่าที่คำนวณได้กับกรณีอะตอมไฮโดรเจน ซึ่งมีฟังก์ชันการกระจายเชิงรัศมี (radial distribution function) เป็น

$$R_H = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[\frac{-r}{a_0}\right]$$

วิธีทำ ความหนาแน่นความน่าจะเป็นสูงสุดเมื่อ P มีค่าสูงสุดและจากข้อมูลในตารางพบว่า P มีค่าสูงสุด เมื่อ x มีค่าประมาณ 0.7 ใช้จุด 4 จุดสร้างตารางผลต่าง โดยเลือกค่าที่ $0.5 \le x \le 1.5$

x	f	Δ	Δ^2	Δ^3
0.5	0.8545			
		0.3230		
0.7	0.9191		-0.7183	
		-0.1080		0.4658
1.1	0.8759		-0.2524	
		-0.3100		
1.5	0.7519			

แทนค่าในตารางผลต่างลงในสมการ (5.22) ได้ว่า

$$f(x) = 0.8545 + (x-0.5)(0.3230) + (x-0.5)(x-0.7)(-0.7183) + (x-0.5)(x-0.7)(x-1.1)(0.4658)$$

คำนวณอนุพันธ์ของ $f(x)$

$$\begin{aligned} f'(x) &= (0.3230) + (x-0.7)(-0.7183) + (x-0.5)(-0.7183) \\ &\quad + (x-0.7)(x-1.1)(0.4658) + (x-0.5)(x-1.1)(0.4658) \\ &\quad + (x-0.5)(x-0.7)(0.4658) \\ &= 1.3974x^2 - 3.5793x + 1.9629 \end{aligned}$$

ที่จุดสูงสุดของฟังก์ชัน $f'(x) = 0$ ดังนั้น $1.3974x^2 - 3.5793x + 1.9629 = 0$

ซึ่งได้ผลเฉลยเป็น $x_1 = 1.7660$ และ $x_2 = 0.7954$

พิจารณาผลเฉลยทั้งสองเทียบกับตารางพบว่า $x = 0.7954$ เป็นผลเฉลยที่สมเหตุสมผล

โดยที่ $x = \frac{r}{\mu}$ และสำหรับอะตอมฮีเลียม $Z = 2$ ดังนั้น

$$\mu = \frac{1}{2}\left(\frac{3\pi}{4}\right)^{\frac{2}{3}}(2)^{-1/3}$$

$$= 0.7027$$

ดังนั้น ความหนาแน่นความน่าจะเป็นสำหรับโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอน กรณีอะตอมฮีเลียม มีค่าสูงสุดที่

$$0.7954 \times 0.7027 = 0.5589 \quad a.u.$$

$$= 0.296 \quad \text{Å}$$

กรณีอะตอมไฮโดรเจน จาก $P = rR$ ดังนั้น

$$P_H = r\left(\frac{1}{\pi\, a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

คำนวณอนุพันธ์อันดับหนึ่งของ P_H จากนั้นให้เท่ากับศูนย์

$$\frac{dP_H}{dr} = \left(\frac{1}{\pi\, a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}}\left[\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) - \frac{r}{a_0}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)\right]$$

$$= 0$$

ดังนั้น

$$1 - \frac{r}{a_0} = 0 \qquad \text{และ} \qquad r = a_0 = 0.529 \quad \text{Å}$$

การศึกษาความหนาแน่นเชิงจำนวน (number density) ในระดับจุลภาคทำได้โดยประยุกต์สมการโบลต์ซมานน์ (Boltzmann equation) เช่น การศึกษาการกระจายอนุภาคน้ำยาง (latex) ที่แขวนลอยในน้ำ กรณีนี้ ให้อนุภาคน้ำยางเป็นทรงกลมและได้รับอิทธิพลจากแรงโน้มถ่วงของโลกเท่านั้น ทำให้ความหนาแน่นเชิงจำนวนไม่เท่ากันตามแนวตั้งของภาชนะ ทั้งนี้ ที่บริเวณใกล้ผิวมีความหนาแน่นเชิงจำนวนน้อยกว่าที่ก้นภาชนะ ถ้าให้จุด A เป็นจุดอ้างอิงและที่จุดเหนือขึ้นไป $h\ \mu m$ ($1\mu m = 10^{-6}\ m$) มีจำนวน N อนุภาค สมการการกระจายโบลต์ซมานน์เขียนเป็น [9]

$$N = N_0 e^{-wgh\ /\ kT}$$

เมื่อ w เป็นน้ำหนักยังผล (effective weight) ซึ่งเป็นน้ำหนักที่ได้นำผลของแรงลอยตัว (bouyancy) ในของเหลวมาแก้ไขแล้ว มีค่า $8.287 \times 10^{-18}\ kg$ g เป็นความเร่งเนื่องจากแรงโน้มถ่วงของโลกมีค่า $6.673 \times 10^{-11}\ N\,m^{-2}kg^{-2}$ k เป็นค่าคงที่โบลต์ซมานน์ ใส่ฟังก์ชัน ln ทั้งสองข้างของสมการ

$$\ln N = \ln N_0 - \frac{wgh}{kT}$$

พลอตกราฟของ $\ln N$ กับ h ได้ความชันเป็น $-\frac{wg}{kT}$

ตัวอย่างที่ 5.14 จากการทดลองนับอนุภาคน้ำยาง ที่แขวนลอยในน้ำต่อหน่วยปริมาตรของสารละลาย ได้ผลดังตาราง [9]

$h(\mu m)$	0	50	70	90	100	150	200
N	977	453	293	219	176	69	28

จงคำนวณจำนวนอนุภาคที่ระยะ $h = 125\ \mu m$

วิธีทำ ใช้วิธีการถดถอยเชิงเส้นโดยให้ $y = b + ax$ เมื่อ $y = \ln N$ และ $x = h$ ได้ผลการคำนวณดังตาราง

$x = h$	$y = \ln N$	x^2	xy
0.00000E+00	0.68845E+01	0.00000E+00	0.00000E+00
0.50000E+02	0.61159E+01	0.25000E+04	0.30579E+03
0.70000E+02	0.56802E+01	0.49000E+04	0.39761E+03
0.90000E+02	0.53891E+01	0.81000E+04	0.48502E+03
0.10000E+03	0.51705E+01	0.10000E+05	0.51705E+03
0.15000E+03	0.42341E+01	0.22500E+05	0.63512E+03
0.20000E+03	0.33322E+01	0.40000E+05	0.66644E+03

ได้ความชัน $-\frac{wg}{kT} = -0.01797692$ และจุดตัด $\ln N_0 = 6.95302681$

สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของการถดถอยเป็น 0.99922 ดังนั้น สมการเส้นตรงเป็น $\ln N = 6.95302681 - 0.01797692\,h$ และที่ระยะ $h = 125\ \mu m$ มีอนุภาคจำนวนประมาณ 111 อนุภาค

ตัวอย่างที่ 5.15 การตรวจพบพอร์โฟบิลิโนเจน (porphobilinogen) ในปริมาณสูงในปัสสาวะแสดงว่าตับมีอาการผิดปกติ การตรวจสอบและวัดปริมาณพอร์โฟบิลิโนเจนทำเป็นขั้นตอน โดยขั้นแรกแยกพอร์โฟบิลิโนเจนจากพอไฟริน (porphyrin) ตัวอื่น ๆ โดยวิธีโครมาโทกราฟีแลกเปลี่ยนอิออน (ion exchange chromatography) จากนั้นให้พอร์โฟบิลิโนเจนทำปฏิกิริยากับพาราไดเมธิลอะมิโนเบนซัลดีไฮด์ (p-dimethylamino benzaldehyde, PDMA) เกิดเป็นสารเชิงซ้อนสีแดงซึ่งดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 550 *nm* การหาปริมาณพอร์โฟบิลิโนเจนในสารตัวอย่างในห้องปฏิบัติการ เริ่มจากการสร้างเส้นโค้งเทียบมาตรฐาน (calibration curve) ผลการวัดแอบซอร์แบนซ์ของสารเชิงซ้อนที่เกิดจากพอร์โฟบิลิโนเจนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ กับ PDMA แสดงในตาราง

$mg\ ml^{-1}$	50	75	100	125	150	175	200	225	250
A	0.039	0.061	0.087	0.107	0.119	0.163	0.179	0.194	0.213

จงสร้างเส้นโค้งเทียบมาตรฐานจากข้อมูลสารละลายมาตรฐาน และใช้เส้นโค้งเทียบมาตรฐานนี้หาปริมาณสารตัวอย่าง ที่มีแอบซอร์แบนซ์เป็น 0.180, 0.162 และ 0.213 ตามลำดับ [9]

วิธีทำ เนื่องจากแอบซอร์แบนซ์แปรผันเชิงเส้นกับความเข้มข้น ใช้วิธีการถดถอยเชิงเส้น $y = c + ax$ สร้างเส้นโค้งเทียบมาตรฐาน โดย $y = A$ และ x = ความเข้มข้นของพอร์โฟบิลิโนเจน ($[C_{ph}]$)

x	$y = A$	x^2	xy
0.50000E+02	0.39000E-01	0.25000E+04	0.19500E+01
0.75000E+02	0.61000E-01	0.56250E+04	0.45750E+01
0.10000E+03	0.87000E-01	0.10000E+05	0.87000E+01
0.12500E+03	0.10700E+00	0.15625E+05	0.13375E+02
0.15000E+03	0.11900E+00	0.22500E+05	0.17850E+02
0.17500E+03	0.16300E+00	0.30625E+05	0.28525E+02
0.20000E+03	0.17900E+00	0.40000E+05	0.35800E+02
0.22500E+03	0.19400E+00	0.50625E+05	0.43650E+02
0.25000E+03	0.21300E+00	0.62500E+05	0.53250E+02

ได้ผลลัพธ์เป็น $c = -0.004389$ และ $a = 0.00089$ และสมการเชิงเส้นเป็น

$$A = -0.004389 + 0.00089 \times [C_{ph}]$$

โดยมีสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของการถดถอยเป็น 0.9949

ดังนั้น เมื่อ แอบซอร์แบนซ์เป็น 0.180 $[C_{ph}] = 207.18\ mg\ ml^{-1}$

แอบซอร์แบนซ์เป็น 0.162 $[C_{ph}] = 186.95\ mg\ ml^{-1}$

แอบซอร์แบนซ์เป็น 0.213 $[C_{ph}] = 244.26\ mg\ ml^{-1}$

ตัวอย่างที่ 5.16 ผลการทดลองวัดค่าความจุความร้อนโมลาร์ เมื่อปริมาตรคงที่ (molar heat capacity at constant volume) C_v ของแก๊สไนโตรเจน ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ได้ผลดังตาราง [7]

$T(K)$	450	500	600	700	800	900	1000
$C_v\ (cal\ K^{-1})$	5.04	5.08	5.21	5.35	5.52	5.66	5.83

ถ้าให้ความสัมพันธ์ระหว่าง C_v และ T เป็น $C_v = b + aT$ จงหาค่า a และ b

วิธีทำ ใช้วิธีการถดถอยเชิงเส้น

T	C_v	C_v^2	C_vT
0.45000E+03	0.50400E+01	0.20250E+06	0.22680E+04
0.50000E+03	0.50800E+01	0.25000E+06	0.25400E+04
0.60000E+03	0.52100E+01	0.36000E+06	0.31260E+04
0.70000E+03	0.53500E+01	0.49000E+06	0.37450E+04
0.80000E+03	0.55200E+01	0.64000E+06	0.44160E+04
0.90000E+03	0.56600E+01	0.81000E+06	0.50940E+04
0.10000E+04	0.58300E+01	0.10000E+07	0.58300E+04

ได้ผลลัพธ์เป็น $a = 0.00145467$ และ $b = 4.35562323$ สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของการถดถอยเป็น 0.99793

ความเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีมาตรฐานของปฏิกิริยา ΔH^0 คำนวณได้จากค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยใช้สมการแวนท์ฮอฟ (van't Hoff equation)

$$\left(\frac{d\ln K}{dT}\right) = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

เมื่อ K เป็นค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยารับความร้อน (endothermic reaction) $\Delta H^0 > 0$ ค่าคงที่สมดุลเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และกรณีปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction) $\Delta H^0 < 0$ ค่าคงที่สมดุลลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น การคำนวณค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาทำได้โดยง่าย เมื่อประมาณให้ ΔH^0 ในสมการ van't Hoff ไม่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิ ดังนั้นสามารถอินทิเกรตสมการแวนท์ฮอฟได้ผลเป็น

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

ΔH^0 และ ΔS^0 คำนวณได้โดยพลอตกราฟของ $\ln K$ และ $\frac{1}{T}$

ตัวอย่างที่ 5.17 พิจารณาปฏิกิริยาการสังเคราะห์แก๊สแอมโมเนียโดยกระบวนการฮาเบอร์-บอช (Habor-Bosch process)

$$\frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{3}{2}H_{2(g)} \rightarrow NH_{3(g)}$$

ลาร์สันและดอดจ์ (Larson and Dodge) ทดลองวัดค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยานี้ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ได้ผลดังตาราง [7]

$T(^{\circ}C)$	K
325	0.04010
350	0.02660
375	0.01810
400	0.01290
425	0.00919
450	0.00659
475	0.00516
500	0.00381

จงคำนวณ ΔH^0 และ ΔS^0 จากข้อมูลในตาราง

วิธีทำ จากสมการ $\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$ ใช้วิธีการวิเคราะห์การถดถอยเชิงเส้น โดยเทียบกับสมการ $y = ax + b$ ได้ $y = \ln K$ เปลี่ยนหน่วยอุณหภูมิเป็น K แล้วให้ $x = \frac{1}{T}$ ดังนั้น $a = -\frac{\Delta H^{\circ}}{R}$ และ $b = \frac{\Delta S^{\circ}}{R}$ คำนวณ a และ b ได้ผลดังตาราง

$x = \frac{1}{T}$	$y = \ln K$	x^2	xy
0.59815E+03	-0.32164E+01	0.35778E+06	-0.19239E+04
0.62315E+03	-0.36268E+01	0.38832E+06	-0.22601E+04
0.64815E+03	-0.40118E+01	0.42010E+06	-0.26003E+04
0.67315E+03	-0.43505E+01	0.45313E+06	-0.29286E+04
0.69815E+03	-0.46896E+01	0.48741E+06	-0.32741E+04
0.72315E+03	-0.50222E+01	0.52295E+06	-0.36318E+04
0.74815E+03	-0.52668E+01	0.55973E+06	-0.39404E+04
0.77315E+03	-0.55701E+01	0.59776E+06	-0.43065E+04

ได้ผลลัพธ์เป็น $a = -\frac{\Delta H^o}{R} = -0.01335538$ และ $b = \frac{\Delta S^o}{R} = 4.68781625$ ดังนั้น $\Delta H^0 = 0.01336R$, $\Delta S^0 = 4.68782R$ และสัมประสิทธ์สหสัมพันธ์เป็น -0.99756

การเติมเกลือเช่น $CuSO_4$ ลงในสารละลาย $AgCl_{(aq)}$ มีผลกระทบโดยตรงต่อสภาพละลายได้ของ $AgCl$ เนื่องจากความเข้มแข็งเชิงไอออน (ionic strength) มีผลต่อการละลาย จากการทดลองสรุปว่า

$$K_s = \gamma_{\pm}[C]^2$$

เมื่อ K_s เป็นผลคูณสภาพละลายได้ (solubility product) ของ $AgCl_{(s)}$ และ $\gamma_{\pm}$ เป็น ค่าเฉลี่ยสัมประสิทธิ์กัมมันตภาพ (mean activity coefficient) ของ Ag^+ และ Cl^- ตามลำดับ และ $[C]$ เป็นความเข้มข้นของ $AgCl$ ใส่ฟังก์ชัน ln ทั้งสองข้างของสมการ

$$\ln[C]^2 = \ln K_s + 2A\sqrt{s}$$

ตัวอย่างที่ 5.18 นอยแมน (Neuman) วัดสภาพละลายได้สมดุล (equilibrium solubility) ของ $AgCl_{(s)}$ ในสารละลายได้ผลดังตาราง [4]

$s^{1/2}(mol^{1/2}kg^{-1/2})$	$[C](10^{-5}mol\ kg^{-1})$
0.00620	1.281
0.01128	1.287
0.02105	1.306
0.04539	1.344
0.06389	1.372
0.07811	1.395
0.10070	1.436

จงคำนวณผลคูณสภาพละลายได้ (K_s)

วิธีทำ ใช้วิธีการวิเคราะห์การถดถอยเชิงเส้นโดยให้ $y = \ln [C]^2$ และ $x = s^{1/2}$ ดังนั้น $a = 2A$ และ $b = \ln K_s$ ผลการคำนวณโดยใช้วิธีการวิเคราะห์การถดถอยเชิงเส้นดังตาราง

$x = s^{1/2}$	$y = \ln [C]^2$	x^2	xy
0.62000E-02	-0.22531E+02	0.38440E-04	-0.13969E+00
0.11280E-01	-0.22521E+02	0.12724E-03	-0.25404E+00
0.21050E-01	-0.22492E+02	0.44310E-03	-0.47345E+00
0.45390E-01	-0.22435E+02	0.20603E-02	-0.10183E+01
0.63890E-01	-0.22393E+02	0.40819E-02	-0.14307E+01
0.78110E-01	-0.22360E+02	0.61012E-02	-0.17465E+01
0.10070E+00	-0.22302E+02	0.10140E-01	-0.22458E+01

ได้ผลลัพธ์เป็น $a = 2A = 2.403051$ และ $b = \ln K_s = -22.545520$ โดยมีสัมประสิทธ์สหสัมพันธ์ของการวิเคราะห์การถดถอยเป็น 0.99967 ดังนั้น $K_s = 1.6166 \times 10^{-10}$

เมื่ออะตอมไฮโดรเจนในหลอดสุญญากาศ ได้รับพลังงานที่อยู่ในช่วงคลื่นที่เหมาะสมจะเปล่งแสงออกมาเป็นสเปกตรัมเชิงเส้น (line spectrum) สเปกตรัมเชิงเส้นสามารถนำมาคำนวณพลังงานการแตกตัวเป็นไอออน (ionization energy) ได้ พิจารณาการแตกตัวเป็นไอออนของอะตอมไฮโดรเจน

$$H \rightarrow H^+ + e^-$$

พลังงานการแตกตัวเป็นไอออน นิยามเป็นพลังงานต่ำสุดที่ทำให้ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้น ซึ่งสามารถคำนวณจากสมการริดเบิร์ก (Rydberg equatuion)

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right)$$

เมื่อ $i = initial$, $f = final$ และ R เป็นค่าคงที่ริดเบิร์ก (Rydberg constant) สำหรับอะตอมไฮโดรเจนในสถานะพื้น $n_i = 1$

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = R - \frac{R}{n_f^2}$$

ดังนั้น พลังงานการแตกตัวเป็นไอออนเป็น R เมื่อ n_f เข้าใกล้ ∞

ตัวอย่างที่ 5.19 การทดลองวัดสเปกตรัมของอะตอมไฮโดรเจนพบว่า สำหรับอนุกรมไลแมน (Lyman series) $n_f = 1$, $n_i > 1$ เกิดสเปกตรัมเชิงเส้นที่เลขคลื่น (wave number, cm^{-1}) ต่าง ๆ ดังตาราง [9]

n_i	2	3	4	5	6	7
cm^{-1}	82259	97492	102824	105292	106632	107440

จงใช้ข้อมูลในตารางคำนวณค่าคงที่ริดเบิร์ก

วิธีทำ จาก $\nu = \frac{1}{\lambda} = R - \frac{R}{n_f^2}$ และ $y = b - ax$

ให้ $y = \nu$, $x = \frac{1}{n_f^2}$ และ $a = b = R$

x	$y = \nu$	x^2	xy
0.25000E+00	0.82259E+05	0.62500E-01	0.20565E+05
0.11111E+00	0.97492E+05	0.12346E-01	0.10832E+05
0.62500E-01	0.10282E+06	0.39063E-02	0.64265E+04
0.40000E-01	0.10529E+06	0.16000E-02	0.42117E+04
0.27778E-01	0.10663E+06	0.77160E-03	0.29620E+04
0.20408E-01	0.10744E+06	0.41649E-03	0.21927E+04

ได้ผลลัพธ์เป็น $a = b = R = 0.10967872 \times 10^6 \quad cm^{-1}$ และสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของการถดถอยเป็น -1.000000

ตัวอย่างที่ 5.20 กฎการเจือจางของออสวาลด์ (Oswald's dilution law) เขียนในรูปองศาของการแตกตัว (degree of dissociation) ซึ่งนิยามเป็นอัตราส่วนระหว่างสภาพนำสมมูล (equivalent conductivity) ที่ความเข้มข้นใด ๆ (Λ_c) และที่เจือจางอนันต์ (infinite diluton) (Λ_0) เป็น

$$[C] = K_c \Lambda_0^2 \left(\frac{1}{\Lambda_c}\right)^2 - K_c \Lambda_0 \left(\frac{1}{\Lambda_c}\right)$$

เมื่อ $[C]$ = ความเข้มข้น

K_c = ค่าคงที่สมดุลการแตกตัวของกรด

Λ_c = สภาพนำสมมูลที่ $[C]$

Λ_0 = สภาพนำสมมูลที่ $[C] \rightarrow 0$

ที่อุณหภูมิ 298 K การทดลองวัดสภาพนำสมมูลของกรดแอซิติกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 298 K ได้ผลดังตาราง [10]

$[C]\,(10^{-3} mol\ l^{-1})$	$\Lambda_c\,(\Omega^{-1} cm^{-1} val^{-1})$
0.028014	210.38
0.15321	112.05
1.02831	48.146
2.41400	32.217
5.91153	20.962
12.829	14.375
50.000	7.358
52.303	7.202

จงคำนวณค่าคงที่สมดุลการแตกตัว เมื่อสภาพความนำสมมูล $\Lambda_0 = 390.7\ \ S\,cm^2 mol^{-1}$

วิธีทำ จัดรูปสมการใหม่เป็นสมการเชิงเส้น

$$[C] = K_c\left[\Lambda_0^2\left(\frac{1}{\Lambda_c}\right)^2 - \Lambda_0\left(\frac{1}{\Lambda_c}\right)\right]$$

ดังนั้น $y = [C]$, $a = K_c$ และ $x = \left[\Lambda_0^2\left(\frac{1}{\Lambda_c}\right)^2 - \Lambda_0\left(\frac{1}{\Lambda_c}\right)\right]$ ใช้วิธีการถดถอยเชิงเส้น

ได้ผลการคำนวณดังตาราง

y	x	x^2	xy
0.15918E+01	0.28014E-04	0.25337E+01	0.44592E-04
0.86712E+01	0.15321E-03	0.75190E+02	0.13285E-02
0.57737E+02	0.10283E-02	0.33335E+04	0.59371E-01
0.13494E+03	0.24140E-02	0.18209E+05	0.32575E+00
0.32875E+03	0.59115E-02	0.10808E+06	0.19434E+01
0.71153E+03	0.12829E-01	0.50627E+06	0.91282E+01
0.27664E+04	0.50000E-01	0.76528E+07	0.13832E+03
0.28887E+04	0.52303E-01	0.83445E+07	0.15109E+03

ได้ผลลัพธ์เป็น $a = K_c = 1.81\times10^{-5}$ และสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของการถดถอยเป็น 1.00000

แบบฝึกหัดที่ 5

5.1 จงใช้วิธีการประมาณค่าในช่วงลากรองจ์อันดับหนึ่งและอันดับสอง คำนวณค่า $\ln 3$ โดยใช้ข้อมูลในตารางต่อไปนี้

x	$f(x)$
1	0.000000
4	1.386294
6	1.791760

5.2 ข้อมูลที่บันทึกโดยเครื่องวัดความเร็วที่ติดตัวนักโดดร่มเป็นดังตารางต่อไปนี้

$t\,(s)$	*Velocity* $(cm\ s^{-1})$
1	800
3	2310
5	3090
7	3940
13	4755

จงคำนวณความเร็วของนักโดดร่มเมื่อ $t = 2\ s$ โดยใช้พหุนามอันดับ 4, 3 และ 2 ตามลำดับ

5.3 พิจารณาข้อมูลในตารางต่อไปนี้

x	$f(x)$
1	4.75
2	4.00
3	5.25
5	19.75
6	36.00

จงคำนวณ $f(4)$ โดยใช้พหุนามลากรองจ์อันดับ 4

5.4 จงใช้วิธีกำลังสองน้อยสุดคำนวณหาเส้นตรงที่ผ่านจุดในตารางต่อไปนี้ได้ดีที่สุด และนำข้อมูลที่ได้ไปคำนวณค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์

x_i	y_i
2.3	3.7
2.7	4.2
3.9	5.5
3.3	4.4

5.5 จงใช้วิธีวิเคราะห์การถดถอยเชิงเส้นคำนวณส่วนตัด (intercept) ความชัน (slope) ความแปรปรวน (variance) และสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของข้อมูลต่อไปนี้

x	y
4.0	3.7
8.0	7.8
12.5	12.1
16.0	15.6
20.0	19.8
25.0	24.5
31.0	31.1
36.0	35.5
40.0	39.4
40.0	39.5

5.6 จงคำนวณค่าคงที่อัตรา (k) และเวลาครึ่งชีวิต ($t_{1/2}$) ของปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำของ t-บิวทิลโบรไมด์ (t-butylbromide) ดังนี้

$$(CH_3)_3CBr + H_2O \longrightarrow (CH_3)_3COH + H^+ + Br^-$$

เมื่อ อันดับปฏิกิริยาเป็น 1 ความเข้มข้นเริ่มต้นเป็น $0.1039\ M$ และใช้ข้อมูลในตารางต่อไปนี้ [11]

$T = 25\ ^\circ C$		$T = 50\ ^\circ C$	
Time (hr)	$[(CH_3)_3CBr]\ (M)$	*Time* (hr)	$[(CH_3)_3CBr]\ (M)$
0	0.1039		
3.15	0.0896	0	0.1056
4.10	0.0859	9	0.0961
6.20	0.0776	18	0.0856
8.20	0.701	27	0.0767
10.0	0.0639	40	0.0645
13.5	0.0529	54	0.0536
18.3	0.0353	72	0.0432
26.0	0.0270	105	0.0270
30.8	0.0207	35	0.0174
37.3	0.0152	180	0.0089
43.8	0.0101		

5.7 ปฏิกิริยาระหว่างไอโซบิวทิลโบร์ไมด์ (isobutylbromide) กับโซเดียมเอธอกไซด์ (sodium ethoxide) เมื่อมีเอธิลแอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลายที่ 95.15 °C และความเข้มข้นเริ่มต้นของสารทั้งสองเป็น 0.0535 M และ 0.0792 M ตามลำดับ จากการติดตามความก้าวหน้าของปฏิกิริยาพบว่า ความเข้มข้นของสารผลิตผลเป็นดังตาราง

$t(min)$	$Product\ (M)$
2.5	0.0029
5.0	0.0056
7.5	0.0077
10.0	0.0105
13.0	0.0136
17.0	0.0152
20.0	0.0200
30.0	0.0247
40.0	0.0281
50.0	0.0305
60.0	0.0325
70.0	0.0356
90.0	0.0396

จงคำนวณค่าคงที่อัตราเมื่อปฏิกิริยาเป็นอันดับสอง [12]

5.8 พิจารณาปฏิกิริยา

$$CH_3I + C_2H_5ONa \longrightarrow CH_3OC_2H_5 + NaI$$

ซึ่งมีเอธิลแอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลาย จากการทดลองพบว่าเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไปค่าคงที่อัตราเป็นดังตาราง

$T(°C)$	$k_2 \times 10^5\ (M^{-1}\ s^{-1})$
0	5.6
6	11.8
12	24.5
18	48.8
24	100.0
30	208.0

จงคำนวณพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy) E_a และ ตัวประกอบ (factor) A ในสมการอาร์เรเนียส [13]

5.9 พิจารณาปฏิกิริยาเคมี

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

จากการทดลองพบว่าค่าคงที่สมดุล (equilibrium constant) เป็นดังสมการ

$$K_p = a + bP + cP^2$$

เมื่อ P เป็นความดันของแก๊สผสมขณะเกิดปฏิกิริยาที่ $500\ ^\circ C$ ผลการทดลองเป็นดังตาราง

$P(atm)$	K_p
10	0.00381
20	0.00386
50	0.00388
100	0.00402
300	0.00498
600	0.00651

จงคำนวณค่า a, b และ c [14]

5.10 การทดลองวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant, ε) สำหรับแก๊ส SO_2 ที่ความดันคงที่ 1 atm และ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ได้ผลดังตาราง [15]

$T(K)$	ε
267.6	1.009918
297.2	1.008120
336.9	1.005477
443.8	1.003199

จงคำนวณโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) เมื่อสมมติให้แก๊ส SO_2 เป็นแก๊สสมบูรณ์แบบ

5.11 จากการทดลองพบว่า ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณทาร์ (tar) และนิโคติน (nicotine) ในหน่วยมิลลิกรัม (*mg*) ของบุหรี่ชนิดมีก้นกรอง (filter) และชนิดธรรมดา (regular) เป็นดังตารางต่อไปนี้

Filter		*Regular*	
Tar (mg)	*Nicotine (mg)*	*Tar (mg)*	*Nicotine (mg)*
8.3	0.32	32.4	1.69
12.3	0.46	33.0	1.75
18.8	1.10	34.1	1.48
22.9	1.32	34.8	1.89
23.1	1.26	36.7	1.73
24.0	1.44	37.2	2.11
27.3	1.42	38.5	2.35
30.0	1.96	41.1	2.45
35.9	2.23	41.5	1.97
41.6	2.20	43.4	2.64

จงใช้วิธีวิเคราะห์การถดถอยเชิงเส้น เพื่อหาสมการที่เป็นตัวแทนข้อมูลของบุหรี่ชนิดมีก้นกรองและชนิดธรรมดาและค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของผลลัพธ์ที่ได้ [8]

เอกสารอ้างอิงบทที่ 5

[1] Chapra, S. C., and Canale, R. P., *Numerical Methods for Engineering*, McGraw-Hill, Boston, 1998.

[2] Rajaraman, V., *Computer Oriented Numerical Methods*, Prentice-Hall, New Delhi, 1981.

[3] Constantinidis, A., *Applied Numerical Methods with Personal Computer,* McGraw-Hill Book Company, New York, 1987

[4] Johnson, K. J., *Numerical Methods in Chemistry*, Mercel Dekker, Inc., New York, 1980.

[5] Ebert, K., and Ederer, H., *Computeranwendungen in der Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.

[6] Jencks, W. P., and Carrinolo, A., *J.Am.Chem.Soc.* **83**, 1743 (1961)

[7] Ebert, K., Ederer, H., and Isenhour, T. L., *Computer Application in Chemistry*, VCH Publishers, New York, 1989.

[8] Hecht, H. G., *Mathematics in Chemistry: An Introduction to Modern Methods*, Prentice-Hall, New Jersey, 1990.

[9] Roger, D. W., *Computational Chemistry using the PC*, VCH, New York, 1990.

[10] Kortuem, G., *Lehrbuch der Elektrochemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1972.

[11] Bateman, L. C., *J. Chem. Soc.* 960, (1940)

[12] Dostrovsky, I., and Hughes, E. R., *J. Chem.Soc.* 157, (1946)

[13] Heckt, W., and Conrad, M., *Z. Physik.Chem.*, **3**, 450 (1889)

[14] Larson, A. T., and Dodge, R. L., *J.Am.Chem.Soc.* **45**, 2918 (1923)

[15] Moore, W. J., *Physical Chemistry*, 3rd edition, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1963.

บทที่ 6
สมการเชิงอนุพันธ์

บทที่ 6

สมการเชิงอนุพันธ์

(Differential Equations)

สมการเชิงอนุพันธ์มีความสำคัญอย่างยิ่งในการศึกษาปรากฏการณ์ที่เปลี่ยนแปลงกับเวลา เช่น การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นและสารผลิตผลในวิชาจลนพลศาสตร์เคมี บทนี้พิจารณาวิธีผลต่างอันตะโดยในเบื้องต้นสนใจความสัมพันธ์ระหว่างตัวดำเนินการเชิงอนุพันธ์ (differential operator) [1] กับตัวดำเนินการผลต่าง (difference operator) จากนั้นศึกษาวิธีการหาผลเฉลยเชิงตัวเลขของสมการเชิงอนุพันธ์สามัญ และระบบสมการเชิงอนุพันธ์ ตลอดจนผลเฉลยเชิงตัวเลขของสมการเชิงอนุพันธ์อันดับสูงตามลำดับ [2-4]

6.1 วิธีผลต่างอันตะ (finite difference method)

ผลเฉลยสมการเชิงอนุพันธ์สามัญ (ordinary differential equation) และสมการเชิงอนุพันธ์ย่อย (partial differential equation) สามารถหาได้โดยวิธีผลต่างอันตะ พิจารณาคำจำกัดความที่จำเป็นในการศึกษาวิธีผลต่างอันตะ [2]

ตัวดำเนินการเชิงสัญลักษณ์ (symbolic operator)

สำหรับแคลคูลัสเชิงอนุพันธ์ อนุพันธ์ของฟังก์ชัน $f(x)$ ที่ x_0 นิยามเป็น

$$\left.\frac{df(x)}{dx}\right|_{x_0} = f'(x_0) = \lim_{x\to x_0}\frac{f(x)-f(x_0)}{x-x_0} \tag{6.1}$$

ในกรณีแคลคูลัสเชิงผลต่างอันตะ ค่า $x-x_0$ ไม่จำเป็นต้องเข้าใกล้ศูนย์ โดยมีค่าอันตะ (finite) เป็น h คือ

$$h = x - x_0 \tag{6.2}$$

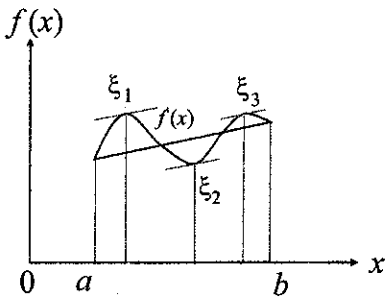
ดังนั้น ประมาณอนุพันธ์ในแคลคูลัสเชิงผลต่างอันตะเป็น

$$f'(x_0) \approx \frac{f(x)-f(x_0)}{h} \tag{6.3}$$

สมการ (6.3) เป็นจริงเฉพาะบางจุดในช่วง (x_0, x) ตามทฤษฎีบทค่ามัชฌิม (mean value theorem) ซึ่งสรุปว่า ถ้า $f(x)$ เป็นฟังก์ชันต่อเนื่องในช่วง $a \le x \le b$ และ $f(x)$ สามารถหาอนุพันธ์ได้ในช่วงดังกล่าว จะมีจุดอย่างน้อย 1 จุด (ξ) ในช่วง $a < \xi < b$ ซึ่ง

$$f'(\xi) = \frac{f(b) - f(a)}{b - a} \tag{6.4}$$

ทฤษฎีบทค่ามัชฌิมแสดงดังรูปที่ 6.1 [2]



รูปที่ 6.1

$f'(x)$ ที่ ξ_1, ξ_2 และ ξ_3 ในรูปที่ 6.1 เป็นไปตามสมการ (6.4) ทฤษฎีบทค่ามัชฌิมเป็นพื้นฐานสำคัญในแคลคูลัสเชิงอนุพันธ์และแคลคูลัสเชิงผลต่างอันตะ พิจารณาฟังก์ชัน $f(x)$ ซึ่งต่อเนื่องและหาอนุพันธ์ได้ถึงอันดับ n ในช่วง $[x_0, x]$ เขียน $f(x)$ ในรูปอนุกรมเทย์เลอร์

$$\begin{aligned} f(x) &= f(x_0) + (x - x_0) f'(x_0) + \frac{(x - x_0)^2 f''(x_0)}{2!} \\ &+ \frac{(x - x_0)^3 f'''(x_0)}{3!} + \ldots + \frac{(x - x_0)^n f^{(n)}(x_0)}{n!} \\ &+ R_n(x) \end{aligned} \tag{6.5}$$

$R_n(x)$ ในสมการ (6.5) เป็นเศษเหลือ (remainder) และเป็นค่าคลาดเคลื่อนตัดปลาย (truncation error) เนื่องจากการตัดปลายอนุกรมอนันต์ (infinite series) ที่เทอมที่สูงกว่า n ทฤษฎีบทค่ามัชฌิมแสดงว่าที่จุด ξ ในช่วง (x_0, x) มี $R_n(x)$ เป็น

$$R_n(x) = \frac{(x - x_0)^{n+1} f^{(n+1)}(\xi)}{(n+1)!} \tag{6.6}$$

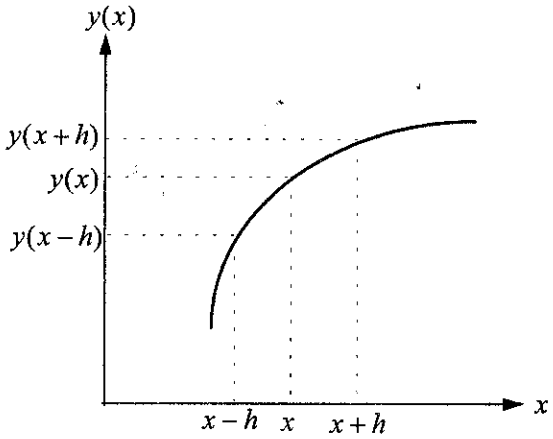
โดยที่ ξ เป็นฟังก์ชันไม่รู้ค่าของ x ดังนั้น เราไม่สามารถหาค่า $R_n(x)$ ได้อย่างแม่นยำ และนิยมเขียนเทอมเศษเหลือเป็น $O(h^{n+1})$ เพื่อระบุว่าเป็นเศษเหลือเนื่องจากการตัดปลายเทอมที่สูงกว่า n ขึ้นไป แคลคูลัสเชิงผลต่างอันตะอาจประยุกต์กับอนุกรมตัวเลขซึ่งเป็นค่าที่วัดจากการทดลอง เช่น

$$y_{i-3} \quad y_{i-2} \quad y_{i-1} \quad y_i \quad y_{i+1} \quad y_{i+2} \quad y_{i+3}$$

หรือใช้กับอนุกรมค่าไม่ต่อเนื่อง (discrete) ซึ่งคำนวณจากฟังก์ชันต่อเนื่อง $y(x)$ เช่น

$$y(x-3h) \quad y(x-2h) \quad y(x-h) \quad y(x) \quad y(x+h) \quad y(x+2h) \quad y(x+3h)$$

โดย x มีช่วงห่างเท่า ๆ กันเป็น h ดังรูปที่ 6.2 [1]



รูปที่ 6.2

ตัวดำเนินการที่สำคัญในระเบียบวิธีผลต่างอันตะสรุปได้ดังนี้

D = ตัวดำเนินการเชิงอนุพันธ์ (differential operator)

I = ตัวดำเนินการอินทิกรัล (integral operator)

E = ตัวดำเนินการเลื่อน (shift operator)

Δ = ตัวดำเนินการผลต่างข้างหน้า (forward difference operator)

∇ = ตัวดำเนินการผลต่างย้อนหลัง (backward difference operator)

δ = ตัวดำเนินการผลต่างกลาง (central difference operator)

μ = ตัวดำเนินการเฉลี่ย (averager operator)

พิจารณาตัวดำเนินการต่าง ๆ โดยสังเขป

ตัวดำเนินการเชิงอนุพันธ์ (*D*)

$$Dy(x) = \frac{dy(x)}{dx} = y'(x) \tag{6.7}$$

ตัวดำเนินการอินทิกรัล (*I*)

$$I\,y(x) = \int_x^{x+h} y(x)\,dx \tag{6.8}$$

ดังนั้น $I = D^{-1}$ และกล่าวว่า ตัวดำเนินการอินทิกรัลผกผันกับตัวดำเนินการเชิงอนุพันธ์

ตัวดำเนินการเลื่อน (*E*)

E เป็นตัวดำเนินการทำหน้าที่เลื่อนตำแหน่งพิกัดที่หนึ่งจาก x ไปเป็น $x + h$

$$Ey(x) = y(x+h) \tag{6.9}$$

ในทำนองเดียวกัน

$$E^{-1}y(x) = y(x-h) \tag{6.10}$$

E^{-1} เป็นตัวดำเนินการเลื่อน x ถอยมาข้างหลังหนึ่งตำแหน่งเป็นระยะทาง $-h$ เรียก E^{-1} เป็นตัวดำเนินการเลื่อนผกผัน (inverse shift operator) สำหรับกรณีทั่วไป

$$E^n y(x) = y(x+nh)$$

เลื่อน x ไปข้างหน้า n ตำแหน่ง ด้วยระยะทาง nh เขียนอนุกรมเทย์เลอร์โดยใช้ตัวดำเนินการเลื่อน เริ่มจาก

$$y(x+h) = y(x) + \frac{h}{1!}y'(x) + \frac{h^2}{2!}y''(x) + \frac{h^3}{3!}y'''(x) + \ldots + \frac{h^n}{n!}y^{(n)}(x) + \ldots \tag{6.11}$$

แทนตัวดำเนินการเชิงอนุพันธ์ D ในสมการ (6.11)

$$y(x+h) = y(x) + \frac{h}{1!}Dy(x) + \frac{h^2}{2!}D^2y(x) + \frac{h^3}{3!}D^3y(x) + \ldots \tag{6.12}$$

แยกตัวประกอบ $y(x)$ ในสมการ (6.12)

$$y(x+h) = \left(1 + \frac{hD}{1!} + \frac{h^2D^2}{2!} + \frac{h^3D^3}{3!} + \ldots\right)y(x) \qquad (6.13)$$

เทอมที่อยู่ในวงเล็บในสมการ (6.13) เป็นอนุกรมอนันต์ของ e^{hD}

$$e^{hD} = 1 + \frac{hD}{1!} + \frac{h^2D^2}{2!} + \frac{h^3D^3}{3!} + \ldots \qquad (6.14)$$

เขียนสมการ (6.13) ใหม่เป็น

$$y(x+h) = e^{hD}\,y(x) \qquad (6.15)$$

เทียบสมการ (6.9) กับสมการ (6.15) แสดงว่าเราสามารถเขียนตัวดำเนินการเลื่อนให้อยู่ในรูปตัวดำเนินการเชิงอนุพันธ์ได้เมื่อ

$$E = e^{hD} \qquad (6.16)$$

ทำนองเดียวกัน ตัวดำเนินการเลื่อนผกผันสัมพันธ์กับตัวดำเนินการเชิงอนุพันธ์โดย

$$y(x-h) = y(x) - \frac{h}{1!}y'(x) + \frac{h^2}{2!}y''(x) - \frac{h^3}{3!}y'''(x) + \ldots$$

และ
$$y(x-h) = \left(1 - \frac{hD}{1!} + \frac{h^2D^2}{2!} - \frac{h^3D^3}{3!} + \ldots\right)y(x) \qquad (6.17)$$

ดังนั้น
$$e^{-hD} = 1 - \frac{hD}{1!} + \frac{h^2D^2}{2!} - \frac{h^3D^3}{3!} + \ldots \qquad (6.18)$$

$$y(x-h) = e^{-hD}\,y(x) \qquad (6.19)$$

และ
$$E^{-1} = e^{-hD} \qquad (6.20)$$

6.1.1 ผลต่างอันตะย้อนหลัง (backward finite difference)

พิจารณาข้อมูลต่อไปนี้ [3]

$$y_{i-3} \quad y_{i-2} \quad y_{i-1} \quad y_i \quad y_{i+1} \quad y_{i+2} \quad y_{i+3}$$

หรือ

$$y(x-3h) \quad y(x-2h) \quad y(x-h) \quad y(x) \quad y(x+h) \quad y(x+2h) \quad y(x+3h)$$

นิยามผลต่างอันตะย้อนหลังตัวแรกเป็น

$$\nabla y_i = y_i - y_{i-1} \tag{6.21}$$

และ

$$\nabla y(x) = y(x) - y(x-h) \tag{6.22}$$

ผลต่างอันตะย้อนหลังตัวที่สองเป็น

$$\begin{aligned}\nabla^2 y_i &= \nabla(\nabla y_i) = \nabla(y_i - y_{i-1}) \\ &= \nabla y_i - \nabla y_{i-1} \\ &= (y_i - y_{i-1}) - (y_{i-1} - y_{i-2})\end{aligned}$$

เพราะฉะนั้น $$\nabla^2 y_i = y_i - 2y_{i-1} + y_{i-2} \tag{6.23}$$

ในทำนองเดียวกัน

$$\nabla^2 y(x) = y(x) - 2y(x-h) + y(x-2h) \tag{6.24}$$

สำหรับผลต่างอันตะย้อนหลังตัวที่สาม

$$\begin{aligned}\nabla^3 y_i &= \nabla(\nabla^2 y_i) \\ &= \nabla(y_i - 2y_{i-1} + y_{i-2}) \\ &= \nabla y_i - 2\nabla y_{i-1} + \nabla y_{i-2} \\ &= (y_i - y_{i-1}) - 2(y_{i-1} - y_{i-2}) + (y_{i-2} - y_{i-3}) \\ &= y_i - 3y_{i-1} + 3y_{i-2} - y_{i-3}\end{aligned} \tag{6.25}$$

ผลต่างอันตะย้อนหลังตัวที่มีอันดับสูงขึ้นเขียนในทำนองเดียวกันเป็น

$$\nabla^4 y_i = y_i - 4y_{i-1} + 6y_{i-2} - 4y_{i-3} + y_{i-4} \tag{6.26}$$

$$\nabla^5 y_i = y_i - 5y_{i-1} + 10y_{i-2} - 10y_{i-3} + 5y_{i-4} - y_{i-5} \tag{6.27}$$

ดังนั้น ความสัมพันธ์ระหว่างตัวดำเนินการย้อนหลังกับตัวดำเนินการเชิงอนุพันธ์เป็น

$$\begin{aligned}\nabla y(x) &= y(x) - y(x-h) = y(x) - e^{-hD} y(x) \\ &= (1 - e^{-hD}) y(x)\end{aligned} \tag{6.28}$$

แสดงว่า $$\nabla = 1 - e^{-hD} \tag{6.29}$$

เขียนสมการ (6.29) ใหม่โดยใช้อนุกรมอนันต์ในสมการ (6.18)

$$\nabla = hD - \frac{h^2D^2}{2} + \frac{h^3D^3}{6} - \ldots \tag{6.30}$$

และ

$$\nabla^2 = (1 - e^{-hD})^2 = (1 - 2e^{-hD} + e^{-2hD}) \tag{6.31}$$

$$\nabla^3 = (1 - e^{-hD})^3 = (1 - 3e^{-hD} + 3e^{-hD} - e^{-3hD}) \tag{6.32}$$

$$\nabla^n = (1 - e^{-hD})^n \tag{6.33}$$

เขียนสมการ (6.31) และ สมการ (6.32) ใหม่ในรูปอนุกรมอนันต์

$$\nabla^2 = h^2D^2 - h^3D^3 + \frac{7}{12}h^4D^4 - \ldots \tag{6.34}$$

$$\nabla^3 = h^3D^3 - \frac{3}{2}h^4D^4 + \frac{5}{4}h^5D^5 - \ldots \tag{6.35}$$

สรุปว่า สมการ (6.34) และ สมการ (6.35) เป็นตัวดำเนินการผลต่างย้อนหลังซึ่งเขียนในรูปอนุกรมอนันต์ของตัวดำเนินการเชิงอนุพันธ์

พิจารณาตัวดำเนินการเชิงอนุพันธ์ในรูปตัวดำเนินการผลต่างย้อนหลัง เริ่มจากสมการ (6.29)

$$e^{-hD} = 1 - \nabla \tag{6.36}$$

เนื่องจาก $\ln e^{-hD} = -hD$

เพราะฉะนั้น $-hD = \ln(1 - \nabla)$ (6.37)

เขียน $\ln(1 - \nabla)$ ในรูปอนุกรมอนันต์

$$\ln(1 - \nabla) = -\nabla - \frac{\nabla^2}{2} - \frac{\nabla^3}{3} - \frac{\nabla^4}{4} - \frac{\nabla^5}{5} - \cdots \tag{6.38}$$

แทนสมการ (6.38) ในสมการ (6.37) ได้ผลเป็น

$$hD = \nabla + \frac{\nabla^2}{2} + \frac{\nabla^3}{3} + \frac{\nabla^4}{4} + \ldots \tag{6.39}$$

ในทำนองเดียวกัน ตัวดำเนินการเชิงอนุพันธ์อันดับสูงขึ้นไปเขียนโดยยกกำลัง n ทั้งสองข้างของสมการ (6.39)

$$h^2D^2 = \nabla^2 + \nabla^3 + \frac{11}{12}\nabla^4 + \frac{5}{6}\nabla^5 + \ldots \quad (6.40)$$

$$h^3D^3 = \nabla^3 + \frac{3}{2}\nabla^4 + \frac{7}{4}\nabla^5 + \ldots \quad (6.41)$$

$$\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots$$

$$h^nD^n = (\nabla + \frac{\nabla^2}{2} + \frac{\nabla^3}{3} + \frac{\nabla^4}{4} + \ldots)^n \quad (6.42)$$

ความสัมพันธ์ระหว่างตัวดำเนินการเชิงอนุพันธ์และตัวดำเนินการผลต่างย้อนหลังที่ได้กล่าวมาสรุปในตารางที่ 6.1

ตารางที่ 6.1 ความสัมพันธ์ระหว่างตัวดำเนินการเชิงอนุพันธ์และตัวดำเนินการผลต่างย้อนหลัง [1]

ตัวดำเนินการผลต่างย้อนหลัง
$\nabla = hD - \frac{h^2D^2}{2} + \frac{h^3D^3}{6} - \ldots$
$\nabla^2 = h^2D^2 - h^3D^3 + \frac{7}{12}h^4D^4 - \ldots$
$\nabla^3 = h^3D^3 - \frac{3}{2}h^4D^4 + \frac{5}{4}h^5D^5 - \ldots$
$\nabla^n = (1 - e^{-hD})^n$

ตัวดำเนินการเชิงอนุพันธ์
$hD = \nabla + \frac{\nabla^2}{2} + \frac{\nabla^3}{3} + \frac{\nabla^4}{4} + \ldots$
$h^2D^2 = \nabla^2 + \nabla^3 + \frac{11}{12}\nabla^4 + \frac{5}{6}\nabla^5 + \ldots$
$h^3D^3 = \nabla^3 + \frac{3}{2}\nabla^4 + \frac{7}{4}\nabla^5 + \ldots$
$h^nD^n = (\nabla + \frac{\nabla^2}{2} + \frac{\nabla^3}{3} + \frac{\nabla^4}{4} + \ldots)^n$

ตัวอย่างที่ 6.1 จงเขียนอนุพันธ์อันดับหนึ่งของ y_i ในรูปผลต่างอันตะย้อนหลัง โดยมีค่าคลาดเคลื่อนอันดับ h

วิธีทำ จากสมการ (6.30)

$$D = \frac{1}{h}\nabla + \frac{hD^2}{2} - \frac{h^2D^3}{6} + \ldots$$

ใช้ตัวดำเนินการ D กับฟังก์ชัน y

$$Dy = \frac{1}{h}\nabla y + \frac{hD^2y}{2} - \frac{h^2D^3y}{6} + \ldots \tag{6.43}$$

ตัดปลายเทอมที่มีอันดับสูงกว่า 1 ได้ผลลัพธ์เป็น

$$Dy = \frac{1}{h}\nabla y + O(h) \tag{6.44}$$

เพราะฉะนั้น

$$Dy_i = \frac{1}{h}(y_i - y_{i-1}) + O(h) \tag{6.45}$$

ดังนั้น ต้องใช้ข้อมูลอย่างน้อยสองจุดคือ y_i และ y_{i-1} เพื่อคำนวณอนุพันธ์อันดับหนึ่งของ y_i โดยมีค่าคลาดเคลื่อนอันดับ h

ตัวอย่างที่ 6.2 จงเขียนอนุพันธ์อันดับสองของ y_i ในรูปผลต่างอันตะย้อนหลัง โดยมีค่าคลาดเคลื่อนอันดับ h

วิธีทำ จากสมการ (6.34) คำนวณ D^2

$$D^2 = \frac{1}{h^2}\nabla^2 + hD^3 - \frac{17}{12}h^2D^4 + \ldots$$

$$D^2y_i = \frac{1}{h^2}\nabla^2 y_i + hD^3y_i - \frac{17}{12}h^2D^4y_i + \ldots \tag{6.46}$$

ตัดปลายเทอมที่มีอันดับสูงกว่า 1 ได้ผลลัพธ์เป็น

$$D^2y_i = \frac{1}{h^2}(y_i - 2y_{i-1} + y_{i-2}) + O(h) \tag{6.47}$$

สมการ (6.47) แสดงว่าการคำนวณอนุพันธ์อันดับสองต้องใช้ฟังก์ชันสามค่าเป็นอย่างน้อย คือ y_i, y_{i-1} และ y_{i-2} และผลลัพธ์ที่ได้มีค่าคลาดเคลื่อนเป็น $O(h)$

ตัวอย่างที่ 6.3 จงเขียนอนุพันธ์อันดับหนึ่งของ y_i ในรูปผลต่างอันตะย้อนหลัง โดยมีค่าคลาดเคลื่อนอันดับ h^2

วิธีทำ จากสมการ (6.30)

$$hD = \nabla + \frac{h^2D^2}{2} - \frac{h^3D^3}{6} + \ldots \tag{6.48}$$

จัดสมการ (6.34) ใหม่

$$h^2D^2 = \nabla^2 + h^3D^3 - \frac{7}{12}h^4D^4 + \ldots \tag{6.49}$$

แทน h^2D^2 ในสมการ (6.49) ลงในสมการ (6.48) ได้ผลเป็น

$$hD = \nabla + \frac{1}{2}\left[\nabla^2 + h^3D^3 - \frac{7}{12}h^4D^4 \ldots\right] - \frac{h^3D^3}{6} + \ldots$$

$$= \nabla + \frac{1}{2}\nabla^2 + \frac{h^3D^3}{3} - \ldots$$

เพราะฉะนั้น $$Dy_i = \frac{1}{h}\nabla y_i + \frac{1}{2h}\nabla^2 y_i + \frac{h^2}{3}D^3 y_i - \ldots \tag{6.50}$$

ตัดปลายข้างขวาสมการ (6.50) ให้เหลือเฉพาะสองเทอมแรก ได้ผลเฉลยเป็น

$$Dy_i = \frac{1}{h}(y_i - y_{i-1}) + \frac{1}{2h}(y_i - 2y_{i-1} + y_{i-2}) + O(h^2)$$

$$= \frac{1}{2h}(3y_i - 4y_{i-1} + y_{i-2}) + O(h^2) \tag{6.51}$$

ตัวอย่างที่ 6.4 จงเขียนอนุพันธ์อันดับสองของ y_i ในรูปผลต่างอันตะย้อนหลัง โดยมีค่าคลาดเคลื่อนอันดับ h^2

วิธีทำ จากสมการ (6.34) คำนวณ h^2D^2

$$h^2D^2 = \nabla^2 + h^3D^3 - \frac{7}{12}h^4D^4 + \ldots \tag{6.52}$$

จัดสมการ (6.52) ใหม่

$$h^3D^3 = \nabla^3 + \frac{3}{2}h^4D^4 - \frac{5}{4}h^5D^5 + \ldots \tag{6.53}$$

แทน h^3D^3 ในสมการ (6.53) ลงในสมการ (6.52) ได้ผลเป็น

$$h^2D^2 = \nabla^2 + (\nabla^3 + \frac{3}{2}h^4D^4 - \frac{5}{4}h^5D^5 + \ldots) - \frac{7}{12}h^4D^4 + \ldots$$

$$= \nabla^2 + \nabla^3 + \frac{11}{12}h^4D^4 - \ldots$$

ดังนั้น

$$D^2y_i = \frac{1}{h^2}\nabla^2 y_i + \frac{1}{h^2}\nabla^3 y_i + \frac{11}{12}h^2D^4y_i - \ldots \tag{6.54}$$

ตัดปลายทางด้านขวาสมการ (6.54) โดยให้เหลือเฉพาะสองเทอมแรก

$$D^2y_i = \frac{1}{h^2}(y_i - 2y_{i-1} + y_{i-2}) + \frac{1}{h^2}(y_i - 3y_{i-1} + 3y_{i-2} - y_{i-3}) + O(h^2) \tag{6.55}$$

$$D^2y_i = \frac{1}{h^2}(2y_i - 5y_{i-1} + 4y_{i-2} - y_{i-3}) + O(h^2) \tag{6.56}$$

อนุพันธ์ในรูปผลต่างอันตะย้อนหลังที่มีค่าคลาดเคลื่อนอันดับ h และ h^2 แสดงในตารางที่ 6.2 [1]

ตารางที่ 6.2 อนุพันธ์ในรูปผลต่างอันตะย้อนหลังที่มีค่าคลาดเคลื่อนอันดับ h และ h^2

ค่าคลาดเคลื่อนอันดับ h
$Dy_i = \frac{1}{h}(y_i - y_{i-1}) + O(h)$
$D^2y_i = \frac{1}{h^2}(y_i - 2y_{i-1} + y_{i-2}) + O(h)$
$D^3y_i = \frac{1}{h^3}(y_i - 3y_{i-1} + 3y_{i-2} - y_{i-3}) + O(h)$

ค่าคลาดเคลื่อนอันดับ h^2
$Dy_i = \frac{1}{2h}(3y_i - 4y_{i-1} + y_{i-2}) + O(h^2)$
$D^2y_i = \frac{1}{h^2}(2y_i - 5y_{i-1} + 4y_{i-2} - y_{i-3}) + O(h^2)$
$D^3y_i = \frac{1}{2h^3}(5y_i - 18y_{i-1} + 24y_{i-2} - 14y_{i-3} + 3y_{i-4}) + O(h^2)$

สรุปว่าอนุพันธ์ใด ๆ สามารถเขียนในรูปของผลต่างอันตะย้อนหลังโดยให้มีความแม่นยำได้ตามต้องการ โดยในหัวข้อนี้พิจารณาเฉพาะข้อมูลที่มีระยะห่างระหว่าง x เป็น h เท่ากันหมด

6.1.2 ผลต่างอันตะข้างหน้า (forward finite difference)

ผลต่างอันตะข้างหน้าคล้ายกับผลต่างอันตะย้อนหลังที่ได้กล่าวแล้ว ดังนั้น หัวข้อนี้พิจารณาผลต่างอันตะข้างหน้าพอเป็นสังเขปเท่านั้น พิจารณาข้อมูลต่อไปนี้ [3]

$$y_{i-3} \quad y_{i-2} \quad y_{i-1} \quad y_i \quad y_{i+1} \quad y_{i+2} \quad y_{i+3}$$

หรือข้อมูลที่คำนวณได้จากฟังก์ชัน $y(x)$

$$y(x-3h) \quad y(x-2h) \quad y(x-h) \quad y(x) \quad y(x+h) \quad y(x+2h) \quad y(x+3h)$$

ผลต่างอันตะข้างหน้าตัวแรกของ y_i คือ

$$\Delta y_i = y_{i+1} - y_i \tag{6.57}$$

และ

$$\Delta y_i(x) = y(x+h) - y(x) \tag{6.58}$$

ผลต่างอันตะข้างหน้าตัวที่สองของ y_i เป็น

$$\Delta^2 y_i = \Delta(\Delta y_i) = \Delta(y_{i+1} - y_i) = \Delta y_{i+1} - \Delta y_i \tag{6.59}$$

$$= (y_{i+2} - y_{i+1}) - (y_{i+1} - y)$$

$$\Delta^2 y_i = y_{i+2} - 2y_{i+1} + y_i \tag{6.60}$$

และ $$\Delta^2 y_i(x) = y(x+2h) - 2y(x+h) + y(x) \tag{6.61}$$

ผลต่างอันตะข้างหน้าตัวที่สามของ y_i เป็น

$$\Delta^3 y_i = \Delta(\Delta^2 y_i) = \Delta(y_{i+2} - 2y_{i+1} + y_i)$$
$$= \Delta y_{i+2} - 2\Delta y_{i+1} + \Delta y_i$$
$$= (y_{i+3} - y_{i+2}) - 2(y_{i+2} - y_{i+1}) + (y_{i+1} - y_i)$$

$$\Delta^3 y_i = y_{i+3} - 3y_{i+2} + 3y_{i+1} - y_i \tag{6.62}$$

ผลต่างอันตะข้างหน้าที่มีอันดับสูงขึ้นไปหาได้โดยวิธีเดียวกันเป็น

$$\Delta^4 y_i = y_{i+4} - 4y_{i+3} + 6y_{i+2} - 4y_{i+1} + y_i \tag{6.63}$$

$$\Delta^5 y_i = y_{i+5} - 5y_{i+4} + 10y_{i+3} + 5y_{i+1} - y_i \tag{6.64}$$

สังเกตว่าผลต่างอันตะข้างหน้ามีสัมประสิทธิ์สอดคล้องกับสัมประสิทธิ์การกระจายทวินาม (binomial expansion) ของ $(a-b)^n$ เช่นเดียวกับกรณีผลต่างย้อนหลัง

ความสัมพันธ์ระหว่างตัวดำเนินการผลต่างข้างหน้า และตัวดำเนินการเชิงอนุพันธ์ หาได้โดยใช้สมการ (6.15) และสมการ (6.58)

$$\Delta y(x) = y(x+h) - y(x)$$
$$= e^{hD} y(x) - y(x)$$
$$= (e^{hD} - 1) y(x) \tag{6.65}$$

ดังนั้น $$\Delta = e^{hD} - 1 \tag{6.66}$$

เขียน Δ ในรูปอนุกรมอนันต์ของ e^{hD}

$$\Delta = hD + \frac{h^2 D^2}{2} + \frac{h^3 D^3}{6} + \ldots \tag{6.67}$$

ผลต่างอันตะข้างหน้าอันดับสูงขึ้นไปเป็น

$$\Delta^2 = (e^{hD} - 1)^2 = e^{2hD} - 2e^{hD} + 1 \tag{6.68}$$

$$\Delta^3 = (e^{hD} - 1)^3 = e^{3hD} - 3e^{2hD} + 3e^{hD} - 1 \tag{6.69}$$

$$\vdots \qquad \vdots$$

$$\Delta^n = (e^{hD} - 1)^n \tag{6.70}$$

และ

$$\Delta^2 = h^2D^2 + h^3D^3 + \frac{7}{12}h^4D^4 + \ldots \tag{6.71}$$

$$\Delta^3 = h^3D^3 + \frac{3}{2}h^4D^4 + \frac{5}{4}h^5D^5 + \ldots \tag{6.72}$$

พิจารณาเขียนตัวดำเนินการเชิงอนุพันธ์ในรูปตัวดำเนินการผลต่างข้างหน้า เริ่มจาก

$$e^{hD} = 1 + \Delta \tag{6.73}$$

ดังนั้น

$$\ln e^{hD} = hD$$

เพราะฉะนั้น $hD = \ln(1 + \Delta)$ (6.74)

เขียน $\ln(1 + \Delta)$ ในรูปอนุกรมอนันต์

$$\ln(1 + \Delta) = \Delta - \frac{\Delta^2}{2} + \frac{\Delta^3}{3} - \frac{\Delta^4}{4} + \frac{\Delta^5}{5} + \ldots \tag{6.75}$$

รวมสมการ (6.74) และสมการ (6.75)

$$hD = \Delta - \frac{\Delta^2}{2} + \frac{\Delta^3}{3} - \frac{\Delta^4}{4} + \frac{\Delta^5}{5} - \ldots \tag{6.76}$$

$$h^2D^2 = \Delta^2 - \Delta^3 + \frac{11}{12}\Delta^4 - \frac{5}{6}\Delta^5 + \ldots \tag{6.77}$$

$$h^3D^3 = \Delta^3 - \frac{3}{2}\Delta^4 + \frac{7}{4}\Delta^5 - \ldots \tag{6.78}$$

$$\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots$$

$$h^nD^n = (\Delta - \frac{\Delta^2}{2} + \frac{\Delta^3}{3} - \frac{\Delta^4}{4} + \frac{\Delta^5}{5} - \ldots)^n \tag{6.79}$$

สูตรที่ใช้กับผลต่างอันตะข้างหน้าสรุปในตารางที่ 6.3

ตารางที่ 6.3 สรุปสูตรที่ใช้กับผลต่างอันตะข้างหน้า [1]

ตัวดำเนินการผลต่างข้างหน้า
$\Delta = hD + \frac{h^2D^2}{2} + \frac{h^3D^3}{6} + \ldots$ $\Delta^2 = h^2D^2 + h^3D^3 + \frac{7}{12}h^4D^4 + \ldots$ $\Delta^3 = h^3D^3 + \frac{3}{2}h^4D^4 + \frac{5}{4}h^5D^5 + \ldots$ $\Delta^n = (e^{hD} - 1)^n$

ตัวดำเนินการเชิงอนุพันธ์
$hD = \Delta - \frac{\Delta^2}{2} + \frac{\Delta^3}{3} - \frac{\Delta^4}{4} + \ldots$ $h^2D^2 = \Delta^2 - \Delta^3 + \frac{11}{12}\Delta^4 - \frac{5}{6}\Delta^5 + \ldots$ $h^3D^3 = \Delta^3 - \frac{3}{2}\Delta^4 + \frac{7}{4}\Delta^5 - \ldots$ $h^nD^n = (\Delta - \frac{\Delta^2}{2} + \frac{\Delta^3}{3} - \frac{\Delta^4}{4} + \frac{\Delta^5}{5} - \ldots)^n$

6.2 ผลเฉลยของสมการผลต่าง

หัวข้อนี้พิจารณาการหาผลเฉลยของสมการผลต่างเชิงเส้นเอกพันธุ์ (homogeneous linear difference equation) ที่มีสัมประสิทธิ์เป็นค่าคงที่ อันดับของสมการผลต่างนิยามเป็นผลต่างระหว่างค่าตัวห้อย (subscript) ที่มากที่สุดกับค่าตัวห้อยที่น้อยที่สุด [2] เช่น อันดับในสมการ (6.80) เป็น $(k+n)-k=n$ เป็นต้น

$$f(y_k, y_{k+1}, \ldots, y_{k+n}) = 0 \tag{6.80}$$

การประยุกต์วิธีผลต่างอันตะย้อนหลังและผลต่างอันตะข้างหน้า เพื่อหาผลเฉลยสมการเชิงอนุพันธ์ที่เป็นปัญหา เริ่มจากการแปลงสมการเชิงอนุพันธ์ให้อยู่ในรูปสมการ

ผลต่าง (difference equation) ที่เหมาะสมก่อน เช่น สมการเชิงอนุพันธ์เอกพันธุ์เชิงเส้นอันดับสอง

$$y'' + 3y' - 4y = 0 \tag{6.81}$$

สมการ (6.81) สอดคล้องกับสมการผลต่างเชิงเส้นเอกพันธุ์อันดับสองที่มีรูปเป็น

$$y_{k+2} + 3y_{k+1} - 4y_k = 0 \tag{6.82}$$

หาผลเฉลยของสมการ (6.81) เป็นขั้นตอนดังต่อไปนี้

1) แทนตัวดำเนินการเชิงอนุพันธ์ในสมการ (6.81)

$$D^2 y + 3Dy - 4y = 0$$

2) แยกสัมประสิทธิ์ y

$$(D^2 + 3D - 4)y = 0$$

3) เขียนสมการลักษณะเฉพาะ (characteristic equation)

$$D^2 + 3D - 4 = 0$$

รากสมการลักษณะเฉพาะเป็นค่าเฉพาะ (eigenvalue) ของสมการเชิงอนุพันธ์

$$(D-1)(D+4) = 0$$

$$\lambda_1 = 1 \text{ และ } \lambda_2 = -4$$

4) ผลเฉลยของสมการเชิงอนุพันธ์เชิงเส้นเอกพันธุ์เขียนเป็นผลเฉลยทั่วไปเป็น

$$\begin{aligned} y &= c_1 e^{\lambda_1 x} + c_2 e^{\lambda_2 x} \\ &= c_1 e^{(1)x} + c_2 e^{(-4)x} \end{aligned} \tag{6.83}$$

เมื่อ c_1 และ c_2 ในสมการ (6.83) เป็นค่าคงที่ใด ๆ (arbitrary constant) ซึ่งคำนวณได้จากเงื่อนไขขอบ (boundary condition) ของสมการเชิงอนุพันธ์

ในทำนองเดียวกัน หาผลเฉลยสมการผลต่าง (สมการ (6.82)) โดยใช้ตัวดำเนินการเลื่อน E ดำเนินการเป็นขั้นตอนดังต่อไปนี้

เริ่มจากสมการ $E^2 y_k + 3Ey_k - 4y_k = 0$

1) แยกสัมประสิทธิ์ y_k

$$(E^2 + 3E - 4)y_k = 0$$

2) หารากสมการลักษณะเฉพาะ

$$E^2 + 3E - 4 = 0$$

ได้ค่าเฉพาะเป็น

$$\lambda_1 = 1 \quad \text{และ} \quad \lambda_2 = -4$$

3) ผลเฉลยทั่วไป

$$\begin{aligned} y_k &= c_1(\lambda_1)^k + c_2(\lambda_2)^k \\ &= c_1(1)^k + c_2(-4)^k \end{aligned}$$

เป็นผลลัพธ์ตามต้องการ

6.3 สมการเชิงอนุพันธ์สามัญ (ordinary differential equations)

หัวข้อนี้พิจารณาการหาผลเฉลยเชิงตัวเลขของสมการเชิงอนุพันธ์ [3] ที่มีรูปเป็น

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y) \tag{6.84}$$

เมื่อมีเงื่อนไขเริ่มต้น (initial condition) เป็น

$$y = y_1 \tag{6.85}$$

ที่ $x = x_1$ $f(x, y)$ ในสมการ (6.84) อาจเป็นฟังก์ชันไม่เชิงเส้นของ (x, y) หรือเป็นค่าเชิงตัวเลขก็ได้ สำหรับการหาผลเฉลยเมื่อรู้ค่า y ที่ $x = x_1$ และต้องการ

หาผลเฉลยในช่วง $x_1 \le x \le x_f$ เรียกว่า ปัญหาค่าเริ่มต้น (initial value problem) ในทางตรงข้าม เมื่อรู้ค่า y ที่ $x = x_f$ และต้องการหาผลเฉลยในช่วง $x_f \ge x \ge x_1$ เรียกว่า ปัญหาค่าขอบ (boundary value problem) หัวข้อนี้สนใจเฉพาะปัญหาค่าเริ่มต้นเท่านั้น

ทำความเข้าใจความหมายของคำว่าสมการเชิงอนุพันธ์ก่อน ผลเฉลยสมการเชิงอนุพันธ์พิจารณาว่าอยู่บนเส้นโค้งผลเฉลย (solution curve) $g(x,y)$ ซึ่งอยู่บนระนาบ x - y และมีความชันที่ตำแหน่งทุก ๆ ตำแหน่งในช่วงที่สนใจเป็น $\frac{dy}{dx} = f(x,y)$ ตำแหน่งเริ่มต้น (x_1, y_1) และ ค่าความชันที่ตำแหน่งเริ่มต้น เป็นข้อมูลสำคัญในการประมาณค่านอกช่วง (extrapolation)

6.3.1 วิธีออยเลอร์ (Euler's method)

วิธีออยเลอร์ใช้เทคนิคการประมาณค่านอกช่วงเพื่อหาผลเฉลยสมการเชิงอนุพันธ์ [2] พิจารณาผลเฉลยของสมการ (6.84) และเงื่อนไขในสมการ (6.85) เป็นตัวอย่าง ความชันที่ตำแหน่ง (x_1, y_1) หาได้จากสมการ (6.84) เป็น

$$\left.\frac{dy}{dx}\right|_{(x_1,y_1)} = f(x_1,y_1) \tag{6.86}$$

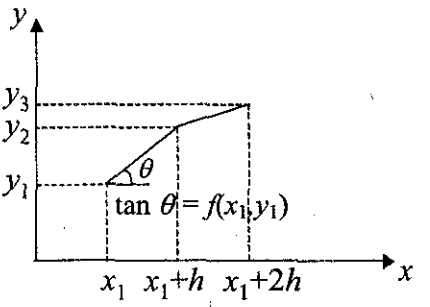
ให้ y_2 อยู่บนเส้นโค้งผลเฉลยและเป็นตำแหน่งถัดจาก y_1 ประมาณ y_2 โดยใช้ความชันที่ได้จากสมการ (6.86) ดังนั้น

$$y(x_1 + h) = y_2 \approx y_1 + h f(x_1, y_1)$$

โดยวิธีเดียวกัน คำนวณ y_3 และอื่น ๆ ได้ โดยทั่วไป y_{i+1} ที่ตำแหน่งที่ $(i+1)$ คำนวณได้จาก y_i โดยสมการทั่วไปเป็น

$$y_{i+1} = y_i + h f(x_i, y_i) \tag{6.87}$$

การหาผลเฉลยโดยวิธีออยเลอร์แสดงในรูปที่ 6.3 [2]



รูปที่ 6.3

จากรูปที่ 6.3 การประมาณผลเฉลยโดยวิธีออยเลอร์ ใช้วิธีการประมาณเชิงเส้นเป็นช่วง (piecewise linear) กรณีนี้ ค่าคลาดเคลื่อนจากการใช้สมการ (6.87) มีอันดับเป็น $\frac{h^2}{2}y''(z)$ เมื่อ z เป็นตำแหน่งใด ๆ ในช่วงที่คำนวณ

โดยปรกติการประมาณผลเฉลยโดยวิธีการเชิงตัวเลขมีค่าคลาดเคลื่อนอยู่ทุกขั้นตอน เราสามารถคำนวณค่าคลาดเคลื่อนในวิธีออยเลอร์ได้ดังนี้ ให้ e_i เป็นค่าคลาดเคลื่อนสำหรับผลเฉลย y_i ในขั้นตอน i ดังนั้นค่าคลาดเคลื่อนในขั้นตอน $i+1$ สำหรับ y_{i+1} เป็น e_{i+1} คำนวณโดย

$$y_{i+1} = y^*_{i+1} + e_{i+1} = (y^*_i + e_i) + hf(x_i, y^*_i + e_i) \tag{6.88}$$

เมื่อ y^*_i และ y^*_{i+1} ในสมการ (6.88) เป็นผลเฉลยที่ถูกต้องของสมการเชิงอนุพันธ์ กระจาย $f(x_i, y^*_i + e_i)$ ในรูปอนุกรมเทย์เลอร์

$$\begin{aligned} y^*_{i+1} + e_{i+1} &= y^*_i + e_i + h\left(f(x_i, y^*_i) + e_i \frac{\partial f}{\partial y}\Big|_{(x_i, y^*_i)}\right) \\ &= y^*_i + hf(x_i, y^*_i) + e_i\left(1 + h\frac{\partial f}{\partial y}\Big|_{(x_i, y^*_i)}\right) \end{aligned} \tag{6.89}$$

โดยที่ $y^*_{i+1} \approx y^*_i + hf(x_i, y^*_i)$ สมการ (6.89) ลดรูปเป็น

$$e_{i+1} = e_i\left(1 + h\frac{\partial f}{\partial y}\right) \tag{6.90}$$

พิจารณาสมการ (6.90) ถ้า

$$\left| 1 + h\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) \right| < 1 \tag{6.91}$$

แสดงว่าค่าคลาดเคลื่อนลดลงเมื่อทำซ้ำในรอบต่อไป กรณีนี้สรุปว่าวิธีออยเลอร์ "เสถียร" (stable) ในทางตรงกันข้ามเมื่อ

$$\left| 1 + h\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) \right| > 1 \tag{6.92}$$

วิธีออยเลอร์ถือว่า "ไม่เสถียร" (unstable) เพราะการทำซ้ำแต่ละรอบทำให้ค่าคลาดเคลื่อนสูงขึ้น โดยปรกติค่าคลาดเคลื่อนในวิธีออยเลอร์มีค่อนข้างสูงไม่เป็นที่นิยมใช้ วิธีที่แม่นยำกว่าคือ การประมาณ $y(x)$ โดยใช้อนุกรมเทย์เลอร์ เมื่อตัดปลายเทอมที่มีอันดับสูง ๆ ทิ้งไป พิจารณาตัวอย่างการหาผลเฉลยเชิงตัวเลขของสมการเชิงอนุพันธ์ต่อไปนี้

ตัวอย่างที่ 6.5 จงหาผลเฉลยเชิงตัวเลขของสมการเชิงอนุพันธ์ต่อไปนี้

$$\frac{dy}{dx} = xy$$

เมื่อ $0 > x > 1$ และ $y_1 = 1$

วิธีทำ กรณีนี้ $f(x,y) = xy$ แทนค่าในสมการ (6.87) ได้

$$y_{i+1} = y_i + h(x_i \times y_i) = y_i(1 + h \times x_i)$$

ให้ค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.00001 ได้ผลการคำนวณดังตาราง

n	n_h	h	y
1	2	0.50000	1.25000
2	4	0.25000	1.41943
3	8	0.12500	1.52401
4	16	0.06250	1.58339
5	32	0.03125	1.61524
6	64	0.01563	1.63177
7	128	0.00781	1.64019
8	256	0.00391	1.64444
9	512	0.00195	1.64658
10	1024	0.00098	1.64765
11	2048	0.00049	1.64818
12	4096	0.00024	1.64845
13	8192	0.00012	1.64859
14	16384	0.00006	1.64865
15	32768	0.00003	1.64869
16	65536	0.00002	1.64870
17	131072	0.00001	1.64871

การคำนวณเป็นไปตามเงื่อนไขค่าความคาดเคลื่อนยินยอมเมื่อการทำซ้ำผ่านไป 17 รอบ และ $y = 1.64871$

รหัสเทียมที่ 6.1 วิธีออยเลอร์สำหรับสมการ

$$\frac{dy}{dx} = xy$$

1) *Read* $y_1, x_a, x_b, itmax$
2) $n_1 = 2$
3) *for* $i = 1$ *to itmax do*
4) *begin*

$$h = \frac{x_b - x_a}{n_1}$$

5) $y = y_1$
6) *for* $x = x_a$ *to* $(x_b - h)$ *step* h *do*
7) *begin*

$$y = y + x \times y \times h$$

end

8) *write* '*number of panels*' n_1, $y =$', y
9) *if* $(|y - y_{keep}| \leq e)$ *goto 13*
10) $y_{keep} = y$

$$n_1 = n_1 \times 2$$

11) *end*
12) *write* ' *does not converged in*', i,' *iterations*'
stop
13) *write* ' *converged in* ', i,' *iterations*'
14) *stop*

6.3.2 วิธีอนุกรมเทย์เลอร์ (Taylor series method)

พิจารณาสมการเชิงอนุพันธ์ (6.84) และเงื่อนไขเริ่มต้น $y(x_1) = y_1$ เส้นโค้งผลเฉลย $y(x)$ ในรูปอนุกรมเทย์เลอร์รอบ ๆ $x = x_1$ [3] เป็น

$$y(x) = y_1 + \frac{(x - x_1)}{1!}\frac{dy}{dx} + \frac{(x - x_1)^2}{2!}\frac{d^2y}{dx^2} + \frac{(x - x_1)^3}{3!}\frac{d^3y}{dx^3} + \ldots \qquad (6.93)$$

และค่า y ที่ตำแหน่ง $x = x_1 + h$ ในรูปอนุกรมเทย์เลอร์เป็น

$$y(x_1+h)=y_1+\frac{h}{1!}\frac{dy}{dx}\bigg|_{x_1}+\frac{h^2}{2!}\frac{d^2y}{dx^2}\bigg|_{x_1}+\frac{h^3}{3!}\frac{d^3y}{dx^3}\bigg|_{x_1}+\ldots \tag{6.94}$$

เนื่องจาก $\frac{dy}{dx}=f(x,y)$ และ y เป็นฟังก์ชันของ x ดังนั้น

$$\frac{d^2y}{dx^2}=\frac{d}{dx}\left(\frac{dy}{dx}\right)=\frac{d}{dx}f(x,y)=\frac{\partial}{\partial x}f(x,y)+\frac{\partial}{\partial y}f(x,y)\frac{dy}{dx} \tag{6.95}$$

ให้

$$\frac{\partial}{\partial x}f(x,y)=f_x$$
$$\frac{\partial}{\partial y}f(x,y)=f_y$$

และ

$$f(x,y)=f \tag{6.96}$$

จัดรูปสมการ (6.94) ใหม่เป็น

$$y(x_1+h)=y_1+hf(x_1,y_1)+\frac{h^2}{2}(f_x(x_1,y_1)+f(x_1,y_1)f_y(x_1,y_1))+\ldots \tag{6.97}$$

การประมาณค่านอกช่วงโดยวิธีออยเลอร์ใช้เฉพาะสองเทอมแรกทางขวาของสมการ (6.97) เท่านั้น ทำให้ค่าคลาดเคลื่อนมีอันดับเป็น h^2 การปรับปรุงวิธีออยเลอร์ทำโดยนำเทอม h^2 มาร่วมพิจารณาด้วย ดังนั้น

$$y_2=y_1+hf(x_1,y_1)+\frac{h^2}{2}\left[f_x(x_1,y_1)+f(x_1,y_1)f_y(x_1,y_1)\right] \tag{6.98}$$

ทำให้ค่าคลาดเคลื่อนตัดปลายในสมการ (6.98) มีอันดับ h^3 ถึงแม้วิธีนี้มีความแม่นยำกว่าวิธีออยเลอร์ แต่มีความยุ่งยากในการคำนวณอนุพันธ์ย่อยคือ $\frac{\partial f}{\partial x}$ และ $\frac{\partial f}{\partial y}$ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง เมื่อ $f(x,y)$ เป็นค่าเชิงตัวเลข มีความพยายามคิดหาวิธีการประมาณซึ่งมีความแม่นยำเทียบได้กับวิธีอนุกรมเทย์เลอร์ โดยใช้เฉพาะค่า $f(x,y)$ ที่ตำแหน่ง (x,y) และไม่ต้องคำนวณอนุพันธ์ย่อย เช่น วิธีรุงเก-คุตตา ซึ่งจะกล่าวต่อไปในรายละเอียดดังต่อไปนี้

6.3.3 วิธีรุงเก-คุตตา (Runge-Kutta method)

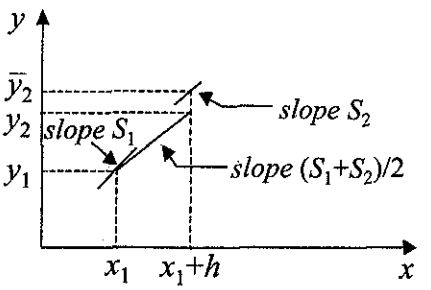
วิธีรุงเก-คุตตาเป็นวิธีการเชิงเรขาคณิตที่ประมาณค่านอกช่วง $y(x)$ เพื่อหาผลเฉลยสมการเชิงอนุพันธ์

$$\frac{dy}{dx} = f(x,y) \tag{6.99}$$

เมื่อ

$$y(x_1) = y_1 \tag{6.100}$$

รูปที่ 6.4 [2] แสดงวิธีรุงเก-คุตตาเมื่อ $y(x_1) = y_1$



รูปที่ 6.4

ลากเส้นตรงที่มีความชัน $S_1 = f(x_1, y_1)$ จากจุด (x_1, y_1) ให้เส้นตรงเส้นนี้ตัดเส้นตรงที่ตั้งฉากกับแกน x ที่ตำแหน่ง $x_1 + h$ ให้พิกัดที่จุดตัดเป็น $(x_1 + h, \bar{y}_2)$ ดังนั้น $y = \bar{y}_2$ คำนวณความชัน $\frac{dy}{dx}$ บนเส้นโค้งผลเฉลย $y(x)$ ที่ตำแหน่ง $(x_1 + h, \bar{y}_2)$ ให้ความชันที่จุดนี้เป็น $S_2 = f(x_2, \bar{y}_2)$ ลากเส้นตรงที่มีความชันเป็น $(S_1+S_2)/2$ จากตำแหน่ง (x_1, y_1) อีกครั้งหนึ่ง โดยตัดเส้นตั้งฉากกับแกน x ที่จุด $x_1+ h$ ที่ตำแหน่ง y_2 ได้ y_2 เป็นผลเฉลยประมาณของสมการเชิงอนุพันธ์ที่จุด $x_1+ h$ ดังนั้น

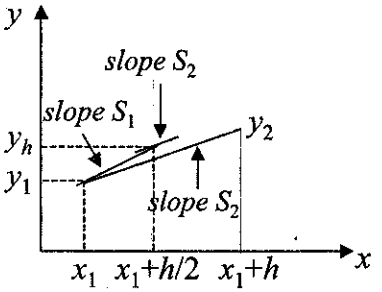
$$y_2 = y_1 + h\frac{(S_1 + S_2)}{2} \tag{6.101}$$

ผลเฉลยที่ตำแหน่ง $(i + 1)$ คำนวณจากผลเฉลยที่ตำแหน่ง i ดังสมการ

$$y_{i+1} = y_i + \frac{h}{2}(S_i + S_{i+1}) \tag{6.102}$$

ในสมการ (6.102) $S_i = f(x_i, y_i)$ และ $S_{i+1} = f(x_{i+1}, y_i + S_i\, h)$ วิธีที่กล่าวมาเป็นวิธีรุงเก-คุตตาอันดับสอง (second order Runge-Kutta) สังเกตว่าสมการ (6.102) ใช้ค่า $f(x, y)$ ที่จุด (x_i, y_i) และที่จุด $(x_i, y_i + S_i h)$ เท่านั้น โดยไม่ต้องใช้ค่าอนุพันธ์ของ $f(x, y)$ ที่ตำแหน่งดังกล่าว

พิจารณาการหาผลเฉลยสมการเชิงอนุพันธ์โดยวิธีรูปหลายเหลี่ยม (polygon method) ซึ่งเป็นวิธีรุงเก-คุตตาอันดับสองแบบหนึ่ง วิธีรูปหลายเหลี่ยมไม่ต้องคำนวณค่าอนุพันธ์เช่นกัน ดังแสดงในรูปที่ 6.5 [2]



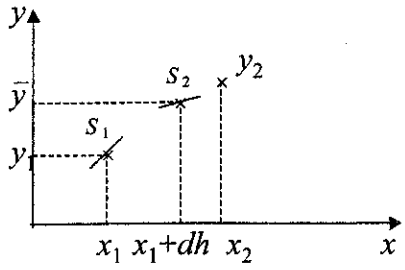
รูปที่ 6.5

ลากเส้นตรงที่มีความชัน $S_1 = f(x_1, y_1)$ จากจุด (x_1, y_1) จากนั้นหาค่า y ที่จุดที่เส้นตรงเส้นดังกล่าวตัดเส้นตั้งฉากกับแกน x ที่จุด $x_1 + h/2$ ให้ y ที่จุดตัดเป็น y_h คำนวณ $f(x_1+ h/2, y_h)$ ได้ผลลัพธ์เป็นความชันบนเส้นโค้งผลเฉลยที่ตำแหน่ง $(x_1+ h/2, y_h)$ ให้ความชันที่จุดนี้เป็น S_2 ลากเส้นตรงจากจุด (x_1, y_1) อีกครั้งด้วยความชัน S_2 ตัดเส้นตั้งฉากกับแกน x ที่จุด $x_1 + h$ ได้ y ที่จุดตัดเป็น y_2 เป็นผลเฉลยประมาณของสมการเชิงอนุพันธ์ที่จุด $x_1 + h$ ดังนั้นสมการทั่วไปสำหรับการประมาณค่านอกช่วงจากจุด i ไปจุด $i + 1$ เป็น

$$y_{i+1} = y_i + hf\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + S_i \frac{h}{2}\right) \tag{6.103}$$

โดยที่ $S_i = f(x_i, y_i)$ ถ้าเขียนสมการ (6.103) ในรูปอนุกรมเทย์เลอร์ เราสามารถพิสูจน์ได้ว่า วิธีรูปหลายเหลี่ยมเหมือนกับวิธีอนุกรมเทย์เลอร์ ซึ่งจะไม่กล่าวในรายละเอียด

ต่อไปพิสูจน์ว่าวิธีที่ได้กล่าวมาในหัวข้อนี้ทั้งสองวิธี คล้ายกับวิธีรุงเก-คุตตาอันดับสอง และเหมือนกับวิธีอนุกรมเทย์เลอร์เมื่อรวมเทอมที่มีอันดับสอง พิจารณารูปที่ 6.6 [2]



รูปที่ 6.6

เริ่มจากลากเส้นตรงที่มีความชัน S_1 จากจุด (x_1, y_1) ไปตัดเส้นตั้งฉากกับแกน x ที่จุด x_1+dh ให้จุดตัดมีพิกัดเป็น $(x_1+dh, \bar{y})$ ดังนั้นสูตรทั่วไปเพื่อหาค่า y_2 ที่จุด x_2 เป็น

$$y_2 = y_1 + h(w_1 S_1 + w_2 S_2) \tag{6.104}$$

w_1 และ w_2 ในสมการ (6.104) เป็นค่าถ่วงน้ำหนักสำหรับความชัน S_1 และ S_2 ที่จุด (x_1, y_1) และ $(x_1+dh, \bar{y})$ ตามลำดับ ความชัน S_1 และ S_2 เป็น

$$S_1 = f(x_1, y_1) = f_1$$
$$S_2 = f(x_1+dh, y_1+dhf_1)$$

เขียนสมการ (6.104) ใหม่

$$\begin{aligned} y_2 &= y_1 + hw_1 f_1 + hw_2 f(x_1+dh, y_1+dhf_1) \\ &\approx y_1 + hw_1 f_1 + hw_2 (f_1 + dhf_x(x_1, y_1) + dhf_1 f_y(x_1, y_1)) \\ &= y_1 + h(w_1+w_2) f_1 + dh^2 w_2 (f_x(x_1, y_1) + f_1 f_y(x_1, y_1)) \end{aligned} \tag{6.105}$$

เปรียบเทียบสมการ (6.105) กับสมการ (6.98) พบว่าทั้งสองสมการเหมือนกันเมื่อ

$$w_1 + w_2 = 1$$

และ

$$dw_2 = \frac{1}{2}$$

มีสองเงื่อนไขแต่มีตัวไม่รู้ค่าสามตัวคือ w_1, w_2 และ d ทำให้มีผลเฉลยได้ไม่จำกัดจำนวน ถ้า $w_2 \neq 0$ ได้ $d = \frac{1}{2w_2}$ และ $w_1 = (1 - w_2)$ เป็นผลเฉลย เมื่อ $w_2 = 0.5$ และ $w_1 = 0.5$ ได้ $d = 1.0$ สมการ (6.104) เป็นสูตรของฮอยน์ (Heun's formula) ถ้าให้ $w_2 = 1$ และ $d = \frac{1}{2}$ ได้ w_1 เท่ากับ 0 สมการ (6.104) เป็นสมการ (6.103) คือ วิธีรูปหลายเหลี่ยม

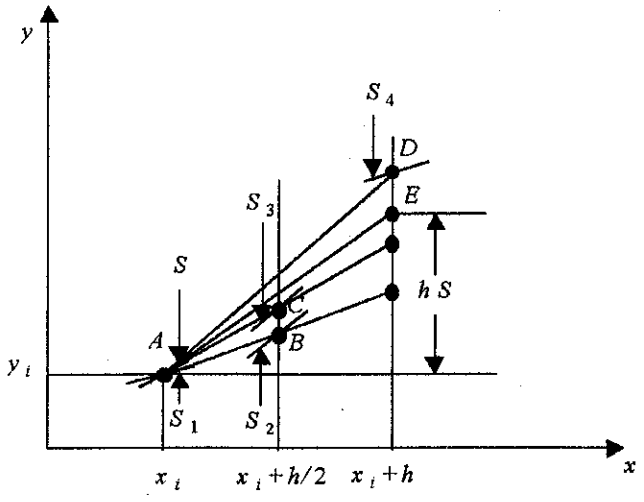
วิธีที่กล่าวมาทั้งหมดมีค่าคลาดเคลื่อนแปรผันกับ h^3 ถ้าให้ค่าคลาดเคลื่อนเป็น Kh^3 และ K เป็นเลขใด ๆ สูตรที่ทำให้ K ต่ำสุดเป็นสูตรที่เหมาะสมที่สุด มีผู้เสนอว่า $w_2 = \frac{2}{3}$ เหมาะสมที่สุด

6.3.4 วิธีรุงเก-คุตตาอันดับสี่ (Runge-Kutta fourth order method)

การลดค่าคลาดเคลื่อนในกระบวนการหาผลเฉลยสมการอนุพันธ์ ทำได้โดยนำเทอมที่มีอันดับสูง ๆ ในอนุกรมเทย์เลอร์มาใช้ด้วย [3] เช่นเมื่อตัดปลายอนุกรมเทย์เลอร์ในสมการ (6.93) โดยตัดเทอมที่มีอันดับ h^5 ขึ้นไป

$$y_2 = y_1 + hy'_1 + \frac{h^2}{2!}y''_1 + \frac{h^3}{3!}y'''_1 + \frac{h^4}{4!}y_i^{(IV)} \qquad (6.106)$$

สมการ (6.106) มีค่าคลาดเคลื่อนแปรผันกับ h^5 วิธีรุงเก-คุตตาอันดับสี่เป็นวิธีที่เริ่มจากสมการ (6.106) และแสดงเป็นภาพเชิงเรขาคณิต ดังรูปที่ 6.7



รูปที่ 6.7

พิจารณารูปที่ 6.7 [2] เริ่มจากจุด $A=(x_i,y_i)$ บนเส้นโค้งผลเฉลย ลากเส้นตรงที่มีความชัน $S_1=f(x_i,y_i)$ ให้เส้นตรงเส้นนี้ตัดเส้นตั้งฉากกับแกน x ที่ $x_i+\frac{h}{2}$ โดยตัดที่ตำแหน่ง B คำนวณความชัน S_2 ที่ B จาก

$$S_2 = f(x_i+\frac{h}{2},\ y_i+S_1\frac{h}{2})$$

กลับไปที่จุด A ลากเส้นตรงที่มีความชัน S_2 ตัดเส้นตั้งฉากกับแกน x ที่จุด $x_i+\frac{h}{2}$ อีกครั้งหนึ่งที่จุด C คำนวณความชัน S_3 ที่จุด C เป็น

$$S_3=f(x_i+\frac{h}{2},y_i+S_2\frac{h}{2})$$

ทำซ้ำกระบวนการดังกล่าวโดยเริ่มจากจุด A ลากเส้นที่มีความชันเป็น S_3 ตัดเส้นตั้งฉากกับแกน x ที่จุด $x+h$ ที่จุด D หาความชันที่ D ให้เป็น S_4 โดย

$$S_4 = f(x_i+h,\ y_i+S_3h)$$

จากนั้นหาค่าถ่วงน้ำหนักเฉลี่ยของความชันทั้งสี่ค่าโดยใช้สมการ

$$S = \frac{1}{6}(S_1+2S_2+2S_3+S_4) \qquad (6.107)$$

ลากเส้นจากจุด A อีกครั้งโดยให้มีความชันเป็น S ตัดเส้นตั้งฉากกับแกน x ที่จุด $x_i + h$ โดยให้ตัดที่ตำแหน่ง E ได้จุด E เป็นผลเฉลยของสมการอนุพันธ์ที่จุด $x_i + h$ ดังนั้น สูตรทั่วไปเป็น

$$y_{i+1} = y_i + \frac{h}{6}(S_1 + 2S_2 + 2S_3 + S_4) \tag{6.108}$$

สมการ (6.108) เป็นสูตรใช้หาผลเฉลยที่ตำแหน่งต่าง ๆ บนแกน x ตามต้องการโดย

$$S_1 = f(x_i, y_i) \tag{6.109}$$

$$S_2 = f(x_i + \frac{h}{2}, y_i + S_1\frac{h}{2}) \tag{6.110}$$

$$S_3 = f(x_i + \frac{h}{2},\ y_i + S_2\frac{h}{2}) \tag{6.111}$$

$$S_4 = f(x_i + h,\ y_i + S_3 h) \tag{6.112}$$

ใช้สมการ (6.108) แทนอนุกรมเทย์เลอร์ในสมการ (6.106) โดยมีค่าคลาดเคลื่อนตัดปลายแปรผันกับ h^5 ระหัสเทียมที่ 6.2 แสดงการหาผลเฉลยสมการเชิงอนุพันธ์ โดยวิธีรุงเก-คุตตาอันดับสี่

รหัสเทียมที่ 6.2 วิธีรุงเก-คุตตาอันดับสี่สำหรับสมการเชิงอนุพันธ์

$$\frac{dy}{dx} = xy$$

1) *Read* $y_1, x_a, x_b,$ *itmax, e*
2) $n_1 = 2$
3) *for* $i = 1$ *to itmax do*
   begin
4) $h = \frac{x_b - x_a}{n_1}$
5) $y = y_1$
6) *for* $x = x_a$ *to* $(x_b - h)$ *step* h *do*
7) $x_{new} = x$
8) $y_{new} = y$
9) $S_1 = h \times x_{new} \times y_{new}$
10) $x_{new} = x + \frac{h}{2}$
11) $y_{new} = y + \frac{S_1}{2}$
12) $S_2 = h \times x_{new} \times y_{new}$
13) $x_{new} = x + \frac{h}{2}$
14) $y_{new} = y + \frac{S_2}{2}$
15) $S_3 = h \times x_{new} \times y_{new}$
16) $x_{new} = x + \frac{h}{2}$
17) $y_{new} = y + \frac{S_3}{2}$
18) $S_4 = h \times x_{new} \times y_{new}$
19) $y = y + \frac{(S_1 + 2 \times S_2 + 2 \times S_3 + S_4)}{6}$
20) *write ' number of panels =* n_1, *'and y =* y
21) *if* $(|y - y_{keep}| \leq e)$ *goto* 25
22) $y_{keep} = y$
   end
23) $n_1 = n_1 \times 2$
   end
24) *write ' not converged in ', i, ' iterations'*
   stop
25) *write ' converged in ', i, 'iterations'*
   stop

ตัวอย่างที่ 6.6 จงหาผลเฉลยเชิงตัวเลขของสมการเชิงอนุพันธ์ในตัวอย่างที่ 6.5 โดยใช้วิธีรุงเก-คุตตาอันดับสี่

$$\frac{dy}{dx} = xy$$

เมื่อ $0 > x > 1$ และ $y_1 = 1$

วิธีทำ กรณีนี้ $f(x,y) = xy$ แทนค่าในสมการ (6.108)

$$y_{i+1} = y_i + \frac{h}{6}(S_1 + 2S_2 + 2S_3 + S_4)$$

ใช้ระหัสเทียมที่ 6.2 เมื่อค่าความคาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.00001 ได้ผลการคำนวณดังตาราง

n	n_h	h	y
1	2	0.50000	1.64852770
2	4	0.25000	1.64870974
3	8	0.12500	1.64872061
4	16	0.06250	1.64872123

สังเกตว่า การคำนวณเป็นไปตามเงื่อนไขค่าความคาดเคลื่อนยินยอมเมื่อการทำซ้ำผ่านไปเพียง 4 รอบเท่านั้น และได้ $y = 1.64872$ ซึ่งเร็วมากเมื่อเทียบกับวิธีออยเลอร์ในตัวอย่างที่ 6.5

6.3.5 วิธีตัวทำนาย-ตัวแก้ (predictor-corrector method)

ในวิธีรุงเก-คุตตา y_{i+1} คำนวณจาก y_i ค่าเดียวเท่านั้น โดยไม่ใช้ค่าบนเส้นโค้งผลเฉลยที่คำนวณได้ก่อน เช่น $y_{i-1}, y_{i-2}, y_{i-3}$, ... มาร่วมพิจารณาด้วย ทำให้ลักษณะเฉพาะของเส้นโค้งผลเฉลยโดยรวมถูกละเลยไป และผลเฉลยที่ได้ไม่แม่นยำสูงสุด การแก้สมการเชิงอนุพันธ์โดยวิธีตัวทำนาย-ตัวแก้ลดปัญหาดังกล่าวลงได้ พิจารณาข้อดีของวิธีตัวทำนาย-ตัวแก้เทียบกับวิธีรุงเก-คุตตาหรือวิธีที่มีพื้นฐานเดียวกัน [2]

ให้ผลเฉลยที่จุด x_i และ x_{i+1} เป็น y_i และ y_{i+1} ผลเฉลยที่จุด x_{i+2} คำนวณได้โดยประมาณค่านอกช่วงจาก y_{i+1} โดยฟิตสมการอันดับสองที่มีรูปเป็น

$$y = a + b(x - x_i) + c(x - x_i)(x - x_i - h) \tag{6.113}$$

สัมประสิทธิ์ a, b และ c ในสมการ (6.113) หาได้โดย

$$y = y_i \quad \text{ที่} \quad x = x_i \tag{6.114}$$

$$y = y_{i+1} \quad \text{ที่} \quad x = x_i + h \tag{6.115}$$

$$\left.\frac{dy}{dx}\right|_{(x_{i+1}, y_{i+1})} = f(x_{i+1}, y_{i+1}) \tag{6.116}$$

แทนสมการ (6.114) ถึงสมการ (6.116) ลงในสมการ (6.113) ได้ผลเป็น

$$a = y_i \tag{6.117}$$

$$b = (y_{i+1} - y_i)/h \tag{6.118}$$

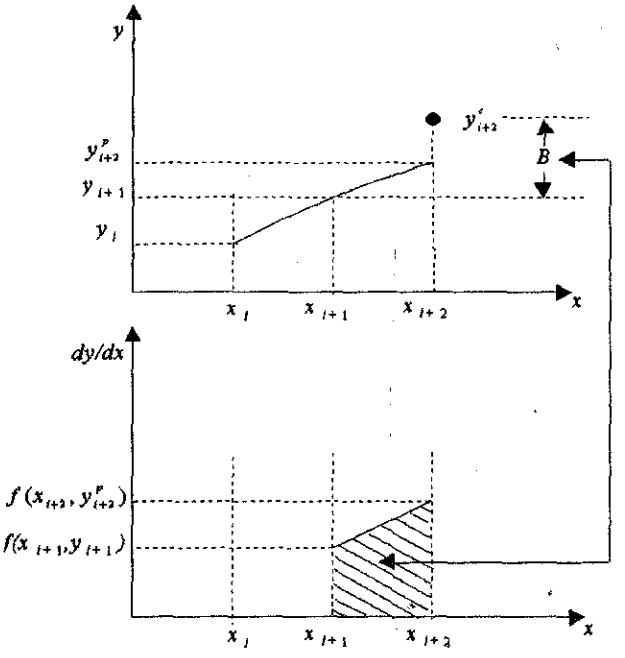
$$c = \frac{1}{h} f(x_{i+1}, y_{i+1}) - \frac{(y_{i+1} - y_i)}{h^2} \tag{6.119}$$

นำ a, b และ c ที่ได้ไปหาค่า y ที่ x_{i+2} โดยใช้สมการ (6.113)

$$y_{i+2}^p = y_i + 2hf(x_{i+1}, y_{i+1}) \tag{6.120}$$

p ในสมการ (6.120) เป็นดรรชนีบน ซึ่งแสดงว่า y_{i+2}^p ได้จากการประมาณค่านอกช่วงหรือค่าทำนาย (predicted value) การตรวจสอบค่าทำนายทำโดยเขียนกราฟ $\frac{dy}{dx}$ ดังรูปที่ 6.8 [1] โดยประมาณค่า $y(x)$ ให้มีพฤติกรรมดังสมการ (6.113) ซึ่งเป็นสมการกำลังสอง $\frac{dy}{dx}$ จึงควรมีพฤติกรรมเชิงเส้น โดยที่เราทราบค่า $\frac{dy}{dx}$ ที่ตำแหน่ง x_{i+1} ค่า $\frac{dy}{dx}$ สำหรับตำแหน่ง x_{i+2} คำนวณได้จาก $f(x_{i+2}, y_{i+2}^p)$ โดยใช้ค่าทำนาย y_{i+2}^p พื้นที่ใต้เส้นกราฟ $\frac{dy}{dx}$ ระหว่าง x_{i+1} และ x_{i+2} หาได้โดยใช้หลักเกณฑ์รูปสี่เหลี่ยมคางหมู พื้นที่ที่คำนวณได้เป็น

$$B = \frac{h}{2}\left[f(x_{i+1}, y_{i+1}) + f(x_{i+2}, y_{i+2}^p)\right] \tag{6.121}$$



รูปที่ 6.8

เราคำนวณ y_{i+2} ได้อีกวิธีหนึ่งคือ นำพื้นที่ B ไปรวมกับ y_{i+1} ผลลัพธ์ที่ได้เป็นค่าแก้ (corrected value) ของ y_{i+2} ดังสมการ

$$y^c_{i+2}=y_{i+1}+\frac{h}{2}[f(x_{i+1},y_{i+1})+f(x_{i+2},y^p_{i+2})] \tag{6.122}$$

สำหรับวิธีตัวทำนาย-ตัวแก้ ใช้สมการ (6.120) และ สมการ (6.122) ประกอบกัน เพื่อหาผลเฉลยสมการเชิงอนุพันธ์จากจุด (x_i, y_i) และ (x_{i+1}, y_{i+1}) ไปยังจุด (x_{i+2}, y_{i+2})

ต่อไปพิจารณาค่าคลาดเคลื่อนจากการใช้วิธีตัวทำนาย-ตัวแก้ ถ้าผลเฉลยของสมการเชิงอนุพันธ์เป็นตามสมการกำลังสองจริง ค่าทำนายและค่าแก้ต้องเท่ากัน และผลเฉลยเชิงตัวเลขถือว่าแม่นตรงที่สุด อย่างไรก็ตามความคลาดเคลื่อนเกิดขึ้นเมื่อผลเฉลยจริงมีพฤติกรรมต่างจากสมการพหุนามอันดับสอง พิจารณาค่าคลาดเคลื่อนกรณีผลเฉลยมีพฤติกรรมเป็นไปตามสมการพหุนามอันดับสาม เพื่อให้เข้าใจง่ายเริ่มจากเมื่อ (x_i, y_i) เป็น $(0, 0)$ และผลเฉลยเป็น x^3 นั่นคือ $y(x)=x^3$ ดังนั้น $\frac{dy}{dx}=3x^2$ ใช้สมการ (6.120) ซึ่งเป็นสมการทำนายได้ผลเป็น

$$y^p_{i+2} = 0 + 2h(3h^2) = 6h^3 \tag{6.123}$$

และสมการแก้เป็น

$$y^c_{i+1} = h^3 + \frac{h}{2}[3h^2 + 12h^2] = \frac{17h^3}{2} \tag{6.124}$$

ดังนั้นค่าคลาดเคลื่อนระหว่างค่าทำนายและค่าแก้เป็น

$$D = y^p_{i+2} - y^c_{i+2} = 6h^3 - \frac{17h^3}{2} = \frac{-5}{2}h^3 \tag{6.125}$$

และความแตกต่างระหว่างค่าแม่นตรงของ y และค่าแก้เป็น

$$E = 8h^3 - \frac{17}{2}h^3 = \frac{-h^3}{2} \tag{6.126}$$

ดังนั้น $D = 5E$ แสดงว่าความแตกต่างระหว่างค่าทำนายและค่าแก้ของ y เป็น 5 เท่าของค่าคลาดเคลื่อนตัดปลายเมื่อใช้สมการ (6.122) ซึ่งเป็นสมการแก้

กล่าวโดยสรุป การแก้สมการเชิงอนุพันธ์โดยวิธีตัวทำนาย-ตัวแก้มีพื้นฐานการประมาณที่สำคัญคือ เส้นโค้งผลเฉลยต้องมีพฤติกรรมตามสมการกำลังสอง จึงใช้สมการกำลังสองในการประมาณค่านอกช่วงได้ และทำให้อนุพันธ์มีพฤติกรรมเชิงเส้น ในทางปฏิบัติอาจทำให้มีความแม่นยำมากกว่านี้ โดยการประมาณค่านอกช่วงใช้ตำแหน่งบนเส้นโค้งผลเฉลยสี่ตำแหน่ง และใช้ฟังก์ชันพหุนามอันดับสี่ สมการที่เกี่ยวข้องสรุปได้เป็น

$$y^p_{i+1} = y_{i-3} + \frac{4h}{3}(2y'_i - y'_{i-1} + 2y'_{i-2}) \tag{6.127}$$

$$y^c_{i+1} = y_{i-1} + \frac{h}{3}(y'_{i-1} - 4y'_i + y'_{i+1}) \tag{6.128}$$

ทำให้ค่าคลาดเคลื่อนตัดปลายของตัวทำนายและตัวแก้เป็นตามลำดับดังนี้

$$\frac{14}{45}h^5 y^{(5)}(a_1) \quad \text{และ} \quad -\frac{h^5}{90}y^{(5)}(a_2) \tag{6.129}$$

6.3.6 วิธีมอนติ-คาร์โล (Monte-Carlo method)

หลักการมอนติ-คาร์โลที่กล่าวในบทที่ 4 สามารถนำไปประยุกต์กับการแก้ปัญหาสมการเชิงอนุพันธ์ได้ [4] โดยทั่วไปวิธีมอนติ-คาร์โลใช้กับปัญหาที่สลับซับซ้อนจนไม่สามารถหาผลเฉลยโดยวิธีขั้นตอนชั้นปีดธรรมดาได้ ในวิชาเคมี วิธีมอนติ-คาร์โลสามารถนำไปจำลองแบบปฏิกิริยาเคมีซึ่งมีพฤติกรรมเชิงสถิติได้อย่างมีประสิทธิภาพ

พิจารณาการจำลองแบบปฏิกิริยาเคมีในรูปที่ 6.9 [4]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0		1				1	2	1		2
10	2				1					
20				1					1	
30		1				2			2	1
40				1		1	1			
50		2							1	
60			1			2	1			
70			2			1		2		1
80		1							1	
90				1	2			1		

รูปที่ 6.9

รูปที่ 6.9 แสดงตารางหรือเมทริกซ์ขนาด 10×10 ตัวเลขกำกับตำแหน่งช่องในตารางจะสัมพันธ์กับตำแหน่งโมเลกุลที่กำลังเกิดปฏิกิริยาในภาชนะ กรณีปฏิกิริยาเคมี

$$A \xrightarrow{k} B \tag{6.130}$$

ให้เลข 1 แทนโมเลกุล A และเลข 2 แทนโมเลกุล B ดังนั้น จำนวนโมเลกุล A และ B ในภาชนะสัมพันธ์กับจำนวนเลข 1 และ 2 ในตาราง ในสถานการณ์จริง A เปลี่ยนเป็น B เทียบได้กับสถานการณ์จำลองในรูปที่ 6.9 เริ่มต้นปฏิกิริยา สมมติให้มีเลข 1 อยู่ 20 ตัว และเลข 2 อยู่ 10 ตัว แสดงว่ามีโมเลกุล A ในภาชนะ 20% และโมเลกุล B ในภาชนะ 10% ปริมาณดังกล่าวสัมพันธ์กับสัดส่วนโมล (mole fraction) ของ A

และ B ในสถานการณ์จริง ในการจำลองแบบปฏิกิริยา ให้ช่องที่ไม่มีตัวเลขใด ๆ อยู่เป็นตำแหน่งตัวทำละลาย ซึ่งไม่เข้าไปเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาโดยตรง ดังนั้น สัดส่วนโมลของ A เป็น 0.2 สัดส่วนโมลของ B เป็น 0.1 และสัดส่วนโมลของตัวทำละลายเป็น 0.7 มีข้อสังเกตว่า ในตอนเริ่มต้นเราอาจใส่ตัวเลข 1 หรือ 2 ลงในตารางโดยวิธีสุ่ม (random) หรือไม่ใช้วิธีสุ่ม ก็ได้ ขั้นตอนต่อไปคือสร้างตัวเลขสุ่มที่มีค่าระหว่าง 1 ถึง 100 โดยตัวเลขสุ่มที่สร้างขึ้นแต่ละครั้งเป็นตำแหน่งของตัวเลข 2 ดังนั้น เมื่อใดก็ตามที่ตำแหน่งที่ได้จากตัวเลขสุ่มตรงกับตำแหน่งที่มีตัวเลข 1 อยู่ A จะเปลี่ยนไปเป็น B เช่น เมื่อตัวเลขสุ่มเป็น 2, 6, 8 และ 15 ถือว่าโมเลกุลเกิดการ "ชน" กัน การสุ่มประสบผลสำเร็จและเกิดปฏิกิริยา ในทางตรงข้ามถ้าตัวเลขสุ่มที่สร้างขึ้นตรงกับตำแหน่งที่มีเลข 2 หรือช่องว่างอยู่ ถือว่าการสุ่มล้มเหลว หรือ "พลาด" ปฏิกิริยาไม่เกิด ให้ N_T เป็นจำนวนตัวเลขสุ่มที่สร้างขึ้นมาทั้งหมด ซึ่งทำให้เลข 1 เปลี่ยนเป็นเลข 2 ทั้งตาราง N_T จึงเปรียบเสมือนช่วงเวลาที่ A เปลี่ยนไปเป็น B ทั้งหมด การบันทึกจำนวนครั้งในการชนทำเป็นช่วง ๆ เช่น เมื่อสร้างตัวเลขสุ่มไปแล้ว N ครั้ง โดยนิยมเลือกให้ N เป็นจำนวนเต็มน้อย ๆ ที่สามารถหาร N_T ได้ลงตัว กรณีปฏิกิริยาเคมีในสมการ (6.130) เขียนสมการอัตราอันดับ 1 เป็น

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \tag{6.131}$$

อินทิเกรตสมการ (6.131) ได้ผลเป็น

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k_1 t \tag{6.132}$$

หรือ

$$[A] = [A]_0 \, e^{-k_1 t} \tag{6.133}$$

เมื่อ $[A]_0$ เป็นความเข้มข้นเริ่มต้นของ A สมการ (6.131) เทียบได้กับอัตราการเปลี่ยนเลข 1 ไปเป็นเลข 2 ในสถานการณ์จำลอง ซึ่งมีสมการอัตราเป็น

$$-\frac{d[1]}{dN_1} = \beta [1] \tag{6.134}$$

การบันทึกจำนวนครั้งในการชนทำเป็นช่วง ๆ คือเมื่อสร้างตัวเลขสุ่มไปแล้ว dN_1 ตัว ให้ dN_1 มีค่าน้อยเมื่อเทียบกับ N_T β ในสมการ (6.134) เป็นค่าคงที่ และ [1] เป็นจำนวนเลข 1 ที่เหลืออยู่ในขณะใดๆ อินทิเกรตสมการ (6.134) ได้ผลเป็น

$$\ln \frac{[1]_0}{[1]} = \beta N_1 \tag{6.135}$$

เทียบสมการ (6.135) กับสมการ (6.132) แสดงว่า

$$\beta N_1 \equiv k_1 t$$

ดังนั้น

$$\frac{N_1}{t} = \frac{k_1}{\beta} \tag{6.136}$$

สมการ (6.136) ทำให้เราสามารถปรับแต่งสเกล โดยเทียบ t กับ N_1 บนแกน x ให้สัมพันธ์กันได้ และสามารถหาค่า β และ k_1 ตามลำดับ

นำวิธีมอนติ-คาร์โลไปประยุกต์กับกรณีที่ปฏิกิริยาเคมีมีความสลับซับซ้อนขึ้น พิจารณาปฏิกิริยาเคมี [4]

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \tag{6.137}$$

เราจำลองแบบปฏิกิริยาในสมการ (6.137) โดยสร้างตัวเลขสุ่มตัวที่สามเพิ่มขึ้นมาเพื่อแทนโมเลกุล C ในกระบวนการมอนติ-คาร์โล สร้างตัวเลขสุ่มขึ้นมา 2 ชุด คือ N_1 และ N_2 ให้แต่ละชุดประกอบด้วยตัวเลขสุ่มสามตัว แต่ละตัวมีค่าระหว่าง 1 และ 100 ดังนั้น N_1 สัมพันธ์กับ k_1 และ N_2 สัมพันธ์กับ k_2 สำหรับปฏิกิริยาเคมีในสมการ (6.137) พบว่า $\frac{N_1}{N_2} = \frac{k_1}{k_2}$ โดย N_1 และ N_2 ต้องมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับ N_T

6.4 ระบบสมการเชิงอนุพันธ์สามัญ (system of ordinary differential equations)

การศึกษาจลนพลศาสตร์เคมีของเอนไซม์เกี่ยวข้องโดยตรงกับระบบสมการเชิงอนุพันธ์ เริ่มจากสมการปฏิกิริยา [5]

$$E + S \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \tag{6.138}$$

$$ES \xrightarrow{k_3} P + E \tag{6.139}$$

เมื่อ E = เอนไซม์

S = สับสเตรท

ES = สารประกอบเอนไซม์-ซับสเตรท

P = สารผลิตผล

จากสมการ (6.138) และสมการ (6.139) เขียนสมการอัตราซึ่งเป็นสมการเชิงอนุพันธ์เป็น

$$\frac{d[E]}{dt} = -k_1[E][S] + k_2[ES] + k_3[ES]$$
$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_2[ES] - k_3[ES]$$
$$\frac{d[S]}{dt} = k_1[E][S] + k_2[ES]$$
$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[ES]$$

ในขณะทดลองเราสามารถกำหนดเงื่อนไขเพิ่มเติมเพื่อให้การวิเคราะห์ข้อมูลง่ายขึ้น เช่น ให้ปฏิกิริยาเกิดในลักษณะกึ่งนิ่ง (quasi-stationary) ปฏิกิริยาเอนไซม์ในสมการ (6.138) และสมการ (6.139) เรียกปฏิกิริยาไมเคลิส-เมนเทน (Michaelis-Menten reaction) ซึ่งสามารถหาผลเฉลยโดยวิธีเชิงวิเคราะห์ได้โดยตรง กรณีที่ต้องการคำนวณผลเฉลยของระบบสมการเชิงอนุพันธ์นี้โดยไม่ใช้การประมาณ เราต้องใช้วิธีการเชิงตัวเลข

พิจารณาการหาผลเฉลยของสมการเชิงอนุพันธ์กรณีทั่วไป เริ่มจากที่ง่ายที่สุดคือระบบสมการเชิงอนุพันธ์ที่ประกอบด้วยสองสมการ [1]

$$\frac{dy_1}{dx} = f_1(x, y_1, y_2) \tag{6.140}$$
$$\frac{dy_2}{dx} = f_2(x, y_1, y_2) \tag{6.141}$$

ให้ h เป็นระยะช่องบนแกน x ดังนั้น

$$y_1(x+h) = y_1(x) + f_1(x, y_1(x), y_2(x))h \tag{6.142}$$

และ
$$y_2(x+h) = y_2(x) + f_2(x, y_1(x), y_2(x))h \tag{6.143}$$

พิจารณาการหาผลเฉลยของระบบสมการเชิงอนุพันธ์ โดยใช้วิธีที่ได้ศึกษาแล้วจากตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่างที่ 6.7 จงคำนวณผลเฉลยของระบบสมการเชิงอนุพันธ์

$$\frac{dy_1}{dx} = -3y_1^2 + 2y_2$$
$$\frac{dy_2}{dx} = 3y_1^2 - 12y_2$$

ให้ค่าเริ่มต้นของ y_1 และ y_2 เป็น 1 และ $0 \le x \le 1$

วิธีทำ ใช้วิธีออยเลอร์ที่แสดงในระหัสเทียมที่ 6.3 ให้ค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.00001 ได้ผลดังตาราง

n	n_h	h	y_1	y_2
1	4	0.25000000	-2.69500251	12.45943732
2	8	0.12500000	0.26832807	0.02782414
3	16	0.06250000	0.29120024	0.02417013
4	32	0.03125000	0.30092638	0.02599666
5	64	0.01562500	0.30565622	0.02692010
6	128	0.00781250	0.30799099	0.02738509
7	256	0.00390625	0.30915111	0.02761851
8	512	0.00195313	0.30972938	0.02773546
9	1024	0.00097656	0.31001808	0.02779399
10	2048	0.00048828	0.31016232	0.02782328
11	4096	0.00024414	0.31023441	0.02783792
12	8192	0.00012207	0.31027045	0.02784525
13	16384	0.00006104	0.31028846	0.02784891
14	32768	0.00003052	0.31029747	0.02785074

การคำนวณเป็นไปตามเงื่อนไขค่าความคาดเคลื่อนยินยอมเมื่อการทำซ้ำผ่านไป 14 รอบ ได้ $y_1 = 0.31029747$ และ $y_2 = 0.02785074$

รหัสเทียมที่ 6.3 วิธีออยเลอร์ประยุกต์กับระบบสมการเชิงอนุพันธ์

$$\frac{dy_1}{dx} = -3y_1^2 + 2y_2$$
$$\frac{dy_2}{dx} = 3y_1^2 - 12y_2$$

```
1)  Read itmax, numeq, e
2)  Read y_i, x_a, x_b
3)  n_1 = 2
4)  for i=1 to itmax do
      begin
5)      h = (x_b - x_a) / n_1
6)      for j=1 to numeq do
          begin
7)          y = y1_j
          end
8)      count = 0
9)      for k = 1 to n_1 do
          begin
10)           x = x_a + h × count
11)           for j = 1 to numeq do
                  begin
12)                   funct_j = function_j(x)
                  end
13)           for l=1 to numeq do
                  begin
14)                   y_l = y_l + funct_l × h
                  end
15)           count = count + 1
          end
16)     write ' iteration number = ', i, step size = ', h
17)     for l=1 to numeq do
          begin
18)           dif_l = | y_l - ykeep_l |
          end
19)     diftem = dif_1
```

```
20)        for  k = 2  to  numeq  do
             begin
21)              if  (dif_k ≥ diftem)  diftem = dif_k
             end
22)        if  (diftem ≤ e)  goto 26
23)        for  k = 1  to  numeq  do
             begin
24)            ykeep_k  =  y_k
             end
25)        n_1 = n_1 × 2
         end
25)    write ' does not converge in ', i, ' iterations'
       stop
26)    write ' converged in ', i, ' iterations'
       stop
       end
```

ตัวอย่างที่ 6.8 จงคำนวณผลเฉลยของระบบสมการเชิงอนุพันธ์ในตัวอย่างที่ 6.7 โดยใช้วิธีรุงเก-คุตตา

$$\frac{dy_1}{dx} = -3y_1^2 + 2y_2$$
$$\frac{dy_2}{dx} = 3y_1^2 - 12y_2$$

ให้ค่าเริ่มต้นของ y_1 และ y_2 เป็น 1 และ $0 \le x \le 1$

วิธีทำ ใช้วิธีรุงเก-คุตตาในระหัสเทียมที่ 6.4 เมื่อค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.00001 ได้ $y_1 = 0.31030643$ และ $y_2 = 0.02785269$ และการทำซ้ำผ่านไป 4 รอบเท่านั้น

n	n_h	h	y_1	y_2
1	4	0.25000	-1.42421446	4.62008770
2	8	0.12500	0.31021945	0.02792630
3	16	0.06250	0.31030497	0.02785496
4	32	0.03125	0.31030643	0.02785269

รหัสเทียมที่ 6.4 วิธีรุงเก-คุตตาประยุกต์กับระบบสมการเชิงอนุพันธ์

$$\frac{dy_1}{dx} = -3y_1^2 + 2y_2$$
$$\frac{dy_2}{dx} = 3y_1^2 - 12y_2$$

1) *Read* ,*itmax*, *numeq*, *e*
2) *Read* y_i, x_a, x_b
3) $n_1 = 4$
4) *for* $i = 1$ *to* *itmax* *do*
   begin
5) $h = \frac{x_b - x_a}{n_1}$
6) *for* $j = 1$ *to* *numeq* *do*
   begin
7) $y_j = y1_j$
   end
8) *count* = 0
9) *for* $k = 1$ *to* n_1
   begin
10) $x = x_a + h \times co$
11) *xnew* = x
12) *for* $l = 1$ *to* *numeq* *do*
   begin
13) $ynew_l = y_l$
   end
14) *for* $l = 1$ *to* *numeq* *do*
   begin
15) $funct_l = function_l\ (xnew, ynew_l)$
   end
16) *for* $l = 1$ *to* *numeq* *do*
   begin
17) $S1_l = h \times funct_l$
   end
18) $xnew = x + \frac{h}{2}$
19) *for* $l = 1$ *to* *numeq* *do*
   begin
20) $ynew_l = y_l + \frac{S1_l}{2}$
   end

21) *for* $l = 1$ *to numeq do*
begin
22) $funct_l = function_l(xnew, ynew_l)$
end
23) *for* $l = 1$ *to numeq do*
begin
24) $S2_l = h \times funct_l$
end
25) $xnew = x + \frac{h}{2}$
26) *for* $l = 1$ *to numeq do*
begin
27) $ynew_l = y_l + \frac{S2_l}{2}$
end
28) *for* $l = 1$ *to numeq do*
begin
29) $funct_l = function_l(xnew, ynew_l)$
end
30) *for* $l = 1$ *to numeq do*
begin
31) $S3_l = h \times funct_l$
end
32) $xnew = x + h$
33) *for* $l = 1$ *to numeq do*
begin
34) $ynew_l = y_l + S3_l$
end
35) *for* $l = 1$ *to numeq do*
begin
36) $funct_l = function_l(xnew, ynew_l)$
end
37) *for* $l = 1$ *to numeq do*
begin
31) $S4_l = h \times funct_l$
end
32) *for* $l = 1$ *to numeq do*
begin
$y_l = y_l + \frac{(S1_l + 2 \times S2_l + 2 \times S3_l + S4_l)}{6}$
end
33) $count = count + 1$
44) *end*

```
45)    write ' iteration number =', i, ' step size = ', h
46)    for l = 1 to numeq do
         begin
47)        dif_l = |y_l - ykeep_l|
         end
48)    diftem = dif_1
49)    for k = 2 to numeq do
         begin
50)        if ( dif_k ≥ diftem ) diftem = dif_k
         end
51)    if (diftem ≤ e) goto 55
52)    for k = 1 to numeq do
         begin
           ykeep_k = y_k
         end
53)    n_1 = n_1 × 2
       end
54)    write ' does not converge in ', i, ' iterations'
       stop
55)    write ' converged in ', i,' iterations'
       stop
```

6.5 สมการเชิงอนุพันธ์อันดับสูง (higher order differential equation)

หัวข้อที่แล้วพิจารณาการหาผลเฉลยเชิงตัวเลขของสมการเชิงอนุพันธ์อันดับหนึ่ง วิธีการเชิงตัวเลขที่ใช้ สามารถนำไปประยุกต์กับปัญหาสมการเชิงอนุพันธ์อันดับสูงได้เช่นกัน [2] เพราะสมการเชิงอนุพันธ์อันดับสูงอาจแปลงให้อยู่ในรูประบบสมการเชิงอนุพันธ์อันดับหนึ่งได้ พิจารณาสมการเชิงอนุพันธ์อันดับสองเป็นตัวอย่าง ให้

$$\frac{d^2y}{dx^2} = f(x, y, \frac{dy}{dx}) \tag{6.144}$$

มีเงื่อนไขเริ่มต้นเป็น

$$y(x_1) = y_1 \qquad \text{และ} \qquad \left(\frac{dy}{dx}\right)_{x_1} = y_1' \tag{6.145}$$

แปลงสมการ (6.144) เป็นระบบสมการเชิงอนุพันธ์อันดับหนึ่งได้โดยให้

$$\frac{dy}{dx} = z \tag{6.146}$$

$$\frac{dz}{dx} = f(x, y, z) \tag{6.147}$$

และเงื่อนไขเริ่มต้นเป็น

$$y(x_1) = y_1 \qquad \text{และ} \qquad z_1 = z(x_1) = y_1'$$

จาก $y(x_1) = y_1$ ใช้วิธีออยเลอร์ประมาณค่านอกช่วงหาผลเฉลยที่ $(x_1 + h)$ ได้ จากสมการ (6.87)

$$y_2 = y_1 + hz_1 = y_1 + hy_1' \tag{6.148}$$

และในทำนองเดียวกับสมการ (6.147)

$$z_2 = z_1 + hf(x_1, y_1, z_1) \tag{6.149}$$

ทำซ้ำขั้นตอนสมการ (6.148) และสมการ (6.149) ได้ผลเป็น

$$\begin{aligned} y_3 &= y_2 + hz_2 \\ &= y_2 + h\{y_1' + hf(x_1, y_1, y_1')\} \end{aligned} \tag{6.150}$$

$$z_3 = z_2 + hf(x_2, y_2, z_2) \tag{6.151}$$

ดังนั้น สมการทั่วไปเป็น

$$y_{i+1} = y_i + hz_i \tag{6.152}$$

และ

$$z_{i+1} = z_i + hf(x_i, y_i, z_i) \tag{6.153}$$

สรุปว่า วิธีการเชิงตัวเลขใดที่สามารถประยุกต์เพื่อหาผลเฉลยของสมการเชิงอนุพันธ์อันดับหนึ่งได้ จะสามารถนำมาใช้กับสมการเชิงอนุพันธ์อันดับสูงได้เช่นกัน

6.6 ตัวอย่างสมการเชิงอนุพันธ์ในวิชาเคมี

ตัวอย่างที่ 6.9 สาร A สลายตัวด้วยความร้อน (thermal decomposition) พร้อมกับสลายตัวเนื่องจากรังสีเหนือม่วง (UV) ในแสงอาทิตย์ด้วยอัตราดังสมการ

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_2[A]^2 - u(t)$$

แสดงว่าอัตราการสลายตัวของ A ด้วยความร้อนมีอันดับสอง และอัตราการสลายตัวด้วยรังสีเหนือม่วงมีอันดับศูนย์ ให้ $u(t)$ เป็นฟังก์ชันของเวลาและแปรผันโดยตรงกับความเข้มของรังสี UV ในแสงอาทิตย์ ซึ่งประมาณให้มีรูปฟังก์ชันเป็นไซน์ (sine)

จงใช้วิธีการเชิงตัวเลขคำนวณความเข้มข้นของ A เมื่อให้เวลาที่ดวงอาทิตย์ขึ้น 6.00 น. เป็น $t = 0\ s$ และเวลาที่ดวงอาทิตย์ตก 18.00 น. เป็น $t = 43{,}200\ s$ และ

$$[A]_0 = 1 \quad mol\ l^{-1}$$

$$k_2 = 0.00002 \quad l\ mol^{-1} s^{-1}$$

$$u(t) = 0.00001 \sin(t/43200) \quad mol\ l^{-1} s^{-1} \qquad [6]$$

วิธีทำ ใช้วิธีออยเลอร์โดยให้ค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.00001

n	n_h	h	y
1	2	21600.00000000	0.32507052
2	4	10800.00000000	0.36333269
3	8	5400.00000000	0.37780406
4	16	2700.00000000	0.38430993
5	32	1350.00000000	0.38740980
6	64	675.00000000	0.38892433
7	128	337.50000000	0.38967308
8	256	168.75000000	0.39004536
9	512	84.37500000	0.39023098
10	1024	42.18750000	0.39032366
11	2048	21.09375000	0.39036997
12	4096	10.54687500	0.39039311
13	8192	5.27343750	0.39040468
14	16384	2.63671875	0.39041047

ดังนั้น ความเข้มข้นสุดท้ายของ A เป็น 0.39041047 $mol\ l^{-1}$

ทดลองประยุกต์วิธีรุงเก-คุตตากับปัญหานี้ โดยให้ค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.00001 เท่ากัน ได้ผลดังตาราง

n	n_h	h	y
1	2	21600.00000000	0.39045143
2	4	10800.00000000	0.39042167
3	8	5400.00000000	0.39041663

ได้ความเข้มข้นของ A เป็น 0.39041663 $mol\ l^{-1}$ เมื่อการคำนวณผ่านไปเพียง 3 รอบเท่านั้น

ตัวอย่างที่ 6.10 พิจารณาการสลายตัวของสาร A เนื่องจากรังสี UV ซึ่งมีอัตราการสลายตัวแปรผันกับความเข้มของรังสี UV (D) และเป็นไปตามสมการเชิงอนุพันธ์

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_o D\,[A]$$

ให้ความเข้มของรังสี UV เปลี่ยนแปลงกับเวลาตามสมการ

$$D = D_o\, e^{-kt}$$

จากการทดลองพบว่า

$$k = 0.001 \quad s^{-1}$$

$$D_o k_o = 0.001 \quad s^{-1}$$

แทนค่าทั้งหมดลงในสมการข้างต้น ได้สมการเชิงอนุพันธ์อันดับหนึ่งเป็น

$$\frac{d[A]}{dt} = -0.001\, e^{-0.001t}[A]$$

จงคำนวณ $\frac{[A]}{[A]_0}$ ที่เวลาต่าง ๆ และเมื่อ t เข้าใกล้อนันต์ [6]

วิธีทำ ที่ $t = 0$ วินาที $\frac{[A]}{[A]_0} = 1.0$ คำนวณ $\frac{[A]}{[A]_0}$ ที่เวลา 100 วินาที ถึง 1000 วินาทีโดยมีช่วงห่างเป็น 100 วินาที ใช้วิธีรุงเก-คุตตาที่มีค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.00001 ได้ $\frac{[A]}{[A]_0}$ ที่เวลาต่าง ๆ ดังตาราง

$t(s)$	$[A]/[A]_0$
100	0.90922510
200	0.83421072
300	0.77168276
400	0.71915395
500	0.67471221
600	0.63687127
700	0.60446377
800	0.57656387
900	0.55242913
1000	0.53146377
⋮	⋮
∞	0.36787999

และเมื่อเวลา t เข้าใกล้อนันต์ $\frac{[A]}{[A]_0}$ เป็น 0.36787999 เปรียบเทียบกับผลเฉลยเชิงวิเคราะห์ของโจทย์ข้อนี้เป็น

$$\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right) = \frac{k_0 D_0}{k}\left(1 - e^{-kt}\right)$$

ตัวอย่างที่ 6.11 พิจารณาปฏิกิริยาเคมีที่ประกอบด้วยปฏิกิริยามูลฐาน (elementary reaction) 4 ปฏิกิริยาคือ

$$A \xrightarrow{k_1 = 1} M + M$$
$$A + M \xrightarrow{k_2 = 10} B + C$$
$$C \xrightarrow{k_3 = 4} M + D$$
$$M + M \xrightarrow{k_4 = 20} E$$

จงเขียนสมการเชิงอนุพันธ์เพื่อแสดงความเปลี่ยนแปลงของสารทุกชนิดกับเวลา [7]

วิธีทำ เขียนความเปลี่ยนแปลงสารชนิดต่าง ๆ กับเวลาในรูปสมการเชิงอนุพันธ์ได้ดังนี้

สาร A ใช้ไปในปฏิกิริยาที่ 1 และ 2 สมการอัตราเป็น

$$\frac{d[A]}{dt} = -[A] - 10[A][M]$$

สาร M เกิดขึ้นในปฏิกิริยาที่ 1 และ 3 แต่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาที่ 2 และ 4

$$\frac{d[M]}{dt} = 2[A] - 10[A][M] + 4[C] - 40[M][M]$$

สาร B เกิดขึ้นในปฏิกิริยาที่ 2 เท่านั้น

$$\frac{d[B]}{dt} = 10[A][M]$$

สาร C เกิดขึ้นในปฏิกิริยาที่ 2 และ 4 แต่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาที่ 3

$$\frac{d[C]}{dt} = 10[A][M] - 4[C]$$

สาร D เกิดขึ้นในปฏิกิริยาที่ 3

$$\frac{d[D]}{dt} = 4[C]$$

สาร E เกิดขึ้นในปฏิกิริยาที่ 4

$$\frac{d[E]}{dt} = 20[M][M]$$

ตัวอย่างที่ 6.12 จากสมการอัตราในตัวอย่างที่ 6.11 และให้ความเข้มข้นเริ่มต้นของ $[A]$ เป็น 1 โมลาร์ จงติดตามความเข้มข้นของสารทุกชนิดขณะเกิดปฏิกิริยาและคำนวณความเข้มข้นของสารอื่นเมื่อสาร A ถูกใช้หมดไปโดยใช้วิธีวิธีรุงเก-คุตตาอันดับ 4 [7]

วิธีทำ สมการอัตราในตัวอย่างที่ 6.11 เป็น

$$\frac{d[A]}{dt} = -[A] - 10[A][M]$$
$$\frac{d[M]}{dt} = 2[A] - 10[A][M] + 4[C] - 40[M][M]$$
$$\frac{d[B]}{dt} = 10[A][M]$$
$$\frac{d[C]}{dt} = 10[A][M] - 4[C]$$
$$\frac{d[D]}{dt} = 4[C]$$
$$\frac{d[E]}{dt} = 20[M][M]$$

ใช้วิธีรุงเก-คุตตาอันดับ 4 โดยให้ค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.000001 ได้ผลลัพธ์ดังตาราง

$t(s)$	$[A]$	$[M]$	$[B]$	$[C]$	$[D]$	$[E]$	N
1	0.105307	0.104094	0.486556	0.061948	0.424607	0.325116	6
2	0.019116	0.046128	0.524546	0.005493	0.519054	0.430527	4
3	0.005018	0.024697	0.528284	0.000613	0.527671	0.454042	3
4	0.001519	0.015478	0.528878	0.000101	0.528777	0.461814	2
5	0.000491	0.010689	0.528999	0.000021	0.528978	0.465155	2
6	0.000165	0.007904	0.529027	0.000005	0.529022	0.466854	2
7	0.000057	0.006158	0.529034	0.000001	0.529033	0.467830	2
8	0.000020	0.004996	0.529036	0.000000	0.529036	0.468446	2
9	0.000007	0.004184	0.529036	0.000000	0.529036	0.468864	2
10	0.000002	0.003592	0.529037	0.000000	0.529037	0.469165	2

ดังนั้น เมื่อสาร A หมดไป ความเข้มข้นของสารอื่นเป็น $[M]=0.003592\ M$, $[B]=0.529037\ M$, $[C]=0.00000\ M$, $[D]=0.529037\ M$ และ $[E]=0.469165\ M$

ตัวอย่างที่ 6.13 จากสมการอัตราในตัวอย่างที่ 6.11 และให้ความเข้มข้นเริ่มต้นของ $[A]$ เป็น 1 โมลาร์ จงใช้วิธีออยเลอร์ติดตามปฏิกิริยาและคำนวณความเข้มข้นของสารอื่นเมื่อสาร A ถูกใช้หมดไป [7]

วิธีทำ ใช้วิธีออยเลอร์ โดยให้ค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.000001 ได้ผลลัพธ์ดังตาราง

$t(s)$	$[A]$	$[M]$	$[B]$	$[C]$	$[D]$	$[E]$	N
1	0.105307	0.104093	0.486556	0.061948	0.424608	0.325116	18
2	0.019115	0.046128	0.524547	0.005493	0.519054	0.430528	15
3	0.005018	0.024696	0.528284	0.000613	0.527671	0.454043	13
4	0.001518	0.015477	0.528878	0.000101	0.528778	0.461815	11
5	0.000491	0.010688	0.528999	0.000021	0.528978	0.465156	10
6	0.000165	0.007903	0.529027	0.000005	0.529022	0.466854	9
7	0.000056	0.006156	0.529034	0.000001	0.529033	0.467831	8
8	0.000020	0.004994	0.529036	0.000000	0.529036	0.468447	7
9	0.000007	0.004182	0.529037	0.000000	0.529037	0.468865	6
10	0.000002	0.003589	0.529037	0.000000	0.529037	0.469166	6

พบว่า เมื่อสาร A หมดไป ความเข้มข้นของสารอื่นเป็น $[M]=0.003589\ M$, $[B]=0.529037\ M$, $[C]=0.00000\ M$, $[D]=0.529037\ M$ และ $[E]=0.469166\ M$ ซึ่งเท่ากับเมื่อใช้วิธีวิธีรุงเก-คุตตาอันดับ 4 แต่ต้องใช้รอบการคำนวณ (N) สูงกว่าประมาณสามเท่า

ตัวอย่างที่ 6.14 พิจารณาปฏิกิริยาเคมี

$$A \underset{k_{21}}{\overset{k_{12}}{\rightleftharpoons}} B \underset{k_{32}}{\overset{k_{23}}{\rightleftharpoons}} C$$

มีสมการอัตราเป็น

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{12}[A] + k_{21}[B]$$
$$\frac{d[B]}{dt} = -(k_{23}+ k_{21})[B] + k_{12}[A] + k_{32}[C]$$
$$\frac{d[C]}{dt} = -k_{32}[C] + k_{23}[B]$$

จงคำนวณความเข้มข้นของสาร A, B และ C เมื่อเวลาผ่านไป 20 วินาที เมื่อ $[A]_0 = 1\ M$, $[B]_0 = 0\ M$ และ $[C]_0 = 0\ M$ และให้ $k_{12} = 1.0\ s^{-1}$, $k_{21} = 0.5\ s^{-1}$, $k_{23} = 0.5\ s^{-1}$ และ $k_{32} = 0.5\ s^{-1}$ [6]

วิธีทำ แทนค่าตัวคงที่ทั้งหมดลงในสมการอัตราได้ผลเป็น

$$\frac{d[A]}{dt} = -1.0[A] + 0.5[B]$$
$$\frac{d[B]}{dt} = -1.0[B] + 1.0[A] + 0.25[C]$$
$$\frac{d[C]}{dt} = -0.25[C] + 0.5[B]$$

ใช้วิธีรุงเก-คุตตาที่มีค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.00001 ได้ผลลัพธ์ดังตาราง

$t(s)$	$[A]$	$[B]$	$[C]$	N
1	0.464909	0.409167	0.125924	4
2	0.303813	0.412159	0.284027	3
3	0.234508	0.371368	0.394124	3
4	0.197408	0.339223	0.463369	2
5	0.175764	0.318440	0.505797	2
6	0.162785	0.305610	0.531605	2
7	0.154938	0.297790	0.547272	2
8	0.150184	0.293040	0.556776	2
9	0.147301	0.290158	0.562541	2
10	0.145552	0.288409	0.566038	2
11	0.144492	0.287349	0.568159	2
12	0.143849	0.286706	0.569446	2
13	0.143459	0.286316	0.570226	2
14	0.143222	0.286079	0.570699	2
15	0.143078	0.285936	0.570986	2
16	0.142991	0.285848	0.571160	2
17	0.142939	0.285796	0.571266	2
18	0.142907	0.285764	0.571330	2
19	0.142887	0.285744	0.571369	2
20	0.142875	0.285732	0.571392	2

เมื่อเวลาผ่านไป 20 วินาที ความเข้มข้นเป็น $[A]=$ 0.14288 M, $[B]=$ 0.28573 M และ $[C]=$ 0.57139 M

ตัวอย่างที่ 6.15 พิจารณาปฏิกิริยา

$$A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 \xrightarrow{k_2} A_3$$
$$k_4 \uparrow\downarrow k_3$$
$$A_4$$

ให้ปฏิกิริยามูลฐานที่เกี่ยวข้องทั้งหมดมีอันดับหนึ่งและค่าคงที่อัตราเป็น $k_1 = 5\ s^{-1}$, $k_2 = 3s^{-1}$, $k_3 = 4\ s^{-1}$ และ $k_4 = 2\ s^{-1}$ จงเขียนสมการอัตราและสร้างเมทริกซ์ค่าคงที่อัตรา [4]

วิธีทำ ปฏิกิริยานี้ค่อนข้างสลับซับซ้อน เขียนสมการอัตราเป็น

$$\frac{d[A_1]}{dt} = -k_1[A_1]$$
$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_1[A_1] - k_2[A_2] - k_3[A_2] + k_4[A_4]$$
$$\frac{d[A_3]}{dt} = k_2[A_2]$$
$$\frac{d[A_4]}{dt} = k_3[A_2] - k_4[A_4]$$

เมทริกซ์ค่าคงที่อัตราเป็นเมทริกซ์ที่ใช้ในการติดตามปฏิกิริยาการสลายตัวโดยวิธีมอนติ-คาร์โล โดยพิจารณาการสลายตัวของสารตั้งต้นไปเป็นสารผลิตผล เริ่มจากกำหนดกรอบของเมทริกซ์ ในกรณีนี้มีสาร 4 ชนิด เมทริกซ์จึงมีขนาดเป็น (4×4) ดังนี้

	A_1	A_2	A_3	A_4
A_1				
A_2				
A_3				
A_4				

เติมค่าคงที่อัตราในแถวที่ 1 เนื่องจากสาร A_1 เปลี่ยนไปเป็นสาร A_2 ด้วยค่าคงที่อัตรา $k_1 = 5\ s^{-1}$ ดังนั้น เมทริกซ์ค่าคงที่อัตรามีสมาชิกในแถวที่ 1 และ คอลัมน์ที่ 2 เป็น $5\ s^{-1}$ ส่วนสมาชิกตัวอื่น ๆ เป็นศูนย์หมด

	A_1	A_2	A_3	A_4
A_1	0	5	0	0
A_2				
A_3				
A_4				

ในแถวที่ 2 สาร A_2 สลายไปเป็นสาร A_3 และ A_4 ด้วย $k_2 = 3\ s^{-1}$ และ $k_3 = 4\ s^{-1}$ ตามลำดับ ดังนั้น เมทริกซ์ค่าคงที่อัตราเป็น

	A_1	A_2	A_3	A_4
A_1	0	5	0	0
A_2	0	0	3	4
A_3				
A_4				

ในแถวที่ 3 สาร A_3 เป็นสารผลิตผลเท่านั้น ทำให้สมาชิกเมทริกซ์ค่าคงที่อัตราเป็นศูนย์ทั้งแถว

	A_1	A_2	A_3	A_4
A_1	0	5	0	0
A_2	0	0	3	4
A_3	0	0	0	0
A_4				

ในแถวที่ 4 สาร A_4 เป็นสารผลิตผลและในขณะเดียวกันก็สลายตัวไปเป็น A_2 ด้วย $k_4 = 2\ s^{-1}$ ดังนั้น เมทริกซ์ค่าคงที่อัตราทั้งหมดเป็น

	A_1	A_2	A_3	A_4
A_1	0	5	0	0
A_2	0	0	3	4
A_3	0	0	0	0
A_4	0	2	0	0

ตัวอย่างที่ 6.16 พิจารณาปฏิกิริยาในตัวอย่างที่ 6.15 ให้ความเข้มข้นเริ่มต้นในหน่วยใด ๆ เป็น $[A_1]_0 = 520$, $[A_2]_0 = 150$, $[A_3]_0 = [A_4]_0 = 0$ จงใช้เมทริกซ์ค่าคงที่อัตราที่ได้ คำนวณ $[A_1]$, $[A_2]$, $[A_3]$ และ $[A_4]$ ที่เวลาใด ๆ และที่สมดุล [4]

วิธีทำ ใช้วิธีมอนติ-คาร์โล โดยเริ่มจากเขียนสมการอัตรา

$$\frac{d[A_1]}{dt} = -k_1[A_1]$$

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_1[A_1] - k_2[A_2] - k_3[A_2] + k_4[A_4]$$

$$\frac{d[A_3]}{dt} = k_2[A_2]$$

$$\frac{d[A_4]}{dt} = k_3[A_2] - k_4[A_4]$$

และเมทริกซ์ค่าคงที่อัตราที่ได้ในตัวอย่างที่ 6.15

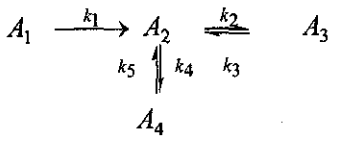
	A_1	A_2	A_3	A_4
A_1	0	5	0	0
A_2	0	0	3	4
A_3	0	0	0	0
A_4	0	2	0	0

จากการคำนวณ $[A_1]$, $[A_2]$, $[A_3]$ และ $[A_4]$ ที่เวลาต่าง ๆ เป็นดังตาราง

n	$[A_1]$	$[A_2]$	$[A_3]$	$[A_4]$
0	520.00000	150.00000	0.00000	0.00000
1	399.00000	205.00000	37.00000	29.00000
2	304.00000	215.00000	72.00000	79.00000
3	238.00000	219.00000	104.00000	109.00000
4	179.00000	214.00000	143.00000	134.00000
5	131.00000	207.00000	168.00000	164.00000
6	99.00000	187.00000	198.00000	186.00000
7	73.00000	153.00000	225.00000	219.00000
8	61.00000	139.00000	247.00000	223.00000
9	52.00000	114.00000	267.00000	237.00000
10	46.00000	101.00000	284.00000	239.00000
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
23	1.00000	44.00000	452.00000	173.00000
24	0.00000	43.00000	458.00000	169.00000
25	0.00000	44.00000	467.00000	159.00000

และที่สมดุลความเข้มข้นในหน่วยใด ๆ เป็น $[A_1] = 0$, $[A_2] = 44$, $[A_3] = 467$ และ $[A_4] = 159$

ตัวอย่างที่ 6.17 ปฏิกิริยา



ให้ปฏิกิริยามูลฐาน (elementary reaction) ทุกขั้นตอนมีอันดับหนึ่ง และค่าคงที่อัตราเป็น $k_1 = k_2 = k_5 = 2\ s^{-1}$ และ $k_3 = k_4 = 3\ s^{-1}$ ให้ความเข้มข้นเริ่มต้นในหน่วยใด ๆ เป็น $[A_1]_0 = [A_4]_0 = 450$ และ $[A_2]_0 = [A_3]_0 = 0$ จงใช้วิธีมอนติ-คาร์โล คำนวณความเข้มข้นของสาร A_1, A_2, A_3 และ A_4 ที่เวลาใด ๆ [4]

วิธีทำ ใช้วิธีมอนติ-คาร์โล โดยเขียนสมการอัตราเป็น

$$\frac{d[A_1]}{dt} = -k_1[A_1]$$

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_1[A_1] - k_2[A_2] + k_3[A_3] - k_4[A_2] + k_5[A_4]$$

$$\frac{d[A_3]}{dt} = k_2[A_2] - k_3[A_3]$$

$$\frac{d[A_4]}{dt} = k_4[A_2] - k_5[A_4]$$

ดังที่ได้แสดงในตัวอย่างที่ 6.15 สามารถเขียนเมทริกซ์ค่าคงที่อัตราเป็น

	A_1	A_2	A_3	A_4
A_1	0	2	0	0
A_2	0	0	2	3
A_3	0	3	0	0
A_4	0	2	0	0

จากการคำนวณ $[A_1]$, $[A_2]$, $[A_3]$ และ $[A_4]$ ที่เวลาต่าง ๆ เป็นดังตาราง

n	$[A_1]$	$[A_2]$	$[A_3]$	$[A_4]$
0	450.00000	0.00000	0.00000	450.00000
1	410.00000	77.00000	3.00000	410.00000
2	367.00000	127.00000	17.00000	389.00000
3	331.00000	164.00000	30.00000	375.00000
4	298.00000	199.00000	37.00000	366.00000
5	274.00000	203.00000	54.00000	369.00000
6	249.00000	228.00000	63.00000	360.00000
7	226.00000	245.00000	73.00000	356.00000
8	206.00000	238.00000	89.00000	367.00000
9	182.00000	251.00000	100.00000	367.00000
10	162.00000	266.00000	104.00000	368.00000
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
47	3.00000	284.00000	194.00000	419.00000
48	3.00000	274.00000	197.00000	426.00000
49	3.00000	269.00000	193.00000	435.00000
50	3.00000	278.00000	191.00000	428.00000

ตัวอย่างที่ 6.18 พิจารณากระบวนการต่อเนื่องในการผลิตสาร C ในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีปริมาตรคงที่ V ลิตรและอัตราที่สารที่สาร C ไหลเข้าเท่ากับอัตราการไหลออก สมการเชิงอนุพันธ์แสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นในเครื่องปฏิกรณ์เป็น

$$\frac{d[C]}{dt} = -k[C]^a + \frac{[C]_z Z}{V} - \frac{[C]Z}{V}$$

เมื่อ $[C]$ = ความเข้มข้นที่เวลาใด ๆ

$[C]_0$ = ความเข้มข้นที่เวลา $t = 0$

$[C]_z$ = ความเข้มข้นของสารมัธยันตร์

เงื่อนไขการผลิตเป็น $[C]_0 = 3\ mol\ l^{-1}$, $[C]_z = 2\ mol\ l^{-1}$, $a = 1$, $k = 0.001\ s^{-1}$, $z = 11\ s^{-1}$ และ $V = 11\ l$

จงคำนวณความความเข้มข้นของสาร C ที่สถานะคงที่ (stationary state) [7]

วิธีทำ แทนค่าต่าง ๆ ลงในสมการได้

$$\frac{d[C]}{dt} = -0.001 \times [C] + \frac{2.0 \times 11}{1000} - \frac{11 \times [C]}{1000}$$

ใช้วิธีรุงเก-คุตตาอันดับสี่ โดยให้ค่าความคลาดเคลื่อนยินยอมเป็น 0.000001 ได้ผลลัพธ์ดังตาราง

n	n_h	h	y
1	2	500.0000	1123.00005601
2	4	250.0000	6.00354037
3	8	125.0000	1.83336978
4	16	62.5000	1.83334092
5	32	31.25000	1.83334050

ดังนั้นความเข้มข้นที่สถานะคงที่เป็น $[C] = 1.83334\ mol\ l^{-1}$

แบบฝึกหัดที่ 6

6.1 จงใช้วิธีผลต่างอันตะข้างหน้าและย้อนหลังสามจุดคำนวณ $f'(x)$ ในตารางต่อไปนี้

6.1.1

x	$f(x)$
0.5	-0.344099
0.6	-0.176945
0.7	0.0137523

6.1.2

x	$f(x)$
0.0	-1.0000000
0.2	-0.2839867
0.4	0.2484244

6.2 พิจารณาตาราง

x	$f(x)$
0.2	0.9798652
0.4	0.9177710
0.6	0.808038
0.8	0.6386093
1.0	0.3843735

6.2.1 จงคำนวณ $f'(0.4)$ และ $f''(0.4)$ โดยให้มีค่าคลาดเคลื่อนอันดับ h และ h^2

6.2.2 จงคำนวณ $f'(0.6)$ และ $f''(0.6)$ โดยให้มีค่าคลาดเคลื่อนอันดับ h และ h^2

6.3 กำหนดให้ $f(x)=\cos \pi x$ จงใช้สูตรคำนวณ $f''(x)$ และใช้ค่า $f(x)$ เมื่อ $x=$ 0.25, 0.5 และ 0.75 คำนวณ $f''(x)$ เมื่อ $x=0.5$

6.4 จงใช้วิธีออยเลอร์ประมาณผลเฉลยของสมการเชิงอนุพันธ์ต่อไปนี้

$$\frac{dy}{dx}=x+y$$

โดย $y_0=x_0=0$ เปรียบเทียบผลลัพธ์ที่ได้กับผลเฉลยเชิงวิเคราะห์ $y=e^x-x-1$ เมื่อ $x=0.1, 0.2, 0.3, \ldots, 1.0$

6.5 จงประยุกต์วิธีรุงเก-คุตตาอันดับสองและอันดับสี่ กับสมการเชิงอนุพันธ์ในปัญหาข้อ 6.4 เปรียบเทียบผลลัพธ์ที่ได้กับผลเฉลยเชิงวิเคราะห์ $y=e^x-x-1$ เมื่อ $x=$ 0.1, 0.2, 0.3, ..., 1.0 และ $h=0.1$ และ $x=0.1$

6.6 จงคำนวณผลเฉลยของสมการอนุพันธ์ต่อไปนี้ โดยให้ $y=1$ และ $0 \le x \le 1$

6.6.1 $y'=2y+e^x$

6.6.2 $y'=x^3+2xy$

6.6.3 $y'=\log(x)+\frac{x}{y}$

6.6.4 $y'=(1+y)\frac{xy}{y'}$

6.7 อัตราการเพิ่มหรือลดของจำนวนประชากรของสิ่งมีชีวิต อาจประมาณได้โดยขึ้นกับอัตราการเกิดและอัตราการตาย ซึ่งเขียนในรูปสมการอนุพันธ์ได้ดังนี้

$$\frac{dp}{dt}=-ap+bp^2$$

เมื่อ ap สัมพันธ์กับอัตราการตาย และ bp^2 เกี่ยวข้องกับอัตราการเกิด ในสิ่งมีชีวิตชนิดหนึ่งพบว่า $a=1.0$ และ $b=0.001$

จงใช้วิธีวิเคราะห์เชิงตัวเลข คำนวณจำนวนประชากรเริ่มต้นที่ทำให้สิ่งมีชีวิตชนิดนี้สูญพันธุ์ [7]

6.8 ปฏิกิริยาเคมีหนึ่งเกิดในภาชนะที่มีฉนวนป้องกันความร้อนถ่ายเทเข้าออก มีอัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็น

$$\frac{d[C]}{dt} = -k[C]$$

โดยค่า k เป็นไปตามสมการอาร์เรเนียส

$$k = k_0 e^{-E_a / kT}$$

จากการทดลองพบว่าอุณหภูมิของปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไปตามสมการ

$$T = T_0 + ([C_0] - [C])H$$

เมื่อ H เป็นเอนทัลปีของปฏิกิริยา

จงคำนวณความเข้มข้น $[C]$ ในกรณีที่ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน และปฏิกิริยารับความร้อน [6]

6.9 พิจารณาปฏิกิริยาเคมี

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

ให้ $[A]_0 = 1.0\ M$, $[B]_0 = 0.0\ M$, $k_1 = 10.0\ s^{-1}$ และ $k_2 = 5.0\ s^{-1}$

จงคำนวณความเข้มข้นของ A และ B ที่เวลา $t = 0.1\ s$ โดยวิธีออยเลอร์ จากนั้นเปรียบเทียบผลลัพธ์ที่ได้กับค่าที่ได้จากวิธีเชิงวิเคราะห์

$$[A]_t = [A]_0 - m\left(1 - e^{-(k_1+k_2)t}\right)$$
$$[B]_t = [B]_0 + m\left(1 - e^{-(k_1+k_2)t}\right)$$
$$= [A]_0 + [B]_0 - [A]_t$$

และ $$m = \frac{k_1[A]_0 - k_2[B]_0}{k_1 + k_2} \qquad [7]$$

6.10 จงใช้วิธีรุงเก-กุตตาอันดับสี่แก้ปัญหาสมการเชิงอนุพันธ์ในข้อ 6.9 แล้วเปรียบเทียบผลลัพธ์ที่ได้กับเมื่อหาผลเฉลี่ยโดยวิธีเชิงวิเคราะห์

6.11 พิจารณาปฏิกิริยาเคมี

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C + D$$

$$B + C \xrightarrow{k_3} D + E$$

ให้ $[A]_0 = [B]_0 = 1.0\ M$

$[C]_0 = [D]_0 = [E]_0 = 0.0\ M$

$k_1 = 1.0\ M^{-1}s^{-1}$

$k_2 = 0.25\ M^{-1}s^{-1}$

$k_3 = 0.5\ M^{-1}s^{-1}$

จงคำนวณความเข้มข้นของสาร A, B, C, D และ E ที่เวลาต่าง ๆ [8]

6.12 จงใช้วิธีมอนติ-คาร์โลติดตามความเข้มข้นของสาร A, B, C, D และ E ในโจทย์ข้อ 6.11

เอกสารอ้างอิงบทที่ 6

[1] Constantinidis, A., *Applied Numerical Methods with Personal Computer*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1987.

[2] Rajaraman, V., *Computer Oriented Numerical Methods*, Prentice-Hall, New Delhi, 1981.

[3] Chapra, S. C., and Canale, R. P., *Numerical Methods for Engineering*, McGraw-Hill, Boston, 1998.

[4] Hecht, H. G., *Mathematics in Chemistry: An Introduction to Modern Methods*, Prentice-Hall, New Jersey, 1990.

[5] Van Holde, K. E., Johnson, W. C., and Ho, P. S., *Principle of Physical Biochemistry*, Prentice-Hall, New Jersey, 1998.

[6] Ebert, K., and Ederer, H., *Computeranwendungen in der Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.

[7] Ebert, K., Ederer, H., and Isenhour, T. L., *Computer Application in Chemistry*, VCH Publishers, New York, 1989.

[8] Johnson, K. J., *Numerical Methods in Chemistry*, Mercel Dekker, Inc., New York, 1980.

บทที่ 7
การวิจัยเคมีเชิงคำนวณ

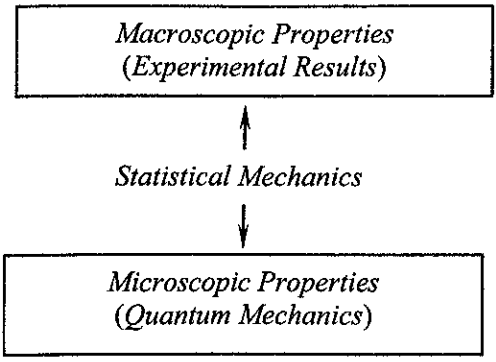
บทที่ 7
การวิจัยเคมีเชิงคำนวณ

ดังที่กล่าวในตอนต้นว่า วิธีการเชิงตัวเลขและคอมพิวเตอร์เป็นเครื่องมือสำคัญในการวิจัยทางวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์ยุคใหม่ ในบทนี้ผู้เขียนเสนอแนวทางการประยุกต์วิธีการเชิงตัวเลขที่ได้กล่าวมาในบทก่อน ๆ กับการวิจัยเคมีเชิงคำนวณ เริ่มจากพิจารณาความสลับซับซ้อนในการศึกษาระบบเคมีโดยวิธีทฤษฎี ทั้งนี้ผู้เขียนกล่าวถึงคณิตศาสตร์ที่จำเป็นเพิ่มเติมพอสังเขป เพื่อให้นักศึกษาและผู้สนใจสามารถค้นคว้าต่อในรายละเอียดได้ จากนั้นกล่าวถึงขั้นตอนหลักในการวิจัยเคมีเชิงคำนวณ ผู้เขียนแสดงตัวอย่างผลการวิจัยทางเคมีเชิงคำนวณที่ได้ดำเนินการด้วยตนเองอย่างต่อเนื่องในหลายปีที่ผ่านมา เริ่มจากกลุ่มโมเลกุลขนาดเล็กซึ่งมีอันตรกิริยาซึ่งกันและกันอ่อน ๆ ทั้งที่อยู่ในสถานะแก๊สและของเหลว ไปจนถึงการศึกษาโครงสร้างการละลายของโมเลกุลแบบจำลองที่มีความสำคัญในสิ่งมีชีวิต ในกรณีที่ผู้อ่านต้องการค้นคว้าเพิ่มเติม หรือติดตามผลการวิจัยในรายละเอียด สามารถศึกษาจากเอกสารการวิจัยของผู้เขียนและเอกสารอ้างอิงท้ายบทได้

อนึ่ง เพื่อให้นักศึกษาและผู้อ่านได้ศึกษาเทคนิคการเขียนโปรแกรมขั้นสูงและได้ทดลองใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ในการวิจัยเคมีเชิงคำนวณที่เสนอในบทนี้ ผู้เขียนได้นำโปรแกรมภาษา FORTRAN บางโปรแกรมซึ่งได้พัฒนาขึ้นเอง พร้อมตัวอย่างแฟ้มข้อมูลเข้าและคำอธิบาย ไปเผยแพร่ที่ http://alpha1000.sut.ac.th/ ซึ่งผู้สนใจสามารถสำเนาไปใช้ โดยอาจดัดแปลงโปรแกรมให้เหมาะกับปัญหาได้ไม่ยาก

7.1 การวิจัยเคมีเชิงคำนวณ

การศึกษาวิชาเคมีเชิงคำนวณต้องใช้ความรู้วิชาเคมีควอนตัม กลศาสตร์เชิงสถิติและวิธีวิเคราะห์เชิงตัวเลขเป็นหลัก เคมีควอนตัมเป็นเครื่องมือสำคัญในการอธิบายพฤติกรรมของระบบในระดับจุลทรรศน์ (microscopic level) ในขณะที่กลศาสตร์เชิงสถิติอาศัยทฤษฎีทางสถิติและเทอร์โมไดนามิกส์เพื่อเชื่อมโยงพฤติกรรมของอนุภาคต่าง ๆ ซึ่งมีอยู่เป็นจำนวนมากในระดับจุลทรรศน์กับสมบัติที่วัดได้จากการทดลอง ซึ่งถือว่าเป็นสมบัติมหาทรรศน์ (macroscopic properties) ความเชื่อมโยงดังกล่าวแสดงดังรูปที่ 7.1



รูปที่ 7.1

ในปัจจุบันวิชากลศาสตร์เชิงโมเลกุล (molecular mechanics) ซึ่งเน้นการศึกษาพลังงานและการวิเคราะห์โครงสร้างของระบบเคมีขนาดใหญ่ เช่น โมเลกุลในสิ่งมีชีวิต นับเป็นส่วนหนึ่งของวิชาเคมีเชิงคำนวณด้วย

ศัพท์ในวิชาเคมีเชิงคำนวณที่มักใช้สลับกันคือ การทำแบบจำลองเชิงโมเลกุล (molecular modeling) และการจำลองเชิงโมเลกุล (molecular simulations) การทำแบบจำลองเชิงโมเลกุลหมายถึง การสร้างและประยุกต์แบบจำลองเชิงจุลทรรศน์เพื่อทำความเข้าใจโครงสร้าง การทำงาน และ อันตรกิริยาในโมเลกุล การทำแบบจำลองเชิงโมเลกุลนำไปสู่การคำนวณสมบัติที่วัดได้และวัดไม่ได้จากการทดลอง ส่วนการจำลองเชิงโมเลกุล นิยามเป็นการคำนวณสมบัติมหาทรรศน์ของระบบเคมี โดยใช้แบบจำลองเชิงจุลทรรศน์ ซึ่งกำหนดโดยศักย์อันตรกิริยาชนิดต่าง ๆ และพื้นฐานหลักของเทคนิคการจำลองเชิงโมเลกุลเป็นวิชาเคมีควอนตัมและกลศาสตร์เชิงสถิติ

จุดมุ่งหมายและขอบเขตงานวิจัยของผู้เขียนสรุปได้ดังนี้

1. ประยุกต์ทฤษฎีเคมีควอนตัมและกลศาสตร์เชิงสถิติ ในการศึกษาหรือตอบคำถามทางเคมี โดยเน้นความเชื่อมโยงกับข้อมูลจากการทดลอง ทั้งนี้เพื่อทำความเข้าใจกระบวนการในระบบเคมีในระดับจุลทรรศน์

2. สร้างเซตของพารามิเตอร์ประจำอะตอม เพื่อการจำลองเชิงโมเลกุลในระบบเคมีและชีวเคมีโดยใช้คอมพิวเตอร์

3. ศึกษาโครงสร้างและพลังงาน ตลอดจนเทอร์โมไดนามิกส์ของระบบเคมี ในสถานะแก๊ส ของเหลว และ ในสารละลาย

4. ศึกษาโครงสร้างและพลังงานของโมเลกุล หรือกลุ่มโมเลกุลที่มีอันตรกิริยาอ่อน เช่น พันธะไฮโดรเจนและอันตรกิริยา $\pi - \pi$ เป็นต้น

5. ประยุกต์ฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุลที่ผู้เขียนสร้างขึ้นกับระบบเคมีในข้อ 4

นอกจากวิธีการเชิงตัวเลขที่ได้กล่าวในหนังสือเล่มนี้ ผู้เขียนใช้วิธีเคมีเชิงคำนวณในการวิจัย ซึ่งวิธีหลัก ๆ ได้แก่ แบบจำลองเทสท์พาร์ทิเคิล (Test-particle model, T-model) การคำนวณแอบบินิชิโอ และการคำนวณทางกลศาสตร์เชิงสถิติ เช่น การจำลองมอนติ-คาร์โลและโมเลกุลพลวัต

7.2 ความสลับซับซ้อนของระบบเคมี

ในการศึกษาระบบเคมีโดยวิธีเคมีเชิงคำนวณ (computational chemistry) สิ่งที่ต้องคำนึงถึงเป็นอันดับแรกคือ ความสลับซับซ้อนของระบบเคมี [1] ทั้งนี้เนื่องจากวิธีการคำนวณมีหลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีใช้การประมาณต่างกัน ทำให้มีจุดแข็งและจุดอ่อนต่างกัน นอกจากนั้น วิธีที่มีความแม่นยำสูงต้องการคอมพิวเตอร์ที่มีสมรรถนะสูงด้วย ดังนั้น วิธีการคำนวณที่เลือกใช้ ต้องเหมาะสมและสอดคล้องกับปัญหาที่นำมาพิจารณา เนื่องจากระบบเคมีประกอบขึ้นจากอะตอมและโมเลกุลที่มีอันตรกิริยาต่อกันรวมอยู่เป็นจำนวนมาก เราอาจจำแนกความสลับซับซ้อนของระบบเคมีเป็นสองกรณี คือ

1. ความสลับซับซ้อนเนื่องจากจำนวนอะตอมหรือโมเลกุลในระบบเคมี
2. ความสลับซับซ้อนเนื่องจากโมเลกุลขนาดใหญ่ที่สุดในระบบเคมี

กรณีที่ 1 ไฮดรอกซิลเอมีนมอนอเมอร์ NH_2OH (hydroxylamine monomer) 1 โมเลกุล มี 5 อะตอม จัดว่าง่ายไม่สลับซับซ้อน ไฮดรอกซิลเอมีนไตรเมอร์มี 3 โมเลกุล ในสถานะแก๊สนับว่ามีความสลับซับซ้อนปานกลาง ไฮดรอกซิลเอมีนในสถานะของเหลว 1 ลูกบาศก์เซนติเมตรมีความสลับซับซ้อนมาก เพราะมีจำนวนโมเลกุลมากและการเคลื่อนที่ของโมเลกุลในสถานะของเหลวไม่เป็นอิสระ เนื่องจากมีเครือข่าย

พันธะไฮโดรเจนเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล ทำให้การทำนายตำแหน่งและการจัดเรียงตัวของโมเลกุลในสถานะของเหลวเป็นไปได้ยาก

ผลการวิจัยที่ผู้เขียนนำเสนอต่อไปนี้แสดงว่า การเลือกวิธีการคำนวณให้เหมาะกับปัญหามีความสำคัญอย่างยิ่ง เนื่องจากวิธีการคำนวณต่างกันอาจให้ผลลัพธ์ต่างกันได้ โดยนำเสนอผลการวิจัยบางส่วนของผู้เขียน [2] ที่ได้ศึกษาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดของไฮดรอกซิลเอมีนไดเมอร์ $((NH_2OH)_2)$ และไตรเมอร์ $((NH_2OH)_3)$ ในสถานะแก๊ส เหตุที่ผู้เขียนสนใจไฮดรอกซิลเอมีนเนื่องจาก มีหมู่ฟังก์ชัน $O-H$ และ $N-H$ ในโมเลกุลเดียวกัน ทำให้สามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนได้หลายชนิด เช่น $O-H...N$, $O-H...O$, $N-H...N$ และ $N-H...O$ ทั้งนี้ ได้มีผู้ศึกษาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดของของไดเมอร์ไว้บ้าง [3,4] แต่ยังไม่มีผู้ใดเสนอของไตรเมอร์

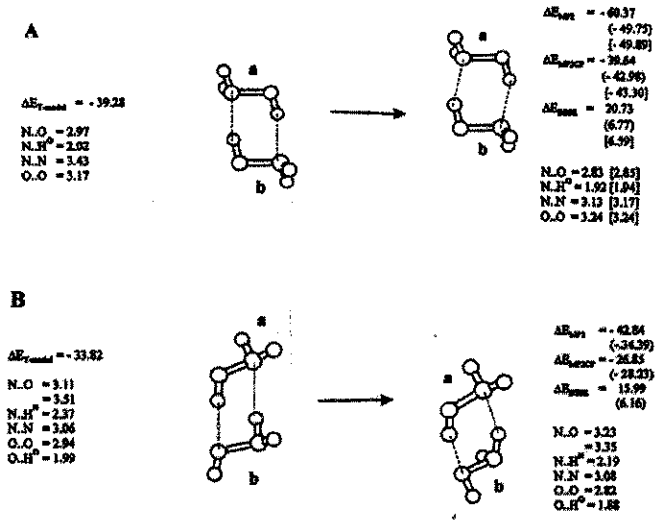
ผู้เขียนใช้การคำนวณแอบบินิชิโอที่มีการประมาณต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 7.1 และแบบจำลองเทสท์พาร์ทิเคิล ซึ่งนำเสนอในตอนต่อไป ศึกษาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดของไฮดรอกซิลเอมีนไดเมอร์และไตรเมอร์

ตารางที่ 7.1 การคำนวณแอบบินิชิโอที่ใช้ในการศึกษาไฮดรอกซิลเอมีนไดเมอร์และไตรเมอร์

Ab initio calculations	*objective*
Dimer	
MP2/6-311G(d,p)	*Geometry optimization*
MP2/6-311++G(2d,2p)	*Single-point calculation*
Trimer	
MP2/6-31-G(d,p)	*Geometry optimization*
MP2/6-311++G(2d,2p)	*Single-point calculation*
SCF/6-311++G(2d,2p)	*Geometry optimization*

หมายเหตุ รายละเอียดการคำนวณที่แสดงในตารางกล่าวในตอนต่อไป

ผลการคำนวณโครงสร้างที่เสถียรที่สุดและที่รองลงมาของไดเมอร์ แสดงในรูปที่ 7.2

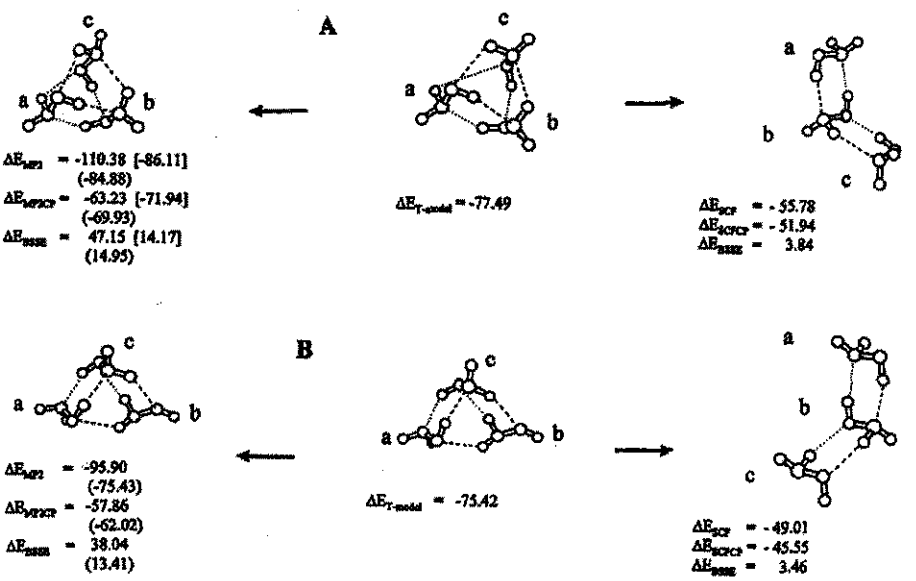


รูปที่ 7.2

เส้นประในรูปที่ 7.2 แสดงการเกิดพันธะไฮโดรเจน การคำนวณโดยวิธี T-model พบว่า โครงสร้างที่เสถียรที่สุดของไดเมอร์คือ รูป **A** ซึ่งประกอบด้วยพันธะไฮโดรเจน $O-H\ldots N$ สองพันธะที่สมมาตรกันเป็นวง (cyclic) พลังงานพันธะและระยะพันธะไฮโดรเจนที่คำนวณโดยวิธี T-model เป็น -39.28 $kJ\,mol^{-1}$ และ 2.97 $\AA$ ตามลำดับ โครงสร้างที่เสถียรรองลงมามีลักษณะคล้ายคลึงกันคือ รูป **B** ซึ่งมีพันธะไฮโดรเจน $O-H\ldots O$ และ $N-H\ldots N$ อย่างละ 1 พันธะ โดยมีระยะพันธะไฮโดรเจนเป็น 2.94 $\AA$ และ 3.06 $\AA$ ตามลำดับ พลังงานพันธะไฮโดรเจนของรูป **B** เป็น -33.82 $kJ\,mol^{-1}$ เพื่อตรวจสอบผลการคำนวณโดยวิธี T-model ผู้เขียนได้คำนวณโครงสร้างที่เสถียรที่สุดใหม่ โดยใช้วิธี MP2 (Moller-Plesset second order perturbation theory) ซึ่งเป็นการคำนวณแอบบินิชิโอที่รวมผลที่เกิดจากการที่อิเล็กตรอนมีสหสัมพันธ์กัน (electron correlation) โดยเริ่มจากรูป **A** และ **B** และ รูปอื่น ๆ ที่มิได้แสดงในที่นี้ ผลการคำนวณพบว่า กรณีไดเมอร์ **A** และ **B** โครงสร้างแตกต่างไปเพียงเล็กน้อยเท่านั้น และ ลำดับพลังงานอันตรกิริยาของไดเมอร์ ที่คำนวณโดยวิธี MP2 สอดคล้องกับวิธี T-model และยังสอดคล้องกับโครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่คำนวณโดยวิธี SCF [3,4] ซึ่งเป็นการคำนวณที่ไม่คำนึงถึงผลที่เกิดจากการที่อิเล็กตรอนมีสหสัมพันธ์กัน

นักศึกษาและผู้สนใจสามารถสำเนาโปรแกรมชื่อ **OLIGOMER.F** และแฟ้มข้อมูลเข้าชื่อ **OLIGOMER.DAT** เพื่อศึกษาเทคนิคการเขียนโปรแกรมและทดลองคำนวณโครงสร้างที่เสถียรที่สุดของไฮดรอกซิลเอมีนไดเมอร์ได้ด้วยตนเอง โปรแกรม **OLIGOMER.F** ใช้วิธีควอไซ-นิวตัน และแฟ้มข้อมูลเข้าประกอบด้วยพารามิเตอร์ประจำอะตอมสำหรับแบบจำลองเทสท์พาร์ทิเคิล

การศึกษากลุ่มโมเลกุลไฮดรอกซิลเอมีนมีความสลับซับซ้อนมากขึ้น ผู้เขียนดำเนินการวิจัยต่อไป โดยคำนวณโครงสร้างที่เสถียรที่สุดของไฮดรอกซิลเอมีนไตรเมอร์ในสถานะแก๊ส เพื่อเปรียบเทียบวิธีเคมีควอนตัมที่ใช้การประมาณต่างกัน ปรากฏว่าได้ผลลัพธ์ต่างจากกรณีไดเมอร์ ผลการคำนวณโครงสร้างที่เสถียรที่สุดบางส่วนแสดงในรูปที่ 7.3

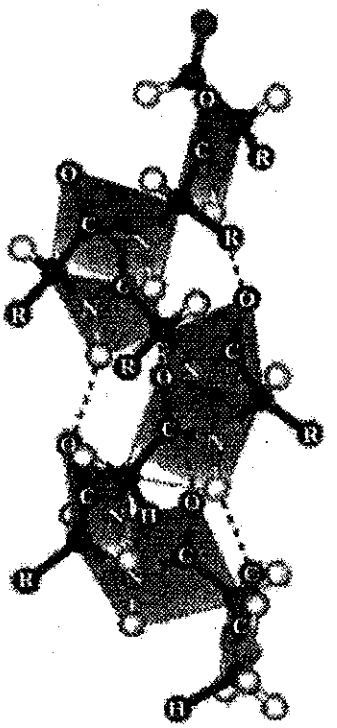


รูปที่ 7.3

ผลการคำนวณโดยวิธี T-model แสดงว่ารูป A (รูปกลาง) ซึ่งพันธะไฮโดรเจนมีลักษณะเป็นเครือข่าย เป็นรูปที่เสถียรที่สุด โดยมีพลังงานอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลเป็น -77.49 $kJ\ mol^{-1}$ ผู้เขียนตรวจสอบต่อไป โดยเริ่มจากรูป A คำนวณโครงสร้างของไตรเมอร์ใหม่โดยใช้วิธี MP2 พบว่า โครงสร้างของรูป A เปลี่ยนไปเพียงเล็กน้อยเท่านั้น โดยมีพลังงานอันตรกิริยาที่ดีที่สุดเป็น -71.94 $kJ\ mol^{-1}$ สอดคล้องกับวิธี T-model จากนั้น ทดสอบผลการคำนวณโดยใช้วิธี SCF พบว่ารูป A เปลี่ยนไปในลักษณะที่กลุ่มโมเลกุลเปิดออก พลังงานอันตรกิริยาเป็น -55.78 $kJ\ mol^{-1}$ ตรวจสอบผลการคำนวณกับรูป B โดยใช้วิธีเดียวกับรูป A ได้ผลทำนองเดียวกัน คือ วิธี T-model และ MP2 ให้ผลในทิศทางเดียวกัน ในขณะที่วิธี SCF ให้ผลต่างไป โดยกลุ่มโมเลกุลเปิดออก สาเหตุสำคัญที่ทำให้ผลการคำนวณต่างกันเนื่องจาก ไฮดรอกซิล-เอมีนมีโมเมนต์ขั้วคู่ต่ำ ทำให้โมเมนต์ที่มีอันดับสูงมีความสำคัญมากขึ้น ประกอบกับการรวมกลุ่มกันของไฮดรอกซิลเอมีนทำให้มีจำนวนอิเล็กตรอนมากขึ้น จึงต้องนำผลของการที่อิเล็กตรอนมีสหสัมพันธ์กันมาพิจารณาด้วย แต่เนื่องจากวิธี SCF ไม่รวมผลดังกล่าว ทำให้ผลการคำนวณต่างไป

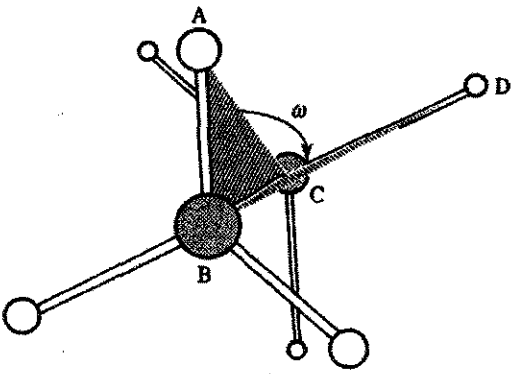
สรุปว่า การเลือกวิธีการคำนวณให้เหมาะกับธรรมชาติและขนาดของปัญหา เป็นหัวใจสำคัญในการศึกษาระบบเคมีโดยวิธีเคมีเชิงคำนวณ วิธีที่มีความแม่นยำสูงต้องใช้ทรัพยากรคอมพิวเตอร์มาก ดังนั้น ก่อนเลือกใช้วิธีการคำนวณใดควรศึกษาและทดสอบวิธีนั้นให้มั่นใจก่อน

กรณีที่ 2 โปรตีน 1 โมเลกุล มีความสลับซับซ้อนเนื่องจากโมเลกุลมีขนาดใหญ่ ความสลับซับซ้อนของโมเลกุลโปรตีน ส่วนหนึ่งเนื่องจากมุมพันธะ (bond angle) และ มุมไดฮีดรัล (dihedral) ภายในโมเลกุลมีอิสระในการเคลื่อนไหว ยิ่งไปกว่านั้น หมู่ฟังก์ชัน (functional group) ในโมเลกุลโปรตีน ยังสามารถเกิดอันตรกิริยากันเองและกับโมเลกุลที่อยู่ในสิ่งแวดล้อมได้ด้วย ดังรูปที่ 7.4



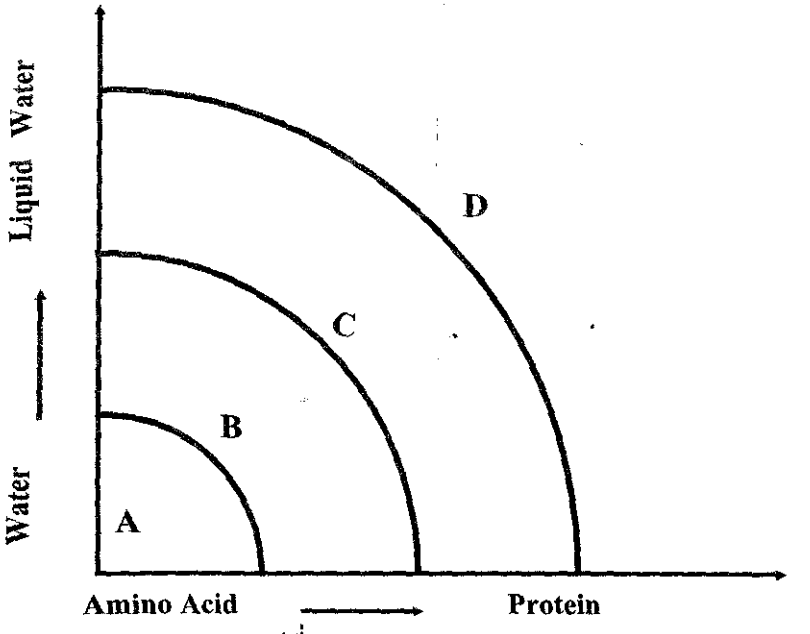
รูปที่ 7.4

มุมไดฮีดรัลเป็นมุมระหว่างระนาบ ABC และ BCD ในรูปที่ 7.5



รูปที่ 7.5

เพื่อให้การแสดงตัวอย่างการวิจัยระบบเคมีทำได้โดยง่าย หนังสือเล่มนี้พิจารณากรณีที่ 1 และ กรณีที่ 2 โดยนำเสนอเฉพาะโมเลกุลที่มีขนาดเล็กและขนาดกลางในทั้งสองกรณี และไม่พิจารณาการเคลื่อนไหวภายในโมเลกุล ความสลับซับซ้อนของระบบเคมี [1] สรุปได้ดังรูปที่ 7.6 แกนตั้งแสดงความสลับซับซ้อนกรณีที่ 1 และแกนนอนแสดงกรณีที่ 2 ลูกศรชี้ในทิศทางที่ความสลับซับซ้อนเพิ่มขึ้น



รูปที่ 7.6

7.3 ขั้นตอนการศึกษาระบบเคมีโดยวิธีเคมีเชิงคำนวณ

การศึกษาระบบเคมีโดยวิธีเคมีเชิงคำนวณแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน สำคัญ ๆ ได้แก่

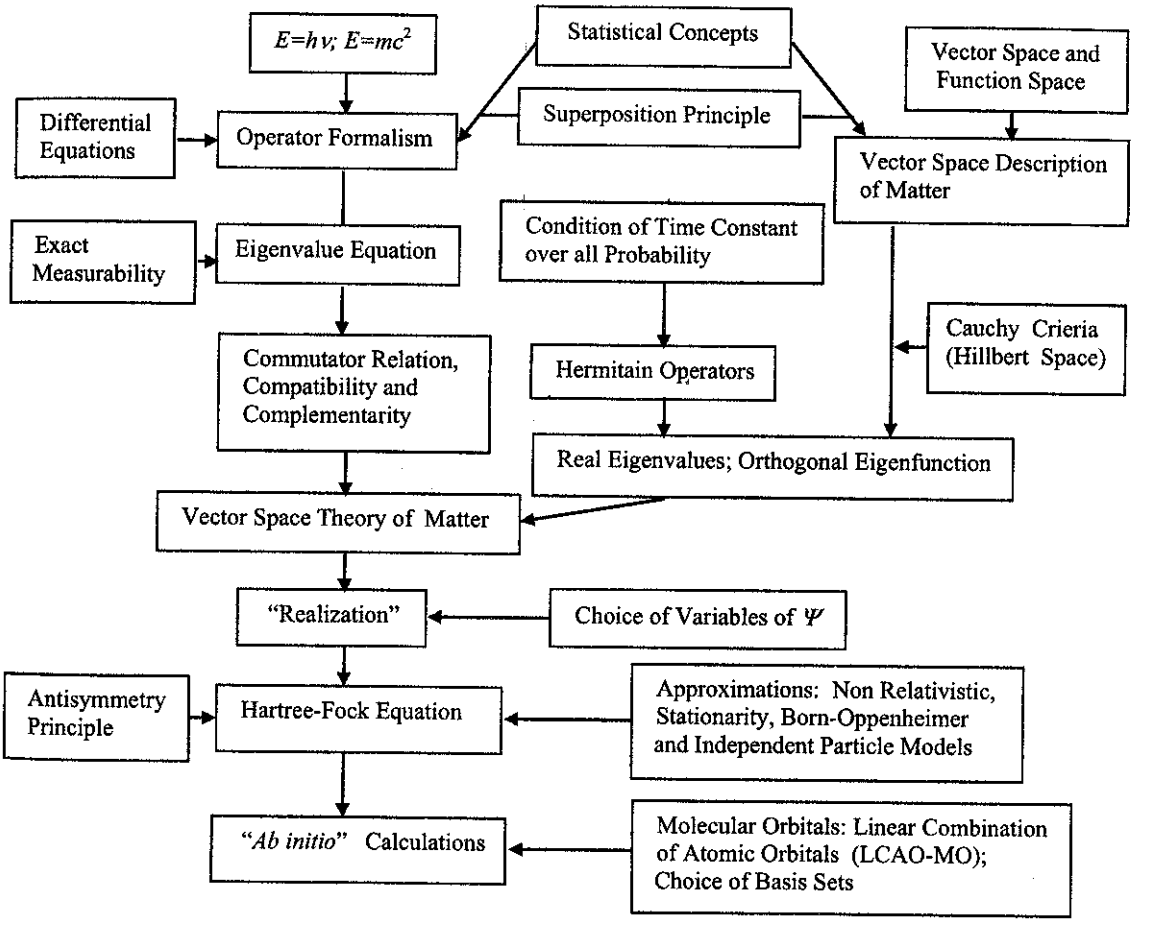
7.3.1 การศึกษาโครงสร้างและพลังงานของโมเลกุล

กรณีที่สนใจศึกษาโมเลกุลหรือกลุ่มโมเลกุลที่ไม่มีการเคลื่อนไหวภายใน ขั้นตอนแรกต้องคำนวณโครงสร้างที่เสถียรที่สุดของมอนอเมอร์ก่อน สำหรับโมเลกุลที่มีอะตอมไม่เกิน 15 อะตอม นิยมใช้การคำนวณเคมีควอนตัม เนื่องจากยอมรับกันว่าเป็นวิธีที่มีความแม่นยำที่สุด อย่างไรก็ตาม การคำนวณเคมีควอนตัมใช้การประมาณหลายระดับ

เนื่องจากเราไม่สามารถหาผลเฉลยที่แม่นตรงของสมการชเรอดิงเงอร์สำหรับโมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนมากกว่า 1 ตัวได้ จึงต้องเลือกวิธีการคำนวณด้วยความรอบคอบ การคำนวณแอบบินิชิโอเป็นการคำนวณที่ใช้ทฤษฎีควอนตัมและพื้นฐานคณิตศาสตร์ขั้นสูง โดยไม่ใช้ค่าจากการทดลองใด ๆ อย่างไรก็ตามวิธีนี้มีข้อจำกัด เนื่องจากเหมาะกับโมเลกุลที่มีขนาดเล็กและมีสมมาตรสูงเท่านั้น ในปัจจุบันมีซอฟต์แวร์ที่พัฒนาขึ้นเพื่อการคำนวณแอบบินิชิโอโดยเฉพาะ และที่เป็นที่นิยมสูงสุดได้แก่ โปรแกรม **GAUSSIAN** [5] อย่างไรก็ตามการใช้โปรแกรมดังกล่าว ผู้ใช้ต้องมีความรู้พื้นฐานทฤษฎีควอนตัมซึ่งจะกล่าวในตอนต่อไป

การคำนวณแอบบินิชิโอ

การคำนวณแอบบินิชิโอ (*ab initio* calculations) มีพื้นฐานเป็นกลศาสตร์ควอนตัม เป็นการคำนวณออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่มิได้ใช้ค่าจากการทดลองใด ๆ ในการประมาณเพื่อลดความยุ่งยากในการคำนวณ ทำให้มีความแม่นยำสูงกว่าวิธีเคมีควอนตัมอื่น ๆ ต่อไปนี้สรุปทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับการคำนวณแอบบินิชิโอพอสังเขป โดยมีจุดประสงค์เพื่อให้นักศึกษาและผู้อ่านมีแนวทางในการสร้างข้อมูลเข้าเพื่อการคำนวณได้อย่างถูกต้องเท่านั้น ทฤษฎีและการประมาณที่สำคัญในการคำนวณแอบบินิชิโอ [6] ดังรูปที่ 7.7


$E=h\nu$; $E=mc^2$
Statistical Concepts
Vector Space and Function Space
Differential Equations
Operator Formalism
Superposition Principle
Vector Space Description of Matter
Exact Measurability
Eigenvalue Equation
Condition of Time Constant over all Probability
Cauchy Crieria (Hillbert Space)
Commutator Relation, Compatibility and Complementarity
Hermitain Operators
Real Eigenvalues; Orthogonal Eigenfunction
Vector Space Theory of Matter
"Realization"
Choice of Variables of Ψ
Antisymmetry Principle
Hartree-Fock Equation
Approximations: Non Relativistic, Stationarity, Born-Oppenheimer and Independent Particle Models
"*Ab initio*" Calculations
Molecular Orbitals: Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO-MO); Choice of Basis Sets

รูปที่ 7.7

หน่วยอะตอม

หน่วยอะตอม (atomic unit) เป็นหน่วยที่นิยมใช้ในการพัฒนาทฤษฎีและโปแกรมการคำนวณแอบบินิชิโอเกือบทุกประเภท

หน่วยอะตอมระยะทาง คือ "โบร์" (Bohr) 1 โบร์ เป็น 1 *alu* (atomic length unit) เท่ากับรัศมีวงโคจรวงแรกในทฤษฎีอะตอมของโบร์ (Bohr radius) คือ 0.52917 $\AA$

หน่วยอะตอมพลังงาน คือ "ฮาร์ทรี" (Hartree) เท่ากับพลังงานอันตรกิริยาระหว่างจุดประจุ (point charge) สองจุดประจุที่ห่างกันเท่ากับ 1 รัศมีโบร์ $\varepsilon_0 = \frac{e^2}{a_0} = 4.35942\times10^{-11}$ เอิร์ก (erg)

หน่วยอะตอมประจุ คือ ประจุของ 1 อิเล็กตรอน 1 $au = 1.6022\times10^{-19}\ C$

ตัวดำเนินการฮามิลโทเนียนสำหรับโมเลกุล

ตัวดำเนินการฮามิลโทเนียนสำหรับระบบที่มี N อิเล็กตรอนในหน่วยอะตอม [6] เป็น

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M}\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_AZ_B}{R_{AB}} \qquad (7.1)$$

เมื่อ ∇^2 = ตัวดำเนินการลาปลาซ (Laplace operator)

$= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

M_A = มวลของนิวเคลียส

Z_A = ประจุของนิวเคลียส

r_{ij} = ระยะห่างระหว่างอิเล็กตรอน

R_{AB} = ระยะห่างระหว่างนิวเคลียส

r_{iA} = ระยะห่างระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส

M = จำนวนนิวเคลียส

N = จำนวนอิเล็กตรอน

พจน์ที่ 1 และ 2 ในสมการ (7.1) เป็นตัวดำเนินการพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนและนิวเคลียสตามลำดับ พจน์ที่ 3 แสดงอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส พจน์ที่ 4 เป็นอันตรกิริยาผลักกันระหว่างอิเล็กตรอน และพจน์ที่ 5 เป็นอันตรกิริยาผลักกันระหว่างนิวเคลียส

กรณีที่ไม่คำนึงถึงผลของทฤษฎีสัมพัทธภาพ พลังงานสุทธิของระบบคำนวณจาก

$$< \Psi^{tot} \mid \hat{H} \mid \Psi^{tot} > = E \tag{7.2}$$

เมื่อ Ψ^{tot} เป็นฟังก์ชันคลื่นซึ่งอธิบายพฤติกรรมของอนุภาคทุกตัวในระบบ โดยมีอันตรกิริยากำหนดโดยตัวดำเนินการพลังงานศักย์ในสมการ (7.1)

การประมาณบอร์น-ออพเพนไฮเมอร์

ตัวดำเนินการฮามิลโทเนียนในสมการ (7.1) สามารถทำให้ง่ายลง โดยแยกฟังก์ชันคลื่นซึ่งอธิบายการเคลื่อนที่ของนิวเคลียสและอิเล็กตรอนออกจากกัน อาศัยหลักที่ว่านิวเคลียสมีมวลมากกว่าอิเล็กตรอนหลายเท่า ทำให้การเคลื่อนที่ของนิวเคลียสช้า หรืออาจประมาณให้หยุดนิ่งเมื่อเทียบกับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนได้ การประมาณนี้เสนอโดย บอร์น (Born) และ ออพเพนไฮเมอร์ (Oppenheimer) จึงเรียกว่า การประมาณบอร์น-ออพเพนไฮเมอร์ (Born-Oppenheimer approximation) ทำให้ตัวดำเนินการฮามิลโทเนียนในสมการ (7.1) ลดรูปลงเป็น

$$\hat{H}_{elec} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{i>j}^{N} \frac{1}{r_{ij}} \tag{7.3}$$

การประมาณนี้ ทำให้สามารถเขียนฟังก์ชันคลื่นของระบบ เป็นผลคูณของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนและนิวเคลียสได้ ดังนี้

$$\Psi^{tot} = \Phi_{elec}\,\Phi_{nuc} \tag{7.4}$$

เมื่อ Φ_{elec} เป็นฟังก์ชันคลื่นอธิบายการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในสนามของนิวเคลียสซึ่งอยู่กับที่ Φ_{nuc} เป็นฟังก์ชันคลื่นของนิวเคลียสในสนามเฉลี่ยของอิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของระบบเมื่อนิวเคลียสอยู่กับที่เป็น

$$\varepsilon_{tot} = \varepsilon_{elec} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \tag{7.5}$$

เมื่อ ε_{elec} เป็นพลังงานอิเล็กตรอน สมการ (7.3) ถึง (7.5) เป็นปัญหาที่เกี่ยวกับอิเล็กตรอน หลังจากได้ผลเฉลยของสมการชเรอดิงเงอร์สำหรับอิเล็กตรอนแล้ว ขั้นต่อไปคือ หาผลเฉลยสำหรับนิวเคลียส

การเคลื่อนที่ของนิวเคลียส

อาศัยหลักที่ว่า อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เร็วกว่านิวเคลียสมาก ทำให้สามารถแทนพิกัดของอิเล็กตรอนด้วยพิกัดเฉลี่ยได้ ตัวดำเนินการฮามิลโทเนียนสำหรับนิวเคลียส หลังจากใช้การประมาณบอร์น-ออพเพนไฮเมอร์เป็น

$$\hat{H}_{nuc} = -\sum_{A=1}^{M} \frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 + <-\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}}> + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \tag{7.6}$$

เครื่องหมาย <.> แสดงว่าเป็นศักย์เฉลี่ยเนื่องจากอิเล็กตรอน ดังนั้น

$$\hat{H}_{nuc} = -\sum_{A=1}^{M} \frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 + \varepsilon_{elec} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \tag{7.7}$$

$$= -\sum_{A=1}^{M} \frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 + \varepsilon_{tot}\{\boldsymbol{R}\} \tag{7.8}$$

พลังงาน $\varepsilon_{tot}\{\boldsymbol{R}\}$ เป็นเสมือนศักย์ของการเคลื่อนที่ของนิวเคลียส เรียกว่า พื้นผิวพลังงานศักย์ (potential energy surface)

การประมาณอิเล็กตรอนอิสระและผลคูณฮาร์ทรี

เหตุผลสำคัญที่ทำให้ไม่สามารถหาผลเฉลยที่แม่นตรงของสมการชเรอดิงเงอร์สำหรับระบบที่มีอิเล็กตรอนมากกว่าหนึ่งตัวได้ เนื่องจากพจน์ r_{ij}^{-1} ในตัวดำเนินการฮามิลโทเนียน ดังนั้น จึงต้องเพิ่มการประมาณ กรณีที่ง่ายที่สุดคือ ประมาณว่าอิเล็กตรอนไม่มีอันตรกิริยาซึ่งกันและกัน เรียกว่า การประมาณอิเล็กตรอนอิสระ (independent electron approximation) ทำให้ฟังก์ชันคลื่นของระบบ N อิเล็กตรอน สามารถเขียนเป็นผลคูณของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนแต่ละตัวได้

$$\Psi^{HP}(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \ldots, \vec{X}_N) = \chi_i(\vec{X}_1)\chi_j(\vec{X}_2)\ldots\chi_k(\vec{X}_N) \qquad (7.9)$$

Ψ^{HP} ในสมการ (7.9) เรียกว่า ผลคูณฮาร์ทรี (Hartree product) ซึ่งเป็นฟังก์ชันคลื่นอธิบายพฤติกรรมของอิเล็กตรอนอิสระ $\chi_k(\vec{X}_i)$ เป็นออร์บิทัลสปิน (spin orbital) ซึ่งเป็นผลคูณของออร์บิทัลเชิงตำแหน่ง ($\varphi_i(\vec{r}_i)$) และฟังก์ชันสปิน ได้แก่ $\alpha(\varpi_i)$ หรือ $\beta(\varpi_i)$ นั่นคือ

$$\chi_k(\vec{X}_i) = \varphi_k(\vec{r}_i)\begin{Bmatrix}\alpha(\varpi_i)\\ \beta(\varpi_i)\end{Bmatrix} \qquad (7.10)$$

ดังนั้น ตัวดำเนินการฮามิลโทเนียนสำหรับอิเล็กตรอนอิสระเป็น

$$\hat{H}_{tot} = \sum_{i=1}^{N}\hat{h}_i(\vec{X}_i) \qquad (7.11)$$

และ
$$\hat{h}_i(\vec{X}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}} \qquad (7.12)$$

$\hat{h}_i(\vec{X}_i)$ ในสมการ (7.12) เป็นตัวดำเนินการฮามิลโทเนียนหนึ่งอิเล็กตรอน (one-electron Hamiltonian operator) ซึ่งเป็นฟังก์ชันของพิกัดของอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียว

หลักปฏิสมมาตรและฟังก์ชันคลื่นตัวกำหนด

การที่เราไม่สามารถบอกความแตกต่างของอิเล็กตรอนได้ ทำให้การสับเปลี่ยนพิกัดของอิเล็กตรอนคู่ใด ๆ ไม่ทำให้สมบัติต่าง ๆ ของระบบต่างไปจากเดิม พิจารณาฟังก์ชันคลื่น เมื่อมีการสับเปลี่ยนพิกัดของอิเล็กตรอนโดยใช้ตัวอย่างฟังก์ชันความหนาแน่นความน่าจะเป็น (probability density function) ของระบบ N อิเล็กตรอน $\rho(1, 2, \ldots, N)$ เป็น

$$\rho(1, 2, \ldots, N) = \Psi^2(1, 2, \ldots, N) \qquad (7.13)$$

ρ ต้องคงเดิมหลังจากสับเปลี่ยนพิกัดของอิเล็กตรอน ดังนั้น การสับเปลี่ยนพิกัดควรมีผลทำให้ Ψ เปลี่ยนไปได้เพียงสองกรณีเท่านั้น คือ เป็น $+\Psi$ หรือ $-\Psi$ ทั้งนี้เพื่อให้ ρ คงเดิม ดังนั้น การสับเปลี่ยนพิกัดของอิเล็กตรอน i และ j ให้ผลลัพธ์เป็น

$$\Psi(1, 2, \ldots, i, j, \ldots, N) = \pm\Psi(1, 2, \ldots, j, i, \ldots, N) \qquad (7.14)$$

กรณีที่สับเปลี่ยนพิกัดแล้ว $\Psi = +\Psi$ กล่าวว่า Ψ สมมาตร (symmetric) กับการสับเปลี่ยนพิกัด และในทางตรงกันข้ามเมื่อ $\Psi = -\Psi$ แสดงว่า Ψ ปฏิสมมาตร (antisymmetric) กับการสับเปลี่ยนพิกัด การที่ฟังก์ชันคลื่นมีสมบัติปฏิสมมาตรเหมาะกับอิเล็กตรอน เพราะนำไปสู่หลักจำกัดจำเพาะเพาลี (Pauli exclusion principle) ในทฤษฎีออร์บิทัล ซึ่งกล่าวว่า อิเล็กตรอนในระบบไม่สามารถมีเลขควอนตัมเหมือนกันหมดทั้งสี่ตัวได้ [6]

ผลคูณฮาร์ทรี Ψ^{HP} ไม่เป็นไปตามหลักปฏิสมมาตร อย่างไรก็ตาม เราสามารถใช้สมบัติของตัวกำหนด (determinant) แก้ไขความบกพร่องนี้ พิจารณาระบบที่มีอิเล็กตรอนสองตัวเป็นตัวอย่าง เขียนผลคูณฮาร์ทรีเป็น

$$\Psi^{HP}_{1,2}(\vec{X}_1,\vec{X}_2) = \chi_i(\vec{X}_1)\chi_j(\vec{X}_2) \tag{7.15}$$

สับเปลี่ยนพิกัดของอิเล็กตรอนทั้งสอง

$$\Psi^{HP}_{2,1}(\vec{X}_1,\vec{X}_2) = \chi_i(\vec{X}_2)\chi_j(\vec{X}_1) \tag{7.16}$$

Ψ^{HP} ไม่เปลี่ยนเครื่องหมายหลังจากสับเปลี่ยนพิกัดอิเล็กตรอนตัวที่ 1 และ 2 เราสามารถทำให้ Ψ^{HP} เป็นไปตามหลักปฏิสมมาตรได้ โดยเขียนฟังก์ชันคลื่น $\Psi(\vec{X}_1,\vec{X}_2)$ จากการรวมเชิงเส้นของสมการ (7.15) และ (7.16)

$$\Psi(\vec{X}_1,\vec{X}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_i(\vec{X}_1)\chi_j(\vec{X}_2) - \chi_i(\vec{X}_2)\chi_j(\vec{X}_1)) \tag{7.17}$$

ทดลองสับเปลี่ยนพิกัดพบว่า $\Psi(\vec{X}_1,\vec{X}_2) = -\Psi(\vec{X}_2,\vec{X}_1)$ ซึ่งเป็นไปตามสมบัติของตัวกำหนดที่ว่า การสับเปลี่ยนแถวสองแถวหรือสับเปลี่ยนคอลัมน์สองคอลัมน์ของตัวกำหนด ทำให้ตัวกำหนดเปลี่ยนเครื่องหมาย ดังนั้น เขียน Ψ ในรูปตัวกำหนด

$$\Psi(\vec{X}_1,\vec{X}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \chi_i(\vec{X}_1) & \chi_j(\vec{X}_1) \\ \chi_i(\vec{X}_2) & \chi_j(\vec{X}_2) \end{vmatrix} \tag{7.18}$$

พจน์ $\frac{1}{\sqrt{2}}$ ในสมการ (7.18) เป็นเงื่อนไขบรรทัดฐาน (normalization condition) ตัวกำหนดในสมการ (7.18) เรียกว่า ตัวกำหนดสเลเทอร์ (Slater determinant) โดย

พิกัดของอิเล็กตรอนเรียงตามแถว และออร์บิทัลสปินเรียงตามคอลัมน์ สำหรับระบบที่มี N อิเล็กตรอน เขียนตัวกำหนดสเลเทอร์เป็น

$$\Psi(\vec{X}_1,\vec{X}_2,\cdots,\vec{X}_N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\chi_i(\vec{X}_1) & \chi_j(\vec{X}_1) & \cdots & \chi_k(\vec{X}_1)\\ \chi_i(\vec{X}_2) & \chi_j(\vec{X}_2) & \cdots & \chi_k(\vec{X}_2)\\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots\\ \chi_i(\vec{X}_N) & \chi_j(\vec{X}_N) & \cdots & \chi_k(\vec{X}_N)\end{vmatrix} \qquad (7.19)$$

พจน์ $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ เป็นเงื่อนไขบรรทัดฐานสำหรับระบบ N อิเล็กตรอน ได้จากการทำให้ Ψ เป็นบรรทัดฐาน นั่นคือ

$$\int\Psi^*\Psi\, d\tau = 1 \qquad (7.20)$$

สัญกรณ์แทนตัวกำหนดสเลเทอร์ ใช้สมาชิกตามแนวทแยงมุมในเครื่องหมาย $|.>$ ได้แก่

$$\Psi(\vec{X}_1,\vec{X}_2,\ldots,\vec{X}_N) = |\chi_i(\vec{X}_1)\chi_j(\vec{X}_2)\ldots\chi_k(\vec{X}_N)> \qquad (7.21)$$

ตัวกำหนดสเลเทอร์เป็นฟังก์ชันคลื่นที่ง่ายที่สุด ที่เป็นไปตามหลักปฏิสมมาตร ข้อดีของการเขียนฟังก์ชันคลื่นในรูปตัวกำหนดสเลเทอร์ คือ การนำไปสู่หลักจำกัดจำเพาะเพาลีโดยอัตโนมัติ เนื่องจากตัวกำหนดสเลเทอร์มีค่าเป็นศูนย์ เมื่อคอลัมน์สองคอลัมน์เหมือนกัน หมายความว่า อิเล็กตรอนสองตัวไม่สามารถบรรจุในออร์บิทัลสปินเดียวกันได้

การประมาณฮาร์ทรี-ฟอค

เนื่องจากผลเฉลยที่แม่นตรงของสมการชเรอดิงเงอร์ มีได้เฉพาะระบบที่มีอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียว เช่น H_2^+ ทำให้ต้องใช้การประมาณผลเฉลยสำหรับระบบที่มี N อิเล็กตรอน และ โดยที่ฟังก์ชันคลื่นที่ง่ายและเหมาะสมที่สุดในการอธิบายสถานะพื้น (Ψ_0) ของระบบ สามารถเขียนในรูปตัวกำหนดสเลเทอร์ คือ

$$|\Psi_0> = |\chi_i(\vec{X}_1)\chi_j(\vec{X}_2)\ldots\chi_k(\vec{X}_N)> \qquad (7.22)$$

การประมาณผลเฉลยของสมการชเรอดิงเงอร์จึงใช้หลักการแปรผัน (variation principle) [6] ซึ่งกล่าวว่า สำหรับโมเลกุลในสถานะพื้น พลังงานที่คำนวณจากฟังก์ชันคลื่นที่ได้จากการประมาณ จะสูงกว่าความเป็นจริงเสมอ

$$E_0 \leq \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \tag{7.23}$$

ดังนั้น เราอาจวัดคุณภาพของฟังก์ชันคลื่นโดยพิจารณาจากพลังงาน ฟังก์ชันคลื่นที่ดีจะให้พลังงานต่ำ เนื่องจากการคำนวณแอบบินิชิโอใช้การประมาณหลายรูปแบบ สมบัติของฟังก์ชันคลื่นข้อนี้จึงเป็นเกณฑ์สำคัญ ในการตรวจสอบความแม่นยำของการคำนวณแอบบินิชิโอ

การประมาณฮาร์ทรี-ฟอค (Hartree-Fock approximation) ทำให้สามารถคำนวณออร์บิทัลสปิน จากผลเฉลยของสมการชเรอดิงเงอร์หนึ่งอิเล็กตรอน (one-electron Schroedinger equation) ได้ [6] เขียนสมการฮาร์ทรี-ฟอคเป็น

$$\hat{f}_i(\vec{X}_i)\chi(\vec{X}_i) = \varepsilon\, \chi(\vec{X}_i) \tag{7.24}$$

เมื่อ
$$\hat{f}_i(\vec{X}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(\vec{X}_i) \tag{7.25}$$

$\hat{f}_i(\vec{X}_i)$ เป็นตัวดำเนินการฟอค (Fock operator) และหลังจากการประมาณฮาร์ทรี-ฟอค ไม่มีพจน์ที่เป็นปัญหาคือ r_{ij}^{-1} โดยใช้ $v^{HF}(\vec{X}_i)$ ซึ่งเป็นศักย์เฉลี่ย (average potential) ของอิเล็กตรอน i เนื่องจากอิทธิพลของอิเล็กตรอนที่เหลือ $(N-1)$ ตัว แทน ดังนั้นหลักสำคัญของสมการฮาร์ทรี-ฟอค คือ แก้ปัญหาระบบที่มี N อิเล็กตรอน โดยแทน r_{ij}^{-1} ด้วย $v^{HF}(\vec{X}_i)$ ซึ่งขึ้นกับพิกัดของอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียว และพิจารณาว่าอิเล็กตรอน i อยู่ใน "สนาม" $v^{HF}(\vec{X}_i)$ ซึ่งเป็นผลจากอิเล็กตรอนที่เหลือ โดยที่พฤติกรรมของอิเล็กตรอนตัวที่เหลือขึ้นกับออร์บิทัลสปินของมันเองด้วย ทำให้การหาผลเฉลยสมการฮาร์ทรี-ฟอคต้องใช้วิธีการทำซ้ำเป็นขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. คาดคะเนออร์บิทัลสปิน $\chi(\vec{X}_i)$ จากนั้นคำนวณ $v^{HF}(\vec{X}_i)$ และ $\chi(\vec{X}_i)$ โดยหาผลเฉลยสมการฮาร์ทรี-ฟอค

2. ใช้ $\chi(\vec{X}_i)$ ชุดใหม่ในการคำนวณ $v^{HF}(\vec{X}_i)$ ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

เนื่องจากเราไม่สามารถบอกความแตกต่างของอิเล็กตรอนแต่ละตัวได้ ทำให้ $v^{HF}(\vec{X}_i)$ สำหรับอิเล็กตรอนทุกตัวต้องเท่ากัน ดังนั้น การทำซ้ำขั้นตอนที่ 1 และ 2 ยุติเมื่อ สนาม $v^{HF}(\vec{X}_i)$ คงที่ เรียกวิธีนี้ว่า วิธีสนามคล้องจองกับตัวเอง (Self-Consistent Field method) หรือเรียกสั้น ๆ ว่าวิธี SCF

เซตของเวกเตอร์ฐาน

การคำนวณแอบบินิชิโอเกือบทุกชนิด เริ่มจากการสร้างออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (ψ_i) โดยการรวมเชิงเส้นของออร์บิทัลเชิงอะตอม (ϕ_μ) (LCAO MO) ดังนั้น

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^{K} c_{\mu i}\phi_\mu \tag{7.26}$$

เมื่อ ψ_i และ ϕ_μ เป็นออร์บิทัลเชิงโมเลกุลและออร์บิทัลเชิงอะตอม ตามลำดับ $c_{\mu i}$ ในสมการ (7.26) เป็นสัมประสิทธิ์การขยาย (expansion coefficients) ออร์บิทัลเชิงอะตอมที่นิยมใช้เป็นเวกเตอร์ฐานในการคำนวณแอบบินิชิโอ [5] คือ

1. ออร์บิทัลชนิดสเลเทอร์ (Slater Type Orbital, STO) เช่น ออร์บิทัล $1s$ มีรูปเป็น

$$\phi_{1s}^{STO}(\xi,\vec{r}-\vec{R}_A) = (\xi^3/\pi)^{\frac{1}{2}}\ e^{-\xi|\vec{r}-\vec{R}_A|} \tag{7.27}$$

เมื่อ ξ เป็นเลขชี้กำลังออร์บิทัลชนิดสเลเทอร์ (Slater orbital exponent)

2. ออร์บิทัลชนิดเกาส์เซียน (Gaussian Type Orbital, GTO) เช่น ออร์บิทัล $1s$ มีรูปเป็น

$$\phi_{1s}^{GTO}(\alpha,\vec{r}-\vec{R}_A) = (2\alpha/\pi)^{\frac{3}{4}}\ e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{R}_A|^2} \tag{7.28}$$

เมื่อ α เป็นเลขชี้กำลังออร์บิทัลชนิดเกาส์เซียน (Gaussian orbital exponent)

ออร์บิทัลสเลเทอร์มีข้อดีคือ รูปฟังก์ชันอธิบายลักษณะเชิงคุณภาพได้ดีกว่าออร์บิทัลเกาส์เซียน อย่างไรก็ตาม การคำนวณอินทิกรัลของออร์บิทัลเกาส์เซียนทำได้ง่ายกว่าตามหลักผลคูณเกาส์เซียน (Gaussian product principle) ซึ่งกล่าวว่า ผลคูณของฟังก์ชันเกาส์เซียนยังคงเป็นฟังก์ชันเกาส์เซียน ซึ่งไม่กล่าวในรายละเอียดในที่นี้ ดังนั้น เพื่อให้การ

คำนวณมีประสิทธิภาพและมีความแม่นยำสูงสุด เรานิยมสร้างเซตของออร์บิทัลเชิงอะตอมขึ้นใหม่ โดยการรวมเชิงเส้นของฟังก์ชันชนิดเกาส์เซียน จากนั้นฟิตฟังก์ชันนี้กับออร์บิทัลสเลเทอร์

เซตของเวกเตอร์ฐาน *STO-nG*

STO-nG เป็นเซตของเวกเตอร์ฐานที่สร้างจากฟังก์ชันเกาส์เซียนแบบดั้งเดิม (primitive Gaussian functions) n ฟังก์ชัน [6] โดยวิธีการรวมเชิงเส้น จากนั้นนำฟังก์ชันที่ได้ไปฟิตกับฟังก์ชัน *STO* ตัวอย่าง เช่น *STO-3G* เป็นออร์บิทัลเชิงอะตอมที่สร้างจากการรวมเชิงเส้นโดยใช้ฟังก์ชันเกาส์เซียนแบบดั้งเดิม 3 ฟังก์ชัน เป็นต้น

การรวมเชิงเส้นของออร์บิทัลเชิงอะตอมชนิดหดตัว

ออร์บิทัลเชิงอะตอมอาจสร้างจาก การรวมเชิงเส้นของออร์บิทัลเชิงอะตอมชนิดหดตัว (linear combination of contracted atomic orbitals) โดยนำฟังก์ชันแบบดั้งเดิมจำนวนหนึ่งมารวมเชิงเส้น เกิดเป็นออร์บิทัลเชิงอะตอมใหม่ ตัวอย่างการรวมเชิงเส้นโดยใช้ฟังก์ชันเกาส์เซียนชนิดหดตัว ดังสมการ

$$\phi_{\mu}^{CGTO}(\vec{r}-\vec{R}_A)=\sum_{p=1}^{L} d_{p\mu}\phi_p^{GTO}(\alpha_{p\mu}\vec{r}-\vec{R}_A) \qquad (7.29)$$

L ในสมการ (7.29) เป็นระยะการหดตัว $d_{p\mu}$ เป็นสัมประสิทธิ์การหดตัว (contraction coefficient) และ ϕ_p^{GTO} คือ ฟังก์ชันเกาส์เซียนแบบดั้งเดิมที่ทำให้เป็นบรรทัดฐานแล้ว (normalized primitive Gaussian function)

ขนาดของเซตฐานหลัก

คุณภาพของการคำนวณแอบบินิชิโอส่วนหนึ่งขึ้นกับขนาดของเซตฐานหลัก เซตฐานหลักใหญ่มักให้ผลการคำนวณที่ดี อย่างไรก็ตาม การใช้เซตฐานหลักใหญ่ทำให้การคำนวณต้องใช้ทรัพยากรคอมพิวเตอร์มาก จึงต้องเลือกขนาดเซตฐานหลักให้เหมาะสม เราแบ่งเซตฐานหลักออกเป็น 3 ขนาด คือ

1. **เซตฐานหลักต่ำสุดเฉพาะกลุ่ม** (minimal basis set) ใช้ฟังก์ชันแบบดั้งเดิมหรือฟังก์ชันชนิดหดตัว 1 ฟังก์ชัน สำหรับออร์บิทัลเชิงอะตอม s, p, d, หรือ f 1 ออร์บิทัล ตัวอย่างในกรณีของน้ำเป็น

$H1$	$[1s]$
$H2$	$[1s]$
O	$[1s]$ $[2s]$ $[2p_x]$ $[2p_y]$ $[2p_z]$

ดังนั้น การคำนวณโมเลกุลน้ำ ใช้ฟังก์ชันแบบดั้งเดิมหรือฟังก์ชันชนิดหดตัว 7 ฟังก์ชัน ในการสร้างออร์บิทัลเชิงโมเลกุล *STO-3G* จัดเป็นเซตฐานหลักต่ำสุดเฉพาะกลุ่มด้วย

2. **เซตฐานหลักซีตาทวีคูณ** (double zeta basis set) ใช้ฟังก์ชันแบบดั้งเดิมหรือฟังก์ชันชนิดหดตัว 2 ฟังก์ชัน สำหรับออร์บิทัลเชิงอะตอม s, p, d, หรือ f 1 ออร์บิทัล เซตฐานหลัก 4-31G เป็นเซตฐานหลักซีตาทวีคูณเฉพาะชั้นเวเลนซ์ ตัวอย่างในกรณีของน้ำเป็น

$H1$	$2[1s]$
$H2$	$2[1s]$
O	$1[1s]$ $2[2s]$ $2[2p_x]$ $2[2p_y]$ $2[2p_z]$

กรณีนี้ มีทั้งหมด 13 ฟังก์ชัน แทนที่จะเป็น 14 ฟังก์ชัน เนื่องจากเซตฐานหลัก 4-31G ใช้ฟังก์ชันเกาส์เซียนแบบดั้งเดิม 4 ฟังก์ชัน หดตัวเป็น 1 ฟังก์ชันสำหรับอิเล็กตรอนชั้นใน (inner shell) และชั้นเวเลนซ์ใช้ 3 ฟังก์ชันหดตัวเป็น 1 ฟังก์ชัน และฟังก์ชันเกาส์เซียนแบบดั้งเดิมอีก 1 ฟังก์ชัน ตามลำดับ รวมเป็น 2 ฟังก์ชันในชั้นนอก

3. **เซตฐานหลักขยาย** (extended basis set) ใช้ฟังก์ชันแบบดั้งเดิมหรือฟังก์ชันชนิดหดตัวมากกว่า 2 ฟังก์ชัน สำหรับออร์บิทัลเชิงอะตอม s, p, d, หรือ f 1 ออร์บิทัล ซึ่งจะไม่กล่าวในรายละเอียดในที่นี้

เซตฐานหลักโพเพิล (Pople basis set) เป็นเซตฐานหลักที่นิยมใช้อย่างกว้างขวาง เสนอโดย โพเพิล (Pople) และผู้ร่วมงาน [5] ที่รู้จักดีได้แก่เซตฐานหลัก 6-31G ซึ่งใช้หลักการหดตัวเช่นเดียวกับ 4-31G แตกต่างเฉพาะจำนวนฟังก์ชันที่ใช้ในการหดตัวสำหรับชั้นใน คือ ใช้ฟังก์ชันเกาส์เซียนแบบดั้งเดิม 6 ฟังก์ชันหดตัวเป็น 1 ฟังก์ชัน

และเพื่อให้ฟังก์ชันสมดุล จึงเพิ่มฟังก์ชันเกาส์เซียนแบบดั้งเดิมในชั้นในอีก 1 ฟังก์ชัน เขียนเซตฐานหลัก 6-31*G* เป็น 11*s*, 7*p* [4*s*,2*p*] โดย [4*s*,2*p*] เป็นจำนวนฟังก์ชันหลังจากการหดตัว เซตฐานหลัก 6-31*G** ต่างจาก 6-31*G* ตรงที่เพิ่ม *d* ฟังก์ชัน 1 ฟังก์ชันให้กับอะตอมหนักทุกอะตอม และ 6-31*G*** เพิ่ม *p* ฟังก์ชันอีก 1 ฟังก์ชันให้กับอะตอมไฮโดรเจนทุกตัว

ขั้นวิธีการหดตัวฮูซินากา (Huzinaga contraction scheme) [6] ใช้ขั้นวิธีการหดตัวของฟังก์ชันเกาส์เซียนแบบดั้งเดิมเป็น 8*s*,4*p* [5111/31] หรือ เขียนเป็น [4*s*,2*p*] สำหรับเซตฐานหลักซีตาทวีคูณ

การคำนวณโครงสร้างที่เสถียรที่สุดของโมเลกุล

การคำนวณโครงสร้างที่เสถียรที่สุดของโมเลกุลโดยการคำนวณแอบบินิชิโอ เริ่มจากเตรียมข้อมูลเข้า ได้แก่

1. ระบุวิธีการคำนวณและเซตฐานหลัก (basis set)
2. กำหนดโครงสร้างที่เป็นไปได้มากที่สุดของโมเลกุล

ก่อนศึกษาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดของโมเลกุลโดยการคำนวณแอบบินิชิโอ ควรทำความเข้าใจระบบพิกัดที่นิยมใช้ในการคำนวณประเภทนี้ก่อน

ระบบพิกัด

การกำหนดตำแหน่งของอะตอมในโมเลกุลเป็นขั้นตอนเริ่มต้นที่สำคัญในการวิจัยเคมีเชิงคำนวณ การระบุตำแหน่งอะตอมโดยใช้ระบบพิกัดคาร์ทีเซียนเป็นวิธีที่ง่ายที่สุด อย่างไรก็ตาม ระบบพิกัดคาร์ทีเซียนไม่เหมาะกับการคำนวณรูปทรงทางเรขาคณิตที่เสถียรที่สุดซึ่งเป็นข้อมูลเข้าที่สำคัญ ในการคำนวณสมบัติทางสเปกโทรสโกปีของโมเลกุลในสถานะต่างๆ กรณีนี้ใช้พิกัดภายใน (internal coordinate) พิกัดภายในที่เป็นข้อมูลเข้าโปรแกรม **GAUSSIAN** เขียนในรูป z-matrix [7]

พิจารณาการสร้าง z-matrix โดยใช้ไฮดรอกซิลเอมีนมอนอเมอร์ (NH_2OH) [2] เป็นตัวอย่าง ทำเป็นขั้นตอนดังนี้

1. เลือกอะตอมอ้างอิง กรณีไฮดรอกซิลเอมีนใช้อะตอม N ดังนั้น บรรทัดแรกของ z-matrix เป็น

N

2. เลือกอะตอมที่สร้างพันธะโคเวเลนต์กับอะตอมอ้างอิง จากนั้นระบุตัวแปรระยะพันธะโคเวเลนต์ กรณีนี้เป็น O และ $r2$ ตามลำดับ

N
$O \quad 1 \quad r2$

ตัวเลข 1 กำหนดให้ O สร้างพันธะโคเวเลนต์กับ N ซึ่งเป็นอะตอมที่ 1

3. เลือกอะตอมที่สามซึ่งสร้างพันธะโคเวเลนต์กับอะตอม N กรณีนี้เป็นอะตอม H_1 การกำหนดอะตอมที่สามทำให้สามารถระบุตัวแปรมุมได้ด้วย a_3 เป็นตัวแปรมุม $H_1\hat{N}O$ และ $r3$ แทนระยะพันธะ $N-H_1$ ดังนั้น z-matrix เป็น

N
$O \quad 1 \quad r2$
$H1 \quad 1 \quad r3 \quad 2 \quad a3$

ตัวเลข 2 แทนอะตอม O

4. ใช้แนวทางเดียวกับที่ได้กล่าวมาแล้วเพื่อระบุอะตอมที่เหลือ กรณีไฮดรอกซิล-เอมีนคือ อะตอม H_2 หรือ H_3 การระบุอะตอมที่สี่และที่ห้า ทำให้สามารถกำหนดมุมไดฮีดรัลได้ ให้ตัวแปรมุมไดฮีดรัล H_2NOH_1 และ H_3ONH_1 เป็น d_4 และ d_5 ตามลำดับ ดังนั้น z-matrix สำหรับไฮดรอกซิลเอมีนมอนอเมอร์เป็น

N

O 1 *r2*

H1 1 *r3* 2 *a3*

H2 1 *r4* 2 *a4* 3 *d4*

H3 2 *r5* 1 *a5* 3 *d5*

จากนั้นระบุค่าให้กับตัวแปรใน z-matrix ทั้งหมด โดยระยะทางในหน่วย *Å* และมุมเป็นองศา ทำให้ข้อมูลเข้าทั้งหมดของโปรแกรม **GAUSSIAN** [5] เป็น

#T MP2(Direct)/6-31G/Opt(Z-matrix,MaxCyc=100) วิธีคำนวณและเซตฐานหลัก

Hydroxylamine monomer

0 1 ประจุและสถานะโมเลกุล

N

O 1 r2

H 1 r3 2 a3 z-matrix

H 1 r4 2 a4 3 d4

H 2 r5 1 a5 3 d5

Variables:

r2= 1.4600 ค่าตัวแปรใน z-matrix

r3= 1.0100

a3= 105.00

r4= 1.0100

a4= 105.00

d4= 247.35

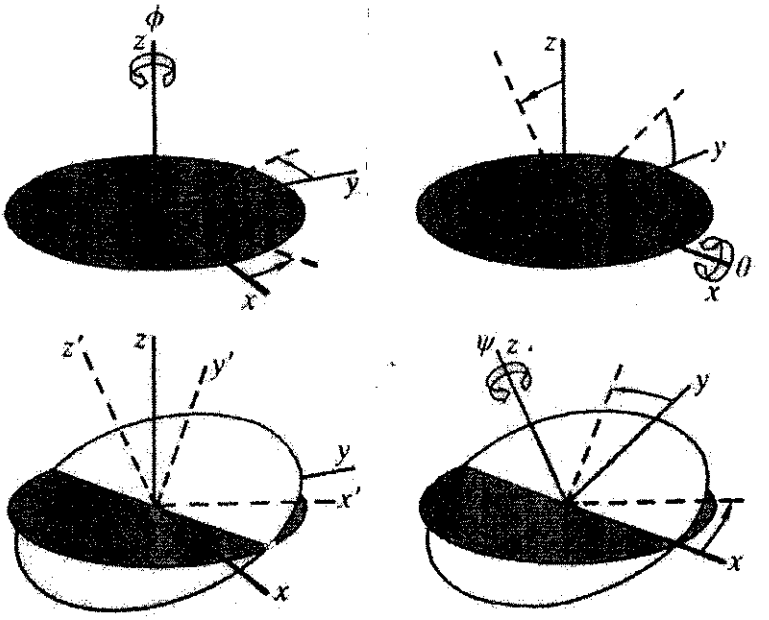
r5= 0.9600

a5= 103.00

d5= 236.33

การคำนวณรูปทรงทางเรขาคณิตของกลุ่มโมเลกุล เช่น ไดเมอร์หรือไตรเมอร์ อาจใช้ z-matrix ได้ อย่างไรก็ตาม กรณีที่ไม่อนุญาตให้มีการเคลื่อนไหวภายในโมเลกุล การใช้ z-matrix ไม่สะดวก พิจารณากรณีไดเมอร์เมื่อกำหนดให้พิกัดภายในคงที่ ใช้ระบบพิกัดคาร์ทีเซียนสำหรับโมเลกุลที่ 1 โดยให้จุดศูนย์กลางมวลอยู่ที่จุดกำเนิด ส่วนตำแหน่งของจุดศูนย์กลางมวลของโมเลกุลที่ 2 สัมพัทธ์กับจุดศูนย์กลางมวลของโมเลกุล

ที่ 1 ใช้ระบบพิกัดทรงกลม (spherical coordinates) การจัดเรียงตัวของโมเลกุลที่ 2 สัมพัทธ์กับโมเลกุลที่ 1 ใช้มุมออยเลอร์ (Euler angle) [8] ได้แก่มุม θ, ϕ และ ψ ในรูปที่ 7.8



Definition of Euler angles.

รูปที่ 7.8

เมทริกซ์ที่ดำเนินการแปลงพิกัดกรณีมุมออยเลอร์เป็น

$$(\tilde{S})=\begin{bmatrix} \cos\psi\cos\phi-\cos\theta\sin\phi\sin\psi & -(\sin\psi\cos\phi+\cos\theta\cos\phi\cos\psi) & \sin\theta\sin\phi \\ \cos\psi\sin\phi+\cos\theta\cos\phi\sin\psi & -(\sin\psi\sin\phi-\cos\theta\cos\phi\cos\psi) & -\sin\theta\cos\phi \\ \sin\theta\sin\psi & \sin\theta\cos\psi & \cos\theta \end{bmatrix}$$

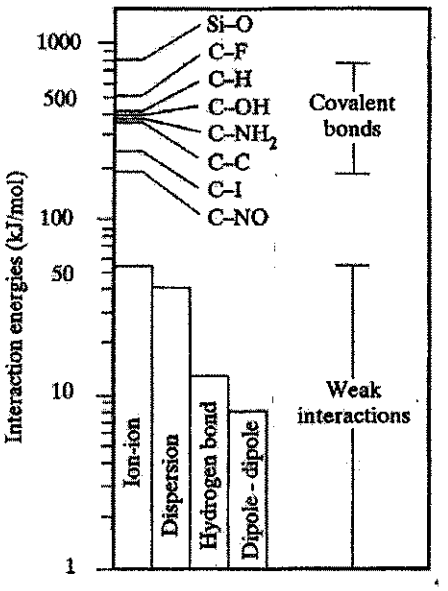
ในทางปฏิบัติ การสร้างศักย์อันตรกิริยาแบบคู่ (pair interaction potential) โดยการคำนวณแอบบินิชิโอเมื่อกำหนดให้พิกัดภายในคงที่ เริ่มจากกำหนดให้จุดศูนย์กลางมวลของโมเลกุลที่ 1 อยู่ที่จุดกำเนิดของพิกัดคาร์ทีเซียนดังที่ได้กล่าวแล้ว จากนั้นนำโมเลกุลที่ 2 ไปวาง ณ จุดต่าง ๆ ในบริเวณโมเลกุลที่ 1 ซึ่งต้องพิจารณาการจัดเรียงตัว

ที่เป็นไปได้ทั้งหมดของโมเลกุลที่ 2 สัมพัทธ์กับโมเลกุลที่ 1 จากนั้นคำนวณพลังงานอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล สำหรับการจัดเรียงตัวทุกรูปแบบโดยการคำนวณแอบบินิชิโอ จำนวนรูปการจัดเรียงตัวมีได้ตั้งแต่สิบรูปถึงพันรูปหรือมากกว่า ทั้งนี้ขึ้นกับขนาดและสมมาตรของโมเลกุล หัวข้อต่อไปพิจารณาการสร้างศักย์ระหว่างโมเลกุลในรายละเอียด

7.3.2 การสร้างศักย์ระหว่างโมเลกุล

หลังจากคำนวณพลังงานอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลสำหรับไดเมอร์ โดยการคำนวณแอบบินิชิโอแล้ว ขั้นตอนต่อไปคือ การเลือกฟังก์ชันวิเคราะห์ (analytical function) ที่เหมาะสม เพื่อฟิตกับพลังงานอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่คำนวณได้ทั้งหมด ขั้นตอนนี้ เป็นขั้นตอนสำคัญที่เชื่อมโยงกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์เชิงสถิติ ซึ่งต้องคำนวณพลังงานอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลเป็นจำนวนมาก ดังนั้น รูปของฟังก์ชันวิเคราะห์ที่นำมาใช้ต้องไม่สลับซับซ้อน เพื่อให้การคำนวณในขั้นตอนการจำลองเชิงโมเลกุลในสถานะของเหลวหรือของแข็ง ทำได้อย่างรวดเร็วในคอมพิวเตอร์ พิจารณาฟังก์ชันศักย์ในรายละเอียด

ข้อมูลเข้าที่สำคัญที่สุดในการจำลองเชิงโมเลกุลคือฟังก์ชันศักย์ (potential function) $\Delta E(\boldsymbol{R})$ [9] ซึ่งแบ่งเป็นสองส่วนใหญ่ ๆ คือ ฟังก์ชันศักย์ภายในโมเลกุล (intramolecular potential function) เป็นอันตรกิริยาสร้างพันธะ (bonded interaction) ซึ่งกำหนดลักษณะการเคลื่อนไหวภายในโมเลกุลและ ฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุล (intermolecular potential function) หรืออันตรกิริยาไม่สร้างพันธะ (non-bonded interaction) พันธะในที่นี้หมายถึงพันธะโคเวเลนท์ รูปที่ 7.9 แสดงการเปรียบเทียบช่วงพลังงานอันตรกิริยาทั้งที่สร้างพันธะและไม่สร้างพันธะ [10]



รูปที่ 7.9

อันตรกิริยาไม่สร้างพันธะสัมพันธ์กับพจน์ระยะห่างระหว่างอะตอม (r) [10] แสดงในตารางที่ 7.2

ตารางที่ 7.2 อันตรกิริยาไม่สร้างพันธะสัมพันธ์กับพจน์ระยะห่างระหว่างอะตอม (r)

Type of Interaction	Distance Relationship
Charge-charge	$1/r$
Charge-dipole	$1/r^2$
Dipole-dipole	$1/r^3$
Charge-induced dipole	$1/r^4$
Dispersion	$1/r^6$

เขียนสมการฟังก์ชันศักย์เป็น

$$\Delta E(\boldsymbol{R}) = \sum_{i=1}^{N} (\Delta E_{bonded} + \Delta E_{non-bonded}) \qquad (7.30)$$

$\Delta E(\boldsymbol{R})$ ในสมการ (7.30) เป็นฟังก์ชันที่ใช้คำนวณพลังงานศักย์จากพิกัดของอะตอม N อะตอม ในกรณีนี้ $\boldsymbol{R}$ เป็นเวกเตอร์พิกัดของอะตอมทุกตัว และ $\boldsymbol{R}_i$ เป็นเวกเตอร์พิกัดของอะตอม i ในอดีต $\Delta E(\boldsymbol{R})$ สร้างจากข้อมูลการทดลอง อย่างไรก็ตาม ผลการวิจัย

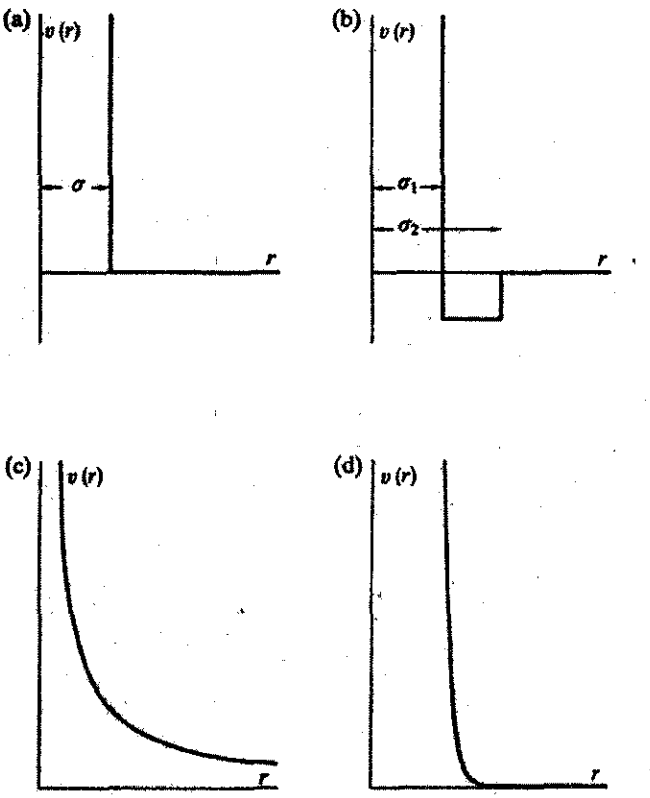
ในรอบ 20 ปีที่ผ่านมา สรุปว่า การคำนวณ $\Delta E(\boldsymbol{R})$ โดยวิธีเคมีควอนตัมให้ผลที่มีความแม่นยำสูงกว่า ในการจำลองเชิงโมเลกุลนิยมเลือกฟังก์ชันวิเคราะห์ที่ไม่สลับซับซ้อน ซึ่งแนวทางในการเลือกรูป $\Delta E(\boldsymbol{R})$ ส่วนหนึ่งกำหนดโดยสัญชาตญาณทางเคมี (chemical intuition) ตัวอย่างฟังก์ชันศักย์สร้างพันธะ เช่น

$$\Delta E_{bonded} = \sum_{bond} \frac{K_b}{2}(b-b_0)^2 + \sum_{bond\ angles} \frac{K_\phi}{2}(\phi-\phi_0)^2 + \sum_{dihedral\ angles} \frac{K_\tau}{2}(1-\cos(3\tau-\tau_0)) \tag{7.31}$$

b, ϕ และ τ ในสมการ (7.31) เป็นระยะพันธะ มุมพันธะและมุมไดฮีดรัล ตามลำดับ โดย b_0, ϕ_0 และ τ_0 เป็นปริมาณเดียวกันที่สมดุล K_b, K_ϕ และ K_τ เป็นค่าคงที่แรง (force constants) ของพันธะ มุมพันธะ และมุมไดฮีดรัล ตามลำดับ มีข้อสังเกตว่าปริมาณที่กล่าวทั้งหมดเป็นปริมาณเฉพาะสำหรับโมเลกุลและหมู่ฟังก์ชันแต่ละชนิดจึงต้องเลือกใช้ให้เหมาะสมและด้วยความระมัดระวัง

ในหลายสถานะการณ์ เราอาจกำหนดเงื่อนไขบังคับ (constraint) ให้ส่วนของโมเลกุลหรือทั้งโมเลกุลมีโครงสร้างตายตัว ทำให้จำนวนระดับขั้นความเสรี (degree of freedom) ลดลง ส่งผลให้การคำนวณรวดเร็วขึ้น เนื่องจากคำนวณเฉพาะ $\Delta E_{non-bonded}$ เท่านั้น ซึ่งทฤษฎีเคมีควอนตัมเสนอว่า พลังงานอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลประกอบด้วย 5 พจน์หลักได้แก่ พลังงานการแลกเปลี่ยน (exchange energy) พลังงานไฟฟ้าสถิต (electrostatic energy) พลังงานถ่ายโอนประจุ (charge transfer energy) พลังงานการเกิดขั้ว (polarization energy) และพลังงานการกระจาย (dispersion energy)

รูปของฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุลมีได้หลายแบบ โดยกลุ่มวิจัยกลุ่มต่าง ๆ ได้พัฒนารูปของฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุลและพารามิเตอร์ประจำอะตอมต่าง ๆ ขึ้นมาใช้เองตามวัตถุประสงค์ ผู้นำไปใช้ต่อต้องทดสอบความถูกต้องของฟังก์ชันและพารามิเตอร์เหล่านั้นให้มั่นใจก่อนนำไปประยุกต์กับปัญหาที่ตนสนใจทุกครั้ง ตัวอย่างฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุลอย่างง่าย [11] แสดงในรูปที่ 7.10



รูปที่ 7.10

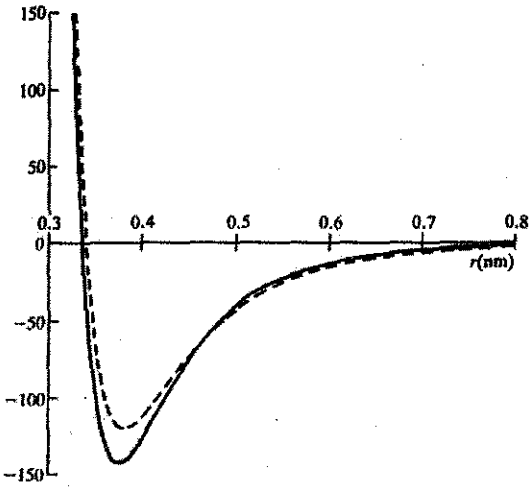
(a) ศักย์ทรงกลมแข็ง (hard-sphere potential)

(b) ศักย์บ่อจัตุรัส (square-well potential)

(c) ศักย์ทรงกลมอ่อน (soft-sphere potential)

(d) ศักย์ทรงกลมอ่อนอีกแบบหนึ่ง

ฟังก์ชันศักย์ไม่สร้างพันธะ หรือ ฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุล ที่นิยมใช้มากที่สุด ประกอบด้วยพจน์ r_{ij}^{-12} และ r_{ij}^{-6} เรียกว่า ศักย์ระหว่างโมเลกุลเลนนาร์ด-โจนส์ (Lennard-Jones intermolecular potential) ในกรณีอะตอมอาร์กอน กราฟแสดงฟังก์ชันเลนนาร์ด-โจนส์ [11] แสดงในรูปที่ 7.11

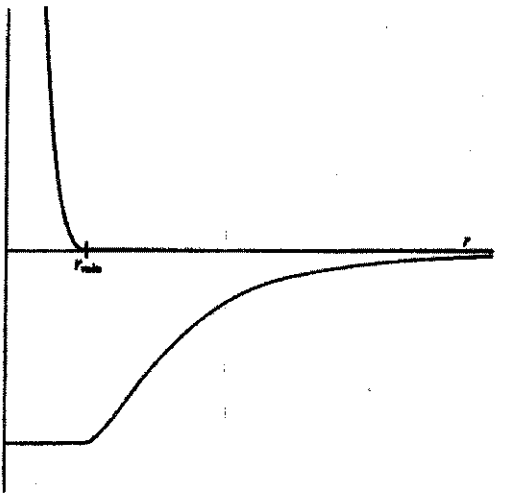


รูปที่ 7.11

รูปฟังก์ชันวิเคราะห์ของศักย์ระหว่างโมเลกุลเลนนาร์ด-โจนส์ ที่ดัดแปลงโดยเพิ่มพจน์อันตรกิริยาเนื่องจากแรงคูลอมบ์ระหว่างอะตอมที่อยู่ในโมเลกุลต่างกันเป็น

$$\Delta E_{non-bonded} = \sum_{\substack{non\text{-}bonded \\ pair\ ij}} 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right] + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q_i q_j}{r_{ij}} \qquad (7.32)$$

พจน์ r_{ij}^{-12} เป็นพลังงานผลักพิสัยสั้น (short-range repulsion energy) เนื่องจากการผลักกันระหว่างอิเล็กตรอนตามหลักจำกัดจำเพาะเพาลี (Pauli exclusion principle) [6] r_{ij}^{-6} เป็นพจน์พลังงานการกระจาย (dispersion energy) ส่วนพจน์สุดท้าย คือ r_{ij}^{-1} เป็นพลังงานเนื่องจากแรงคูลอมบ์ระหว่างอะตอมที่อยู่ในโมเลกุลต่างกัน ซึ่งเป็นได้ทั้งแรงดึงดูดและแรงผลัก ε_{ij} และ σ_{ij} เป็นความลึกของฟังก์ชัน และระยะทางที่แรงดึงดูดและแรงผลักระหว่างอะตอมหักล้างกันพอดีตามลำดับ ลักษณะฟังก์ชันเมื่อแยกพจน์ r_{ij}^{-12} และ r_{ij}^{-6} ออกจากกันแสดงในรูปที่ 7.12



รูปที่ 7.12

ฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุลเทสท์พาร์ทิเคิล

ได้มีผู้พัฒนาฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุลอย่างต่อเนื่อง ตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน [12] เนื่องจากเป็นข้อมูลเข้าที่สำคัญในการจำลองปฏิกิริยาเคมีและชีวเคมี ซึ่งต่อมาได้มีผู้นำมาประยุกต์กับการออกแบบปฏิกิริยาเคมีและยาชนิดต่าง ๆ ทั้งนี้ เนื่องจากการจำลองปฏิกิริยาก่อนการทดลอง ทำให้สามารถประหยัดเวลาและค่าใช้จ่ายในการทดลองได้มาก

การคำนวณแอบบินิชิโอ เป็นการคำนวณที่ให้ฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุลที่มีความแม่นยำสูงสุด การสร้างฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุลโดยการคำนวณแอบบินิชิโอ ใช้วิธีโมเลกุลยิ่งยวด (supermolecule method) ซึ่งคำนวณกลุ่มโมเลกุลเสมือนเป็นโมเลกุลเดียว ทำให้มีข้อจำกัดหลายประการ ดังนี้

1. ใช้ทรัพยากรคอมพิวเตอร์มาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับปัญหาที่ต้องนำผลของการที่อิเล็กตรอนมีสหสัมพันธ์กันมาร่วมพิจารณาด้วย

2. จำนวนโครงแบบไดเมอร์ในปริภูมิสามมิติมีมาก เนื่องจากวิธีโมเลกุลยิ่งยวดใช้ระดับขั้นความเสรีมากถึง 6 ขั้น

3. ปัญหาจากการที่เซตของเวกเตอร์ฐานที่มีขนาดเล็ก เกิดการซ้อนทับกัน (Basis Set Superposition Error) BSSE ทำให้พลังงานอันตรกิริยาที่คำนวณได้ต่ำกว่าความเป็นจริง

ยิ่งไปกว่านั้น การประยุกต์วิธีโมเลกุลยิ่งยวดกับการคำนวณโมเลกุลขนาดใหญ่ ต้องการคอมพิวเตอร์ที่มีสมรรถนะสูง ทั้งด้านความเร็วของหน่วยประมวลผลกลาง ขนาดหน่วยความจำหลักและหน่วยความจำสำรอง ทำให้การคำนวณแอบบินิชิโอเหมาะกับโมเลกุลที่มีขนาดเล็กและมีสมมาตรสูงเท่านั้น

งานวิจัยของผู้เขียนส่วนหนึ่ง เกี่ยวข้องกับการสร้างฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุล โดยผสมผสานทฤษฎีควอนตัมและค่าจากการทดลอง เพื่อให้สามารถลดการใช้ทรัพยากรคอมพิวเตอร์ลง ส่วนที่เป็นกลศาสตร์ควอนตัมใช้ทฤษฎีเพอร์เทอร์เบชันอันดับหนึ่ง (first-order perturbation theory) ทำให้สามารถลดระดับขั้นความเสรี (degree of freedom) จาก 6 ระดับ ลงมาเหลือเพียง 3 ระดับได้ ส่งผลให้การคำนวณระบบที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ทำได้ง่ายขึ้นและมีความแม่นยำสูงขึ้นด้วย เรียกแบบจำลองดังกล่าวว่า แบบจำลองเทสท์พาร์ทิเคิล (Test-particle model) [13] หรือ เรียกสั้น ๆ ว่า T-model ในวิธี T-model อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล $\Delta E_{T-model}$ เขียนเป็น

$$\Delta E_{T-model} = \Delta E^{1}_{SCF} + \Delta E^{r} \qquad (7.33)$$

เมื่อ ΔE^{1}_{SCF} เป็นพลังงานอันตรกิริยาอันดับหนึ่ง ซึ่งมีพื้นฐานเป็นทฤษฎีฮาร์ทรี-ฟอค (Hartree-Fock theory) และทฤษฎีเพอร์เทอร์เบชันอันดับหนึ่ง ΔE^{1}_{SCF} ประกอบด้วยพลังงานการแลกเปลี่ยน (exchange energy) และพลังงานคูลอมบ์ (Coulomb energy)

สำหรับพลังงานอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล A และ B ΔE^{1}_{SCF} มีรูปฟังก์ชันวิเคราะห์เป็น

$$\Delta E^{1}_{SCF} = \sum_{i\in A}\sum_{j\in B}\left[\exp\left[\frac{-R_{ij}+\sigma_i+\sigma_j}{\rho_i+\rho_j}\right]+\frac{q_i q_j}{R_{ij}}\right] \qquad (7.34)$$

เมื่อ i และ j เป็นดัชนีแทนอะตอมในโมเลกุล A และ B ตามลำดับ R_{ij} เป็นระยะห่างระหว่างอะตอมที่อยู่ในโมเลกุล A และ B σ_i และ ρ_i เป็นพารามิเตอร์ประจำอะตอมและ q_i และ q_j เป็นประจุของอะตอมตามลำดับ

ΔE^r ในสมการ (7.33) เป็นพลังงานอันดับสูง (higher-order energy) มีรูปเป็น

$$\Delta E^r = -\sum_{i\in A}\sum_{j\in B} C_{ij}^6 F_{ij}\left(R_{ij}\right) R_{ij}^{-6} \tag{7.35}$$

เมื่อ

$$\begin{aligned} F_{ij}\left(R_{ij}\right) &= \exp\left[-\left(1.28\, R_{ij}^0/R_{ij}-1\right)^2\right],\ R_{ij} < 1.28\, R_{ij}^0 \\ &= 1,\quad elsewhere \end{aligned} \tag{7.36}$$

$F_{ij}(R_{ij})$ ในสมการ (7.35) และ (7.36) เป็นฟังก์ชันหน่วง (damping function) ใช้ปรับแก้พฤติกรรมของ R_{ij}^{-6} ที่ระยะ R_{ij} สั้น ๆ R_{ij}^0 เป็นผลบวกของรัศมีฟันเดอร์วาลส์ (van der Waals radii) C_{ij}^6 ในสมการ (7.35) คำนวณได้จากความสัมพันธ์สเลเทอร์-เคิร์ควูด (Slater-Kerkwood relation) ซึ่งมีรูปเป็น

$$C_{ij}^6 = C_6 \frac{3}{2}\frac{\alpha_i\alpha_j}{\left(\alpha_i/N_i\right)^{1/2}+\left(\alpha_j/N_j\right)^{1/2}}, \tag{7.37}$$

α_i ในสมการ (7.37) เป็นสภาพมีขั้วได้ของอะตอม (atomic polarizability) และ N_i เป็นจำนวนอิเล็กตรอนในชั้นเวเลนซ์ (valence electron) ของอะตอมในโมเลกุล ที่มาของทฤษฎีตลอดจนวิธีการสร้างฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุล T-model อธิบายในรายละเอียดใน [13]

ฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุลกับการศึกษาพันธะไฮโดรเจน

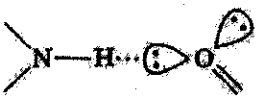
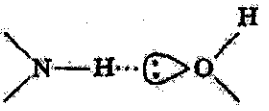
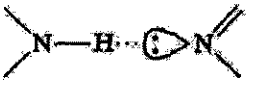
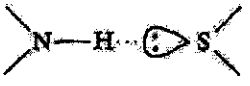
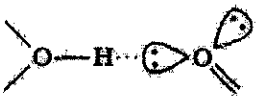
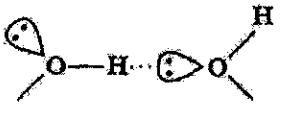
การศึกษาและวิจัยเรื่องพันธะไฮโดรเจนมีประวัติยาวนาน [14] พันธะไฮโดรเจนในเบื้องต้นจัดเป็นอันตรกิริยาประเภท ไดโพล-ไดโพล (dipole-dipole interaction) เกิดขึ้นระหว่างหมู่ฟังก์ชัน $A-H$ กับอะตอมหรือหมู่อะตอม B $A-H$ และ B อาจอยู่ในโมเลกุลเดียวกันหรือต่างกันก็ได้ สัญกรณ์แสดงการเกิดพันธะไฮโดรเจน คือ

$$A-H\cdots B$$

เมื่อ A เป็นหมู่ฟังก์ชันที่ให้โปรตอน (proton donor) ซึ่งมักเป็นอะตอมที่มีสภาพไฟฟ้าลบสูง (electronegativity) เช่น ออกซิเจน ไนโตรเจน ซัลเฟอร์ และ หมู่ธาตุแฮโลเจน ซึ่งสร้างพันธะโคเวเลนท์กับอะตอมไฮโดรเจนอย่างน้อย 1 ตัว กล่าวโดยสรุป หมู่ฟังก์ชันหรืออะตอมที่ให้โปรตอนเป็นพวกกรดเบรินสเตด (Bronsted acids) B เป็นหมู่ฟังก์ชัน

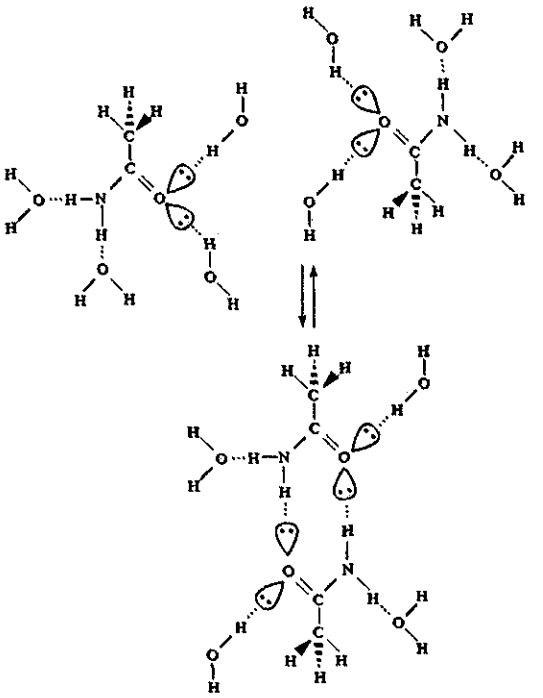
หรืออะตอมที่รับโปรตอน (proton acceptor) จัดเป็นพวกเบสลิวอิส (Lewis bases) ได้แก่ อะตอมที่มีสภาพไฟฟ้าลบสูง และอะตอมที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone pair electron) π-อิเล็กตรอนในสารประกอบแอโรแมติก และ ไอออนลบ เช่น ออกไซด์และแฮไลด์ จัดเป็นหมู่ฟังก์ชันที่รับโปรตอนได้เช่นกัน ระยะห่างระหว่าง A และ B เป็นระยะพันธะไฮโดรเจน ตัวอย่างหมู่ฟังก์ชัน $A-H$ และ B และ ระยะพันธะไฮโดรเจน [10] แสดงในตารางที่ 7.3

ตารางที่ 7.3 หมู่ฟังก์ชันที่ให้และรับโปรตอน และ ระยะพันธะไฮโดรเจน

Donor	Acceptor	r (nm)
	$\longleftarrow r \longrightarrow$	
		0.29
		0.29
		0.31
		0.37
		0.28
		0.28

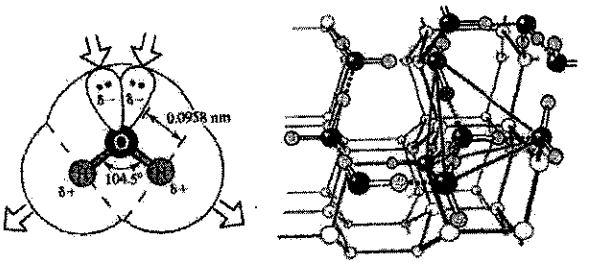
พันธะไฮโดรเจนเป็นอันตรกิริยาอย่างอ่อน โดยมีพลังงานอันตรกิริยาโดยทั่วไปอยู่ในช่วง 4 $kJ\,mol^{-1}$ ถึง 48 $kJ\,mol^{-1}$ ซึ่งอ่อนกว่าพันธะโคเวเลนท์มาก พอลิง (Pauling) เป็นคนแรกที่เสนอว่าพันธะไฮโดรเจนมีส่วนสำคัญในกระบวนการพับ (folding) ที่เกิดขึ้นในแมโครโมเลกุล (macromolecule) พันธะไฮโดรเจนที่พบในโมเลกุลสิ่งมีชีวิตมีบทบาทสูงในการกำหนดโครงสร้าง กระบวนการชีวเคมี และหน้าที่ของสารชีวโมเลกุล โดยเฉพาะอย่างยิ่งพันธะไฮโดรเจนใน DNA และโปรตีนจัดเป็นพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล (intramolecular hydrogen bond)

ตัวอย่างที่การสร้างพันธะไฮโดรเจนมีผลต่อการเกิดสารผลิตผล เช่น ปฏิกิริยาการเกิดเอ็นเมทิลแอเซตตาไมด์ไดเมอร์ (N-methylacetamide dimer) ในน้ำ [10] ซึ่งมีการแข่งขันกันระหว่างการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างมอนอเมอร์ด้วยกันเกิดเป็นไดเมอร์และมอนอ-เมอร์กับน้ำ พบว่า ในสภาวะที่มีความเจือจางสูง น้ำมีแนวโน้มที่จะไฮเดรตมอนอเมอร์ ทำให้ไม่พบไดเมอร์ในสารละลาย ปฏิกิริยาดังรูปที่ 7.13



รูปที่ 7.13

พันธะไฮโดรเจนที่เชื่อมโยงโมเลกุลเป็นเครือข่าย ทั้งในสถานะของแข็งและของเหลว เช่น ในน้ำ เรียกว่า พันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล (intermolecular hydrogen bond) ดังรูปที่ 7.14



รูปที่ 7.14

การเกิดพันธะไฮโดรเจนตรวจสอบในการทดลองได้โดยสังเกตจาก

1. ระยะห่างระหว่าง $A-H\cdots B$ สั้นกว่าผลรวมของรัศมีฟันเดอร์วาลส์ของอะตอมที่เกี่ยวข้อง

2. ระยะพันธะโคเวเลนท์ $A-H$ ในพันธะไฮโดรเจนยาวกว่ากรณีที่โมเลกุลเป็นอิสระ เนื่องจากการเกิดพันธะไฮโดรเจนทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนใหม่ ในทิศทางที่ทำให้พันธะ $A-H$ มีขั้วมากขึ้น

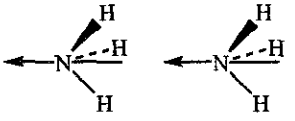
3. ความยาวคลื่นในช่วง IR ที่สัมพันธ์กับการสั่นของพันธะ $A-H$ เลื่อนไปอยู่ที่ความยาวคลื่นยาวขึ้น (red shift)

4. ความเข้มของ IR สเปกตรัมของ $A-H$ ในพันธะไฮโดรเจนมีมากกว่ากรณีของมอนอเมอร์ เป็นต้น

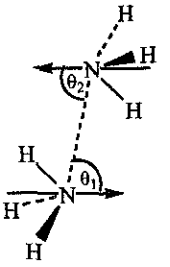
ตัวอย่างการศึกษารูปทรงทางเรขาคณิตที่เสถียรที่สุดของแอมโมเนียไดเมอร์

รูปทรงทางเรขาคณิตที่เสถียรที่สุดของแอมโมเนียไดเมอร์ ($(NH_3)_2$) เป็นปัญหาที่เป็นที่สนใจและโต้แย้งกันในหมู่นักทดลองและนักเคมีทฤษฎี ทั้งนี้เนื่องจากแอมโมเนียมอนอเมอร์มีโมเมนต์ขั้วคู่เพียง 1.47 D ทำให้รูปทรงทางเรขาคณิตที่เสถียรที่สุดของ $(NH_3)_2$ ทำนายได้ยาก ยิ่งไปกว่านั้นผลการคำนวณและผลการทดลองในรายงานการวิจัย

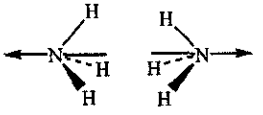
ที่ผ่านมา มีความขัดแย้งกัน โดยผลการวิจัยขึ้นกับเทคนิคที่ผู้วิจัยใช้ในการศึกษา [15] รูปทรงทางเรขาคณิตที่เป็นไปได้ของ $(NH_3)_2$ ในสถานะแก๊ส [16] แสดงในรูปที่ 7.15



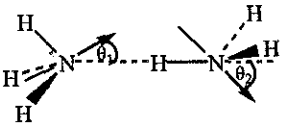
A. *Bifurcated*



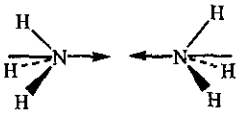
B. *Cyclic*



C. *H-to-H*



D. *Linear*



E. *N-to-N*

รูปที่ 7.15

รูปทรงทางเรขาคณิตที่เป็นประเด็นโต้แย้งกันคือรูป **B** และ **D** มีรายงานการทดลองที่ได้รับการกล่าวถึง ในช่วงที่ปัญหานี้อยู่ในความสนใจอยู่สองชิ้น ผลการทดลองชิ้นแรกศึกษา $(NH_3)_2$ โดยใช้วิธีทางสเปกโทรสโกปี [17] แสดงว่ารูปทรงทางเรขาคณิตที่เสถียรที่สุดของ $(NH_3)_2$ เป็นรูป **D** ซึ่งมีพันธะไฮโดรเจนเชิงเส้น (linear hydrogen bond) รูปเชิงเส้นนี้มีโมเมนท์ขั้วคู่ประมาณ 2.5 *D* ในขณะที่นักวิจัยอีกกลุ่มหนึ่ง [18] ทำการทดลองในลักษณะเดียวกัน โดยใช้คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงไมโครเวฟ (microwave) ผนวกกับวิธีทางสเปกโทรสโกปีพบว่า $(NH_3)_2$ ในสถานะแก๊สมีโมเมนท์ขั้วคู่ 0.74 *D* ซึ่งไม่สามารถระบุให้ชัดเจนได้ว่าเป็นรูป **B** หรือรูปใด เนื่องจากรูป **B** ไม่มีโมเมนท์ขั้วคู่

ผู้เขียนได้ดำเนินการวิจัย โดยเริ่มจากการสร้างพื้นผิวพลังงานศักย์ระหว่างโมเลกุล (intermolecular potential energy surface) [16] จากนั้นพิสูจน์รูปทรงทางเรขาคณิตที่เสถียรที่สุดของแอมโมเนียไดเมอร์ และทดสอบฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุลเทสท์พาร์ทิเคิล เปรียบเทียบกับการคำนวณแอบบินิชิโอที่มีการประมาณแบบต่าง ๆ โดยทำเป็นขั้นตอนดังนี้

1. สร้างฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุลเทสท์พาร์ทิเคิล สำหรับแอมโมเนียมอนอเมอร์ โดยใช้รูปทรงทางเรขาคณิตเฉลี่ยที่ได้จากการทดลอง [19] คือ ระยะพันธะโคเวเลนท์ $N-H = 1.0124\ \AA$ และ มุมพันธะ $H\hat{N}H = 106.67^{\circ}$ โดยไม่คำนึงถึงการเคลื่อนไหวภายในโมเลกุล ผลการคำนวณได้พารามิเตอร์ประจำอะตอมดังตารางที่ 7.4

ตารางที่ 7.4 พารามิเตอร์ประจำอะตอมและคู่อะตอมสำหรับแอมโมเนีย

Site	q_i	ρ_i	σ_i	C_6
		T-model potential‡		
N	−0·9276	0·3102	1·1568	1·4839
H	0·3092	0·2664	−0·0852	
Pair *ij*	A_{ij}	B_{ij}	q_i	C_6
		CPF potential§		
N–N	53·3531	1·5854	q_N: −1·3197	1·1988
N–H	4·6253	1·8185	q_H: 0·4399	
H–H	1·1390	1·7617		

2. สร้างพื้นผิวพลังงานศักย์ระหว่างโมเลกุลสำหรับแอมโมเนียไดเมอร์ โดยการคำนวณแอบบินิชิโอที่ใช้หลักการโมเลกุลยิ่งยวดที่ระดับการประมาณ SCF (Self-Consistent Field) และ CPF (Coupled Pair Functional) [20] วิธีทั้งสองมีความแตกต่างที่สำคัญคือ วิธี SCF ไม่คิดผลของการที่อิเล็กตรอนมีสหสัมพันธ์ (electron correlation) ในขณะที่วิธี CPF และ T-model พิจารณาผลดังกล่าว โดยใช้วิธีการประมาณต่างกัน เซตของเวกเตอร์ฐานที่ใช้ในการคำนวณมี 3 เซตดังตารางที่ 7.5

ตารางที่ 7.5 เซตของเวกเตอร์ฐานที่ใช้ในการคำนวณแอมโมเนียไดเมอร์

Basis set†	Contraction scheme	Exponents of polarization functions
A: N 10*s*, 6*p*, 2*d*	(6, 4, 2)	$\eta_1 = 1.00$
		$\eta_2 = 0.30$
H 5*s*, 1*p*	(3, 1)	$\eta_1 = 0.75$
B: N 10*s*, 6*p*, 2*d*	(6, 4, 2)	$\eta_1 = 1.70$
		$\eta_2 = 0.60$
H 6*s*, 2*p*	(4, 2)	$\eta_1 = 0.60$
		$\eta_2 = 0.20$
C: N 11*s*, 7*p*, 2*d*	(6, 4, 2)	$\eta_1 = 0.40$
		$\eta_2 = 1.20$
H 6*s*, 2*p*	(3, 2)	$\eta_1 = 0.30$
		$\eta_2 = 1.00$

† Primitive GTOs taken from Huzinaga's tables.

ผู้เขียนเลือกฟังก์ชันวิเคราะห์ที่มีรูปคล้ายกับของ T-model คือ

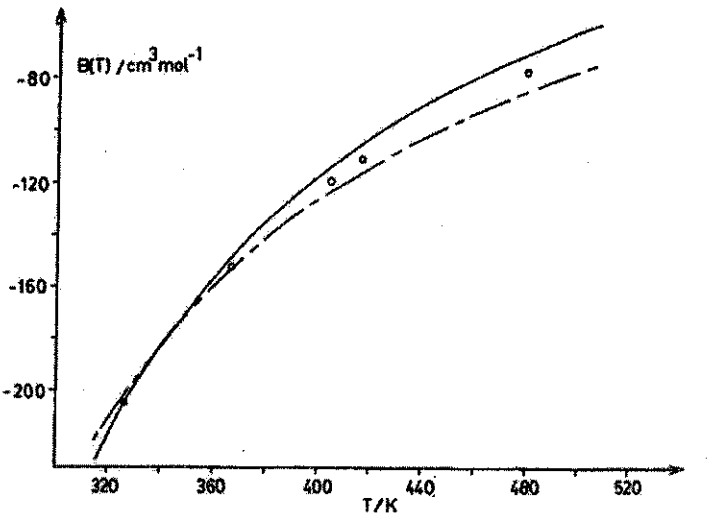
$$\Delta E_{CPF} = \sum_{i\in A}\sum_{j\in B}[A_{ij}\exp(-B_{ij}R_{ij}) + \frac{q_i q_j}{R_{ij}} - C_{ij}^6 F_{ij}(R_{ij})R_{ij}^{-6}] \qquad (7.38)$$

เมื่อ A_{ij} และ B_{ij} เป็นพารามิเตอร์ประจำคู่อะตอมที่อยู่ต่างโมเลกุลกัน ส่วนพจน์ที่เหลือนิยามในสมการ (7.35) ถึงสมการ (7.37) จากการคำนวณเบื้องต้นพบว่าเซตของเวกเตอร์ฐาน A มีขนาดและความแม่นยำเหมาะกับการคำนวณโดยวิธี CPF และ SCF

นำสมการ (7.38) มาฟิตกับพื้นผิวพลังงานศักย์ระหว่างโมเลกุลที่สร้างโดยวิธี CPF ซึ่งใช้เซตของเวกเตอร์ฐาน A ในตารางที่ 7.5 โดยใช้รูปไดเมอร์ทั้งหมด 75 รูป พารามิเตอร์ประจำคู่อะตอมที่ได้จากการฟิตรวมไว้ในตารางที่ 7.4

3. นำฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุล $\Delta E_{T-model}$ และ ΔE_{CPF} ไปทดสอบ โดยคำนวณสัมประสิทธิ์ไวเรียลอันดับสอง ($B(T)$) เทียบกับค่าจากการทดลอง เนื่องจากรูปทรงทางเรขาคณิตของแอมโมเนียไม่เป็นทรงกลม การคำนวณ $B(T)$ จึงต้องอินทิเกรตทั้งพิกัดทรงกลมและมุมออยเลอร์

ผู้เขียนใช้หลักเกณฑ์รูปสี่เหลี่ยมคางหมูอินทิเกรตพิกัดทรงกลม และใช้สูตรการประมาณพื้นที่เกาส์-เลอจองด์อินทิเกรตมุมออยเลอร์ โดยใช้โปรแกรม **VIRIAL.F** และแฟ้มข้อมูลเข้าชื่อ **VIRIAL.DAT** ซึ่งผู้สนใจสามารถสำเนาและทดลองใช้ด้วยตนเอง ผลการคำนวณ $B(T)$ ของแอมโมเนียที่อุณหภูมิต่าง ๆ ดังรูปที่ 7.16



Second virial coefficient of NH_3. ○, experiment; ————, CPF potential; ————, *T*-model potential.

รูปที่ 7.16

พบว่า $\Delta E_{T-model}$ และ ΔE_{CPF} ให้ $B(T.)$ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ใกล้เคียงกับผลการทดลอง [21]

4. หลังจากทดสอบจนเป็นที่พอใจแล้ว นำฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุล $\Delta E_{T-model}$ และ ΔE_{CPF} ไปคำนวณรูปทรงทางเรขาคณิตที่เสถียรที่สุดของ $(NH_3)_2$ โดยให้จุดศูนย์กลางมวลของ NH_3 โมเลกุลหนึ่ง อยู่ที่จุดกำเนิดของระบบพิกัดคาร์ทีเซียน จากนั้นสร้างตัวเลขสุ่มขึ้นมา 6 ตัว เพื่อกำหนดตำแหน่งและการจัดเรียงตัวของ NH_3 ตัวที่สอง จากนั้น ใช้โปรแกรม **OLIGOMER.F** เพื่อคำนวณรูปทรงทางเรขาคณิตที่ให้พลังงานต่ำสุดสัมบูรณ์ (absolute minimum energy) และ พลังงานต่ำสุดเฉพาะที่ (local minimum energy) ซึ่งการคำนวณพลังงานใช้ฟังก์ชัน $\Delta E_{T-model}$ และ ΔE_{CPF} ตามลำดับ ได้ระยะพันธะไฮโดรเจน R มุม θ_1 และ θ_2 ดังตารางที่ 7.6

ตารางที่ 7.6 ระยะพันธะไฮโดรเจน (R) มุม θ_1 และ θ_2 ของแอมโมเนียไดเมอร์

Dimer geometry†	R‡ (A)	Θ_1 (degree)	Θ_2 (degree)	μ§ (D)
Linear	3·44(3·54)	0·0‖	67·9	2·49
Cyclic symmetric	3·33(3·50)	77·3	77·3	0·00
Cyclic unsymmetric	3·33(3·50)	77·3	63·3	0·48
Bifurcated	4·23(4·56)	—	—	—
H-to-H	4·23	—	—	—

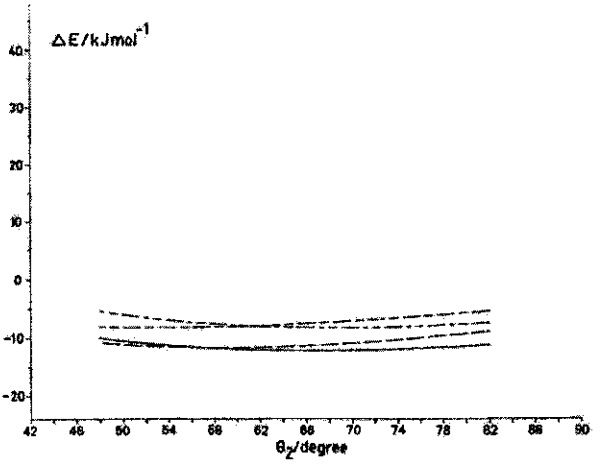
‡ The corresponding SCF results are given in parentheses.
§ Value obtained on the CPF level using basis set *B*.
‖ Kept fixed.

และพลังงานอันตรกิริยาของรูปทรงทางเรขาคณิตที่นำมาศึกษาแสดงในตารางที่ 7.7

ตารางที่ 7.7 พลังงานอันตรกิริยาของรูปทรงทางเรขาคณิตที่ได้จากการคำนวณ

	SCF(*A*)	CPF(*A*)	SCF(*B*)	CPF(*B*)	SCF(*C*)	*T*-model
Dimer geometry			ΔE(kJ/mol)			
Linear	−8·15	−11·70	−8·28	−12·79	−7·65	−6·82
Cyclic unsymmetric	−8·15	−12·21	−8·10	−12·96	−7·56	−8·29
Cyclic symmetric	−5·98	−10·53	−5·93	−11·54	−5·39	−8·73
Bifurcated	−1·80	2·38	−1·80	−2·75	−1·40	−5·71
H-to-H	—	−0·21	—	−1·13	—	−0·92

จากการคำนวณพบว่า เนื่องจากอันตรกิริยาใน $(NH_3)_2$ อ่อนมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อพิจารณาความเปลี่ยนแปลงพลังงานกับมุม θ_2 ดังรูปที่ 7.17



Potential energy curves for $(NH_3)_2$ geometries as a function of θ_2 for R = 3.33 Å, θ_1 = 77.3°. ————, *CPF* potential; – – – –, analytical representation of the *CPF* potential; — – — – —, T-model potential; — – – — – –, *SCF* potential.

รูปที่ 7.17

สาเหตุนี้ ทำให้ลำดับความเสถียรของรูปทรงทางเรขาคณิตไม่สามารถระบุได้แน่นอน ทั้งจากการทดลองและการคำนวณโดยขึ้นกับวิธีที่ใช้ในการศึกษา ลำดับความเสถียรของ $(NH_3)_2$ เป็น

วิธี SCF: *linear* > *cyclic unsymmetric* > *cyclic symmetric* > *bifurcated*

วิธี CPF: *cyclic unsymmetric* > *linear* > *cyclic symmetric* > *bifurcated*

วิธี T-model: *cyclic symmetric* ≈ *cyclic unsymmetric* > *linear* > *bifurcated* > *H-to-H*

มีข้อสังเกตคือ การคำนวณโดยวิธี CPF และ T-model ให้ผลการคำนวณในทิศทางเดียวกัน คือรูปที่มีพันธะไฮโดรเจนเป็นวง (cyclic) เป็นรูปที่เสถียรที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากทั้งสองวิธีคำนึงถึงผลของการที่อิเล็กตรอนมีสหสัมพันธ์กัน ผลการทดลองที่วัดค่าโมเมนท์ขั้วคู่เป็น 0.74 *D* [18] และ การคำนวณโดยวิธี CPF เป็น 0.48 *D* [16] สนับสนุนรูปไดเมอร์ที่มีพันธะไฮโดรเจนเป็นวง การแกว่งไปมาของพลังงานความร้อน (thermal energy fluctuation) เป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้รูปทรงทางเรขาคณิตของ $(NH_3)_2$ เบี่ยงเบนไปจากรูป **B** เล็กน้อย ส่งผลให้โมเมนท์ขั้วคู่ที่วัดได้ไม่เป็นศูนย์ การที่วิธี SCF ให้ผลลัพธ์แตกต่างออกไป มิได้หมายความว่าการคำนวณมีความผิดพลาด แต่หมายความว่าวิธี SCF ไม่เหมาะกับการคำนวณโมเลกุลที่มีโมเมนท์ขั้วคู่ต่ำ เช่น NH_3 ทำให้ไม่สามารถทิ้งผลของการที่อิเล็กตรอนมีสหสัมพันธ์ได้ อย่างไรก็ตามการคำนวณ SCF ประสบผลสำเร็จอย่างมากในการคำนวณโมเลกุลที่มีพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรง ซึ่งจะไม่กล่าวในรายละเอียดในที่นี้

สรุปว่า การศึกษารูปทรงทางเรขาคณิตที่เสถียรที่สุดของแอมโมเนียไดเมอร์ แสดงผลสำเร็จของการวิจัยเคมีเชิงคำนวณ ในการตอบคำถามและทำความเข้าใจผลการทดลองที่มีความขัดแย้งกันอย่างมีเหตุผล อย่างไรก็ตาม ดังที่ได้สรุปไว้ว่าการเลือกวิธีการคำนวณเพื่อให้ได้ผลการคำนวณที่เชื่อถือได้มีความสำคัญอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อโมเลกุลมีอันตรกิริยาอ่อน เช่น พันธะไฮโดรเจน

7.3.3 การคำนวณสมบัติเชิงสถิตและสมบัติเชิงพลวัต

หลังจากตรวจสอบฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุลที่สร้างขึ้น เช่น ทดลองคำนวณสมบัติในสถานะแก๊สจนเป็นที่พอใจแล้ว ต่อไปเป็นการนำไปประยุกต์ เช่น การจำลองเชิงโมเลกุลในสถานะของเหลว โดยใช้วิธีการทางกลศาสตร์เชิงสถิติ

การจำลองเชิงโมเลกุลโดยคอมพิวเตอร์ทำให้ได้ข้อมูลในระดับจุลทรรศน์ ได้แก่ ตำแหน่ง ความเร็ว ตลอดจนการจัดเรียงตัวของโมเลกุล กลศาสตร์เชิงสถิติใช้ข้อมูลเหล่านี้ เพื่อคำนวณสมบัติมหาทรรศน์ ซึ่งสามารถวัดได้จากการทดลอง เช่น ความดัน พลังงานภายใน และค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ อื่น ๆ

ต่อไปนี้เป็นการสรุปวิชากลศาสตร์เชิงสถิติ [11] เพื่อเป็นพื้นฐานเบื้องต้นในการทำความเข้าใจการจำลองมอนติ-คาร์โล (Monte-Carlo (MC) simulations) และ การจำลองโมเลกุลพลวัต (Molecular Dynamics (MD) simulations) โดยใช้ตัวอย่างที่ง่ายที่สุดได้แก่ ระบบส่วนประกอบเดียว (one-component system) สถานะทางเทอร์โมไดนามิกส์ของระบบส่วนประกอบเดียว ถูกกำหนดโดยพารามิเตอร์ เช่น จำนวนอนุภาค N อุณหภูมิ T และ ความดัน P โดยค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ อื่น ๆ เช่น ศักย์เคมี (chemical potential) μ ความจุความร้อน C_v และ C_p ซึ่งคำนวณได้จากสมการสถานะ (equation of state) และ สมการพื้นฐานทางเทอร์โมไดนามิกส์ ถูกกำหนดโดย N, T และ P เช่นกัน ทั้งนี้รวมถึงสมการสถานะ ซึ่งสัมพันธ์โดยตรงกับสมบัติจุลทรรศน์ เช่น สัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient) D และ สัมประสิทธิ์ความหนืด (viscosity coefficient) η ก็ถูกกำหนดโดย N, T และ P ด้วย

สำหรับการจำลองเชิงโมเลกุล พิจารณาตำแหน่งและโมเมนตัมของโมเลกุลในขณะใด ๆ ว่าอยู่ในปริภูมิหลายมิติ (multidimensional space) เรียกว่า ปริภูมิเฟส (phase space) ระบบที่มี N อนุภาคจะเชื่อมโยงกับปริภูมิเฟสซึ่งมี $6N$ มิติ ใช้สัญลักษณ์ Γ แทนจุดแต่ละจุดบนปริภูมิเฟส และ ถ้าเราใช้สัญลักษณ์ $\Re$ แทนสมบัติขณะใด ๆ ของระบบ เช่น พลังงานศักย์ ดังนั้น เมื่อเวลาผ่านไป Γ และ $\Re(\Gamma)$ เปลี่ยนไปด้วย สรุปว่า สมบัติมหาทรรศน์ที่วัดได้หรือสังเกตได้จากการทดลอง $\Re_{obs}$ เป็นค่าเฉลี่ยเวลา (time average) ของ $\Re(\Gamma)$

$$\Re_{obs} = <\Re>_{time} = <\Re(\Gamma(t))>_{time} = \lim_{t_{obs}\to\infty} \frac{1}{t_{obs}} \int_0^{t_{obs}} \Re(\Gamma(t))\, dt \qquad (7.39)$$

สำหรับระบบที่อธิบายได้ด้วยกลศาสตร์แบบฉบับ สมการการเคลื่อนที่ของนิวตันเป็นสมการที่กำหนดความเปลี่ยนแปลงของระบบกับเวลา สมการดังกล่าวเป็นสมการเชิงอนุพันธ์สามัญ ซึ่งหาผลเฉลยได้โดยใช้คอมพิวเตอร์ เช่น ระบบที่มี 1000 อนุภาค ปัญหาสำคัญคือ ในทางปฏิบัติ เราไม่สามารถอินทิเกรตสมการ (7.39) จนถึงเวลาอนันต์ ($t_{obs}\to\infty$) ได้ แต่เราหาผลเฉลยสมการ (7.39) เป็นขั้นได้ โดยแบ่งเวลา τ_{obs} ออกเป็นช่วงสั้น ๆ $\delta t = \frac{t_{obs}}{\tau_{obs}}$ ดังนั้น เขียนสมการ (7.39) ในรูป

$$\Re_{obs} = <\Re>_{time} = \frac{1}{\tau_{obs}} \sum_{t=1}^{\tau_{obs}} \Re(\Gamma(t)) \qquad (7.40)$$

τ ในสมการ (7.40) เป็นดัชนีขั้นเวลา โดยที่การติดตามความเปลี่ยนแปลงของระบบกับเวลาดังที่ได้กล่าวมา ไม่ใช่วิธีการคำนวณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ตามแนวทางกลศาสตร์เชิงสถิติแบบฉบับ เนื่องจากความสลับซับซ้อนของ $\Re(\Gamma(t))$ เมื่อมีจำนวนโมเลกุลมาก ๆ กิบส์ (Gibbs) เสนอให้ใช้การเฉลี่ยออนซอมเบิล (ensemble average) แทนการเฉลี่ยเวลา กิบส์พิจารณาออนซอมเบิลเป็นการสะสม (collection) จุด Γ ในปริภูมิเฟส ซึ่งจุดเหล่านี้แจกแจงโดยฟังก์ชันความหนาแน่นความน่าจะเป็น $\rho(\Gamma)$ ซึ่งกำหนดโดยพารามิเตอร์ เช่น NPT หรือ NVT เป็นต้น เขียนเป็น $\rho_{NPT}(\Gamma)$, $\rho_{NVT}(\Gamma)$ และ $\rho_{ens}(\Gamma)$ สำหรับกรณีทั่วไป ดังนั้น ตามแนวทางของกิบส์ กลศาสตร์เชิงสถิติเกี่ยวข้องโดยตรงกับการเฉลี่ยออนซอมเบิล เช่น คานอนิเคิลออนซอมเบิล (canonical ensemble) ใช้กับระบบที่มีจำนวนอนุภาค N ปริมาตร V และอุณหภูมิ T คงที่ และ ค่าเฉลี่ยของสมบัติ $<\Re>$ เขียนในรูปอินทิกรัลในปริภูมิเฟส ซึ่งเป็นฟังก์ชันของพลังงานศักย์ของระบบ เป็น

$$<\Re> = \frac{\int \Re(\vec{r}) e^{-\beta U(\vec{r})} d\vec{r}_N}{\int e^{-\beta U(\vec{r})} d\vec{r}_N} \qquad (7.41)$$

เมื่อ $\vec{r}_N$ เป็นพิกัด $\beta = \frac{1}{k_B T}$ และ k_B เป็นค่าคงที่โบลต์ซมันน์ $U(\vec{r})$ เป็นพลังงานภายใน การจำลองมอนติ-คาร์โล เปลี่ยนการอินทิเกรตในปริภูมิเฟสในสมการ (7.41) เป็นการอินทิเกรตสถานะ (s)

$$<\Re> = \frac{\sum_s \Re(s) e^{-\beta U(s)}}{\sum_s e^{-\beta U(s)}} \tag{7.42}$$

และพิจารณาเฉพาะปริภูมิโครงแบบ (configurational space) โดยไม่คำนึงถึงปริภูมิโมเมนตัม ทำให้เหมาะกับการศึกษาระบบเคมีในสมดุลเท่านั้น ในขณะที่การจำลองโมเลกุลพลวัตพิจารณาทั้งปริภูมิโครงแบบและปริภูมิโมเมนตัม จึงใช้ศึกษาความเปลี่ยนแปลงของระบบกับเวลา ซึ่งจะกล่าวในรายละเอียดต่อไป

วิชาเทอร์โมไดนามิกส์และกลศาสตร์เชิงสถิติเชื่อมโยงกันโดย ศักย์เทอร์โมไดนามิกส์และฟังก์ชันการแบ่งแยก (partition function) การเชื่อมโยงดังกล่าว ทำให้สามารถคำนวณค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ เช่น พลังงานอิสระเฮล์มโฮลทซ์ (Helmholtz free energy) $A(N,V,T)$ และ พลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy) $G(N,P,T)$ ซึ่งได้จากการทดลอง พลังงานอิสระเฮล์มโฮลทซ์ ใช้ในกรณีที่การทดลองทำที่อุณหภูมิ ปริมาตร และ จำนวนโมเลกุลคงที่ ในขณะที่พลังงานอิสระกิบส์ ใช้ในกรณีที่อุณหภูมิ ความดัน และจำนวนโมเลกุลคงที่ $A(N,V,T)$ เชื่อมโยงกับฟังก์ชันการแบ่งแยกโดย

$$A(N,V,T) = -k_B T \log Q(N,V,T) \tag{7.43}$$

เมื่อ $Q(N,V,T)$ เป็นฟังก์ชันการแบ่งแยก k_B เป็นค่าคงที่โบลต์ซมันน์ และอนุพันธ์ของ $A(N,V,T)$ เทียบกับปริมาตรเป็นความดัน

$$P = -\left.\frac{\partial A(N,V,T)}{\partial V}\right|_{N,T} \tag{7.44}$$

และพลังงานภายใน (internal energy) U คำนวณจาก

$$U = \left.\frac{\partial (A/T)}{\partial (1/T)}\right|_{N,V} \tag{7.45}$$

ในทางปฏิบัติ พลังงานภายในคำนวณได้จากการจำลองเชิงโมเลกุล โดยหาค่าเฉลี่ยพลังงานศักย์และพลังงานจลน์

$$U = \langle E_{pot} \rangle + \langle E_{kin} \rangle$$
$$= \langle E_{pot} \rangle + \frac{3}{2} N k_B T \qquad (7.46)$$

และความดันคำนวณโดยใช้สมการไวเรียล (virial equation)

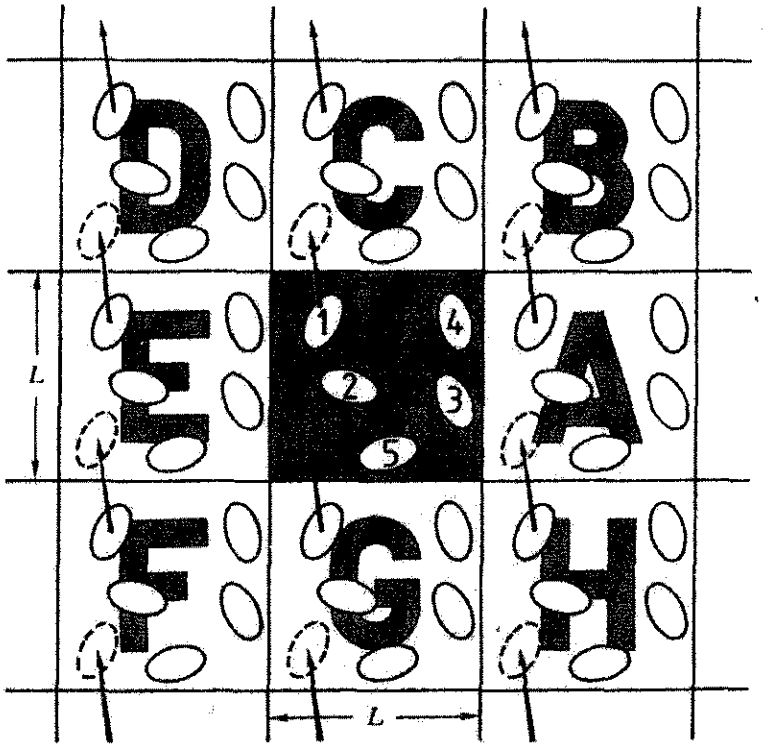
$$PV = Nk_B T + \frac{1}{3} \langle W \rangle$$
$$= Nk_B T + \frac{1}{3} \langle \sum_{j=1}^{N} \vec{F}_j \vec{r}_j \rangle$$

และ $$\vec{F}_j = -\nabla_j E_{pot}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N) \qquad (7.47)$$

เมื่อ $\vec{F}_j$ ในสมการ (7.47) เป็นแรงกระทำกับโมเลกุล j

เงื่อนไขขอบเป็นคาบ

คำถามสำคัญคำถามหนึ่งในการจำลองเชิงโมเลกุล คือ จำนวนโมเลกุลและขนาดภาชนะควรเป็นเท่าใด [11] จึงทำให้การจำลองเชิงโมเลกุลสมเหตุสมผล เทียบได้กับการทดลอง ตัวอย่างเช่น การจำลองเชิงโมเลกุลทำในภาชนะซึ่งมีผนังคงตัว โมเลกุลในภาชนะเคลื่อนที่และชนผนังตลอดเวลา ในระดับมหาทรรศน์ จำนวนโมเลกุลที่ห่างจากผนังภาชนะมีจำนวนมากพอ ทำให้การวัดสมบัติมหาทรรศน์ ซึ่งเป็นสมบัติปริมาณมาก (bulk) ไม่มีผลจากการที่โมเลกุลชนผนังหรือเข้าใกล้ผนัง พิจารณาตัวอย่างต่อไปนี้ [22] ให้ภาชนะมีจำนวนโมเลกุล $N = 10^{21}$ โดยที่จำนวนโมเลกุลที่เคลื่อนที่มาใกล้ผนังอยู่ในอันดับ $N^{2/3}$ ดังนั้น มี $N = 10^{14}$ โมเลกุลเข้ามาใกล้ผนังภาชนะและ $N = 10^{7}$ โมเลกุลอยู่ห่างจากภาชนะ ซึ่งถือว่ามีจำนวนมากพอ ในขณะที่ในการจำลองเชิงโมเลกุลในคอมพิวเตอร์ โดยทั่วไป $N = 1000$ ทำให้โมเลกุลประมาณ 600 โมเลกุลเข้ามาใกล้ผนัง และโมเลกุลประมาณเพียง 400 โมเลกุล จึงไม่สามารถแสดงสมบัติปริมาณมากได้ การจำลองเชิงโมเลกุลเมื่อมีจำนวนโมเลกุลน้อยดังกล่าว จึงต้องใช้เงื่อนไขขอบเป็นคาบ (periodic boundary condition) เพื่อขจัดปัญหาที่เกิดจากผนังภาชนะ โดยทำสำเนาภาชนะและเหตุการณ์ที่เกิดขึ้นในภาชนะหลัก ขยายออกไปใน 3 มิติ [11] ดังรูปที่ 7.18



รูปที่ 7.18

รูปที่ 7.18 แสดงตำแหน่งของโมเลกุลในภาชนะหลัก ถูกทำสำเนาไปในภาชนะ A, B, C, D, E, F, G และ H ในการจำลองเชิงโมเลกุล โมเลกุลมีการเปลี่ยนตำแหน่งตลอดเวลา ถ้าโมเลกุลในภาชนะหลักเคลื่อนที่ในลักษณะใด รูปจำลองของมันในภาชนะที่เป็นสำเนาจะเคลื่อนที่ในลักษณะและทิศทางเดียวกัน ถ้าโมเลกุลเคลื่อนที่ออกจากภาชนะหลักด้านใดด้านหนึ่ง จะมีโมเลกุลเคลื่อนที่จากผนังภาชนะด้านตรงข้ามเข้ามาแทนที่ เช่น โมเลกุลหมายเลข 1 ในรูปที่ 7.18 เคลื่อนที่ออกจากภาชนะหลักไปยังภาชนะสำเนา C ทำให้ต้องมีโมเลกุลเคลื่อนที่จากภาชนะสำเนา G เข้ามาแทนที่ในทิศทางตรงกันข้าม ทำให้จำนวนโมเลกุลในภาชนะหลักคงที่ตลอดเวลา เสมือนไม่มีผนังกั้น รูปทรงของภาชนะที่เลือกใช้ขึ้นกับปัญหาที่สนใจ โดยมากนิยมใช้เป็นภาชนะรูปลูกบาศก์

การคำนวณสมบัติเชิงโครงสร้าง

นักเคมีสนใจศึกษาโครงสร้างของระบบเคมีในระดับจุลทรรศน์ เช่น รูปแบบการจัดเรียงตัวของอะตอมและโมเลกุลในปริภูมิสามมิติ เนื่องจากข้อมูลโครงสร้างมีความสำคัญและนำไปสู่ความเข้าใจปฏิกิริยาเคมีและสมบัติอื่น ๆ ได้ การจำลองเชิงโมเลกุลสามารถคำนวณสมบัติเชิงโครงสร้างซึ่งถือเป็นสมบัติในระดับจุลทรรศน์ที่สมดุลได้ โดยในที่นี้กล่าวถึงวิธีการศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างของของเหลวบริสุทธิ์และสารละลาย โดยการจำลองเชิงโมเลกุลพอสังเขป

ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี

ลักษณะพิเศษของของเหลวประการหนึ่งคือ การไม่มีโครงสร้างตายตัวหรือโครงสร้างถาวร อย่างไรก็ตาม เราสามารถหาโครงสร้างเฉลี่ยหรือสหสัมพันธ์เชิงโครงสร้าง (structural correlation) ของของเหลวได้ โดยวิธีทางการทดลองและวิธีทางเคมีเชิงคำนวณ การคำนวณสหสัมพันธ์เชิงโครงสร้างสำหรับคานอนิเคิลออนซอมเบิล เริ่มจากพิจารณาฟังก์ชันการแจกแจงคู่ (pair-distribution function) [11] ของตำแหน่งอะตอมในโมเลกุล ($g(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$) โดย

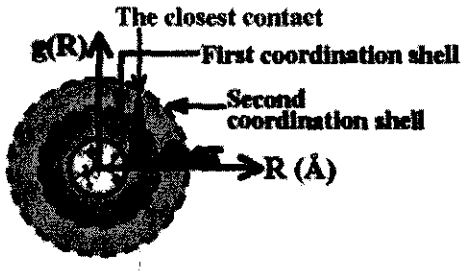
$$g(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = N(N-1)\frac{\int d\vec{r}_3 \ldots \vec{r}_N \exp(-U(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N)/k_bT)}{\rho^2 \int d\vec{r}_1 \ldots d\vec{r}_N \exp(-U(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N)/k_bT)} \qquad (7.48)$$

อินทิกรัลที่เป็นตัวหารในสมการ (7.48) เป็นฟังก์ชันการแบ่งแยก (partition function) ซึ่งต่างจากอินทิกรัลที่เป็นตัวตั้งเฉพาะ $\vec{r}_1$ และ $\vec{r}_2$ เท่านั้น จึงแยกออกจากออกจากอินทิกรัลที่เหลือได้ สำหรับระบบที่เป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous system) ระยะห่างเชิงสัมพัทธ์เท่านั้นที่มีความหมาย ทำให้เขียน $g(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ จากผลรวมของคู่อะตอมได้ ดังนี้

$$g(r) = \frac{2V}{N^2}\left\langle \sum_{i<j} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \qquad (7.49)$$

เมื่อ V เป็นปริมาตร N เป็นจำนวนโมเลกุล δ เป็นฟังก์ชันเดลตา (delta function) และ r_{ij} เป็นระยะห่างระหว่างคู่อะตอมที่สนใจ $g(r)$ ในสมการ (7.49) เป็นฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function) และเป็นฟังก์ชันที่ใช้บอกตำแหน่ง

ของอะตอมเฉลี่ย รอบ ๆ อะตอมที่สนใจดังรูปที่ 7.19 $g(r)$ มีความสำคัญอย่างยิ่งในการพิสูจน์โครงสร้างของของเหลวและสารละลาย ซึ่งจะแสดงตัวอย่างต่อไป



รูปที่ 7.19

จากบทนิยามของ $g(r)$ แสดงว่า $\rho g(r)dr$ สัมพันธ์กับความน่าจะเป็นที่จะพบอะตอมในชิ้นส่วน dr ที่ระยะ r จากอะตอมที่สนใจ และในสามมิติ $4\pi\rho g(r)r^2\Delta r$ เป็นจำนวนอะตอมเฉลี่ยในเปลือก (shell) ที่มีความหนา Δr ที่รัศมี r รอบอะตอมที่สนใจ อินทิเกรตได้จำนวนอะตอมเฉลี่ยในเปลือก

$$n(r) = 4\pi\rho \int g(r)r^2 dr \tag{7.50}$$

$n(r)$ นิยามเป็นเลขโคออร์ดิเนชันเฉลี่ย (average coordination number) $g(r)$ สัมพันธ์กับแฟกเตอร์โครงสร้าง (structure factor) $S(\vec{k})$ ซึ่งได้จากการทดลองวัดการกระเจิงของรังสีเอกซ์ (x-ray scattering measurement) โดยสมการ

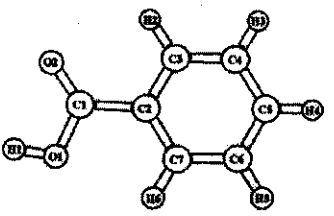
$$S(\vec{k}) = 1 + \rho \int g(\vec{r}) \exp(-i\vec{k}.\vec{r}) d\vec{r} \tag{7.51}$$

สำหรับกรณีที่ของเหลวมีสมบัติไอโซโทรปิก (isotropic liquid)

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int \frac{\sin kr}{kr} g(r)r^2 dr \tag{7.52}$$

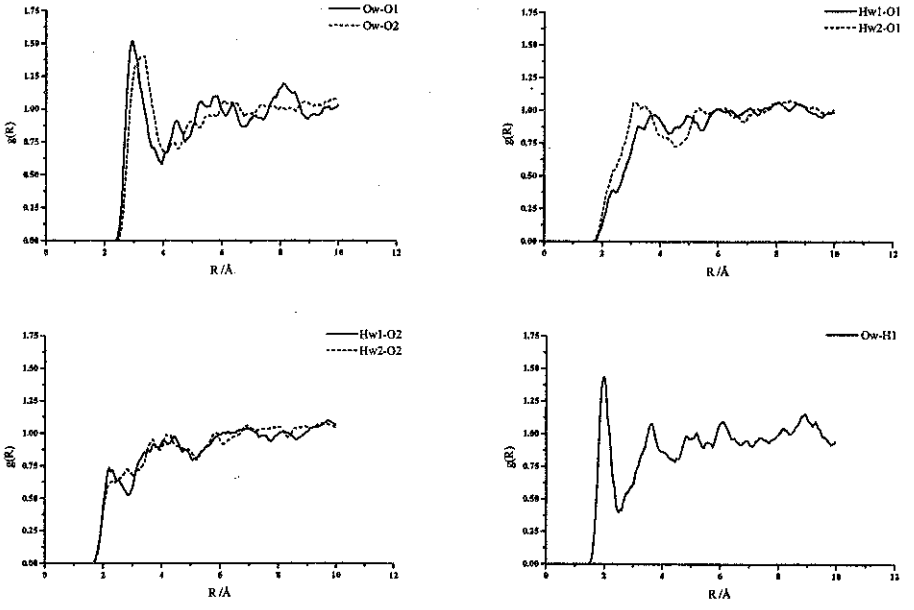
สมการ (7.52) เชื่อมโยงระหว่างสมบัติเชิงโครงสร้างที่ได้จากการจำลองเชิงโมเลกุลกับที่ได้จากการทดลอง

ผู้เขียนได้ดำเนินการวิจัย [23] เพื่อศึกษาโครงสร้างและพลังงานการไฮเดรตของกรดเบนโซอิกมอนอเมอร์และไดเมอร์ ตลอดจนเสถียรภาพของไดเมอร์ในสารละลายที่เป็นน้ำ โครงสร้างโมเลกุลกรดเบนโซอิกมอนอเมอร์ดังรูปที่ 7.20



รูปที่ 7.20

$g(r)$ ที่ได้จากการจำลองเชิงโมเลกุลและใช้ในการวิเคราะห์พันธะไฮโดรเจนระหว่างกรดเบนโซอิกกับน้ำ แสดงในรูปที่ 7.21

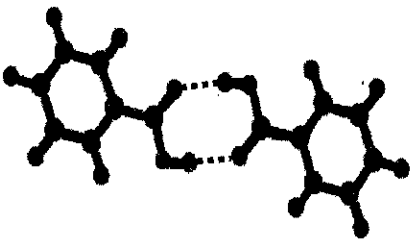


รูปที่ 7.21

ในรูป $O1$ เป็นอะตอมออกซิเจนของหมู่ฟังก์ชัน $O-H$ และ $O2$ เป็นอะตอมออกซิเจนของหมู่ฟังก์ชัน $C=O$ ในโมเลกุลกรดเบนโซอิก O_w และ H_w เป็นอะตอมออกซิเจนและไฮโดรเจนของน้ำตามลำดับ ตำแหน่งยอด $g(r_{Ow-O1})$ และ $g(r_{Ow-O2})$ แสดงว่า ระยะพันธะไฮโดรเจน $O-H\ldots Ow$ และ $C=O\ldots Hw-Ow$ ในน้ำเป็น 2.96 $\AA$ และ 3.26 $\AA$ ตามลำดับ การอินทิเกรตสมการ (7.50) สำหรับ $g(r_{Ow-O1})$ และ

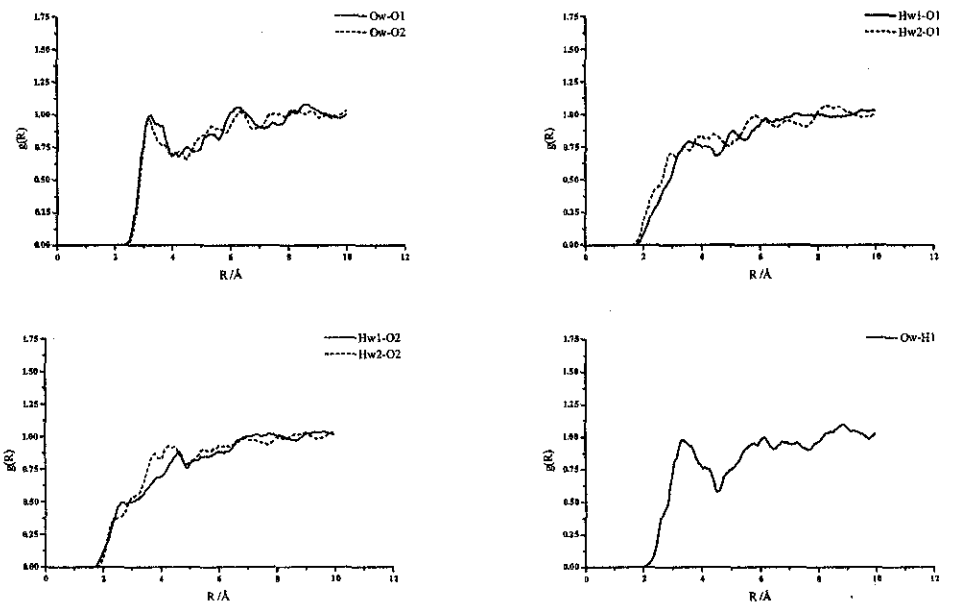
$g(r_{Ow-O2})$ พบว่ามีโมเลกุลน้ำเฉลี่ย 1.47 โมเลกุล ที่สัมผัสโดยตรงกับหมู่ $O-H$ และ 2.56 โมเลกุลสัมผัสโดยตรงกับ $C=O$ $g(r_{Ow-H1})$ ในรูปมีโครงสร้างสูงชัน ในขณะที่ $g(r_{Hw1-O2})$, $g(r_{Hw2-O2})$, $g(r_{Hw1-O1})$ และ $g(r_{Hw2-O1})$ มีโครงสร้างที่ฐานขยายออกและยอดไม่ชันเท่า จึงเป็นการยืนยันว่าหมู่ฟังก์ชัน $O-H$ ในโมเลกุลกรดเบนโซอิกสามารถตรึงโมเลกุลของน้ำได้ดีและเป็นตัวให้โปรตอนที่ดีกว่าน้ำ ต่อไปพิจารณากรณีไดเมอร์

รูปทรงทางเรขาคณิตของไดเมอร์ที่นำมาศึกษาแสดงในรูปที่ 7.22



รูปที่ 7.22

โครงสร้างของกรดเบนโซอิกไดเมอร์แสดงว่า ไม่มีหมู่ $O-H$ และ $C=O$ ว่างพอ ที่จะเกิดพันธะไฮโดรเจนโดยตรงกับน้ำ ทำให้ $g(r_{Ow-O1})$, $g(r_{Ow-O2})$ และ $g(r_{Ow-H1})$ เปลี่ยนไปในลักษณะที่ความสูงของยอดลดลงในทุกกรณี ดังรูปที่ 7.23



รูปที่ 7.23

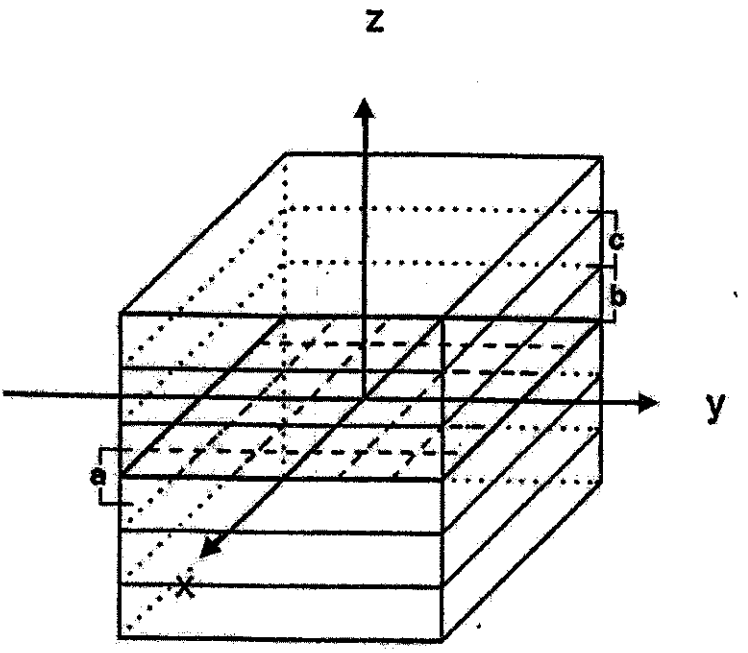
การจำลองเชิงโมเลกุลแสดงว่า เมื่อกรดเบนโซอิกสร้างพันธะไฮโดรเจนซึ่งกันและกัน เกิดเป็นไดเมอร์จะมีความสามารถในการละลายน้ำลดลง และพันธะไฮโดรเจนที่ยึดเหนี่ยวไดเมอร์ไว้ไม่เสถียรนักในตัวทำละลายที่เป็นน้ำ เนื่องจากโมเลกุลของน้ำมีแนวโน้มที่จะสร้างพันธะไฮโดรเจนกับหมู่ฟังก์ชัน $O-H$ และ $C=O$ ของกรดเบนโซอิก

สรุปว่า ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี เป็นฟังก์ชันที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างและการจัดเรียงตัว ตลอดจนคำนวณจำนวนโมเลกุลตัวทำละลายที่ตรึงอยู่กับหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ได้เป็นอย่างดี นอกจากนั้น จากรูปร่างของฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมียังแสดงถึงความสามารถที่หมู่ฟังก์ชันที่จะตรึงโมเลกุลตัวทำละลาย อย่างไรก็ตาม ภาพการจัดเรียงตัวของโมเลกุลน้ำในปริภูมิสามมิติแสดงได้ชัดเจนกว่า โดยใช้แผนที่ความหนาแน่นความน่าจะเป็น

สำหรับฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี ผู้เขียนใช้โปรแกรม **GOFR.F** และแฟ้มข้อมูลเข้าชื่อ **GOFR.DAT** ในการคำนวณ $g(r)$ และ $n(r)$ ซึ่งผู้สนใจสามารถศึกษาเทคนิคการเขียนโปรแกรมและทดลองคำนวณได้ด้วยตนเอง

แผนที่ความหนาแน่นความน่าจะเป็น

การวิเคราะห์โครงสร้างในสามมิติของการไฮเดรตรอบโมเลกุลตัวถูกละลาย หรือที่บริเวณหมู่ฟังก์ชันของตัวถูกละลายทำโดยใช้ แผนที่ความหนาแน่นความน่าจะเป็น (probability density map) หรือแผนที่ PD [1] ในกรณีที่น้ำเป็นตัวทำละลาย การสร้างแผนที่ความหนาแน่นความน่าจะเป็น ทำโดยติดตามการเคลื่อนที่ของอะตอมออกซิเจนและไฮโดรเจนของน้ำทุกโมเลกุลในระหว่างการจำลองเชิงโมเลกุล เรียกว่า แผนที่ความหนาแน่นความน่าจะเป็นในการพบออกซิเจนและไฮโดรเจน (PDO และ PDH) ตามลำดับ ในการคำนวณ PDO และ PDH เราแบ่งภาชนะที่บรรจุโมเลกุลออกเป็นชั้น ๆ ซึ่งมีความหนา $1\,\text{Å}$ ดังรูปที่ 7.24



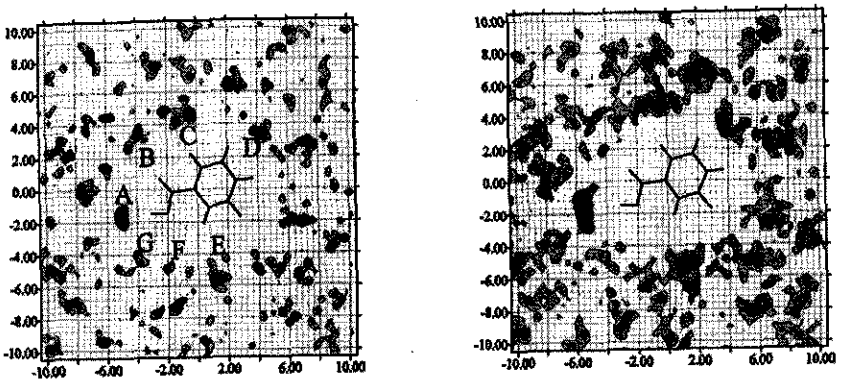
รูปที่ 7.24

ให้จุดศูนย์กลางมวลของโมเลกุลตัวถูกละลายอยู่ที่จุดกำเนิดของพิกัดคาร์ทีเซียน สร้างกริดขนาด $n \times n$ ในแต่ละชั้น สำหรับการสร้าง PDO เราติดตามการเคลื่อนที่ของอะตอมออกซิเจนของน้ำขณะการจำลองเชิงโมเลกุลดำเนินไป โดยนับจำนวนครั้งที่ออกซิเจนเคลื่อนที่ไปทับจุดตัดของกริดทุกจุดจนสิ้นสุดการคำนวณ หลังจากนั้น นำข้อมูลซึ่งเป็นจำนวนนับที่จุดตัดของกริดดังกล่าวไปสร้างเส้นชั้นความสูง (contour) ซึ่งใช้เทคนิคการประมาณค่าในช่วง ผู้เขียนใช้โปรแกรม **SURFER** ของบริษัท Golden Software ในการเขียนเส้นชั้นความสูง เมื่อต้องการการสร้าง PDH ติดตามการเคลื่อนที่ของอะตอมไฮโดรเจนโดยใช้วิธีเดียวกัน

ต่อไปนี้ ผู้เขียนเสนอตัวอย่าง PDO และ PDH เพื่อแสดงโครงสร้างสามมิติของการไฮเดรตโมเลกุลกรดเบนโซอิกมอนอเมอร์และไดเมอร์ที่ระดับชั้นต่าง ๆ ซึ่งเป็นส่วนหนึ่งของงานวิจัยของผู้เขียน [23] กรณีกรดเบนโซอิกมอนอเมอร์ในน้ำ ได้เส้นชั้นความสูงดังรูป 7.25

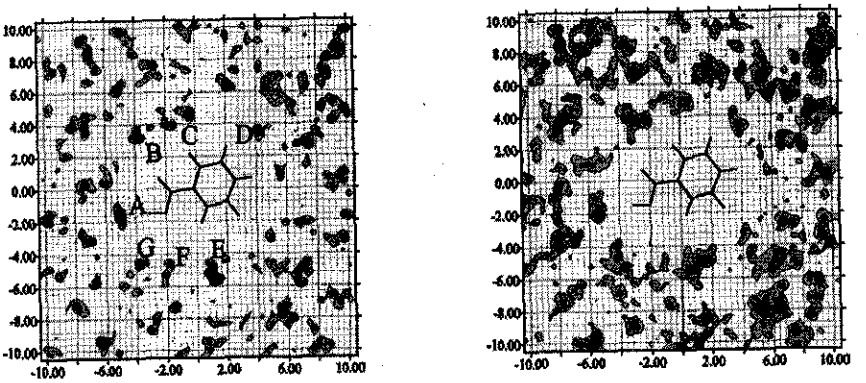
PDO **PDH**

Z= -0.5 – 0.5 *Å*



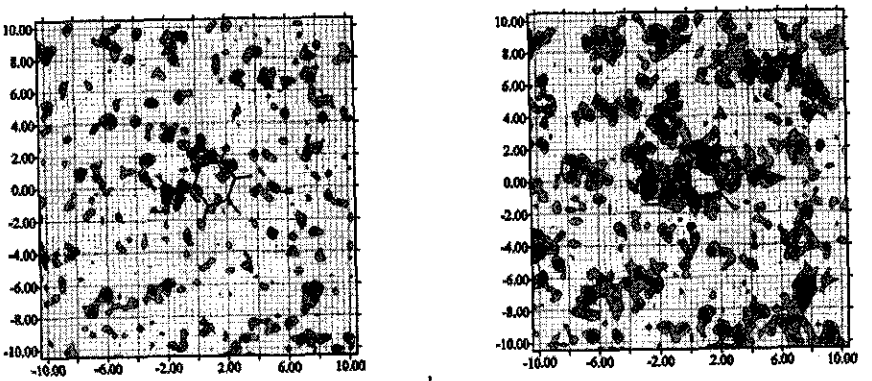
PDO **PDH**

Z= 0.0 – 1.0 *Å*



PDO **PDH**

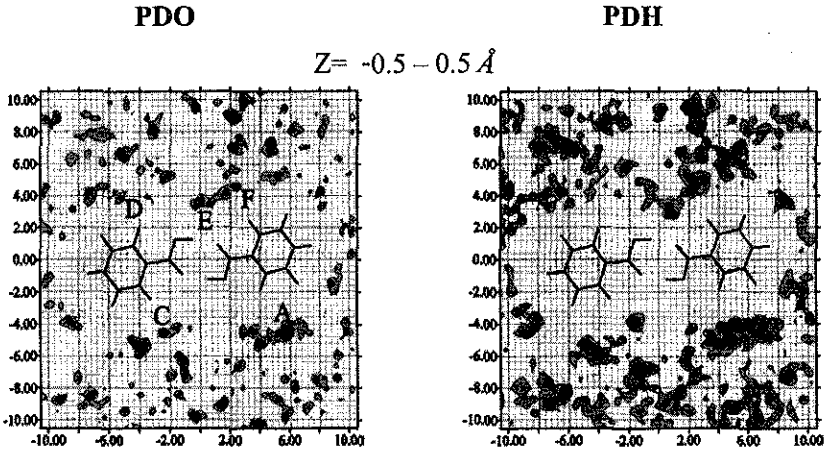
Z= 3.0 – 4.0 *Å*



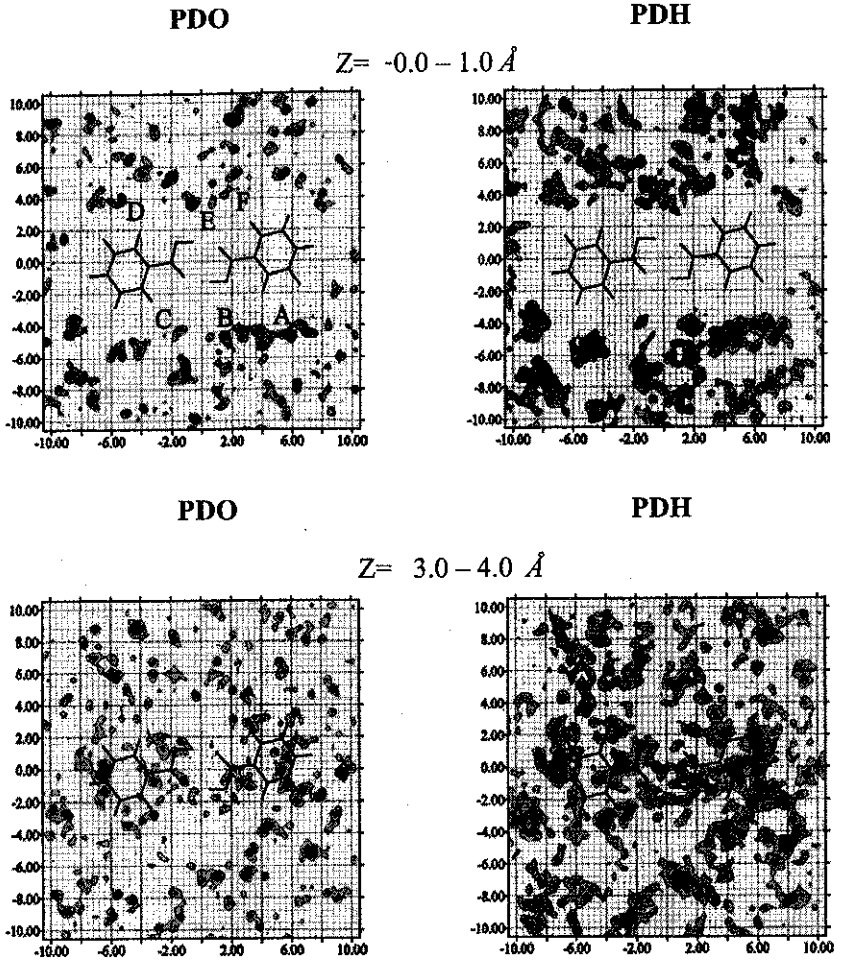
รูปที่ 7.25

ความเข้มของเส้นชั้นความสูงบนแผนที่ความหนาแน่นความน่าจะเป็น แสดงความน่าจะเป็น ที่จะพบออกซิเจนและไฮโดรเจนในชั้นต่าง ๆ ในภาชนะ แผนที่ PDO ที่ระดับ Z = -0.5 $\AA$ ถึง 0.5 $\AA$ แสดงว่า ที่หมู่ฟังก์ชัน $O-H$ ซึ่งเป็นส่วนหนึ่งของหมู่ฟังก์ชัน $COOH$ มีพันธะไฮโดรเจน $O-H...O$ กับน้ำที่แข็งแรงที่สุด ซึ่งน้ำที่บริเวณนี้กำกับด้วยอักษร **A** หมู่ฟังก์ชัน $O-H$ ของกรดเบนโซอิกสามารถตรึงโมเลกุลของน้ำได้ดีที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับข้อสรุปที่ได้จากการวิเคราะห์ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี โดย $O-H$ ทำหน้าที่เป็นตัวให้โปรตอนและน้ำเป็นตัวรับโปรตอนที่ดี นอกจากนั้นยังพบว่าการไฮเดรตของวงแอโรแมติกเกิดขึ้นในชั้นที่ Z = 3.0 $\AA$ ถึง 4.0 $\AA$ ส่วนหมู่ฟังก์ชัน $C=O$ มีการไฮเดรตเพียงบางส่วนที่ **B** ซึ่งกรณีนี้ น้ำทำหน้าที่เป็นตัวให้โปรตอนและหมู่ฟังก์ชัน $C=O$ เป็นตัวรับโปรตอนที่ไม่ดีนัก

สำหรับกรดเบนโซอิกไดเมอร์ ไม่พบว่าน้ำไฮเดรตที่บริเวณใดเป็นพิเศษเนื่องจากหมู่ฟังก์ชัน $O-H$ และ $C=O$ ใช้ไปในการสร้างพันธะไฮโดรเจนระหว่างมอนอเมอร์ ส่วนการไฮเดรตวงแอโรแมติกเกิดขึ้นในชั้นที่ Z = 3.0 $\AA$ ถึง 4.0 $\AA$ เช่นเดียวกับมอนอเมอร์ PDO และ PDH ของไดเมอร์แสดงในรูปที่ 7.26



รูปที่ 7.26

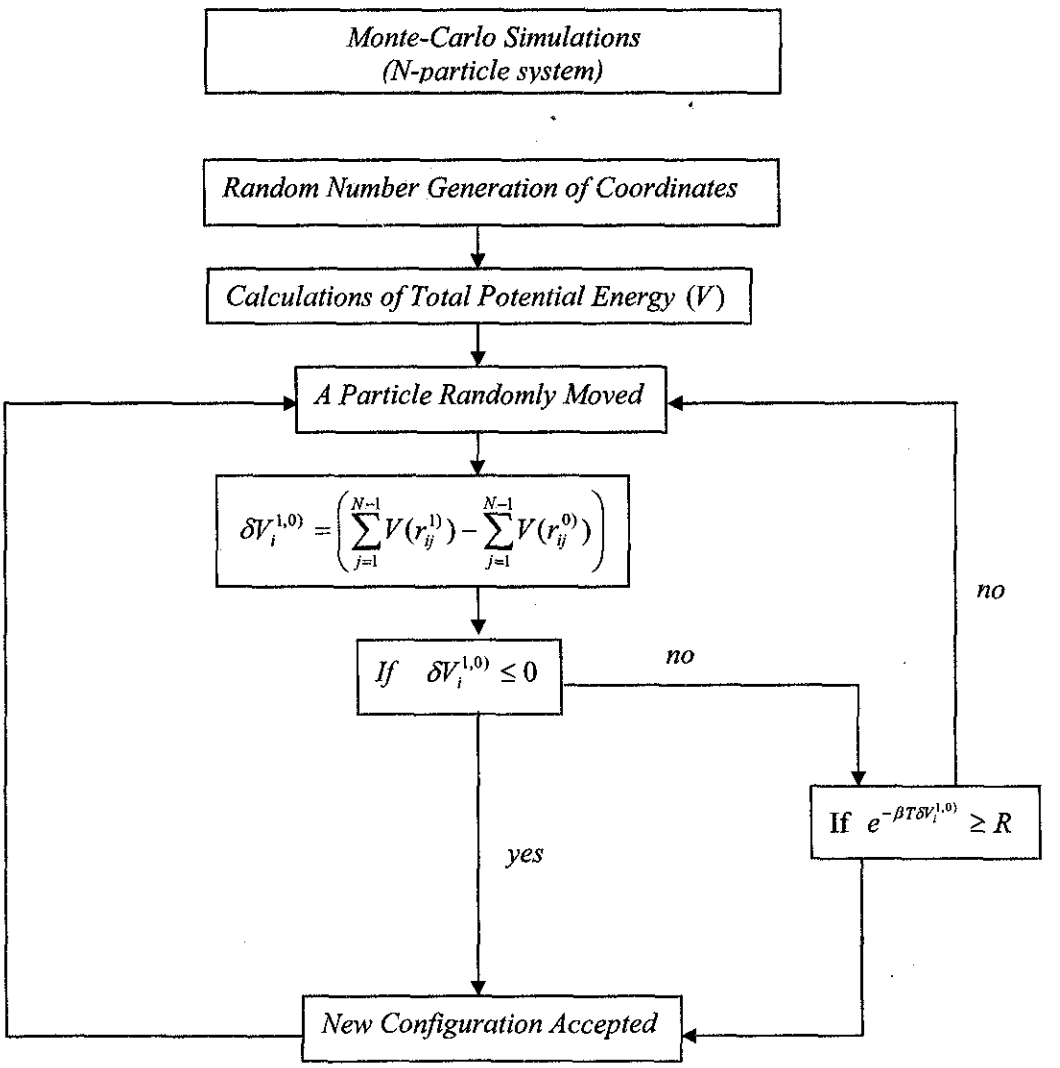


รูปที่ 7.26 (ต่อ)

สรุปว่า การศึกษาโครงสร้างและการจัดเรียงตัวของตัวทำละลายที่หมู่ฟังก์ชันของตัวถูกละลาย ทำได้โดยใช้ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี ควบคู่ไปกับการใช้แผนที่ความหนาแน่นความน่าจะเป็นเพื่อแสดงโครงสร้างดังกล่าวในสามมิติ ข้อมูลเชิงโครงสร้างเหล่านี้มีความสำคัญในการออกแบบปฏิกิริยาและการพิสูจน์กลไกปฏิกิริยา โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับระบบเคมีที่มีพันธะไฮโดรเจน เนื่องจากพันธะไฮโดรเจน ถึงแม้ถูกจัดให้เป็นพวกอันตรกิริยาแบบอ่อน แต่พันธะไฮโดรเจนก็แข็งแรงพอที่จะตรึงโมเลกุลที่จะเข้าทำปฏิกิริยาให้อยู่ในตำแหน่งและการจัดเรียงตัวที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาได้

การจำลองมอนติ-คาร์โล

การจำลองมอนติ-คาร์โล (Monte-Carlo simulations) พัฒนาโดยเมโทรโพลีสและคณะ [24] ในช่วงปลายสงครามโลกครั้งที่สอง โดยมีจุดประสงค์เพื่อศึกษาการแพร่ของนิวตรอนที่เกิดจากสารที่สามารถเกิดการแบ่งแยกนิวเคลียสได้ (fissionable materials) เหตุที่ใช้ชื่อมอนติ-คาร์โล เพราะการคำนวณใช้ตัวเลขสุ่มจำนวนมาก การจำลองมอนติ-คาร์โลเปรียบได้กับการทดลองทางสถิติ โดยนักสถิติสุ่มตัวอย่างในปัญหาที่สนใจเป็นจำนวนมาก จากนั้น วิเคราะห์ผลลัพธ์ของการสุ่มตัวอย่าง การจำลองมอนติ-คาร์โลที่ใช้ในวิชาเคมีเชิงคำนวณ [11] สรุปในรูปที่ 7.27



รูปที่ 7.27

การประยุกต์การจำลองมอนติ-คาร์โลกับการวิจัยทางเคมี เริ่มจากนำโมเลกุลจำนวน 100 ถึง 1000 โมเลกุลหรือมากกว่า บรรจุในภาชนะที่สอดคล้องกับเงื่อนไขขอบเป็นคาบ คำนวณพลังงานศักย์สุทธิของระบบ จากนั้น สุ่มโมเลกุลขึ้นมา 1 โมเลกุล คำนวณอันตรกิริยากับโมเลกุลที่เหลือเป็น $V_i^{0)} = \sum_{j=1}^{N-1} V(r_{ij}^{0)})$ จากนั้นสร้างตัวเลขสุ่มขึ้นมา 6 ตัว เพื่อกำหนดพิกัดจุดศูนย์กลางมวลและการจัดเรียงตัวใหม่ของโมเลกุลที่สุ่มขึ้นมา ทดลองเคลื่อนโมเลกุลไปที่ตำแหน่งและการจัดเรียงตัวใหม่ จากนั้นคำนวณอันตรกิริยากับโมเลกุลที่เหลืออีกครั้งเป็น $V_i^{1)} = \sum_{j=1}^{N-1} V(r_{ij}^{1)})$ คำนวณผลต่าง $\delta V_i^{1,0)} = V_i^{1)} - V_i^{0)}$ ถ้า $\delta V_i^{1,0)}$ น้อยกว่า 0 ยอมรับการเปลี่ยนตำแหน่งและการจัดเรียงตัวใหม่ ถ้า $\delta V_i^{1,0)}$ มากกว่า 0 ต้องนำ $\delta V_i^{1,0)}$ ไปตรวจสอบต่อไปโดยแทนค่าในสูตร $e^{-\beta T \delta V_i^{1,0)}}$ จากนั้นสร้างตัวเลขสุ่มที่อยู่ในช่วง 0 ถึง 1 ขึ้นมาอีก 1 ตัว ให้เป็น R ถ้า $e^{-\beta T \delta V_i^{1,0)}} \geq R$ ยอมรับการเปลี่ยนตำแหน่งและการจัดเรียงตัวของโมเลกุลที่เลือก แต่ถ้าไม่เป็นไปตามเงื่อนไขนี้จะไม่เปลี่ยนตำแหน่งโมเลกุลที่เลือก และหันไปเลือกโมเลกุลอื่นโดยดำเนินการดังที่กล่าวมาจนครบทุกโมเลกุล การคำนวณอาจต้องทำซ้ำถึง 1 ล้านรอบ เพื่อนำระบบเข้าสู่สมดุล การคำนวณสมบัติต่าง ๆ ทำหลังจากระบบเข้าสู่สมดุลแล้ว ซึ่งอาจต้องคำนวณอีก 1 ล้านรอบ สมบัติที่คำนวณจากการจำลองมอนติ-คาร์โลเป็นสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์และสมบัติโครงสร้างที่สมดุล

การจำลองโมเลกุลพลวัต

การจำลองโมเลกุลพลวัต (Molecular Dynamics simulations) [11] แตกต่างจากการจำลองมอนติ-คาร์โล ตรงที่การจำลองโมเลกุลพลวัตคำนวณแรงกระทำระหว่างโมเลกุลและใช้สมการการเคลื่อนที่ของนิวตัน (Newton's equation of motion) เพื่อกำหนดการเคลื่อนที่ของโมเลกุลแทนการใช้ตัวเลขสุ่ม โดยแรงกระทำกับโมเลกุล i เนื่องจากโมเลกุลที่เหลือในระบบ $N-1$ โมเลกุล เขียนเป็น $\vec{F}_i$ คือ

$$m_i \frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N) \tag{7.53}$$

เมื่อ $$\vec{F}_i = -\nabla V_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N) \tag{7.54}$$

และ V เป็นพลังงานศักย์ที่เวลา t ทำให้จำลองสมบัติที่เปลี่ยนแปลงกับเวลาได้ กรณีที่สามารถคำนวณศักย์ระหว่างอนุภาคเป็นคู่ (pairwise additive) ได้ เขียน V เป็น

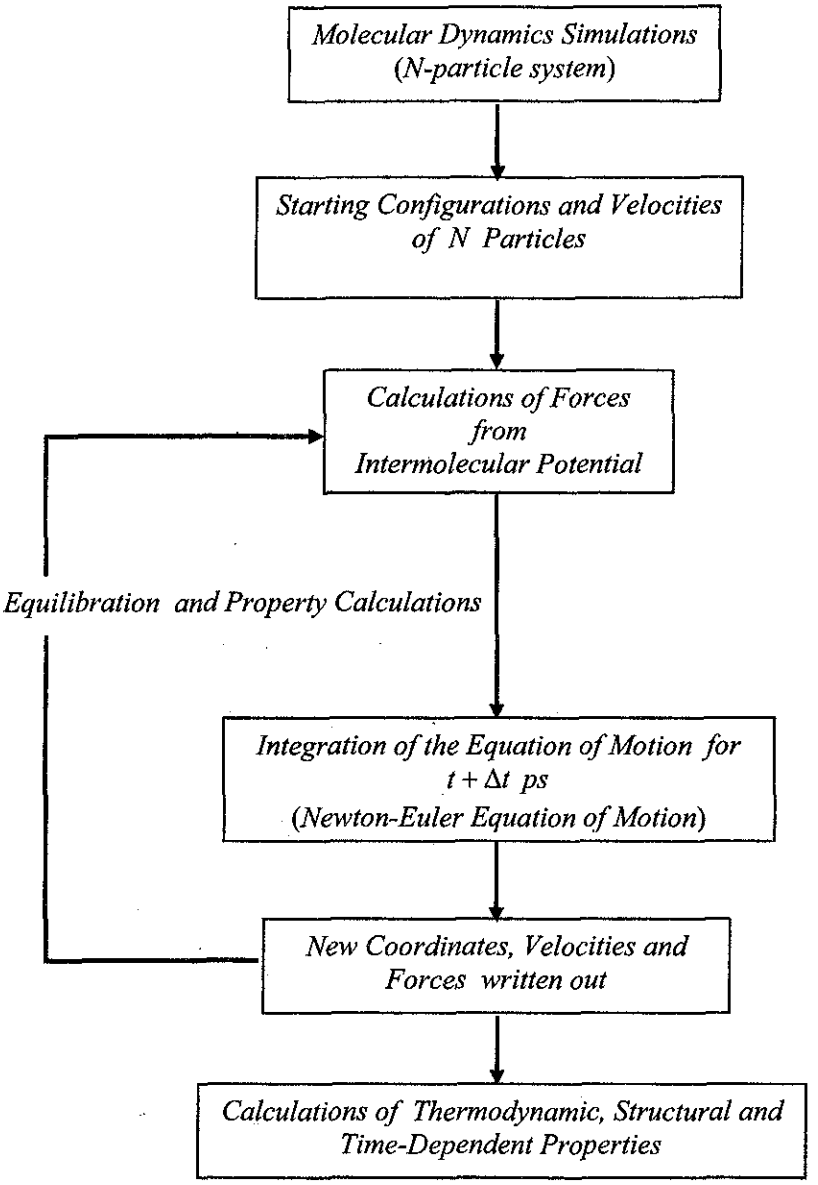
$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N) = \sum_{i>j} V_{ij}(r_{ij}); \quad r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \tag{7.55}$$

และแรงกระทำกับโมเลกุล i เป็น

$$\vec{F}_i = \sum_j \vec{F}_{ij} \tag{7.56}$$

เมื่อ $$\vec{F}_{ij} = -\vec{F}_{ji} = -\frac{\partial V_{ij}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \tag{7.57}$$

วิธีการเชิงตัวเลขที่ใช้แก้สมการการเคลื่อนที่ของนิวตันมีหลายวิธี ที่นิยมใช้วิธีหนึ่งคือ วิธีตัวทำนาย-ตัวแก้ ที่เสนอในบทที่ 6 การจำลองโมเลกุลพลวัตสรุปในรูปที่ 7.28



รูปที่ 7.8

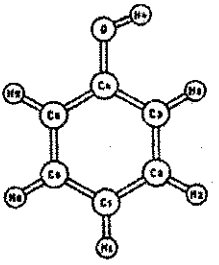
การคำนวณในคอมพิวเตอร์เริ่มจากการอ่านตำแหน่งและความเร็วของโมเลกุลในภาชนะ จากนั้นคำนวณแรงจากฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุล อินทิเกรตสมการการเคลื่อนที่ ในช่วงเวลาเล็กๆ Δt (Δt = 0.0005 *ps*) เคลื่อนอนุภาคไปในทิศทางของแรง จากนั้นเขียนพิกัดและความเร็วโมเลกุลในแฟ้มข้อมูลเพื่อวิเคราะห์ภายหลัง จำนวนรอบในการคำนวณขึ้นกับสมบัติที่สนใจ สมบัติที่คำนวณจากการจำลองโมเลกุลพลวัต เช่น สัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient, *D*) สัมประสิทธิ์ความหนืด

(viscosity coefficient, η) และฟังก์ชันสหสัมพันธ์เวลา (time correlation function) เป็นต้น

การศึกษาฟีนอลโดยการจำลองมอนติ-คาร์โลและโมเลกุลพลวัต

อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่มีส่วนประกอบเป็นหมู่แอโรแมติกได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเช่นเดียวกับกรณีพันธะไฮโดรเจน เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่าง π-อิเล็กตรอน พบมากในโมเลกุลโปรตีนและ DNA [25,26] ตัวอย่างที่ชัดเจนที่สุดคือการที่ π-อิเล็กตรอนของคู่เบสในโครงสร้างฮีลิกซ์ (helix) ของ DNA เกิดอันตรกิริยาดึงดูดกันเมื่อซ้อนทับกัน ทำให้เพิ่มเสถียรภาพให้กับโครงสร้างดังกล่าว เรียกอันตรกิริยาพวกนี้ว่า อันตรกิริยา $\pi-\pi$ ต้นแบบของอันตรกิริยา $\pi-\pi$ คือ เบนซีนไดเมอร์ ซึ่งมีรูปทรงทางเรขาคณิตที่เสถียรที่สุดได้หลายแบบ โดยแต่ละแบบมีพลังงานอันตรกิริยาค่อนข้างอ่อน รูปทรงทางเรขาคณิตที่เสถียรที่สุดของเบนซีนไดเมอร์ในสถานะแก๊สได้แก่ โครงสร้างเลื่อนขนาน (parallel displaced structure) และโครงสร้างรูปตัวที (T-shaped structure) ซึ่งโครงสร้างทั้งสองมีพลังงานอันตรกิริยาพอ ๆ กัน การที่เทคนิคทางสเปกโทรสโกปีก้าวหน้ามากขึ้น ทำให้สามารถพิสูจน์โครงสร้างของกลุ่มโมเลกุลที่มีอันตรกิริยา $\pi-\pi$ ในสถานะแก๊สได้ดีขึ้น เช่น วิธีโรเทชันนัลโคฮีเรนท์สเปกโทรสโกปี (rotational coherent spectroscopy) [27] เป็นต้น

ผู้เขียนสนใจฟีนอลและกลุ่มของโมเลกุลฟีนอล [28] เพราะโครงสร้างของมันมีส่วนที่เป็นวงแอโรแมติก (aromatic ring) และหมู่ฟังก์ชัน $O-H$ อยู่ด้วยกันดังรูปที่ 7.29



Geometry of phenol with atom numbering system.

รูปที่ 7.29

ทำให้พันธะไฮโดรเจนและอันตรกิริยา $\pi-\pi$ ต่างก็มีส่วนในการกำหนดโครงสร้างที่เสถียรที่สุดของไดเมอร์และไตรเมอร์ ยิ่งไปกว่านั้น ผู้เขียนสนใจศึกษาโครงสร้าง

ของฟีนอลเหลวและโครงสร้างการไฮเดรตของฟีนอล เปรียบเทียบกับของกรดเบนโซอิก วัตถุประสงค์และวิธีการศึกษาระบบฟีนอล สรุปได้ดังนี้

1. สร้างฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุลสำหรับฟีนอลโดยใช้วิธี T-model เพื่อศึกษารูปทรงทางเรขาคณิตที่เสถียรที่สุดของฟีนอลไดเมอร์และไตรเมอร์ ตลอดจนสารประกอบฟีนอล-น้ำ 1 : 1 ในสถานะแก๊ส โดยเปรียบเทียบผลที่ได้กับการคำนวณแอบบินิชิโอที่ระดับ MP2

2. คำนวณสมบัติเชิงโครงสร้างและพลังงานของฟีนอลเหลวและฟีนอลมอนอเมอร์ในสารละลายที่เป็นน้ำ โดยวิธีกลศาสตร์เชิงสถิติ

การวิจัยดำเนินในลักษณะคล้ายกับกรณีแอมโมเนียไดเมอร์และกรดเบนโซอิก ได้ผลสรุปดังนี้

1. การสร้างฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุลเทสท์พาร์ทิเคิล ได้พารามิเตอร์ประจำอะตอมดังตารางที่ 7.8

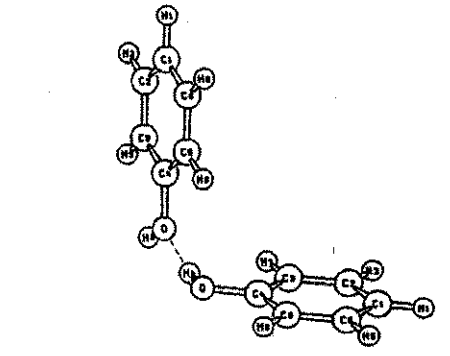
ตารางที่ 7.8 พารามิเตอร์ประจำอะตอม T-model สำหรับฟีนอล

Atom	σ_i	ρ_i	q_i
O	1.122591	0.248594	−0.667863
C1	1.201071	0.277213	−0.202844
C2	1.276142	0.236488	−0.053883
C3	1.091620	0.358983	−0.504382
C4	1.278229	0.172507	0.602824
C5	1.189580	0.295535	−0.352276
C6	1.053884	0.339821	−0.171089
H1	−0.067537	0.331718	0.138852
H2	−0.013789	0.303927	0.165180
H3	0.040251	0.262547	0.199031
H4	−0.177958	0.267606	0.452293
H5	0.017042	0.278423	0.205855
H6	−0.004693	0.284322	0.188302

$C_6 = 1.43$ for phenol–phenol interaction.
$C_6 = 0.70$ for phenol–water 1:1 complex.

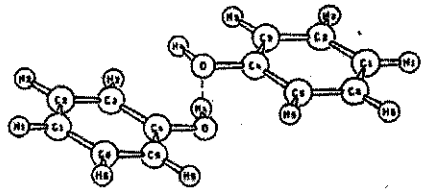
จากประจุบนอะตอมพบว่า โมเมนต์ขั้วคู่ของฟีนอลเป็น 1.41 D ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลอง

2. การคำนวณรูปทรงทางเรขาคณิตที่ให้พลังงานต่ำสุดสัมบูรณ์และพลังงานต่ำสุด
เฉพาะที่ โดยใช้พารามิเตอร์ประจำอะตอมในตารางที่ 7.8 และวิธีควอไซ-นิวตัน ได้ผล
ดังรูปที่ 7.30 ในที่นี้แสดงเฉพาะ 3 รูปที่มีพลังงานต่ำสุดเท่านั้น



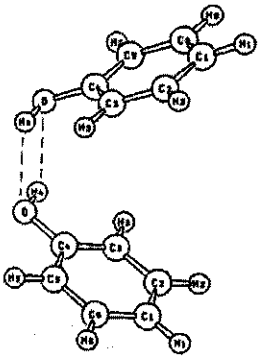
-A-

ΔE	-31.31
O-O	2.97
O-H4	2.03
	3.72
C1-C1	7.98
C4-C4	4.29
O-O-H4	6.25
	138.23



-B-

ΔE	-28.72
O-O	2.97
O-H4	2.03
	3.74
C1-C1	9.78
C4-C4	4.69
O-O-H4	4.62
	140.62



-C-

ΔE	-27.13
O-O	2.74
O-H4	2.25
	2.31
C1-C1	6.45
C4-C4	3.95

Energy optimized phenol dimer geometries and interaction energies (ΔE in kJ/mol) as well as selected characteristic distances (in Å) and angles (in °) derived from the T-model potential. X = center of the phenyl ring.

รูปที่ 7.30

ในกรณีไดเมอร์พบว่า รูปทรงทางเรขาคณิตที่ให้พลังงานต่ำสุดสัมบูรณ์ (รูป A) มีลักษณะเชิงตั้งฉาก โดยพันธะไฮโดรเจน $O-H\ldots O$ ทำหน้าที่เชื่อมมอนอเมอร์ทั้งสอง ที่ระยะพันธะ 2.97 $\AA$ และมุมพันธะ $O\hat{O}H_4$ เป็น 6.25 องศา พลังงานอันตรกิริยา

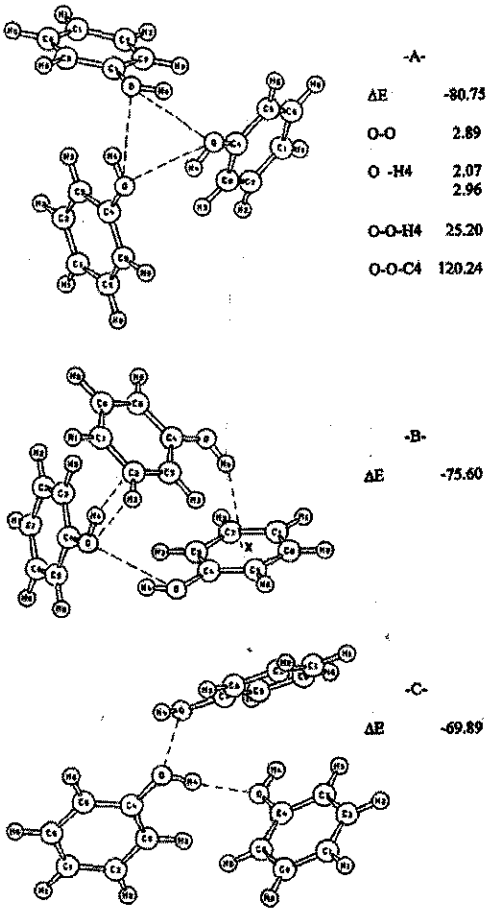
สำหรับรูป **A** คำนวณโดยวิธี T-model เป็น –31.31 $kJ\,mol^{-1}$ การทดลองโดยวิธีโรเทชันนัลโคฮีเรนท์สเปกโทรสโกปี [27] ให้ผลใกล้เคียงกันคือ ระยะพันธะ $O-H\ldots O$ เป็น 3.05 $\AA$ ซึ่งยาวกว่าผลจากการคำนวณเพียงเล็กน้อย ส่วนมุม $O\hat{O}H_4$ ในการทดลองกำหนดให้เป็นศูนย์องศา

รูปทรงทางเรขาคณิตที่เสถียรรองลงมาคือรูป **B** ซึ่งพบว่ามีระยะพันธะไฮโดรเจน $O-H\ldots O$ เท่ากับรูป **A** และมีพลังงานอันตรกิริยาสูงกว่ารูป **A** เล็กน้อย คือ –28.72 $kJ\,mol^{-1}$ สาเหตุที่รูป **B** มีพลังงานสูงกว่ารูป **A** เนื่องจากฟีนอลในรูป **A** จัดเรียงตัวในลักษณะที่สามารถเกิดอันตรกิริยา $\pi-\pi$ ได้ดีกว่ารูป **B** ในขณะที่รูป **B** เกิดเฉพาะพันธะไฮโดรเจน $O-H\ldots O$ เท่านั้น

รูปทรงทางเรขาคณิต **C** เสถียรน้อยกว่ารูป **B** เล็กน้อย รูป **C** ประกอบด้วยพันธะไฮโดรเจน $O-H\ldots O$ แบบวงและเสริมด้วยอันตรกิริยา $\pi-\pi$ โดยมีพลังงานอันตรกิริยาเป็น –27.13 $kJ\,mol^{-1}$ เหตุที่รูป **C** ซึ่งมีอันตรกิริยา $\pi-\pi$ แต่เสถียรน้อยกว่ารูป **A** เนื่องจากการจัดเรียงตัวของมอนอเมอร์ในรูป **C** อยู่ในลักษณะที่เกิดการผลักกันระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอนและนิวเคลียสกับนิวเคลียสมากกว่ารูป **A**

ผู้เขียนได้ตรวจสอบรูปทรงทางเรขาคณิตของฟีนอลไดเมอร์รูป **A**, **B** และ **C** โดยการคำนวณแอบบินิชิโอที่ระดับ MP2 โดยใช้เซตของเวกเตอร์ฐานขนาดปานกลาง เนื่องจากฟีนอลเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ ได้ผลการคำนวณไม่ต่างจากกรณีวิธี T-model

เพื่อตรวจสอบฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุลเทสท์พาร์ทิเคิล เมื่อกลุ่มโมเลกุลที่มีพันธะไฮโดรเจนและอันตรกิริยา $\pi-\pi$ มีขนาดใหญ่ขึ้น ผู้เขียนทดลองคำนวณโครงสร้างที่เสถียรที่สุดของฟีนอลไตรเมอร์ ผลการคำนวณแสดงในรูปที่ 7.31



The most stable phenol trimer geometries and interaction energy (ΔE in kJ/mol) as well as selected characteristic distances (in Å) and angles (in °) obtained from the T-model potential. X = center of the phenyl ring.

รูปที่ 7.31

ผลปรากฏว่ารูปทรงทางเรขาคณิตที่เสถียรที่สุดคือรูป A ซึ่งประกอบด้วยพันธะไฮโดรเจน $O-H\ldots O$ เรียงกันเป็นวงสามเหลี่ยม คล้ายกับไตรเมอร์ของน้ำ [29] และไฮโดรเจนฟลูออไรด์ [30] อย่างไรก็ตาม รูป A ของฟีนอล เสถียรกว่า เนื่องจากลักษณะการจัดเรียงตัวของฟีนอลมอนอเมอร์ในรูป A เสริมให้เกิดอันตรกิริยาชนิด $C-H\ldots\pi$ รูปแบบการเกิดอันตรกิริยา $C-H\ldots\pi$ พบในกรณีเบนซีนไดเมอร์รูปตัวที (T-shaped) เช่นกัน ฟีนอลไตรเมอร์รูป A มีระยะพันธะไฮโดรเจน $O-H\ldots O$ เป็น 2.89 $\AA$ และมีพลังงานอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลเป็น $-80.75\ kJ\ mol^{-1}$ ซึ่งระยะพันธะไฮโดรเจนนี้สั้นกว่า

ฟีนอลไดเมอร์ เนื่องจากการจัดตัวของมอนอเมอร์ในไตรเมอร์หนาแน่นมากกว่า รูปทรงทางเรขาคณิต **B** และ **C** แตกต่างจากรูป **A** เล็กน้อยจึงไม่อภิปรายในรายละเอียด

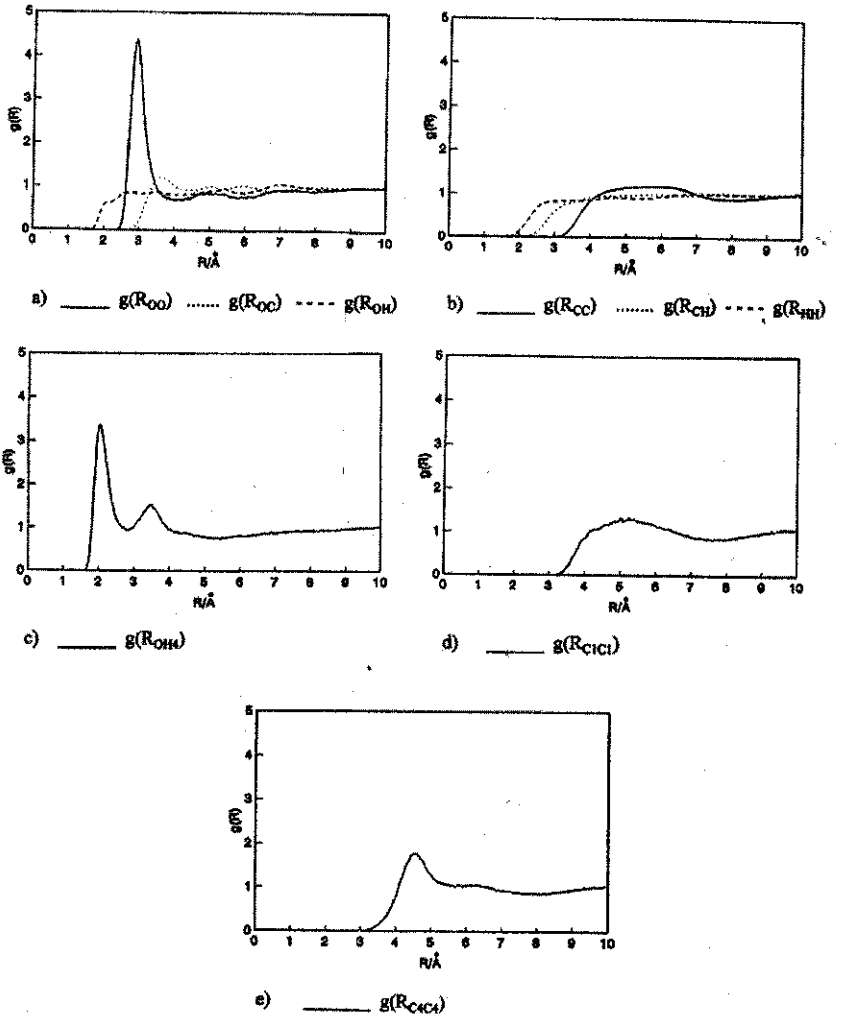
การจำลองโมเลกุลฟีนอลเหลว

การจำลองโมเลกุลพลวัตตามแนวคิดของกิบส์ถือว่าเป็นออนซอมเบิลชนิดไมโครคานอนิเคิลซึ่งให้ *NVE* คงที่ การจำลองฟีนอลเหลว [28] มีจุดประสงค์หลักเพื่อพิสูจน์โครงสร้างและพลังงานเปรียบเทียบกับรายงานการทดลองสำหรับของเหลวที่มีโครงสร้างคล้ายกัน การศึกษาทำที่อุณหภูมิ 330 K และ 360 K โดยใช้ฟีนอลมอนอเมอร์ 216 โมเลกุล บรรจุในภาชนะรูปลูกบาศก์ที่มีสมบัติเป็นไปตามเงื่อนไขขอบเป็นคาบ ประมาณให้ความหนาแน่นของฟีนอลเหลวเป็น 1 $g\ cm^{-3}$ ที่ทุกอุณหภูมิ การกำหนดความหนาแน่นดังกล่าว ทำให้ความกว้างของกล่องลูกบาศก์เป็น 32.3 $\AA$ ให้ขั้นเวลาที่ใช้ในการหาผลเฉลยสมการการเคลื่อนที่เป็น 0.0005 ps และการนำระบบเข้าสู่สมดุลใช้ 8,000 ขั้นเวลา และหลังจากระบบเข้าสู่สมดุลแล้วใช้อีก 10,000 ขั้นเวลา เพื่อคำนวณสมบัติเชิงโครงสร้าง เช่น $g(r)$ และ $n(r)$ สมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์และสมบัติเชิงพลวัต ผลการคำนวณพลังงานศักย์และความดันของฟีนอลเหลวแสดงในตารางที่ 7.9

ตารางที่ 7.9 พลังงานศักย์ ความดัน และสัมประสิทธิ์การแพร่ของฟีนอลเหลว

T (K)	ΔE_{pot} (kJ/mol)	P (atm)	D (10^{-5} cm^2/s)
334	−55.55	252	0.75
362	−52.84	569	1.36

พลังงานศักย์ของฟีนอลเหลวที่อุณหภูมิ 334 K เป็น -55.55 $kJ\ mol^{-1}$ สอดคล้องกับกับ ΔH_{vap} ที่ 298 K ซึ่งมีค่าเป็น -57.82 $kJ\ mol^{-1}$ [31] ผลการคำนวณ $g(r)$ แสดงในรูปที่ 7.32



Intermolecular pair correlation functions $g(R)$ for liquid phenol derived from MD at 334 K.

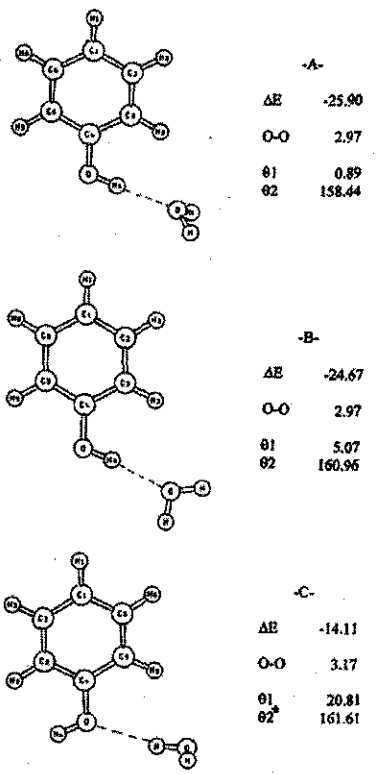
รูปที่ 7.32

เนื่องจากความสูงและตำแหน่งของยอด $g(r)$ ที่อุณหภูมิทั้งสองไม่ต่างกันมากนัก จึงอภิปรายเฉพาะที่อุณหภูมิ 334 K เท่านั้น ในการวิเคราะห์โครงสร้างของพันธะ-ไฮโดรเจนใช้เฉพาะ $g(r_{O-O})$ และ $g(r_{O-H4})$ เท่านั้น ตำแหน่งของยอด $g(r_{O-O})$ พบที่ 2.97 $\AA$ ซึ่งเทียบได้กับระยะพันธะไฮโดรเจน $O-H\ldots O$ ในฟีนอลไดเมอร์ **A** และ **B** ในรูปที่ 7.30 การอินทิเกรต $g(r_{O-O})$ ตามสมการ (7.50) ไปที่ $r_{O-O}=2.97\ \AA$ แสดงว่ามีโมเลกุลฟีนอลเฉลี่ย 0.7 โมเลกุล ที่เกิดพันธะไฮโดรเจน $O-H\ldots O$ ขณะที่การอินทิกรตไปที่ $r_{O-O}=4.00\ \AA$ แสดงว่ามีโมเลกุลฟีนอลเฉลี่ย 2 โมเลกุล ในชั้นซอลเวชันที่ 1 (first solvation shell) สำหรับ $g(r_{O-H})$ ปรากฏว่ามียอดสองยอดแยก

จากกันชัดเจนที่ $r_{O-H4} = 2.1\ \AA$ และ $3.5\ \AA$ ยอดแรกเป็นระยะ $O...H4$ ในพันธะไฮโดรเจน $O-H...O$ และยอดหลังเป็นระยะ $O...H4$ ที่ไม่เกิดพันธะไฮโดรเจน ซึ่งอยู่ในระยะที่ไกลออกไป ผลการจำลองโมเลกุลพลวัตแสดงว่า โดยเฉลี่ยโมเลกุลในโครงสร้างฟีนอลเหลวมีการจัดตัวระหว่างฟีนอลไดเมอร์ **A** และ **B** มากกว่าที่จะเป็น **C**

การศึกษาโครงสร้างการไฮเดรตของฟีนอลในน้ำ

เนื่องจากผู้เขียนต้องการศึกษาโครงสร้างการไฮเดรตของฟีนอล ทำให้ต้องตรวจสอบรูปทรงทางเรขาคณิตที่เสถียรที่สุดของสารเชิงซ้อนฟีนอล-น้ำ 1 : 1 (phenol-H_2O 1 : 1 complex) โดยใช้วิธีเดียวกับที่ได้กล่าวมาแล้ว ได้ผลการคำนวณดังรูปที่ 7.33



Energy optimized phenol--water 1:1 complex geometries and interaction energy (ΔE in kJ/mol) as well as the O...O distances (in Å) and $\theta 1$, $\theta 2$ and $\theta 2^*$ (in °) obtained from the T-model potential. $\theta 1 = \angle O...O-H$; $\theta 2$ = angle between O...O axis and the dipole moment vector of water; $\theta 2^*$ = angle between O...O axis and the vector bisecting the $\angle H4-O-C4$ angle.

รูปที่ 7.33

ผลการคำนวณแสดงว่า รูปที่เสถียรที่สุดของสารเชิงซ้อนฟีนอล-น้ำ 1 : 1 คือ รูป **A** ซึ่งมี $O-H_4$ ของฟีนอล ทำหน้าที่เป็นตัวให้โปรตอน และ O ของน้ำเป็นตัวรับโปรตอน ระยะพันธะ $O-H_4...O$ เป็น 2.97 $\AA$ และพลังงานพันธะไฮโดรเจนเป็น -25.90 $kJ\,mol^{-1}$ รูป **A** ได้รับการยืนยันจากข้อมูลการทดลองทางสเปกโทรสโกปี และการคำนวณแอบบินิชิโอว่าเป็นรูปที่เสถียรที่สุด [32] พลังงานอันตรกิริยาที่คำนวณโดยวิธี MP2 เป็น -25.41 $kJ\,mol^{-1}$ ที่ระยะพันธะไฮโดรเจน $O-H_4...O$ เท่ากับ 2.94 $\AA$ สารเชิงซ้อนฟีนอล-น้ำ 1 : 1 รูป **B** เสถียรน้อยกว่ารูป **A** เล็กน้อยเนื่องจากเกิดแรงผลักอ่อน ๆ ระหว่าง H_3 ของฟีนอลและไฮโดรเจนของน้ำ ส่วนรูป **C** เป็นรูปที่เสถียรน้อยที่สุด เนื่องจากหมู่ฟังก์ชัน $O-H$ ของฟีนอลทำหน้าที่เป็นตัวรับโปรตอน และน้ำทำหน้าที่เป็นตัวให้โปรตอน โดยรูป **C** มีพลังงานเพียง -14.11 $kJ\,mol^{-1}$

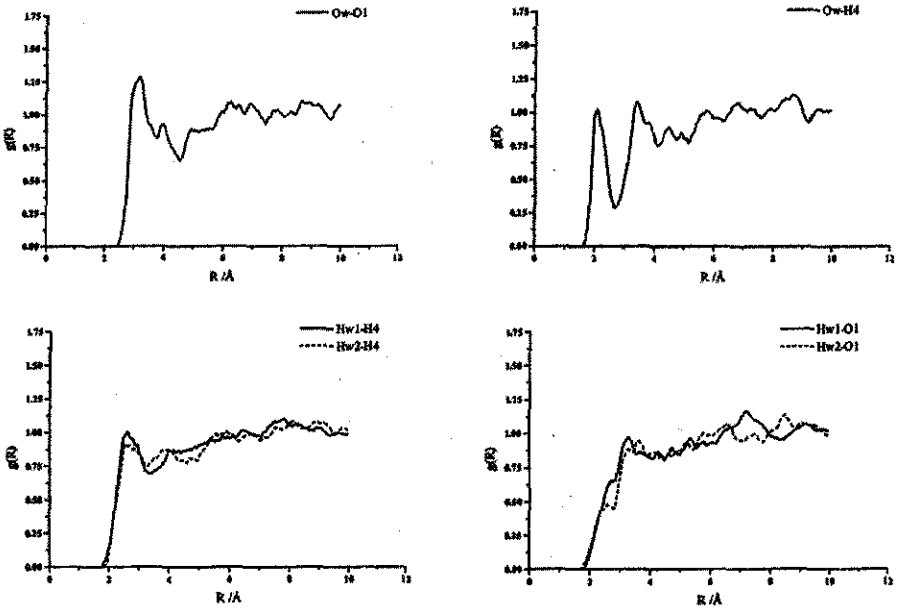
ผลการวิจัยที่นำเสนอถึงตอนนี้พอสรุปได้ว่า โมเลกุลกรดเบนโซอิกและฟีนอลมีหมู่ฟังก์ชัน $O-H$ ที่ทำหน้าที่เป็นตัวให้โปรตอนได้ดีกว่าน้ำมาก ทั้งนี้เนื่องจากหมู่ฟังก์ชัน $O-H$ ในโมเลกุลทั้งสองเชื่อมต่อกับวงแอโรแมติก ทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนในลักษณะที่ทำให้เกิดขั้วในพันธะโคเวเลนท์ $O-H$ มากขึ้น และเนื่องจากโมเลกุลกรดเบนโซอิกมีหมู่ $C=O$ อยู่ด้วย ทำให้เกิดการเหนี่ยวนำและมีการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนในโครงสร้างได้ดีกว่าฟีนอล ส่งผลให้หมู่ฟังก์ชัน $O-H$ ในกรดเบนโซอิกเป็นตัวให้โปรตอนที่ดีกว่าฟีนอล

จากการพิสูจน์โครงสร้างของฟีนอลไดเมอร์และไตรเมอร์ ตลอดจนสารเชิงซ้อนฟีนอล-น้ำ 1 : 1 ในสถานะแก๊ส เปรียบเทียบกับข้อมูลทางทฤษฎีและการทดลอง ทำให้มั่นใจว่า ฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุลเทสท์พาร์ทิเคิลที่สร้างขึ้น มีความแม่นยำเพียงพอที่จะศึกษาฟีนอลในสารละลายที่เป็นน้ำต่อไป

การศึกษาโครงสร้างและพลังงานการไฮเดรตของฟีนอลในน้ำ ทำโดยนำฟีนอล-มอนอเมอร์วางไว้ ณ ตำแหน่งกึ่งกลางของภาชนะทรงลูกบาศก์ ซึ่งมีสมบัติตามเงื่อนไขขอบเป็นคาบ โดยให้ระนาบของโมเลกุลฟีนอลซ้อนทับกับระนาบ XY ที่ Z = 0 จากนั้นบรรจุน้ำ 122 โมเลกุล ลงไปในภาชนะ โดยให้ความหนาแน่นของน้ำคงที่ที่ 1 $g\,cm^{-3}$ การกำหนดให้ความหนาแน่นคงที่ ทำให้ความกว้างของกล่องเป็น 15.5 $\AA$

การจำลองเชิงโมเลกุล เริ่มจากนำระบบเข้าสู่สมดุล จากนั้นคำนวณสมบัติของระบบที่ $298\,K$

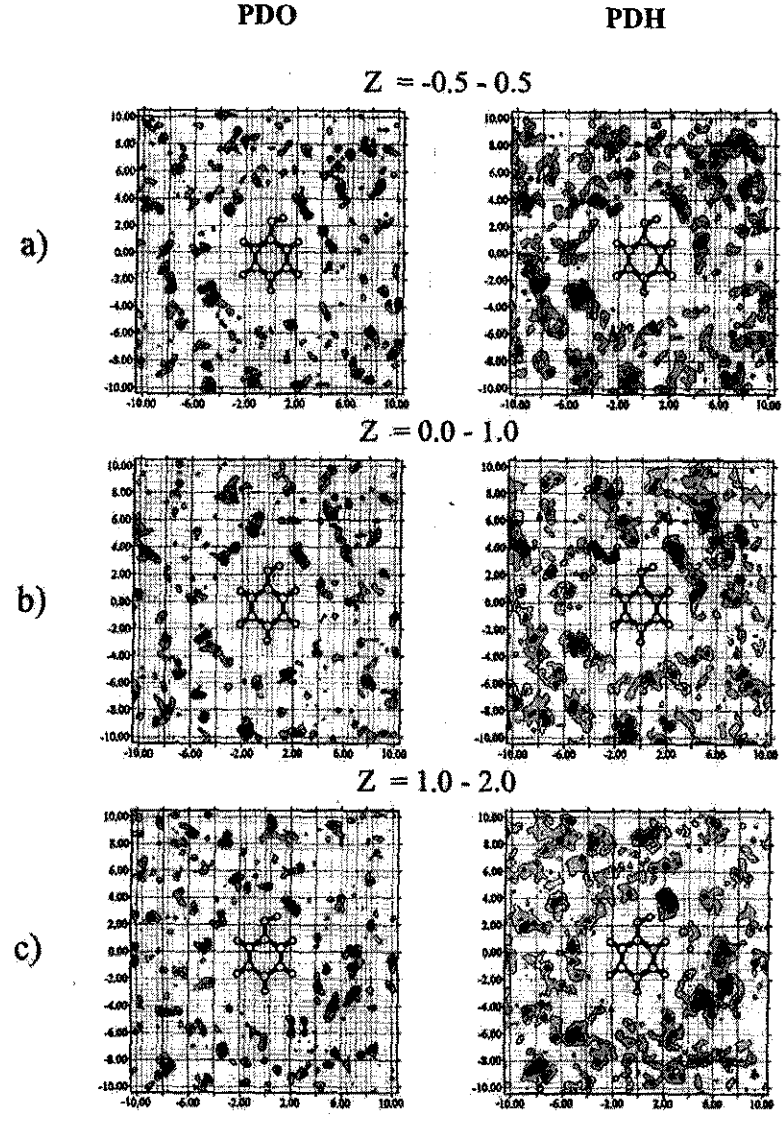
การวิเคราะห์โครงสร้างการไฮเดรตใช้ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมีในรูปที่ 7.34 โดยกรณีนี้สนใจเฉพาะที่เกี่ยวข้องกับการสร้างพันธะไฮโดรเจนเท่านั้น



รูปที่ 7.34

$g(r_{Ow-O1})$ ในรูปที่ 7.34 แสดงยอดสองยอดแยกจากกันอย่างชัดเจน ยอดแรกเกิดที่ตำแหน่ง r_{Ow-O1} ระหว่าง $3.01\,Å$ ถึง $3.21\,Å$ ซึ่งสัมพันธ์กับการเกิดพันธะไฮโดรเจน $O-H\ldots O_w$ ส่วนยอดที่สองเกิดที่ตำแหน่ง $4.0\,Å$ สัมพันธ์กับระยะ $O\ldots O_w$ ที่มิได้เกี่ยวข้องกับการเกิดพันธะไฮโดรเจน การอินทิเกรต $g(r_{Ow-O1})$ ในช่วง r_{Ow-O1} ระหว่าง $3.01\,Å$ ถึง $3.21\,Å$ แสดงว่ามีน้ำประมาณ 1 - 2 โมเลกุลที่สัมผัสโดยตรงกับหมู่ฟังก์ชัน $O-H$ ของฟีนอล ซึ่งมากกว่ากรณีของกรดเบนโซอิกเล็กน้อย $g(r_{Hw1-O1})$ และ $g(r_{Hw2-O1})$ แสดงว่าออกซิเจนที่หมู่ฟังก์ชัน $O-H$ ของฟีนอลเป็นตัวรับโปรตอนที่ไม่ดีนัก ซึ่งสอดคล้องกับกรณีของกรดเบนโซอิก $g(r_{Ow-H1})$ ในรูปที่ 7.34 มีโครงสร้างสูงชันน้อยกว่ากรณีกรดเบนโซอิก ยืนยันว่า หมู่ฟังก์ชัน $O-H$ ในฟีนอล มีความสามารถในการสร้างพันธะไฮโดรเจนกับน้ำได้ไม่ดีเท่ากรดเบนโซอิก ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว

ใช้แผนที่ความหนา-แน่นความน่าจะเป็น PDO และ PDH ซึ่งแสดงในรูปที่ 7.35 แสดงโครงสร้างการไฮเดรตฟีนอลในสามมิติ



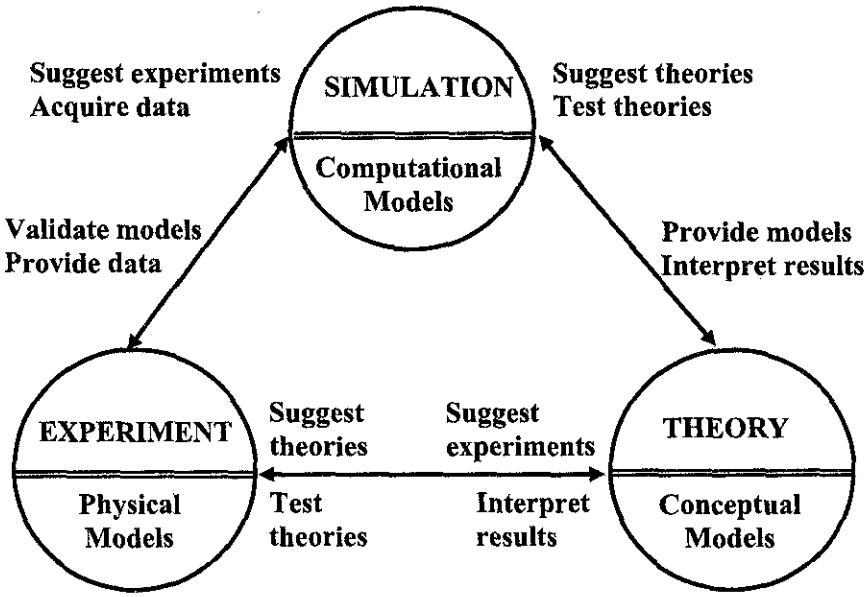
รูปที่ 7.35

จาก PDO และ PDH ในรูปที่ 7.35 แสดงว่า การไฮเดรตหมู่ฟังก์ชัน $O-H$ ของฟีนอลเกิดได้ดีที่สุดในชั้นที่ $Z = 0-1$ $\AA$ และ $1-2$ $\AA$ และเนื่องจากเส้นชั้นความสูงกรณีของกรดเบนโซอิกมีความเข้มมากกว่าของฟีนอล แสดงว่าหมู่ฟังก์ชัน $O-H$ ของกรดเบนโซอิกสามารถตรึงโมเลกุลของน้ำได้ดีกว่าด้วย

สรุปว่า หมู่ฟังก์ชัน $O-H$ ที่เชื่อมกับวงแอโรแมติกมีแนวโน้มที่จะเป็นตัวให้โปรตอนในพันธะไฮโดรเจนที่ดี เนื่องจากวงแอโรแมติกสามารถเหนี่ยวนำให้พันธะ $O-H$ มีความเป็นขั้วสูงขึ้น นอกจากนั้น ถึงแม้ว่าอันตรกิริยาที่เกี่ยวกับ π-อิเล็กตรอนจะค่อนข้างอ่อน วงแอโรแมติกยังอาจมีส่วนในการกำหนดโครงสร้างที่เสถียรที่สุดของกลุ่มโมเลกุลได้

7.4 สรุป

ในปัจจุบัน ความก้าวหน้าทางเทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์ก่อให้เกิดความเปลี่ยนแปลงอย่างมากในทุกวงการ การวิจัยทางวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์ ได้รับผลประโยชน์โดยตรงจากการพัฒนานี้ ส่งผลให้รูปแบบการวิจัยในสาขาดังกล่าวเปลี่ยนไป เช่น ในอดีตวิชาเคมีอาศัยการทดลองหรือการสังเกตปรากฏการณ์ธรรมชาติเป็นพื้นฐานในการสร้างทฤษฎี ทฤษฎีที่สร้างขึ้นถูกนำไปทดสอบและตรวจสอบ ตลอดจนใช้เสนอแนะหรือสนับสนุนการทดลอง ทฤษฎีที่สามารถอธิบายปรากฏการณ์ใหม่ ๆ ที่มีผู้ค้นพบได้ จะคงอยู่และได้รับการพัฒนาต่อไป พัฒนาการของคอมพิวเตอร์ทำให้เกิดรูปแบบใหม่ในการวิจัยคือ การจำลองสถานะการณ์ (simulations) ซึ่งเป็นอีกช่องทางหนึ่งในการเชื่อมโยงการทดลองและทฤษฎี การเชื่อมโยงระหว่างการทดลองและทฤษฎี โดยการจำลองสถานะการณ์ แสดงในรูปที่ 7.36



A Model of Modern Science and Engineering

รูปที่ 7.36

สำหรับวิชาเคมี การใช้คอมพิวเตอร์ทั้งที่เป็นหลักและเป็นส่วนเสริม มีพัฒนาการควบคู่ไปกับเทคโนโลยีคอมพิวเตอร์ เนื่องจากขนาดของระบบเคมีที่นำมาศึกษาและ

ความแม่นยำในการคำนวณถูกกำหนดโดยสมรรถนะของคอมพิวเตอร์ ในปัจจุบัน วิชาเคมีเชิงคำนวณ (computational chemistry) ได้รับการยอมรับให้เป็นแขนงหนึ่งของวิชาเคมี วิชานี้ใช้ความรู้ทางฟิสิกส์และคณิตศาสตร์ขั้นสูง เพื่อศึกษาปฏิกิริยาหรือตอบปัญหาในระบบเคมี วิชาวิธีวิเคราะห์เชิงตัวเลขเป็นคณิตศาสตร์แขนงหนึ่งที่ถูกนำมาประยุกต์ในวิชาเคมีเชิงคำนวณอย่างเป็นรูปธรรม ซึ่งหนังสือเล่มนี้นำเสนอเฉพาะวิธีที่เป็นพื้นฐานสำคัญเท่านั้น ทั้งนี้ เพื่อกระตุ้นให้ผู้สนใจนำไปใช้เป็นแนวทางในการค้นคว้าและประยุกต์ในการวิจัยที่ไม่สลับซับซ้อนนักได้ด้วยตนเอง

ในบทที่ 7 ผู้เขียนเสนอผลการวิจัยบางส่วนของผู้เขียนซึ่งล้วนใช้วิธีการเชิงตัวเลขและเกี่ยวข้องกับการสร้างและทดสอบฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุล โดยเน้นการพิสูจน์โครงสร้างที่เสถียรที่สุดของโมเลกุลที่มีอันตรกิริยาแบบอ่อน เช่น พันธะไฮโดรเจนและอันตรกิริยา $\pi - \pi$ ในสถานะแก๊ส ในของเหลวบริสุทธิ์และในสารละลาย ตลอดจนการประยุกต์ฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุลเทสท์พาร์ทิเคิล ในการจำลองเชิงโมเลกุล เช่น วิธีมอนติ-คาร์โลและโมเลกุลพลวัต เริ่มจากผู้เขียนเสนอแนวคิดในการพิจารณาความสลับซับซ้อนของระบบเคมี ทั้งนี้เนื่องจากนักเคมีมีแนวโน้มที่จะประยุกต์วิธีการทางเคมีเชิงคำนวณกับระบบที่มีขนาดใหญ่ โดยมิได้คำนึงถึงข้อจำกัดต่าง ๆ ทางทฤษฎี เช่น การใช้การประมาณลักษณะต่าง ๆ เพื่อให้ได้ผลเฉลย ด้วยเหตุนี้ ผู้เขียนจึงเสนอทฤษฎีและการประมาณที่สำคัญ ๆ ตลอดจนข้อจำกัดต่าง ๆ ในการคำนวณแอบบินิชิโอพอสังเขป การคำนวณนี้มีพื้นฐานเป็นทฤษฎีควอนตัม ซึ่งนักศึกษาและผู้สนใจควรศึกษาเพิ่มเติมในรายละเอียดจากเอกสารอ้างอิงท้ายบท หากต้องการใช้วิธีการคำนวณดังกล่าวอย่างจริงจัง ผู้เขียนแสดงการประยุกต์ฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุลเทสท์พาร์ทิเคิล ซึ่งผู้เขียนมีส่วนในการพัฒนาให้เหมาะกับระบบเคมีที่มีพันธะไฮโดรเจนและอันตรกิริยา $\pi - \pi$ การศึกษาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดของแอมโมเนียไดเมอร์และกลุ่มโมเลกุลไฮดรอกซิลเอมีน เป็นอีกตัวอย่างที่ชี้ให้เห็นถึงความจำเป็นที่ผู้วิจัยต้องมีพื้นฐานทางทฤษฎีและประสบการณ์เพียงพอ ที่จะเลือกวิธีการคำนวณให้เหมาะสมกับขนาดและธรรมชาติของปัญหา และความจำเป็นในการตรวจสอบผลการคำนวณเทียบกับผลการทดลองตลอดเวลา นอกจากนั้น การศึกษาแอมโมเนียไดเมอร์แสดงให้เห็นศักยภาพของการวิจัยเคมีเชิงคำนวณ ซึ่งหากประยุกต์ด้วยความรู้ความ

เข้าใจและอย่างระมัดระวังแล้ว จะสามารถตอบคำถามที่เกิดขึ้นในการทดลองได้อย่างเป็นระบบและมีเหตุผล

การประยุกต์ฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุลเทสท์พาร์ทิเคิลกับการจำลองเชิงโมเลกุลเป็นอีกหัวข้อหนึ่งที่ได้นำเสนอในบทที่ 7 โดยผู้เขียนกล่าวถึงแนวคิดทางกลศาสตร์เชิงสถิติโดยย่อ จากนั้น เสนอแนวทางในการคำนวณสมบัติเชิงโครงสร้างในของเหลวบริสุทธิ์และสารละลาย ทั้งนี้ผู้เขียนมิได้คาดหวังว่าหลังจากที่ได้ศึกษาเนื้อหาในบทที่ 7 แล้ว นักศึกษาและผู้อ่านจะสามารถดำเนินการวิจัยโดยใช้การจำลองเชิงโมเลกุลเป็นเครื่องมือได้ ดังนั้น การนำเสนอจึงเป็นไปในลักษณะที่แสดงผลการตีความที่ได้จากการจำลองเชิงโมเลกุล ในที่นี้เน้นสมบัติเชิงโครงสร้าง เช่น ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมีและแผนที่ความหนาแน่นความน่าจะเป็น ซึ่งสามารถใช้จินตนาการได้ง่าย

ผลการวิจัยโมเลกุลที่มีวงแอโรแมติกเชื่อมต่อกับหมู่ฟังก์ชันที่เป็นตัวให้โปรตอนแสดงว่า โมเลกุลกรดเบนโซอิกและฟีนอลมีหมู่ฟังก์ชัน $O-H$ ที่ทำหน้าที่เป็นตัวให้โปรตอนได้ดีกว่าน้ำมาก ทั้งนี้เนื่องจากหมู่ฟังก์ชัน $O-H$ ในโมเลกุลทั้งสองเชื่อมต่อกับวงแอโรแมติก ทำให้การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนในลักษณะที่ทำให้เกิดขั้วในพันธะโคเวเลนท์ $O-H$ เกิดได้ดีขึ้น และเนื่องจากโมเลกุลกรดเบนโซอิกมีหมู่ฟังก์ชัน $C=O$ อยู่ด้วย ทำให้เกิดการเหนี่ยวนำและเกิดการการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนในโครงสร้างได้ดีกว่าฟีนอล ส่งผลให้หมู่ฟังก์ชัน $O-H$ ในกรดเบนโซอิกเป็นตัวให้โปรตอนที่ดีกว่าฟีนอล ผลการวิจัยเสนอต่อไปด้วยว่า ถึงแม้ว่าอันตรกิริยาที่เกี่ยวกับ π-อิเล็กตรอนจะค่อนข้างอ่อน วงแอโรแมติกอาจมีส่วนในการกำหนดโครงสร้างที่เสถียรที่สุดของกลุ่มโมเลกุลได้ เนื่องจากวงแอโรแมติกสามารถทำหน้าที่เป็นตัวรับโปรตอนในพันธะไฮโดรเจนได้

เพื่อให้ผู้อ่านและผู้สนใจได้ศึกษาการเขียนโปรแกรมการวิจัยเคมีเชิงคำนวณขั้นสูงที่ใช้เทคนิคซึ่งได้นำเสนอในบทก่อน ๆ ผู้เขียนได้เตรียมโปรแกรมพร้อมแฟ้มข้อมูลเข้าไว้ที่ http://alpha1000.sut.ac.th เพื่อให้นักศึกษาและผู้สนใจสำเนาไปทดลองใช้หรือดัดแปลงให้เหมาะกับปัญหาของตนได้ ผู้เขียนยินดีให้คำปรึกษาในเรื่องที่เกี่ยวข้องกับทฤษฎีและการประยุกต์โปรแกรมคอมพิวเตอร์ โดยส่งไปรษณีย์อิเล็กทรอนิกส์ไปที่ kritsana@ccs.sut.ac.th

เอกสารอ้างอิงบทที่ 7

[1] Clementi, E., *Lecture Notes in Chemistry: Computational Aspects for Large Chemical Systems*, Berlin, 1980.

[2] Sagarik, K., *J. Mol. Struct. (Theochem)* **465**, 141 (1999)

[3] Yeo, G. A., and Ford, T. A., *Theoret. Chim. Acta* **81**, 255 (1992)

[4] Yeo, G. A., and Ford, T. A, *Spectrochem. Acta* **50A**, 5 (1994)

[5] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Gill, P. M. W., Johnson, B. G. Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Keith, T., Petersson, G. A., Montgomery, J. A., Raghavachari, K., Al-Laham, M. A., Zakrzewski, V. G., Ortiz, J. V., Foresman, J. B.,Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Peng, C. Y., Ayala, P. Y., Chen, W. , Wong, M. W., Andres, J. L., Replogle, E. S., Gomperts, R., Martin, R. L., Fox, D. J., Binkley, J. S., Defrees, D. J., Baker, J., Stewart, J. P., Head-Gordon, M. , Gonzalez, C., and Pople, J. A. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1995.

[6] Szabo, A., and Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry: An Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McGraw-Hill Publishing Co., New York, 1982.

[7] Foresman, J. B., and Frisch, A., *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, 1996.

[8] Hauser, W., *Introduction to the Principles of Mechanics*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Massachusetts, 1965.

[9] Hoheisel, C., *Theoretical Treatment of Liquids and Liquid Mixtures*, Elsevier, Amsterdam, 1993.

[10] van Holde, K. E., Johnson, W. C., and Ho, P. S., *Principle of Physical Biochemistry*, Prentice-Hall, New Jersey, 1998.

[11] Allen, M. P., and Tildesley, D. J., *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1989.

[12] Leach, A. R., *Molecular Modelling: Principle and Applications*, Longman, 1996.

[13] Boehm, H. J., and Ahlrichs, R., *J. Chem. Phys.* **77**, 2028 (1982)

[14] Smith, D. A., *Modeling the Hydrogen Bond*, ACS symposium series 569, American Chemical Society, Washington DC, 1994.

[15] Buckingham, A. D., Fowler, P.W., and Hutson, J. M., *Chem. Rev.* **88**, 963 (1988)

[16] Sagarik, K. P., Ahlrichs, R., and Brode, S., *Mol. Phys.* **57**, 1247 (1986)

[17] Pimentel, G. C., Bulanin, M. O., and Van Thiel, M., *J.Chem.Phys.*, **36**, 500 (1962)

[18] Fraser, G. T., Nelson, Jr., D. D, Charo, A., and Klemperer, W. J., *J.Chem.Phys.* **82**, 2535 (1985)

[19] Benedict, W.S., and Plyler, E. K., *Can. J.Chem.* **35**, 1235 (1957)

[20] Ahlrichs, R., Scharf, P., and Ehrhardt, K., *J.Chem.Phys.* **82**, 890 (1985)

[21] Dymond, J. H., and Smith, E. B., *The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures*, Clarendon Press, 1980.

[22] Rapaport, D. C., *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press, Cambridge, 1998.

[23] Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Teller, A.H., and Teller, E., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1078 (1953)

[24] Doucet, J. P., and Waber, J., *Computer-Aided Molecular Design*, Academic Press, London, 1996.

[25] Flocco, M. M., and Mowbray, S. L., *J. Mol.Biol.* **235**, 709 (1994)

[26] Sun, S., and Bernstein, E. R., *J. Phys.Chem.* **100**, 13348 (1996)

[27] Connell, L. L., Ohline, S. M., Joireman, P. W., Corcoran, T. C., Felker, P. M., *J.Chem.Phys.* **96**, 2585 (1992)

[28] Sagarik, K, and Asawakun, P., *Chem.Phys.* **219**, 173 (1997)

[29] Clementi, E., *Lecture Notes in Chemistry: Determination of Liquid Structure*, Springer, Berlin 1976.

[30] Quack, M., Stohner, J., and Suhm, A., *J.Mol.Struct.* **294**, 33 (1993)

[31] Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 72ed. CRC Press, Boca Raton, 1991.

[32] Schuetz, M., Buergi, T., and, Leutwyler, S., *J.Chem.Phys.* **98**, 3763 (1993)

เฉลยแบบฝึกหัด

เฉลยแบบฝึกหัด

แบบฝึกหัดที่ 2

2.1 $x_1 = -14.9,\ x_2 = -29.5,\ x_3 = 19.8$

2.2 $x_1 = 3.0,\ x_2 = -2.5,\ x_3 = 7.0$

2.3 $x_1 = 0.7674,\ x_2 = 1.1384,\ x_3 = 2.1254$

2.4.1 $\lambda_1 = 2, \quad \boldsymbol{v}^{(1)} = (1,0,0)$

$\lambda_2 = 1, \quad \boldsymbol{v}^{(2)} = (0,2,1)$

$\lambda_3 = -1, \quad \boldsymbol{v}^{(3)} = (-1,1,1)$

2.4.2 $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 2$

$\boldsymbol{v}^{(1)} = \boldsymbol{v}^{(2)} = (1,0,0), \quad \boldsymbol{v}^{(3)} = (0,1,0)$

2.4.3 $\lambda_1 = 1, \quad \boldsymbol{v}^{(1)} = (1,0,-1)$

$\lambda_2 = 1, \quad \boldsymbol{v}^{(2)} = (1,-1,0)$

$\lambda_3 = 4, \quad \boldsymbol{v}^{(3)} = (1,1,1)$

2.5 $a = 8.5941\ ms^{-1},\ T = 34.4118\ N,\ R = 36.7647\ N$

2.6 *p-Xylene* = 0.06266 *M*, *m-Xylene* = 0.07951 *M*

o-Xylene = 0.07588 *M*, *Ethylbenzene* = 0.07606 *M*

2.7 *Ethylcyclopentane* = 0.25006, *Cyclohexane* = 0.25039

Cycloheptane = 0.25018, *Methylcyclohexane* = 0.24938

2.9 $P_1 = 36\ \%,\ P_2 = 51.8\ \%$; $[C_1] = 21.2\ M,\ [C_2] = 4.6\ M$

แบบฝึกหัดที่ 3

3.1 1.403602

3.2 1.30296

3.3 0.78540 *radian*

3.4 เมื่อให้ $x^{(0)} = (0,0),\ x^{(10)} = (-1,3.5)$

เมื่อให้ $x^{(0)} = (6,3),\ x^{(6)} = (2.546947,3.984997)$

3.5.1 เมื่อให้ $x^{(0)} = (0,0),\ x^{(5)} = (0.5,2.0)$

3.5.2 เมื่อให้ $x^{(0)} = (2,2)$, $x^{(6)} = (1.772454, 1.772454)$

3.6.1 0.3472962

3.6.2 1.2361834

3.7 $x = 0$

3.8 0.61906, 1.51213

3.9 $\{ 0, \frac{\pi}{4} + \varepsilon, \frac{3\pi}{4} + \varepsilon, \frac{5\pi}{4} + \varepsilon, ... \}$ เมื่อ ε มีค่าน้อยกว่า $\frac{1}{2}$

3.10 อยู่ร่วมกันได้เมื่อ $x_1 = 8000$, $x_2 = 4000$

แบบฝึกหัดที่ 4

4.1.1 0.608197

4.1.2 0.0

4.1.3 0.5

4.1.4 0.787179

4.1.5 0.0

4.3 เมื่อ $n = 2$, 0.1094003

เมื่อ $n = 3$, 0.1093642

4.5 65.7 $cal\ mol^{1}$

4.6 8:1

4.7 2.61972 s

แบบฝึกหัดที่ 5

5.1 0.92420, 1.02794

5.2 อันดับ 4 ความเร็ว = 1722.69 $cm\ s^{-1}$

อันดับ 3 ความเร็ว = 1696.25 $cm\ s^{-1}$

อันดับ 2 ความเร็ว = 1646.25 $cm\ s^{-1}$

5.3 10.0

5.4 $y = 1.0408x + 1.2755$

5.5 -2.281×10^{-1}, 9.948×10^{-1}, 4.273×10^{-3}, 9.999×10^{-1}

5.6 $k = 1.44\times10^{-5}\ s^{-1},\ t_{1/2} = 13.4\ hour$

5.7 $0.33\ M^{-1}min^{-1}$

5.8 $E_a = 19.5\ kcal,\quad A = 2.4\times10^{11} M^{-1}s^{-1}$

5.10 $1.67\ D$

5.11 *filter*: $y = 0.06297x - 0.16665,\ 0.97357$

regular: $y = 0.08144x - 1.02927,\ 0.82708$

แบบฝึกหัดที่ 6

6.1.1 $f'(0.5) = 1.67154,\ f'(0.6) = 1.906973,\ f'(0.7) = 1.906973$

6.1.2 $f'(0.0) = 3.5800665,\ f'(0.2) = 2.6620555,\ f'(0.4) = 2.6620555$

6.4

x	y *(Euler)*	y *(Exact)*
0	0	0
0.1	0	0.0052
0.2	0.01	0.0214
0.3	0.0310	0.0499
0.4	0.0641	0.0918
0.5	0.1105	0.1487
0.6	0.1716	0.2221
0.7	0.2487	0.3138
0.8	0.3436	0.4255
0.9	0.4579	0.5596
1.0	0.5937	0.7183

6.5 $y(0.1) = 0.005171$ (numerical), $y(0.1) = 0.0051709$ (analytical)

6.9 โดยวิธีออยเลอร์เมื่อ $h = 0.0125$ $[A]_{0.1} = 0.460\ M$ และ $[B]_{0.1} = 0.540\ M$

โดยวิธีเชิงวิเคราะห์ $[A]_{0.1} = 0.482\ M$ และ $[B]_{0.1} = 0.518\ M$

6.10 เมื่อให้ $h = 0.025$ $[A]_{0.1} = 0.482\ M$ และ $[B]_{0.1} = 0.518\ M$

โดยวิธีเชิงวิเคราะห์ $[A]_{0.1} = 0.482\ M$ และ $[B]_{0.1} = 0.518\ M$

6.11

$t(s)$	h	$[A](M)$	$[B](M)$	$[C](M)$	$[D](M)$	$[E](M)$
0.00	0.00E+00	1.00	1.00	0.000E+0	0.000E+0	0.000E+0
1.00	0.63E-01	0.534	0.454	0.387	0.546	0.793E-01
2.00	0.13	0.432	0.280	0.416	0.720	0.152
3.00	0.13	0.409	0.208	0.391	0.792	0.200
4.00	0.25	0.408	0.172	0.357	0.828	0.236
5.00	0.25	0.413	0.150	0.324	0.850	0.263
6.00	0.25	0.420	0.135	0.295	0.865	0.285
7.00	0.50	0.427	0.124	0.270	0.876	0.303
8.00	0.50	0.433	0.114	0.249	0.886	0.319
9.00	0.50	0.438	0.106	0.230	0.894	0.332
10.00	0.50	0.443	0.994E-01	0.214	0.901	0.343
11.00	0.50	0.447	0.934E-01	0.200	0.907	0.353
12.00	0.50	0.450	0.881E-01	0.188	0.912	0.362
13.00	0.50	0.453	0.833E-01	0.177	0.917	0.370
14.00	0.50	0.456	0.790E-01	0.167	0.921	0.377
15.00	0.50	0.458	0.751E-01	0.159	0.925	0.383
16.00	0.50	0.460	0.716E-01	0.151	0.928	0.389
17.00	0.50	0.462	0.684E-01	0.144	0.932	0.394
18.00	0.50	0.464	0.655E-01	0.137	0.935	0.399
19.00	0.50	0.466	0.628E-01	0.131	0.937	0.403
20.00	0.50	0.467	0.603E-01	0.126	0.940	0.407

ภาคผนวก A1
ภาษาฟอร์แทรน

ภาคผนวก A1
ภาษาฟอร์แทรน
(FORTRAN)

ภาษาฟอร์แทรนเป็นภาษาที่ได้รับความนิยมอย่างสูงในหมู่นักวิจัย ทั้งที่เป็นนักวิทยาศาสตร์และวิศวกร และเป็นภาษาที่มีพัฒนาการอย่างต่อเนื่อง FORTRAN ย่อมาจาก FORmula TRANslation เซตของคำสั่งในภาษาฟอร์แทรนเรียกโปรแกรมแหล่งต้นทางหรือรหัสแหล่งต้นทาง (source codes) หลังจากโปรแกรมแหล่งต้นทางผ่านการแปลโดยตัวแปลภาษาฟอร์แทรนจะได้แฟ้มข้อมูล เรียกโปรแกรมจุดหมายหรือรหัสจุดหมาย (object code) ซึ่งอาจต้องนำไปเชื่อมโยงกับโปรแกรมจุดหมายอื่นแล้วแต่ความจำเป็นเพื่อให้สมบูรณ์ การเขียนโปรแกรมแหล่งต้นทางใช้โปรแกรมประมวลคำ (word processor) สร้างเป็นแฟ้มข้อมูลโดยบันทึกในรูปรหัส ASCII

บทนี้อธิบายการใช้คำสั่งต่าง ๆ ในภาษาฟอร์แทรนและการแปลภาษาฟอร์แทรนพอเป็นสังเขป เพื่อให้นักศึกษาสามารถสร้างโปรแกรมที่เป็นแบบฝึกหัดและตรวจสอบโปรแกรมที่สร้างขึ้นได้ด้วยตนเอง

A1-1 การแปลภาษาฟอร์แทรน

ในที่นี้กล่าวถึงการแปลภาษาฟอร์แทรนในคอมพิวเตอร์ชนิดสถานีงานที่ใช้ระบบปฏิบัติการยูนิกส์ (UNIX workstation)

หลังจากเขียนโปรแกรมแหล่งต้นทางฟอร์แทรนเสร็จสิ้น ต้องมีการแปลภาษาสำหรับตัวแปลภาษาฟอร์แทรนในสถานีงานที่ใช้ระบบปฏิบัติการยูนิกส์ มีรูปแบบคำสั่งเป็น

```
f77   [option1]  filename  [option2]
```

`[option1]` และ `[option2]` เป็นตัวเลือกที่กำหนดวิธีการแปลภาษาฟอร์แทรน `filename` เป็นชื่อแฟ้มข้อมูลที่เป็นโปรแกรมแหล่งต้นทาง พิจารณาการแปลภาษาฟอร์แทรนเมื่อใช้ตัวเลือกต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

1) การแปลภาษาเมื่อมีโปรแกรมแหล่งต้นทางโปรแกรมเดียวและการแปลภาษามีจุดมุ่งหมายเพียงเพื่อตรวจสอบวากยสัมพันธ์ (syntax) ของโปรแกรมแหล่งต้นทางเท่านั้น ใช้คำสั่งต่อไปนี้

```
f77   -c   test.f
```

`test.f` เป็นโปรแกรมแหล่งต้นทางที่ต้องการแปล และ `-c` เป็นตัวเลือกที่กำหนดให้การแปลภาษาทำเพื่อตรวจสอบเฉพาะวากยสัมพันธ์เท่านั้น ผลลัพธ์จากการแปลภาษาโดยคำสั่งนี้ได้โปรแกรมจุดหมายชื่อ `test.o` ซึ่งยังไม่สามารถนำไปใช้งานได้ทันที เนื่องจากยังต้องเชื่อมโยงกับโปรแกรมจุดหมายอื่น ๆ อีก ตัวแปลภาษาจะสร้างแฟ้มข้อมูลชื่อ `test.o` เมื่อการแปลภาษาไม่มีข้อผิดพลาด

2) การแปลภาษาเพื่อให้ได้โปรแกรมจุดหมายพร้อมใช้งาน

```
f77  -o  TEST  test.f
```

`-o` ในตัวอย่างกำหนดให้แฟ้มข้อมูลชื่อ `TEST` เป็นแฟ้มข้อมูลทำงาน (executable file) ตัวแปลภาษาสร้างแฟ้มข้อมูลชื่อ `TEST` เมื่อการแปลภาษาไม่มีข้อผิดพลาดรุนแรงและมีการเชื่อมโยงโปรแกรมจุดหมายต่าง ๆ ที่จำเป็นอย่างถูกต้อง กรณีที่การแปลภาษามีปัญหาตัวแปลภาษาจะแจ้งสาเหตุ ผู้เขียนต้องแก้ไขวากยสัมพันธ์ในโปรแกรมแหล่งต้นทางให้ถูกต้องก่อนจึงแปลภาษาใหม่ เมื่อการแปลภาษาไม่มีข้อผิดพลาดใด ๆ แล้ว ตัวแปลภาษาจึงสร้างแฟ้มข้อมูลทำงาน ผู้ใช้สั่งให้โปรแกรมทำงานโดยพิมพ์ชื่อแฟ้มข้อมูลทำงานเช่น `TEST` แล้วกดแป้นพิมพ์ ENTER

3) การแปลภาษาฟอร์แทรนเมื่อมีโปรแกรมแหล่งต้นทางหลัก (main program) หนึ่งโปรแกรมและโปรแกรมแหล่งต้นทางย่อย (subprogram) หลายโปรแกรม โดยโปรแกรมแหล่งต้นทางหลักและโปรแกรมแหล่งต้นทางย่อยต้องเชื่อมโยงกันหรืออ้างอิงถึงกัน การแปลภาษาเพื่อให้ได้โปรแกรมทำงานชื่อ `TEST` ออกคำสั่งดังนี้

```
f77  -o TEST  main.f  sub1.f  sub2.f....
```

`main.f` เป็นโปรแกรมแหล่งต้นทางหลัก และ `sub1.f, sub2.f,....` เป็นโปรแกรมแหล่งต้นทางย่อย

เรานิยมเก็บโปแกรมจุดหมายย่อย (sub1.o,sub2.o,.....) ไว้ใช้งานภายหลัง การแปลภาษาโปรแกรมแหล่งต้นทางหลัก (main.f) และเชื่อมโยง main.o กับโปรแกรมแหล่งต้นทางย่อยที่แปลภาษาไว้แล้วออกคำสั่งดังนี้

```
f77 -o TEST main.f sub1.o sub2.o ...
```

นักศึกษาสามารถเลือกใช้ตัวเลือกอื่น ๆ เพื่อกำหนดเงื่อนไขการแปลภาษาตามต้องการได้โดยศึกษาจากคู่มือตัวแปลภาษาฟอร์แทรน

A1-2 การใช้ภาษาฟอร์แทรน

การเขียนโปรแกรมแหล่งต้นทางฟอร์แทรนมีหลักการและกฎเกณฑ์ที่ต้องพิจารณาดังนี้

A1-2-1 ตัวโปรแกรม (program body)

ภาษาฟอร์แทรนมีข้อตกลงเกี่ยวกับคอลัมน์ที่ต้องพิจารณาคือ

คอลัมน์ที่ 1 ถ้ามี C ที่คอลัมน์นี้ตัวแปลภาษาถือว่าเป็นบรรทัดคำอธิบาย จึงไม่มีการแปลภาษา โปรแกรมที่ดีควรมีคำอธิบายขั้นตอนต่างๆให้ชัดเจน เพื่อสะดวกในการแก้ไขหรือดัดแปลงภายหลัง

คอลัมน์ที่ 1-5 เป็นตำแหน่งตัวเลขถ้อยคำ มีได้ตั้งแต่ 1 ถึง 99999 ตัวเลขถ้อยคำไม่จำเป็นต้องเรียงลำดับจากมากไปน้อย หรือจากน้อยไปมาก และไม่จำเป็นต้องมีตัวเลขถ้อยคำทุกบรรทัด อย่างไรก็ตามตัวเลขถ้อยคำต้องไม่ซ้ำกันในโปรแกรมเดียวกันหรือในโปรแกรมย่อยเดียวกัน

คอลัมน์ที่ 6 ถ้ามีอักษรใด ๆ อยู่ ตัวแปลภาษาฟอร์แทรนถือว่า เป็นบรรทัดต่อเนื่องจากบรรทัดก่อนหน้า

คอลัมน์ที่ 7-72 เป็นคำสั่งในภาษาฟอร์แทรน

ตัวอย่างเช่น

```
C=========================================
C       FORTRAN Program to compute
C       the determinant of (3x3) matrix
C=========================================
  100   DETA = A(1,1)*A(2,2)*A(3,3) + A(1,2)*A(2,3)
     1        *A(3,1) + A(1,3)*…
```

A1-2-2 ตัวคงที่ในภาษาฟอร์แทรน

ภาษาฟอร์แทรนแบ่งตัวคงที่ออกเป็น 6 ชนิดใหญ่ ๆ คือ

จำนวนเต็ม (integer)

จำนวนเต็มเป็นค่าคงที่ที่ไม่มีจุดทศนิยม อยู่ในช่วงใดได้ขึ้นกับสถาปัตยกรรมคอมพิวเตอร์ ตัวอย่างเช่น คอมพิวเตอร์ COMPAQ alpha มีจำนวนเต็มได้ในช่วง

`-2,147,483,648 < ..... < 2,147,483,647` เป็นต้น

ค่าจริง (real)

ค่าจริงเป็นตัวคงที่ที่มีจุดทศนิยม ในภาษาฟอร์แทรนอาจเขียนค่าจริงเป็นเลขยกกำลังเช่น `0.153` เขียนเป็น `1.53E-01` หรือ `-33.8906` เขียนเป็น `-3.38906E+01` ได้ ซึ่งคือ $-3.38906 \times 10^{+1}$ ดังนั้นกรณีทั่วไป $ax10^n$ เขียนเป็น *aEn*

ค่าคงที่ความเที่ยงสองชั้น (double precision constant)

คอมพิวเตอร์ใช้หน่วยความจำหลัก 2 คำพูด (word) ขนาด 64 bit แทนค่าคงที่ความเที่ยงสองชั้น ซึ่งต่างจากค่าจริงธรรมดาซึ่งใช้เพียง 1 คำพูด (32 bit) ทำให้ค่าคงที่ความเที่ยงสองชั้นมีความแม่นยำกว่า เราสามารถกำหนดให้ค่าจริงเป็นค่าคงที่ความเที่ยงสองชั้นโดยใช้ตัวอักษร "D" แทน "E" เช่น `3.8989098D+01` เป็นต้น สำหรับคอมพิวเตอร์ COMPAQ alpha ค่าคงที่ความเที่ยงสองชั้นอยู่ในช่วง `-0.29D-38` ถึง `1.7D+38` เป็นต้น

ค่าคงที่เชิงซ้อน (complex constant)

ในภาษาฟอร์แทรน ค่าคงที่เชิงซ้อนเขียนแทนด้วยค่าจริง 1 คู่ในวงเล็บ เช่น กรณีค่าคงที่เชิงซ้อน $z = x + iy$ เขียนเป็น (x,y) โดย x เป็นส่วนจริง (real part) และ y เป็นส่วนจินตภาพ (imaginary part)

ค่าคงที่เชิงตรรกะ (logical constant)

ค่าคงที่เชิงตรรกะมี 2 ค่าคือ .TRUE. และ .FALSE. คอมพิวเตอร์ตัดสินใจโดยอาศัยค่าคงที่เชิงตรรกะในการตรวจสอบสถานะการณ์ต่าง ๆ ซึ่งจะกล่าวในรายละเอียดในตอนต่อไป

ค่าคงที่เชิงตัวอักษร (literal constant)

ค่าคงที่เชิงตัวอักษรใช้แสดงข้อความต่าง ๆ โดยเขียนภายใต้เครื่องหมาย '....' เช่น 'MONDAY' หรือ 'JULY' เป็นต้น

A1-2-3 ตัวแปร (variable)

ชื่อตัวแปรในภาษาฟอร์แทรนมีได้ตั้งแต่ 1 ถึง 6 ตัวอักษร โดยอาจมีตัวเลขและตัวอักษรปนกัน แต่ตัวแรกต้องเป็นตัวอักษรเท่านั้น เรามักตั้งชื่อตัวแปรให้สื่อความหมายเช่น VOLT, OHM, STRESS และ STRAIN เป็นต้น ข้อควรระวังคือในการคำนวณใด ๆ ต้องไม่นำตัวแปรหรือค่าคงที่ต่างชนิดกันมาคำนวณปะปนกันเนื่องจากคอมพิวเตอร์นิยามค่าคงที่หรือตัวแปรชนิดต่าง ๆ ไม่เหมือนกัน

ตัวแปลภาษาฟอร์แทรนกำหนดให้ตัวแปรที่ขึ้นต้นด้วย I, J, K, L, M และ N เป็นตัวแปรเลขจำนวนเต็ม ตัวแปรที่ขึ้นต้นด้วยตัวอักษรอื่น ๆ ทั้งหมดเป็นตัวแปรค่าจริง ตัวอย่างเช่น KJJ, MASS, IGO และ J100 เป็นตัวแปรเลขจำนวนเต็ม ขณะที่ X, DATA, ENTROP และ Q74 เป็นตัวแปรค่าจริง สำหรับตัวแปรชนิดอื่น ๆ ผู้เขียนโปรแกรมต้องกำหนดเอง และต้องกำหนดก่อนการคำนวณใด ๆ ดังนั้นการกำหนดชนิดตัวแปรจึงต้องอยู่ที่ส่วนต้นของโปรแกรมเสมอ รูปแบบการกำหนดตัวแปรเป็น

type variable1, variable2,..., variablen

เมื่อ *type* เป็นชนิดตัวแปร และ *variable1, variable2,.., variablen* เป็นชื่อตัวแปร ตัวอย่างเช่น

```
LOGICAL MALE,SOLVED
```

กำหนดให้ตัวแปรชื่อ MALE และ SOLVED เป็นตัวแปรเชิงตรรกะ หรือ

```
COMPLEX Z1,Z2
```

กำหนดให้ตัวแปรชื่อ Z1 และ Z2 เป็นตัวแปรเลขเชิงซ้อน

```
CHARACTER COMMA*1, MONTH*4
```

กำหนดให้ตัวแปรชื่อ COMMA และ MONTH เป็นตัวแปรเชิงตัวอักษร สังเกตว่ามี **n* ต่อท้ายชื่อตัวแปรเชิงตัวอักษร กรณีนี้กำหนดให้ตัวแปรเชิงตัวอักษรสามารถรองรับตัวอักษรได้ *n* ตัวอักษร ดังนั้นตัวแปรชื่อ COMMA ในตัวอย่างรองรับตัวอักษรได้ 1 ตัวอักษรและ MONTH รองรับตัวอักษรได้ 4 ตัวอักษร

```
DOUBLE PRECISION PROD1,PROD2
```

คำสั่งนี้กำหนดให้ตัวแปรชื่อ PROD1 และ PROD2 เป็นตัวแปรค่าจริงชนิดความเที่ยงสองชั้น

ในบางกรณีเราอาจต้องการละเมิดกฎการตั้งชื่อ เช่นต้องการใช้ชื่อที่ขึ้นต้นด้วย I, J, K, L, M และ N แทนค่าจริง ทำได้โดยออกคำสั่ง

```
REAL ITEST, KPUT, LOOP
```

เป็นต้น

เราอาจต้องการให้ตัวแปรที่มิได้นำหน้าด้วย I, J, K, L, M และ N แทนตัวแปรเลขจำนวนเต็ม ทำได้โดยออกคำสั่ง

```
INTEGER COUNT, YEAR
```

เป็นต้น

ในบางโปรแกรม เราอาจต้องการกำหนดให้ชื่อตัวแปรที่ขึ้นต้นด้วยตัวอักษรบางช่วง แทนตัวแปรชนิดใดชนิดหนึ่ง เช่น ต้องการให้ชื่อตัวแปรที่ขึ้นต้นด้วย A ถึง Z แทนตัวแปรเลขจำนวนเต็มทั้งหมด ทำโดยใช้คำสั่ง IMPLICIT เช่น

```
IMPLICIT INTEGER (A-Z)
```

เป็นต้น

หรือต้องการให้ตัวแปรค่าจริงทั้งหมด เป็นค่าจริงชนิดความเที่ยงสองชั้น ทำโดยใช้คำสั่ง

```
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
```

เป็นต้น

A1-2-4 ตัวแปรแถว

กรณีที่ข้อมูลเป็นเวกเตอร์หรือเมทริกซ์ ในภาษาฟอร์แทรนต้องกำหนดให้ตัวแปรเป็นตัวแปรแถว โดยใช้คำสั่ง DIMENSION การกำหนดชนิดและมิติของตัวแปรแถวทำที่ต้นโปรแกรมเสมอ เช่นกรณีที่ข้อมูลเป็นเวกเตอร์กำหนดโดย

```
DIMENSION TEST(10), A(20)
```

ในตัวอย่าง เวกเตอร์ชื่อ TEST มีสมาชิกได้ไม่เกิน 10 ตัว เรียงลำดับจาก TEST(1), TEST(2),..., TEST(10) และ เวกเตอร์ A มีสมาชิกได้ไม่เกิน 20 ตัว คอมพิวเตอร์เรียงลำดับสมาชิกของเวกเตอร์ TEST และเวกเตอร์ A เป็นแถว (array) ดังนี้

```
TEST(1)          A(1)
TEST(2)          A(2)
TEST(3)          A(3)
TEST(4)          A(4)
   :               :
   :               :
TEST(10)         A(20)
```

เรากำหนดให้ตัวแปรแถวแทนเมทริกซ์โดยออกคำสั่ง

```
DIMENSION TEST(10,10), A(20,20)
```

การเรียงลำดับตัวแปรแถวในหน่วยความจำคอมพิวเตอร์กรณีของเมทริกซ์เป็น

```
TEST(1,1)
TEST(2,1)
TEST(3,1)
   :
   :
TEST(10,1)
TEST(1,2)
TEST(2,2)
   :
   :
TEST(10,2)
TEST(1,3)
   :
TEST(10,10)
```

สังเกตว่าตัวชี้ (index) ในวงเล็บ ซึ่งแทนดรรชนีล่าง (subscript) ของเมทริกซ์และเป็นตัวกำหนดตำแหน่งในหน่วยความจำคอมพิวเตอร์ ตัวแรกเปลี่ยนเร็วกว่าตัวถัดมา ดังนั้นการเขียนโปรแกรมจึงควรคำนึงถึงจุดนี้ด้วย เพื่อให้การคำนวณสามารถเรียกค่าหรืออ้างอิงค่าจากหน่วยความจำได้เร็วที่สุด เราอาจกำหนดให้ตัวแปรเป็นตัวแปรแถวได้อีกวิธีหนึ่ง โดยระบุชนิดตัวแปรแล้วตามด้วยชื่อตัวแปรแถวและมิติของตัวแปรแถวในวงเล็บ เช่น

```
INTEGER K(20)
```

หรือ

```
REAL A(20)
```

เป็นต้น

A1-2-5 ถ้อยคำกำหนด (assignment statement)

ถ้อยคำกำหนดในภาษาฟอร์แทรนส่วนใหญ่เป็นคำสั่งที่เกี่ยวกับการคำนวณและการตัดสินใจ ถ้อยคำกำหนดมี 3 ชนิดคือ ถ้อยคำกำหนดเชิงเลขคณิต (arithmetic assignment statement) ถ้อยคำกำหนดเชิงตรรกะ (logical assignment statement) และถ้อยคำกำหนดเชิงตัวอักษร (character assignment statement) ถ้อยคำกำหนดทั้ง 3 ชนิดมีรูปแบบการใช้งานทั่วไปเป็น

```
variable = expression
```

โปรแกรมทางวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์ใช้ถ้อยคำกำหนดเชิงเลขคณิตมากที่สุด นิพจน์ (expression) ที่อยู่ทางขวามือของถ้อยคำกำหนดอาจเป็น

1) ตัวคงที่ 1 ตัว

2) ตัวแปรหรือตัวแปรแถวที่กำหนดค่าไว้แล้ว

3) นิพจน์เชิงเลขคณิต (arithmetic expression) ที่มีเครื่องหมาย

+ (บวก) - (ลบ) * (คูณ) /(หาร) หรือ ** (ยกกำลัง) เป็นต้น

ชนิดของตัวแปรทางซ้ายต้องสอดคล้องกับผลการคำนวณจากนิพจน์เชิงเลขคณิตทางขวา หรือสอดคล้องกับค่าที่กำหนดทางขวา เช่น

```
I1 = 1
I2 = I1 + 7
R1 = 3.7
R2 = R1**0.25
```

ดังนั้น ตัวแปรหรือค่าคงที่ชนิดเดียวกันคำนวณร่วมกันให้ผลลัพธ์เป็นค่าคงที่ชนิดเดียวกัน เช่น

```
I1  =  8/3
```

เนื่องจาก I1 เป็นตัวแปรเลขจำนวนเต็มจึงได้ผลลัพธ์เป็น 2 แทนที่จะเป็น 2.666667

ตัวแปลภาษาฟอร์แทรนอนุญาตให้เขียน R1 = 1 ได้โดยคอมพิวเตอร์เปลี่ยน 1 ไปเป็น 1.0 โดยอัตโนมัติ อย่างไรก็ตามกรณี R1 = 8/3 ได้ผลลัพธ์เป็น 2.0 ซึ่งผิด อีกกรณีหนึ่งคือ เมื่อกำหนดให้ตัวแปรเลขจำนวนเต็มเท่ากับค่าจริง ตัวเลขหลังจุดทศนิยมจะถูกตัดทิ้งไปโดยอัตโนมัติ เช่นให้ I1 = 3.7 ค่าของ I1 จะเป็น 3 อีกตัวอย่างหนึ่งคือ I2 = 7.5/2.5 ที่ถูกต้องได้ผลลัพธ์เป็น 2.99999 แต่คอมพิวเตอร์กำหนดค่า I2 เป็น 2 ซึ่งผิดโดยสิ้นเชิง ผลการคำนวณเมื่อนำตัวคงที่หรือตัวแปรต่างชนิดกันมาคำนวณปนกัน รวบรวมในตารางต่อไปนี้

	integer	real	complex	double precision
integer	integer	real	complex	double precision
real	real	real	complex	double precision
complex	complex	complex	complex	x
double precision	double precision	double precision	x	double precision

A1-2-6 ลำดับความสำคัญของการดำเนินการทางคณิตศาสตร์

เมื่อมีตัวดำเนินการทางคณิตศาสตร์ในนิพจน์เชิงเลขคณิตมากกว่า 1 ตัว คอมพิวเตอร์จะจัดลำดับการคำนวณ โดยทำคำสั่งที่เกี่ยวข้องกับฟังก์ชันก่อน จากนั้นยกกำลัง ตามด้วยคูณหรือหาร แล้วจึงบวกหรือลบ เป็นต้น

ลำดับความสำคัญของการดำเนินการทางคณิตศาสตร์โดยคอมพิวเตอร์เป็น

function > ** > (*,/) > (+,-) > (<,>,=,=/)

การดำเนินการทางคณิตศาสตร์มีลำดับความสำคัญสูงกว่าการดำเนินการเชิงตรรกะทั้งหมด โดยลำดับความสำคัญของการดำเนินการเชิงตรรกะเป็น

.NOT. > .AND. > .OR. > (.EQV.,.XOR.)

ซึ่งจะกล่าวต่อไปในรายละเอียด ตัวอย่างลำดับความสำคัญของการดำเนินการทางคณิตศาสตร์ เช่น เมื่อถ้อยคำกำหนดเป็น

```
X = A + B**C/D*E - F
```

คอมพิวเตอร์คำนวณตามลำดับดังนี้

```
B**C        B**C/D        (B**C/D)*E        A+(B**C/D)*E-F
```

แต่สำหรับถ้อยคำกำหนด

```
Y = A**B**C*D*E
```

```
B**C        A**(B**C)        A**(B**C)*D        A**(B**C)*D*E
```

ผู้เขียนโปรแกรมอาจเกิดความสับสนในลำดับการคำนวณได้โดยง่าย ถ้าไม่ระมัดระวังเพียงพอ เพื่อป้องกันการสับสนควรใช้วงเล็บเพื่อกำหนดลำดับการทำงานโดยคอมพิวเตอร์คำนวณถ้อยคำในวงเล็บก่อนเสมอ เช่น

```
X = (A+B)**C/(D-E)
```

กรณีนี้คอมพิวเตอร์คำนวณ A + B ในวงเล็บก่อน จากนั้นยกกำลังผลลัพธ์ที่ได้ด้วย C แล้วจึงหารผลลัพธ์ด้วย (D - E)

สรุปว่า การเขียนถ้อยคำกำหนดเพื่อคำนวณนิพจน์เชิงเลขคณิตที่สลับซับซ้อนควรใช้วงเล็บช่วยเพื่อป้องกันความผิดพลาด

A1-2-7 ฟังก์ชันภายใน (intrinsic function)

ภาษาฟอร์แทรนมีฟังก์ชันภายในที่สามารถเรียกใช้ได้โดยไม่ต้องเขียนเอง การเรียกฟังก์ชันภายใน ต้องระบุชื่อฟังก์ชันที่ต้องการตามด้วยอาร์กิวเมนต์ (argument) เพื่อส่งผ่านค่าที่ต้องใช้ให้กับฟังก์ชันภายใน เช่น

```
SINX = SIN(X)
```

เมื่อ SIN(..) เป็นฟังก์ชันภายใน X ในวงเล็บเป็นมุมซึ่งเป็นอาร์กิวเมนต์ของ SIN(..) ในภาษาฟอร์แทรนใช้มุมในหน่วยเรเดียน (radian) เสมอ ฟังก์ชันภายในเขียนซ้อนกันในวงเล็บได้ โดยฟังก์ชันภายในที่อยู่ในวงเล็บในสุดเป็นอาร์กิวเมนต์ของฟังก์ชันภายในที่อยู่ในวงเล็บถัดมาข้างนอก คอมพิวเตอร์คำนวณฟังก์ชันภายในที่อยู่ในวงเล็บในสุดก่อน ดังตัวอย่างถ้อยคำกำหนดต่อไปนี้

```
FX = SQRT(ABS((SIN(X)-X) + EXP(-0.5*X))
```

คอมพิวเตอร์เริ่มคำนวณ SIN(X) ตามด้วย SIN(X) - X และ EXP(-0.5*X) จากนั้นหาค่าสัมบูรณ์ของ (SIN(X) - X) + EXP(-0.5*X) โดยใช้ฟังก์ชันภายใน ABS(..) แล้วทำขั้นตอนที่เหลือต่อไป SQRT(..) เป็นฟังก์ชันภายในที่คำนวณ

รากที่สองของอาร์กิวเมนต์ ซึ่งกรณีนี้คอมพิวเตอร์ไม่อนุญาตให้ติดลบ ตัวอย่างฟังก์ชันภายในที่จำเป็นในการคำนวณดังตารางที่ A1-1

ตารางที่ A1-1 ตัวอย่างฟังก์ชันภายในภาษาฟอร์แทรน

Function	*Type of Result*	*Description*
ABS(IRD)	same as argument	[IRD]
ABS(Z)	real	$((REAL(Z))^2 + (AIMAG(Z))^2)^{1/2}$
ACOS(RD)	same as argument	arccos (RD)
AIMAG(Z)	real	imaginary part of Z
AINT(RD)	same as argument	truncation, REAL (INT(RD))
AMAXO(I1,I2,...)	real	REAL(MAX(I1,I2,...))
AMINO(I1,I2,...)	real	REAL(MIN(I1,I2,...))
ANINT(RD)	same as argument	nearest whole number, REAL(INT(RD+0.5)) if RD ≥ 0 otherwise REAL(INT(RD-0.5))
ASIN(RD)	same as argument	arcsin(RD)
ATAN(RD)	same as argument	arctan(RD)
ATAN2(RD1,RD2)	same as argument	arctan(RD1/RD2)
CHAR(I)	character	character in position I of lexicographic order
CMPLX(IRD)	complex	complex number (REAL(IRD),0)
CMPLX(IRD1,IRD2)	complex	complex number (REAL(IRD1),REAL(IRD2))
CMPLX(Z)	complex	Z
CONJG(Z)	complex	complex conjugate, (REAL(Z),-AIMAG(Z))
COS(RDZ)	same as argument	cos(RDZ)
COSH(RD)	same as argument	cosh(RD)
DBLE(IRZ)	double precision	double precision version of REAL(IRZ)
DBLE(D)	double precision	D
DIM(IRD1,IRD2)	same as argument	positive difference, MAX((IRD1-IRD2),0)
DPROD(R1,R2)	double precision	double precision product R1*R2
EXP(RDZ)	same as argument	exp(RDZ)
ICHAR(C)	integer	integer equivalent of single character C, dependent on lexicographic order

ตารางที่ A1-1 (ต่อ)

Function	*Type of Result*	*Description*
INT(RDZ)	integer	integer part of REAL(RDZ)
INT(I)	integer	I
LEN(S)	Integer	length of S
LGE(S1,S2)	logical	true if S1 = S2 or S1 follows S2 in lexicographic order, otherwise false
LGT(S1,S2)	logical	true if S1 follows S2 in lexicographic order, otherwise false
LLE(S1,S2)	logical	true if S1=S2 or S1 precedes S2 in lexicographic order, otherwise false
LLT(S1,S2)	logical	true if S1 precedes S2 in lexicographic order, otherwise false
LOG(RDZ)	same as argument	natural logarithm $\log_e$(RDZ)
LOG10(RDZ)	same as argument	$\log_{10}$(RDZ)
MAX(IRD1,IRD2,...)	same as argument	largest of IRD1,IRD2, ...
MAX1(R1,R2,...)	integer	INT(MAX(R1,R2,...))
MIN(IRD1,IRD2,...)	same as argument	smallest of IRD1,IRD2, ...
MIN(R1,R2,...)	integer	INT(MIN(R1,R2,...))
MOD(IRD1,IRD2)	same as argument	remainder, IRD1-INT(IRD1/IRD2)*IRD2
NINT(RD)	integer	nearest integer, INT (ANINT (RD))
REAL(ID)	real	real equivalent of ID
REAL(Z)	real	real part of Z
REAL(R)	real	R
SIGN(IRD1,IRD2)	same as argument	|IRD1| if IRD2 > 0 -|IRD1| if IRD2 < 0
SIN(RDZ)	same as argument	sin(RDZ)
SINH(RD)	same as argument	sinh(RD)
SQRT(RDZ)	same as argument	$(RDZ)^{1/2}$
TAN(RD)	same as argument	tan(RD)
TANH(RD)	same as argument	tanh(RD)

I = integer, R = real, Z = complex,

D = double precision และ C = character

A1-2-8 ถ้อยคำ PARAMETER

ในภาษาฟอร์แทรนเรากำหนดค่าคงที่ได้หลายวิธี วิธีหนึ่งคือใช้คำสั่ง PARAMETER เช่น

```
PARAMETER(name1=value1,name2=value2,...)
```

เช่น

```
PARAMETER(PI=3.1415926536)
```

เมื่อใดก็ตามที่อ้างชื่อตัวแปร PI ในโปรแกรม คอมพิวเตอร์จะแทนค่า PI ด้วย 3.1415926536 ทันที อีกตัวอย่างคือ

```
PARAMETER(PI=3.1415926536,INDEX=6)
```

เป็นการกำหนดค่าคงที่หลาย ๆ ค่าในโปรแกรม เราเขียน PARAMETER ไว้ที่ต้นโปรแกรมเสมอ

A1-2-9 ถ้อยคำ GOTO

สั่งให้โปแกรมส่งผ่านการทำงานไปที่ตัวเลขถ้อยคำที่กำหนด โดยมีรูปแบบเป็น

```
GOTO n
```

เมื่อ *n* เป็นตัวเลขถ้อยคำที่ต้องการส่งผ่านการทำงานไป ถ้อยคำ GOTO นิยมใช้กับถ้อยคำ IF ซึ่งจะยกตัวอย่างการใช้งานในรายละเอียดต่อไป

A1-2-10 ถ้อยคำ IF

ถ้อยคำ IF มีประโยชน์มากในการคำนวณหรือการดำเนินการโดยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ เนื่องจากเป็นเครื่องมือช่วยคอมพิวเตอร์ให้สามารถตัดสินใจ ถ้อยคำ IF ใช้กับค่าคงที่เชิงตรรกะหรือนิพจน์เชิงตรรกะ ภาษาฟอร์แทรนแบ่งถ้อยคำ IF เป็นสองพวกใหญ่ ๆ คือ ถ้อยคำ IF เชิงตรรกะ (logical IF) และถ้อยคำ IF แบบบล็อก (block IF)

ถ้อยคำ IF เชิงตรรกะ

ถ้อยคำ IF เชิงตรรกะมีรูปแบบการใช้งานเป็น

IF(*logical constant or logical expression*) *statement*

ค่าคงที่เชิงตรรกะหรือนิพจน์เชิงตรรกะเป็น .TRUE. หรือ .FALSE. เท่านั้น ถ้าค่าคงที่เชิงตรรกะหรือนิพจน์เชิงตรรกะเป็น .TRUE. ถ้อยคำที่ตามมาจะทำงาน แต่ถ้าเป็น .FALSE. ถ้อยคำที่ตามมาไม่ทำงาน เราตรวจสอบค่าคงที่เชิงตรรกะหรือนิพจน์เชิงตรรกะ โดยใช้ตัวดำเนินการเชิงตรรกะ (logical operator) ต่อไปนี้

.GE.	มากกว่าหรือเท่ากับ
.GT.	มากกว่า
.LE.	น้อยกว่าหรือเท่ากับ
.LT.	น้อยกว่า
.EQ.	เท่ากับ
.NE.	ไม่เท่ากับ

ตัวอย่างเช่น

```
IF(A.GT.4.0) D = 6.0
```

หมายความว่าถ้าค่าของ A มากกว่า 4.0 กำหนดให้ D = 6.0 กรณีเขียน

```
IF((A+B).LE.9.3) E = A - B
```

กำหนดเงื่อนไขว่า เมื่อผลลัพธ์ของ A + B น้อยกว่าหรือเท่ากับ 9.3 ให้ E = A - B พิจารณากรณีต่อไป

```
IF ((B*B).GT.(4.0*A*C)) DISPO = .TRUE.
```

กำหนดเงื่อนไขว่าถ้า B*B มากกว่า 4.0*A*C ให้ตัวแปรเชิงตรรกะชื่อ DISPO เป็น .TRUE. ตัวดำเนินการเชิงตรรกะอีกสองตัวที่มีประโยชน์ในการตัดสินใจของคอมพิวเตอร์คือ .AND. และ .OR. .AND. เปรียบเทียบอาร์กิวเมนต์ทางซ้าย

และขวาของตัวมัน ถ้าอาร์กิวเมนต์ทั้งสองข้างเป็น .TRUE. คอมพิวเตอร์จะดำเนินการถ้อยคำที่ตามมา เช่น

```
IF((X.GT.0.0).AND.(X.LT.1.0)) GOTO 100
```

ถ้าเงื่อนไขทั้งสองเงื่อนไขที่อยู่ทางซ้ายและทางขวาของ .AND. เป็นจริง GOTO 100 จะทำงาน คือ (X.GT.0.0) และ (X.LT.1.0) ต้องให้ผลลัพธ์เป็น .TRUE. พิจารณากรณี .OR.

```
IF ((X.LE.0.0).OR.(Y.LE.0.0))  GOTO 100
```

กรณีนี้ ถ้อยคำ GOTO 100 ทำงานเมื่อ (X.LE.0.0) หรือ (Y.LE.0.0) เงื่อนไขใดเงื่อนไขหนึ่งเป็นจริง ตัวอย่างตัวดำเนินการเชิงตรรกะรวบรวมในตารางที่ A1-2

ตารางที่ A1-2 ตัวอย่างตัวดำเนินการเชิงตรรกะ

Operator	*Type of Left Operand*	*Type of Right Operand*	*Type of Result*	*Definition*
.EQ.	scalar	scalar	logical	equal to
.NE.	scalar	scalar	logical	not equal to
.LT.	scalar	scalar	logical	less than
.GE.	scalar	scalar	logical	greater than or equal to
.GT.	scalar	scalar	logical	greater than
.NOT.	logical	logical	logical	changes .TRUE. to .FALSE. and .FALSE. to .TRUE.
.AND.	logical	logical	logical	logical 'and'
.OR.	logical	logical	logical	logical 'or'
.EQV.	logical	logical	logical	logical 'equivalence'
.NEQV.	logical	logical	logical	logical 'non-equivalence'

ถ้อยคำ IF แบบบล็อก (block IF statement)

ข้อจำกัดในการใช้ถ้อยคำ IF เชิงตรรกะคือ เขียนถ้อยคำได้เพียงถ้อยคำเดียว ถ้อยคำ IF แบบบล็อกช่วยให้เขียนถ้อยคำได้มากขึ้น รูปแบบถ้อยคำ IF แบบบล็อกเป็น

```
IF (logical constant or logical expression) THEN
 :
statement
 :
END IF
```

เมื่อค่าคงที่เชิงตรรกะหรือนิพจน์เชิงตรรกะในวงเล็บให้ผลเป็น .TRUE. ถ้อยคำที่อยู่ระหว่าง THEN และ END IF จะทำงาน แต่ถ้าค่าคงที่เชิงตรรกะหรือนิพจน์เชิงตรรกะเป็น .FALSE. ถ้อยคำ IF แบบบล็อกจะไม่ทำงานทั้งบล็อก ตัวอย่างเช่น

```
DISC = B*B-4.0*A*C
IF (DISC.GE.0.0) THEN
ROOT1  = (-B+SQRT(DISC))/(2.0*A)
ROOT2  = (-B-SQRT(DISC))/(2.0*A)
END IF
```

โปรแกรมฟอร์แทรนในตัวอย่างแสดงการคำนวณรากสมการกำลังสองที่มีรูปเป็น ax^2+bx+c ซึ่งมีรากสองค่าคือ

$$x=\frac{-b\pm\sqrt{b^2-4ac}}{2a}$$

เนื่องจากคอมพิวเตอร์ไม่อนุญาตให้มีค่าติดลบใต้ราก เราจึงควรตรวจสอบค่าใต้รากก่อน ในตัวอย่าง ค่าใต้รากคือค่าของตัวแปรชื่อ DISC โปรแกรมจะคำนวณรากเมื่อ DISC มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับศูนย์เท่านั้น เราอาจเขียนถ้อยคำ IF แบบบล็อกซ้อนกันเพื่อตรวจสอบเงื่อนไขหลาย ๆ เงื่อนไขได้ โดยมีรูปแบบทั่วไปเป็น

```
IF (logical constant or logical expression)  THEN
          :
     statement
          :
ELSE IF (logical constant or logical expression) THEN
          :
     statement
          :
ELSE IF (logical constant or logical expression)  THEN
          :
     statement
          :
END IF
```

หรือ

```
IF (logical constant or logical expression)  THEN
          :
     statement
          :
ELSE
          :
     statement
          :
END IF
```

พิจารณาการคำนวณรากสมการกำลังสอง เมื่อเพิ่มเงื่อนไขอื่น ๆ เพื่อตรวจสอบ DISC

1) เมื่อค่าสัมบูรณ์ของ DISC ซึ่งเท่ากับ b^2-4ac น้อยมาก ๆ เช่น 10^{-10} รากสมการทั้งสองรากมีค่าเท่ากัน และตัดเทอม b^2-4ac ทิ้งได้ ทำให้สูตรการคำนวณเป็น $\frac{-b}{2a}$

2) เมื่อ DISC ไม่เป็นไปตามเงื่อนไขข้อ 1) แต่มีค่าเป็นบวก ทำให้มีรากสองค่าเป็น

$$\frac{-b\pm\sqrt{b^2-4ac}}{2a}$$

3) เมื่อ DISC ติดลบ ได้รากเป็นค่าเชิงซ้อน ซึ่งประกอบด้วยค่าส่วนจริง (RPART) และค่าส่วนจินตภาพ (CPART)

โปรแกรมฟอร์แทรนเมื่อรวมเงื่อนไขที่ 1) ถึง 3) เป็น

```
DISC = B*B - 4.0*A*C
IF (ABS(DISC).LE.1.0E-10) THEN
ROOT  = -B/(2.0*A)
ELSE IF (DISC.GT.0.0) THEN
ROOT1  = (-B+SQRT(DISC))/(2.0*A)
ROOT2  = (-B-SQRT(DISC))/(2.0*A)
ELSE
RPART = -B/(2.0*A)
CPART = SQRT(-DISC)/(2.0*A)
END IF
```

A1-2-11 วงวน (loop)

ภาษาฟอร์แทรนใช้คำสั่ง DO สั่งคอมพิวเตอร์ให้ทำงานซ้ำเป็นรอบ การใช้ DO มีรูปแบบทั่วไปเป็น

```
      DO n, v = e1, e2, e3
           :
      statement
           :
n     CONTINUE
```

เมื่อ *n* เป็นตัวเลขกำหนดขอบเขตวงวน

v เป็นตัวแปรเลขจำนวนเต็ม

e1, e2 และ *e3* เป็นจำนวนเต็มหรือตัวแปรเลขจำนวนเต็ม

วงวนทำงานโดยค่า *v* ในแต่ละรอบเป็น

```
e1, e1+e3, e1+2e3,...., e2
```

ถ้า *e3* เป็นบวก วงวนยุติการทำงานเมื่อ *v* มีค่าเท่ากับหรือมากกว่า *e2* ตัวอย่างเช่น

```
      DO 10, I=1,N,1
         :
      statement
         :
10    CONTINUE
```

I ในแต่ละรอบเป็น 1, 2, 3, 4,.. จนถึง N พิจารณาเมื่อ *e3* มีค่าเป็นลบ

```
      DO 20 , NEXT=TOP, BOTTOM,-3
         :
      statement
         :
20    CONTINUE
```

ค่าของ NEXT แต่ละรอบเป็น TOP, TOP-3, TOP-6,... วงวนสิ้นสุดการทำงานเมื่อ TOP เท่ากับหรือน้อยกว่า BOTTOM โดยทั่วไปเมื่อ *e3* ซึ่งเป็นส่วนเพิ่มเป็น 1 สามารถละไว้ไม่ต้องเขียนได้เช่น

```
      DO 10, I = 1, N
         :
      statement
         :
10    CONTINUE
```

ข้อควรระวัง

ตัวเลขกำหนดขอบเขตวงวนในโปรแกรมหลัก หรือในโปรแกรมย่อยเดียวกันต้องไม่ซ้ำกัน

บางกรณีเราไม่สามารถกำหนดจำนวนรอบของวงวนได้ล่วงหน้า หรืออาจต้องการให้วงวนหยุดการทำงานโดยมีเงื่อนไข กรณีเช่นนี้ต้องกำหนดเงื่อนไขให้วงวนยุติการทำงาน และใช้คำสั่ง IF ตรวจสอบเช่น

```
      DO 10, I = 1, MAXIT
         :
      statement
         :
      IF (logical constant or logical expression) GOTO 11
         :
10    CONTINUE
11    CONTINUE
```

วงวนยุติการทำงานและส่งผ่านการทำงานไปตัวเลขถ้อยคำ 11 เมื่อเงื่อนไขที่ตรวจสอบให้ผลเป็น .TRUE.

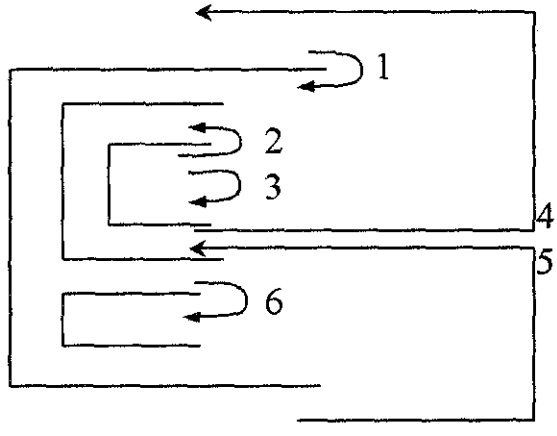
วงวน DO เขียนซ้อนกันหลาย ๆ วงได้ เช่น

```
      DO 10 I=1,N
      DO 20 J=1,N
           :
      statement
           :
20    CONTINUE
10    CONTINUE
```

อย่างไรก็ตามวงวน DO ที่ซ้อนกันต้องไม่ไขว้กัน เช่น

```
      DO 10 I=1,N
      DO 20 J=1,N
         :
      statement
         :
10    CONTINUE
20    CONTINUE
```

วงวน DO ในตัวอย่างไขว้กัน ซึ่งตัวแปลภาษาฟอร์แทรนไม่อนุญาต การใช้คำสั่ง GOTO ส่งผ่านการทำงานเข้าหรือออกจากวงวน DO ต้องระมัดระวังเช่นกัน ดังตัวอย่างต่อไปนี้



GOTO หมายเลข 2, 3 ,4 ใช้ได้ แต่ GOTO ที่ 1, 5 และ 6 ผิด เนื่องจากมีการส่งผ่านการทำงานเข้าไปในวงวนโดยมิได้กำหนดดรรชนีและขอบเขตวงวนก่อน

A1-3 ข้อมูลเข้า (input)

คำสั่ง READ นำข้อมูลเข้าได้ทั้งแบบจัดรูปแบบ (formatted) และไม่จัดรูปแบบ (unformatted) ข้อมูลเข้าชนิดจัดรูปแบบเป็นระเบียบและสวยงามกว่า แต่การป้อนข้อมูลต้องเป็นไปตามที่กำหนดไว้ การนำข้อมูลเข้าแบบไม่จัดรูปแบบใช้คำสั่ง

```
READ(*,*) v1, v2, v3,..., vn
```

v1, v2,.., vn เป็นชื่อตัวแปรที่ต้องการอ่านค่า * ตัวแรกในวงเล็บแสดงว่าโปรแกรมทำงานแบบปฏิสัมพันธ์ (interactive) คือกำหนดให้อ่านข้อมูลจากแป้นพิมพ์ (keyboard) ส่วน * ตัวหลังในวงเล็บกำหนดให้การอ่านข้อมูลเข้าเป็นแบบรูปแบบอิสระ (free format) กรณีรูปแบบอิสระข้อมูลเข้าต้องแยกกันอย่างน้อย 1 ช่อง เช่น คำสั่ง

```
READ(*,*) x1, y1, I1
```

ข้อมูลเข้าเป็น

```
2.5  3.1  14
```

เป็นต้น

การป้อนข้อมูลต้องคำนึงถึงชนิดตัวแปรที่โปรแกรมต้องการอ่านตามลำดับด้วย เช่น x1 และ y1 เป็นค่าจริง ส่วน I1 เป็นจำนวนเต็ม การป้อนข้อมูลโดยกำหนดรูปแบบใช้คำสั่ง READ ต่อไปนี้

```
READ(*,1000) X, Y, II
```

* ตัวแรกในวงเล็บกำหนดให้อ่านข้อมูลเข้าจากแป้นพิมพ์ ตัวเลข 1000 กำหนดให้ใช้ตัวเลขคำกล่าวรูปแบบ (format statement number) 1000 เราต้องป้อนข้อมูลให้มีรูปแบบตรงตามที่กำหนด การกำหนดรูปแบบข้อมูลใช้คำสั่ง

```
n   FORMAT(S1,S2,S3,...,Sn)
```

เมื่อ *n* เป็นตัวเลขคำกล่าวรูปแบบ *S1, S2, S3,..,Sn* เป็นรหัสคุณลักษณะรูปแบบ (format specification code) รหัสคุณลักษณะรูปแบบที่จำเป็นในเบื้องต้นได้แก่

iIw จำนวนเต็ม

iFw.d ค่าจริง

iEw.d ค่าจริง

iDw.d ค่าจริงชนิดความเที่ยงสองชั้น

i, *w* และ *d* ในรหัสคุณลักษณะรูปแบบเป็นจำนวนเต็มบวก โดย *i* เป็นจำนวนซ้ำ *w* เป็นความกว้างของคอลัมน์ที่บรรจุข้อมูลแต่ละตัว และ *d* เป็นจำนวนตำแหน่งหลังจุดทศนิยม ตัวอย่างเช่น

```
     READ(*,2000) J,A,B,C
2000 FORMAT(I5,F10.3,E15.5,D20.11)
```

การป้อนข้อมูลกรณีนี้เป็น

```
    3     3.000    6.00000E-02    4.12134563422D+04
```

ตรงกับคอลัมน์

```
    |         |                |                    |
12345123456789012345678901234512345678901234567890
```

รหัสคุณลักษณะรูปแบบที่กล่าวมาทั้งหมด เป็นแบบบังคับชิดขอบขวา (right justified) จึงต้องระมัดระวังการป้อนข้อมูล เช่นกรณีรหัสคุณลักษณะรูปแบบเป็น I5 ต้องป้อนข้อมูลจำนวนเต็มภายในคอลัมน์ที่ 5 โดยชิดขอบคอลัมน์ที่ 5 แต่ถ้าป้อนข้อมูลไม่ถูกที่ดังตัวอย่าง

```
12345
 3
```

คอมพิวเตอร์จะอ่านค่าเป็น 3000 ซึ่งผิดจากที่ต้องการ

การป้อนข้อมูลชนิดแถว (array) ใช้วงวน DO ช่วยดังนี้

```
     DO 10 I=1, 25
     READ(*,1000) A(I)
10   CONTINUE
1000 FORMAT(F10.5)
```

กรณีนี้ข้อมูลเข้าเป็นข้อมูลแถวที่ใช้รหัสคุณลักษณะรูปแบบ F10.5 ซึ่งกำหนดให้ป้อนข้อมูลได้ไม่เกิน 10 คอลัมน์ใน 1 บรรทัด และ มีตัวเลขหลังจุดทศนิยมได้ 5 ตำแหน่ง ดังนี้

```
  9.32521
  7.56789
 12.89071
    :
  1.90876
```

หลังจากป้อนข้อมูลเสร็จสิ้น A(1) = 9.32521
A(2) = 7.56789
A(3) = 12.89071
:
เรียงกัน จนถึง A(25)= 1.90876 เป็นต้น

A1-4 ข้อมูลออก (output)

การแสดงข้อมูลออกใช้คำสั่งคล้ายกับข้อมูลเข้า โดยมีรหัสคุณลักษณะรูปแบบเพิ่มเติมเพื่อความชัดเจนและสวยงามเช่น

*n*X	พิมพ์ช่องว่าง *n* ช่อง
A*n*	เขียนตัวอักษร *n* ตัว
'.....'	พิมพ์ข้อความที่อยู่ใต้เครื่องหมาย '.....'
/	ขึ้นบรรทัดใหม่ 1 บรรทัด
//	ขึ้นบรรทัดใหม่ 2 บรรทัด เป็นต้น

ตัวอย่างเช่น

```
      WRITE(*,2000) II,A(II)
      2000 FORMAT(1x, '     II is ',I5,
     1                '     and A(II) is ',F10.5//)
```

ข้อมูลออกกรณีตัวแปรแถว ทำคล้ายกับกรณีข้อมูลเข้าคือ ใช้วงวน DO ช่วย เช่น

```
      DO 10 I=1, IEND
      WRITE(*,3030) A(I)
10    CONTINUE
3030  FORMAT(1x, F10.5)
```

เป็นต้น

A1-5 การเปิดแฟ้มข้อมูล

กรณีที่ข้อมูลเข้ามีปริมาณมาก และเพื่อหลีกเลี่ยงการป้อนข้อมูลซ้ำ ๆ ในขณะพัฒนาโปรแกรม เราอาจเตรียมข้อมูลเข้าไว้ในแฟ้มข้อมูล การเตรียมแฟ้มข้อมูลเข้าต้องคำนึงถึงรหัสคุณลักษณะรูปแบบที่กำหนดในโปรแกรมเสมอ และการสร้างแฟ้มข้อมูลเข้าต้องเลือกใช้โปรแกรมประมวลคำที่เหมาะสม ในทำนองเดียวกัน เราอาจต้องการบันทึกข้อมูลออกในแฟ้มข้อมูล เพื่อนำไปวิเคราะห์หรือดำเนินการในขั้นตอนต่อไป ทั้งสองกรณี ทำโดยใช้คำสั่งเปิดแฟ้มข้อมูล OPEN คำสั่ง OPEN อาจต่างกันในรายละเอียด ขึ้นอยู่กับบริษัทผู้ผลิตตัวแปลภาษาฟอร์แทรน พิจารณาคำสั่ง READ และ WRITE เพื่ออ่านหรือเขียนข้อมูลในแฟ้มข้อมูล ดังต่อไปนี้

```
READ(3,1000) CC,JJ,KK
WRITE(8,1000) CC,JJ,KK
```

ตัวเลข 3 และ 8 ในวงเล็บเป็นตัวเลขหน่วยฟอร์แทรน (FORTRAN unit number) ภาษาฟอร์แทรนถือว่าตัวเลขหน่วยสำหรับ READ เป็น 5 และตัวเลขหน่วยสำหรับ WRITE เป็น 6 โดยอัตโนมัติ แต่ไม่ตายตัวนัก เราอาจกำหนดให้ตัวเลขหน่วยใด ๆ เป็น READ หรือ WRITE ก็ได้ โดยต้องออกคำสั่ง OPEN เพื่อเปิดแฟ้มข้อมูลก่อน READ หรือ WRITE ดังนี้

```
OPEN(UNIT=4,FILE='filename',STATUS='NEW')
```

หรือ

```
OPEN(UNIT=8,FILE='filename',STATUS='OLD')
```

ข้อควรระวัง ต้องไม่ใช้ตัวเลขหน่วยสำหรับ READ และ WRITE ตัวเดียวกัน

บางครั้งเราไม่ทราบว่ามีข้อมูลจำนวนเท่าใดในแฟ้มข้อมูล เราอาจต้องกำหนดเงื่อนไขเพื่อยุติการอ่านแฟ้มข้อมูล และให้โปรแกรมส่งผ่านการทำงานไปที่ตำแหน่งอื่น

เมื่ออ่านข้อมูลในแฟ้มข้อมูลหมด กรณีนี้เราเพิ่มคำสั่ง END ในวงเล็บในคำสั่ง READ เช่น

```
      ICOUNT = 0
      DO 10 I=1, 2500
      READ(3,1000,END=200) A(I)
      ICOUNT = ICOUNT + 1
10    CONTINUE
1000  FORMAT(F10.5)
200   WRITE(8,3000) ICOUNT
3000  FORMAT(1X,' NUMBER OF RECORDS = ', I5)
```

ในตัวอย่าง โปรแกรมผ่านการทำงานไปที่ตัวเลขถ้อยคำ 200 เมื่ออ่านข้อมูลในแฟ้มข้อมูลหมด

A1-6 โปรแกรมย่อย (subprogram)

ในบางโปรแกรม เราจำเป็นต้องคำนวณโดยใช้วิธีซ้ำ ๆ กันหลายครั้ง เช่น เราอาจต้องคำนวณผลคูณของเมทริกซ์หลายครั้ง กรณีเช่นนี้ เรามักแยกส่วนของโปรแกรมที่ใช้บ่อยออกมาต่างหาก โดยเขียนในรูปโปรแกรมย่อย (subprogram) ซึ่งได้แก่ FUNCTION หรือ SUBROUTINE รูปแบบการกำหนดฟังก์ชันในภาษาฟอร์แทรนเป็น

```
      FUNCTION name (a1,a2,a3,..,an)
      type specifications
         :
      statement
         :
      name = ....
      END
```

a1,a2,a3,..,an ในตัวอย่าง เป็นอาร์กิวเมนต์ของฟังก์ชัน ตัวอย่างเช่น

```
      FUNCTION NEGSIN (A)
      REAL A(20)
      COUNT = 0
      DO 10  I=1, 20
      IF(A(I).LT.0.0) ICOUNT= ICOUNT + 1
   10 CONTINUE
      NEGSIN = ICOUNT
      END
```

เราออกคำสั่งให้ FUNCTION NEGSIN ทำงาน โดยอ้างชื่อ NEGSIN ที่ใดก็ได้ในโปรแกรมหลักหรือในโปรแกรมย่อย เช่น การเรียกใช้ฟังก์ชันในตัวอย่างทำโดยกำหนดให้

```
NUMC = NEGSIN(XX)
```

กรณีนี้ NUMC เป็นผลลัพธ์ที่ได้จากการแทนค่า XX ในฟังก์ชัน NEGSIN โดย XX และ A ซึ่งเป็นอาร์กิวเมนต์ของฟังก์ชันต้องเป็นตัวแปรชนิดเดียวกัน

SUBROUTINE ถือเป็นโปรแกรมย่อยเช่นเดียวกับ FUNCTION มีรูปเป็น

```
SUBROUTINE  name (a1,a2,a3,...,an)
type specification
   :
statement
   :
RETURN
END
```

a1,a2,a3,...,an เป็นอาร์กิวเมนต์ของ SUBROUTINE คำสั่ง RETURN และ END ปิดท้าย SUBROUTINE ตัวอย่างเช่น SUBROUTINE ในการบวกเมทริกซ์ขนาด 5x10

```
      SUBROUTINE MATADD(A,B,C)
      REAL A(5,10),B(5,10),C(5,10)
      DO 10 I=1,5
      DO 20 J=1,10
      C(I,J) = A(I,J) + B(I,J)
20    CONTINUE
10    CONTINUE
      RETURN
      END
```

เราเรียกใช้ SUBROUTINE นี้โดยออกคำสั่ง

```
CALL MATADD (X,Y,Z)
```

โดย A, B, C และ X, Y, Z ต้องเป็นตัวแปรที่ต้องตรงกัน ในกรณีตัวอย่างเป็นเมทริกซ์ ซึ่งไม่จำเป็นต้องมีชื่อเหมือนกันก็ได้

อาร์กิวเมนต์ที่อยู่ในวงเล็บใน FUNCTION และ SUBROUTINE ทำหน้าที่ส่งผ่าน หรือ แลกเปลี่ยนค่าของตัวแปร ระหว่างโปรแกรมที่เรียกและโปรแกรมที่ถูกเรียก การแลกเปลี่ยนค่าทำได้อีกวิธีหนึ่งคือใช้คำสั่ง COMMON

COMMON อาจมีชื่อหรือไม่มีชื่อก็ได้ แต่ต้องอยู่ต้นโปรแกรมเสมอ เช่น

```
COMMON/BLOCK/A(50,B(50),C(50)
```

ดังนั้น ถ้าต้องการแลกเปลี่ยนค่า A, B หรือ C ระหว่างโปรแกรม ก็เพียงแต่เขียนคำสั่ง COMMON/BLOCK/..... ไว้ที่ต้นโปรแกรมนั้น ๆ เท่านั้น เช่น

```
      SUBROUTINE MATADD
      COMMON/BLOCK/A(5,10),B(5,10),C(5,10)
      DO 10 I=1,5
      DO 20 J=1,10
      C(I,J) = A(I,J) + B(I,J)
   20 CONTINUE
   10 CONTINUE
      RETURN
      END
```

เรียก SUBROUTINE MATADD โดยออกคำสั่ง

```
      CALL MATADD
```

โดยไม่ต้องมีอาร์กิวเมนต์เพื่อแลกเปลี่ยนข้อมูลอีก

ภาคผนวก A2
ตัวอย่างโปรแกรม
ฟอร์แทรน

ภาคผนวก A-2

ตัวอย่างโปรแกรมฟอร์แทรน

ภาคผนวก A-2 รวมโปรแกรมฟอร์แทรนที่เขียนขึ้นเพื่อแก้ปัญหาในตัวอย่างและคำถามท้ายบท ตั้งแต่บทที่ 2 ถึงบทที่ 6 นักศึกษาสามารถดัดแปลงโปรแกรมเหล่านี้ให้เหมาะสมกับปัญหาที่ตนสนใจได้โดยง่าย ผู้เขียนได้แทรกคำอธิบายโปรแกรมและตัวอย่างข้อมูลเข้าและข้อมูลออกไว้เป็นแนวทางด้วย

PROGRAM G-ELIM

```
C=============================================================
C
C      PROGRAM FOR SOLVING SYSTEM OF LINEAR EQUATIONS
C           USING THE GAUSSIAN ELIMINATION METHOD
C                 (WITH PIVOTAL CONDENSATION)
C                          BY
C                   SUPAPORN DOKMAISRICHAN
C
C=============================================================
      PARAMETER(MN=5,E=0.002)
      DIMENSION A(MN,MN),X(MN),U(MN)
      OPEN (UNIT=5,FILE='GAUSEELIM.INPUT',FORM='FORMATTED',
     1      STATUS= 'OLD')
      OPEN (UNIT=6,FILE='GAUSEELIM.OUTPUT',FORM='FORMATTED'
     1      ,STATUS='UNKNOWN')
      READ(5,100) N
  100 FORMAT(I3)
      WRITE(6,125) N
  125 FORMAT(5X,' NUMBER OF UNKNOWN = ',I3,/)
      WRITE(6,145)
  145 FORMAT(5X,' COEFFICIENT MATRIX A '/)
      READ(5,150) ((A(I,J),J=1,N+1),I=1,N)
  150 FORMAT(4F8.2)
      WRITE(6,175)((A(I,J),J=1,N+1),I=1,N)
  175 FORMAT(5X,4F10.3)
C=============================================
C      PIVOTAL CONDENSATION STEPS
C=============================================
      DO 2 K = 1,N-1
      AMAX = ABS(A(K,K))
      LP = K
      DO 10 M = (K+1),N
      IF(ABS(A(M,K)).GT.AMAX) THEN
      AMAX = ABS(A(M,K))
      LP = M
      END IF
   10 CONTINUE
      IF(AMAX.LE.E) THEN
      WRITE(6,101)
  101 FORMAT(5X,' ILL - CONDITION EQUATIONS'/)
      ELSE IF(LP.EQ.K) THEN
```

```
      GO TO 15
      END IF
      DO 20 IQ = K,(N+1)
      TEMP = A(K,IQ)
      A(K,IQ)  = A(LP,IQ)
      A(LP,IQ) = TEMP
   20 CONTINUE
      WRITE(6,201)K
  201 FORMAT(/,5X,' MATRIX A AFTER PIVOTAL CONDENSATION AT STEP 'I2,/)
      WRITE(6,175) ((A(I,J),J=1,N+1),I=1,N)
      WRITE(6,195) AMAX
  195 FORMAT(/,5X,'THE VALUE OF PIVOT ELEMENT = ',F10.3)
C=============================================
C     GAUSSIAN ELIMINATION STEP
C=============================================
   15 CONTINUE
      DO 3 I = (K+1),N
      U(I)   = A(I,K)/A(K,K)
      DO 4 J = K,(N+1)
      A(I,J) = A(I,J) -U(I)*A(K,J)
    4 CONTINUE
    3 CONTINUE
      WRITE(6,303)K
  303 FORMAT(/,5X,'MATRIX A AFTER GAUSSIAN ELIMINATION STEP = ',I2,/)
      WRITE(6,175)((A(I,J),J=1,N+1),I=1,N)
    2 CONTINUE
C=============================================
C     BACK SUBSTITUTION
C=============================================
      X(N) = A(N,(N+1))/A(N,N)
      DO 6 I = (N-1),1,-1
      SUM = 0.0
      DO 7 J = (I+1),N
      SUM = SUM + A(I,J)*X(J)
      X(I) = (A(I,(N+1)) - SUM)/A(I,I)
    7 CONTINUE
    6 CONTINUE
      WRITE(6,250)
  250 FORMAT(/,5X,'THE ROOTS OF SYSTEM OF LINEAR EQUATIONS '/)
      DO 8 I= 1,N
      WRITE(6,300)I,X(I)
  300 FORMAT(12X,'X','(',I2,')',3X,'=',F10.5)
    8 CONTINUE
      STOP
      END
```

Input:

```
3
    3.00     1.00    -1.00     2.00
    1.00     2.00     7.00    -2.00
   -3.00     7.00     9.00     5.00
```

Output:

```
     NUMBER OF UNKNOWN =   3

     COEFFICIENT MATRIX A

          3.000     1.000    -1.000     2.000
          1.000     2.000     7.000    -2.000
         -3.000     7.000     9.000     5.000

     MATRIX A AFTER GAUSSIAN ELIMINATION STEP 1

          3.000     1.000    -1.000     2.000
          0.000     1.667     7.333    -2.667
          0.000     8.000     8.000     7.000

     MATRIX A AFTER PIVOTAL CONDENSATION AT STEP 2

          3.000     1.000    -1.000     2.000
          0.000     8.000     8.000     7.000
          0.000     1.667     7.333    -2.667

     THE VALUE OF PIVOT ELEMENT =      8.000

     MATRIX A AFTER GAUSSIAN-ELIMINATION STEP 2

          3.000     1.000    -1.000     2.000
          0.000     8.000     8.000     7.000
          0.000     0.000     5.667    -4.125

     THE ROOTS OF SYSTEM OF LINEAR EQUATIONS

            X( 1)   =  -0.11029
            X( 2)   =   1.60294
            X( 3)   =  -0.72794
```

PROGRAM G-SEIDEL

```
C=============================================================
C
C      PROGRAM FOR SOLVING SYSTEM OF LINEAR EQUATIONS
C         USING THE GAUSS-SIEDEL ITERATION METHOD
C                        BY
C                  SUPAPORN DOKMAISRICHAN
C
C=============================================================
      PARAMETER(MN=5,E=0.00001,MAXIT=1000)
      DIMENSION A(MN,MN),X(MN)
      OPEN(UNIT=5,FILE='SIEDEL.INPUT',FORM='FORMATTED'
     1       ,STATUS= 'OLD')
     OPEN(UNIT=6,FILE='SIEDEL.OUTPUT',FORM='FORMATTED'
     1       ,STATUS='UNKNOWN')
      READ(5,100) N
  100 FORMAT(I3)
      WRITE(6,125) N
  125 FORMAT(5X,' NUMBER OF UNKNOWNS = ',I3,/)
      WRITE(6,145)
  145 FORMAT(15X,' COEFFICIENT MATRIX A '/)
      READ(5,150) ((A(I,J),J=1,N+1),I=1,N)
  150 FORMAT(5F8.2)
      WRITE(6,175)((A(I,J),J=1,N+1),I=1,N)
  175 FORMAT(12X,5F10.3)
C=============================================
C     GAUSS-SIEDEL ITERATION STEPS
C=============================================
      DO 1 I = 1,N
      X(I) = 0.0
    1 CONTINUE
      DO 2 ITER = 1,MAXIT
      BIG  = 0.0
      DO 3 I = 1,N
      SUM  = 0.0
      DO 4 J = 1,N
      IF (J.NE.I) THEN
      SUM = SUM + (A(I,J)*X(J))
      END IF
    4 CONTINUE
      TEMP = (A(I,N+1)- SUM)/A(I,I)
      RELERROR = ABS((X(I) - TEMP)/TEMP)
      IF(RELERROR.GT.E)THEN
      BIG = RELERROR
      X(I) = TEMP
      END IF
    3 CONTINUE
      IF (BIG.LE.E) THEN
      GO TO 20
      END IF
    2 CONTINUE
      WRITE(6,200) E
  200 FORMAT(/,5X,' ROOTS OF LINEAR EQUATIONS FROM GAUSS
     1-SIEDEL ITERATION METHOD',//,5X,
     2 'WITH THE CONVERGENCE CRITERIA =',F10.6)
      WRITE(6,101) ITER
  101 FORMAT(/,12X,'DOES NOT CONVERGE IN',I4,'ITERATIONS')
      DO 5 I = 1,N
      WRITE(6,201) I,X(I)
    5 CONTINUE

      STOP
   20 CONTINUE
      WRITE(6,200) E
      WRITE(6,303)ITER
  303 FORMAT(/,5X,'CONVERGED IN',I4,' ITERATIONS',/)
      DO 6 I = 1,N
      WRITE(6,201) I,X(I)
```

```
   6  CONTINUE
201   FORMAT(20X,'X','(',I2,')',3X,'=',F10.5)
      STOP
      END
```

Input:

```
4
    6.00  -12.00   -9.00    3.00   49.00
    5.00   44.00    7.00   -2.00    4.00
   -3.00    7.00    9.00    5.00   11.00
    1.00    2.00  -12.00    8.00   27.00
```

Output:

```
      NUMBER OF UNKNOWNS =   4

      COEFFICIENT MATRIX A

        6.000   -12.000    -9.000     3.000    49.000
        5.000    44.000     7.000    -2.000     4.000
       -3.000     7.000     9.000     5.000    11.000
        1.000     2.000   -12.000     8.000    27.000

      ROOTS OF LINEAR EQUATIONS FROM GAUSS-SIEDEL ITERATION METHOD


      WITH THE CONVERGENCE CRITERIA =  0.000010

      CONVERGED IN 19 ITERATIONS

                    X( 1)   =   6.49365
                    X( 2)   =  -0.64084
                    X( 3)   =   1.29391
                    X( 4)   =   4.66433
```

PROGRAM TRAPEZOID

```
C=============================================================
C
C     PROGRAM FOR NUMERICAL INTEGRATION
C         USING THE TRAPEZOID RULE
C                    BY
C           SUPAPORN DOKMAISRICHAN
C
C=============================================================
      OPEN (UNIT=5,FILE='TRAPEZOID.INPUT',FORM='FORMATTED',
     1       STATUS= 'OLD')
      OPEN (UNIT=6,FILE='TRAPEZOID.OUTPUT',FORM='FORMATTED'
     1       ,STATUS='UNKNOWN')
       WRITE(6,11)
   11 FORMAT(/,5X,'NUMERICAL INTEGRATION BY TRAPEZOID RULE',/)
      WRITE(6,50)
   50 FORMAT(/,5X,' INTEGRATION RANGE ',/)
      READ(5,100) A,B
  100 FORMAT(F10.5,F10.5)
      WRITE(6,125)A,B
  125 FORMAT(10X,'THE LOWER LIMIT = ',F5.3,/,/,10X,
     1 'THE UPPER LIMIT = ',F5.3,/)
      READ(5,101) E
  101 FORMAT(F10.8)
      WRITE(6,51)E
   51 FORMAT(10X,' ALLOWED RELATIVE ERROR = ',F10.8,/)
      WRITE(6,124)
  124 FORMAT(15X,'X(I)',15X,'F(X(I))',/)
      H  = B-A
      FX = 0.0
      CALL TRAP (A,FA)
      WRITE (6,111) A,FA
  111 FORMAT(10X,'A = ',F10.5,5X,'F(A) = ',F10.5)
      CALL TRAP (B,FB)
      WRITE (6,112) B,FB
  112 FORMAT(10X,'B = ',F10.5,5X,'F(B) = ',F10.5)
      S1 = ( FA+FB)/2.0
      S0 = 0.0
      I  = 1.0
      VAR = ABS((S1- S0)/S1)
      IF(VAR.GT.E) THEN
      S0 = S1
      C = A+(H/2)
      WRITE (6,117)
  117 FORMAT(10X,'C =',4X,'A + H/2')
      DO 1 J =1,I
      CALL TRAP (C,FC)
      WRITE (6,113) C,FC
  113 FORMAT(10X,'C = ',F10.5,5X,'F(C) = ',F10.5)
      S1 = S1 + FC
      C = C + H
    1 CONTINUE
      H = H/2.0
      I = I * 2.0
      END IF
      AIN = S1 * H
      R = (B-A)/H
      WRITE(6,200) R,H,AIN
```

```
  200 FORMAT(10X,'NUMBER OF PANELS = ',F10.5,/,/,10X,
     1 'PANEL WIDTH = ',F10.5,/,/,10X,'VALUE OF THE INTEGRAL = '
     2 ,F10.5,/)
      STOP
      END
      SUBROUTINE TRAP (X,FX)
      FX = X*ALOG(1+X)
      RETURN
      END
```

Input:

```
0.00000   1.00000
0.00000001
```

Output:

```
     NUMERICAL INTEGRATION BY TRAPEZOID RULE


     INTEGRATON RANGE

          THE LOWER LIMIT = 0.000

          THE UPPER LIMIT = 1.000

      ALLOWED RELATIVE ERROR = 0.00000001

               X(I)                F(X(I))

          A =     0.00000      F(A) =     0.00000
          B =     1.00000      F(B) =     0.69315
          C =     A + H/2
          C =     0.50000      F(C) =     0.20273

          NUMBER OF PANELS =     2.00000

          PANEL WIDTH =     0.50000

          VALUE OF THE INTEGRAL =     0.27465
```

PROGRAM SIMPSON

```
C=============================================================
C
C      PROGRAM FOR NUMERICAL INTEGRATION
C           USING THE SIMPSON'S RULE
C                     BY
C             SUPAPORN DOKMAISRICHAN
C
C=============================================================
      OPEN (UNIT=5,FILE='SIMPSON.INPUT',FORM='FORMATTED',
     1       STATUS= 'OLD')
      OPEN (UNIT=6,FILE='SIMPSON.OUTPUT',FORM='FORMATTED',
     1       STATUS='UNKNOWN')
      WRITE(6,25)
   25 FORMAT(/,5X,'NUMERICAL INTEGRATION BY SIMPSON'S RULE')
      WRITE(6,50)
   50 FORMAT(/,5X,' INTEGRATION RANGE ',/)
      READ(5,100) A,B
  100 FORMAT(F10.5,F10.5)
      WRITE(6,125)A,B
  125 FORMAT(10X,'THE LOWER LIMIT = ',F5.3,/,/,10X,
     1 'THE UPPER LIMIT = ',F5.3,/)
      READ(5,130) E
  130 FORMAT(F15.10)
      WRITE(6,135)E
  135 FORMAT(10X,' ALLOWED RELATIVE ERROR = ',F15.10,/)
      WRITE(6,140)
  140 FORMAT(15X,'X(I)',15X,'F(X(I))',/)
      FX = 0.0
      CALL SUB(A,FA)
      WRITE (6,145) A,FA
  145 FORMAT(10X,'A = ',F10.5,5X,'F(A) = ',F10.5)
      CALL SUB(B,FB)
      WRITE (6,150) B,FB
  150 FORMAT(10X,'B = ',F10.5,5X,'F(B) = ',F10.5)
      H = (B-A)/2.0
      I = 2.0
      S1 = FA+FB
      S2 = 0.0
      C  = A+H
      WRITE (6,155)
  155 FORMAT(10X,'C =',4X,'A + H')
      CALL SUB (C,FC)
      WRITE (6,160) C,FC
  160 FORMAT(10X,'C = ',F10.5,5X,'F(C) = ',F10.5)
      S4 = FC
      AI = 0.0
      AIN = (S1+(4.0*S4))*(H/3.0)
      MAXIT = 150
      DO 3 IT = 1,MAXIT
      ARGU = ABS((AIN-AI)/AIN)
      IF(ARGU.GT.E) THEN
      S2 = S2+S4
      S4 = 0.0
      D = A + (H/2.0)
      WRITE (6,165)
  165 FORMAT(10X,'D =',4X,'X(I)+H(I)/2')
      DO 2 J = 1,I
      CALL SUB (D,FD)
      WRITE (6,170) D,FD
  170 FORMAT(10X,'D = ',F10.5,5X,'F(D) = ',F10.5)
      S4 = S4 + FD
      D  = D + H
    2 CONTINUE
      H = H/2.0
      I = 2.0*I
      AI = AIN
      AIN = (S1+(2.0*S2)+(4.0*S4))*(H/3.0)
```

```
      IF (ABS(AIN-AI).LE.0.000001) THEN
      GO TO 33
      END IF
      END IF
    3 CONTINUE
   33 CONTINUE
      WRITE(6,222) IT
  222 FORMAT(5X,'CONVERGED IN',I3,3X,'ITERATIONS',/)
      R = ((B-A)/H)
      WRITE(6,223) R,H,AIN
  223 FORMAT(10X,'NUMBER OF PANELS = ',F10.5,/,/,10X,
     1 'PANEL WIDTH = ',F10.5,/,/,10X,' VALUE OF THE INTEGRAL
     1  = ',F10.5,/)
      STOP
      END
      SUBROUTINE SUB (X,FX)
      FX = X*ALOG(1+X)
      RETURN
      END
```

Input:

```
0.00000   1.00000
   0.0000000001
```

Output:

```
     NUMERICAL INTEGRATION BY SIMPSON'S RULE

     INTEGRATON RANGE

          THE LOWER LIMIT = 0.000

          THE UPPER LIMIT = 1.000

          ALLOWED RELATIVE ERROR =    0.0000000001

               X(I)                F(X(I))

          A =    0.00000     F(A) =    0.00000
          B =    1.00000     F(B) =    0.69315
          C =    A + H
          C =    0.50000     F(C) =    0.20273
          D =    X(I)+H(I)/2
          D =    0.25000     F(D) =    0.05579
          D =    0.75000     F(D) =    0.41971
          D =    X(I)+H(I)/2
          D =    0.12500     F(D) =    0.01472
          D =    0.37500     F(D) =    0.11942
          D =    0.62500     F(D) =    0.30344
          D =    0.87500     F(D) =    0.55003
          D =    X(I)+H(I)/2
          D =    0.06250     F(D) =    0.00379
          D =    0.18750     F(D) =    0.03222
```

```
D =     0.31250      F(D) =     0.08498
D =     0.43750      F(D) =     0.15877
D =     0.56250      F(D) =     0.25104
D =     0.68750      F(D) =     0.35973
D =     0.81250      F(D) =     0.48320
D =     0.93750      F(D) =     0.62006
D =     X(I)+H(I)/2
D =     0.03125      F(D) =     0.00096
D =     0.09375      F(D) =     0.00840
D =     0.15625      F(D) =     0.02268
D =     0.21875      F(D) =     0.04327
D =     0.28125      F(D) =     0.06970
D =     0.34375      F(D) =     0.10157
D =     0.40625      F(D) =     0.13850
D =     0.46875      F(D) =     0.18019
D =     0.53125      F(D) =     0.22636
D =     0.59375      F(D) =     0.27674
D =     0.65625      F(D) =     0.33111
D =     0.71875      F(D) =     0.38927
D =     0.78125      F(D) =     0.45103
D =     0.84375      F(D) =     0.51621
D =     0.90625      F(D) =     0.58466
D =     0.96875      F(D) =     0.65623

CONVERGED IN  4   ITERATIONS

NUMBER OF PANELS =   32.00000

PANEL WIDTH =     0.03125

VALUE OF THE INTEGRAL =     0.25000
```

PROGRAM MONTE

```
C=============================================================
C
C      PROGRAM FOR NUMERICAL INTEGRATION
C           USING THE MONTE-CARLO METHOD
C                  BY
C          SUPAPORN DOKMAISRICHAN
C
C=============================================================
      INTEGER*4 IR1,IR2
      IR1 = 0.2
      OPEN(UNIT = 5,FILE='MONTE-CARLO.INPUT',
     1 FORM='FORMATTED',STATUS ='OLD')
      OPEN(UNIT =6,FILE='MONTE-CARLO.OUTPUT',
     1 FORM ='FORMATTED',STATUS ='UNKNOWN')
      READ(5,100) A,B
  100 FORMAT(F3.1,F3.1)
      WRITE(6,101) A,B
  101 FORMAT(/,5X,'INTEGRATION FROM A = ',F5.3,' TO = B ',F5.3)
      READ(5,105) Y1,Y2
  105 FORMAT(F3.1,F10.8)
      WRITE(6,106) Y1,Y2
  106 FORMAT(/,5X,' FROM Y = ',F5.3,' TO ',F10.8)
      READ(5,110) NTEST
  110 FORMAT(I10)
      WRITE(6,112) NTEST
  112 FORMAT(/,5X,'THE NUMBER OF RANDOM NUMBER = ',I10)
      READ(5,115) R1
  115 FORMAT(F6.1)
      WRITE(6,116)R1
  116 FORMAT(/,5X,'SEED FOR RANDOM NUMBER GENERATOR =',F6.1)
      QA = (Y2-Y1)*(B-A)
      WRITE(6,118) QA
  118 FORMAT(/,5X,'SQUARE AREA = ',F10.8)
      NCOUNT = 0.0
      DO 11 I = 1, NTEST
      X =  RANDOM(IR1)
      X = X*(B-A)
      Y = RANDOM(IR1)
      Y = Y*(Y2-Y1)
      FX = 0.0
      FX = CAL(X)
      IF ( Y.LE.FX) THEN
      NCOUNT = NCOUNT + 1
      END IF
   11 CONTINUE
      WRITE(6,119) NCOUNT
  119 FORMAT(/,5X,'THE NUMBER OF HITS =',I10)
      RATIO = FLOAT(NCOUNT)/FLOAT(NTEST)
      HA = RATIO * QA
      RA = 2.0*HA
      WRITE(6,120) RATIO,HA,RA
  120 FORMAT(/,5X,'RATIO OF HITS AND MISS =',F10.8,//,5X,
     1   'THE HALF OF TOTAL AREA = ',F10.8,//,5X,
     2   'THE TOTAL AREA  = ',F10.8,/)
      STOP
      END
      FUNCTION CAL(X)
      CAL = -1.732050508*X + 1.732050808
      END
```

Input:

```
0.01.0
0.01.73205081
10000000
 1139.0
```

Output:

```
     INTEGRATION FROM A = 0.000 TO 1.000

     FROM Y = 0.000 TO 1.73205078

     THE NUMBER OF RANDOM NUMBER =   10000000

     SEED FOR RANDOM NUMBER GENERATOR = 1139.0

     SQUARE AREA  = 1.73205078

     THE NUMBER OF HITS =   4999673

     RATIO OF HITS AND MISS =0.49996731

     THE HALF OF TOTAL AREA = 0.86596876

     THE TOTAL AREA  = 1.73193753
```

PROGRAM NEWTON1

```
C=====================================================================
C
C     PROGRAM FOR CALCULATION OF SPECIFIC VOLUME OF A PURE GAS
C                  USING THE NEWTON-RAPHSON METHOD
C                          BY
C                   SUPAPORN DOKMAISRICHAN
C
C=====================================================================
      OPEN(UNIT=5,FILE='VOLUME.INPUT',FORM='FORMATTED',
     1     STATUS='OLD')
      OPEN(UNIT=6,FILE='VOLUME.OUTPUT',FORM='FORMATTED',
     1     STATUS='UNKNOWN')
      WRITE(6,25)
   25 FORMAT(/,5X,'NEWTON-RAPHSON ITERATIVE METHOD '/)
      WRITE(6,50)
   50 FORMAT(5X,'PRESSURE AND TEMPERATURE ')
      READ(5,100) P,T
  100 FORMAT(F10.5,F10.5)
      WRITE(6,150) P,T
  150 FORMAT(/,5X,'PRESSURE = ',F10.5,/,5X,'TEMPERATURE = ',F10.5)
      WRITE(6,175)
  175 FORMAT(/,5X,'ALLOWED RELATIVE ERROR AND ITERATION LIMIT')
      READ(5,200) E,MAXIT
  200 FORMAT(F10.8,I5)
      WRITE(6,225)E,MAXIT
  225 FORMAT(/,5X,' ALLOWED RELATIVE ERROR = ',F10.8,/,
     1          5X,'ITERATION LIMIT = ',I5)
      A = 17.7940
      B = 0.24120
      C = 3.50E6
      D = 0.09423
      R = 0.08206
      AL = 0.12161
      BETA = (R*B*T)-((R*C)/(T*T)) - A
      GRAM = (-R*T*B*D)+(AL*A)-((R*B*C)/(T*T))
      DEL = ((R*B*C*D)/(T*T))
      WRITE(6,223) BETA,GRAM,DEL
  223 FORMAT(5X,'BETA = ',F15.8,/,5X,'GAMMA = ',F15.8,/,
     1 5X,'DELTA = ',F15.8)
      V = ((R*T)/P)
      WRITE(6,250) V
  250 FORMAT(/,5X,'SPECIFIC VOLUME OF IDEAL GAS (V=RT/P) =
     1  ',E15.5,/)
      DO 1 I=1,MAXIT
      FV = 0.0
      FV = FUNCT(P,V,T,R,BETA,GRAM,DEL)
      DFV = 0.0
      DFV = DFUNCT(P,V,T,R,BETA,GRAM)
      VN = V - (FV/DFV)
      WRITE(6,350) I,FV,DFV,VN
  350 FORMAT(5X,'ITER = ',I2,2X,'FV = ',E12.5,2X,'DFV = '
     1    ,E10.5,2X,'VOLUME = ',E10.5)
      DIFV = ABS(VN - V)
      IF(DIFV.LE.E) GO TO 20
      V = VN
    1 CONTINUE
      WRITE(6,400) I, VN
  400 FORMAT(5X,'DOES NOT CONVERGE IN',I3,3X,'ITERATIONS',/,5X,
     1  'SPECIFIC VOLUME OF GAS = ',E15.5)
```

```
      STOP
   20 WRITE(6,450) I,VN
  450 FORMAT(/,5X,'CONVERGED IN ',I3,3X,'ITERATIONS',//,5X,
     1  'SPECIFIC VOLUME OF GAS = ',E15.5,/)
      STOP
      END
      FUNCTION FUNCT(P,V,T,R,BETA,GRAM,DEL)
      FUNCT = (P*V**4)-(R*T*V**3)-(BETA*V**2)-(GRAM*V)-DEL
      END
      FUNCTION DFUNCT(P,V,T,R,BETA,GRAM)
      DFUNCT = (4.0*P*V**3)-(3.0*R*T*V**2)-(2.0*BETA*V)- GRAM
      END
```

Input:

```
1.00000  425.00000
 0.00001    150
```

Output:

```
     NEWTON-RAPHSON ITERATIVE METHOD

     PRESSURE AND TEMPERATURE

     PRESSURE =    1.00000
     TEMPERATURE =  425.00000

     ALLOWED RELATIVE ERROR AND ITERATION LIMIT

     ALLOWED RELATIVE ERROR = 0.00001000
     ITERATION LIMIT =    150
     BETA =      -10.97212029
     GAMMA =       0.98773885
     DELTA =       0.03614000

     SPECIFIC VOLUME OF IDEAL GAS (V=RT/P) =      0.34875E+02

     ITER =  1  FV =  0.13311E+05  DFV = .43183E+05 VOLUME = .34567E+02
     ITER =  2  FV =  0.34473E+03  DFV = .40957E+05 VOLUME = .34559E+02
     ITER =  3  FV =  0.35609E+00  DFV = .40897E+05 VOLUME = .34559E+02

     CONVERGE IN   3   ITERATIONS

     SPECIFIC VOLUME OF GAS =      0.34559E+02
```

PROGRAM NEWTON2

```
C=============================================================
C
C    PROGRAM FOR CALCULATION OF THE CONCENTRATION OF
C     HYDRONIUM ION USING THE NEWTON-RAPHSON METHOD
C                          BY
C                 SUPAPORN DOKMAISRICHAN
C
C=============================================================
      OPEN(UNIT=5,FILE='HYDRONIUM.INPUT',FORM='FORMATTED',
     1  STATUS = 'OLD')
      OPEN(UNIT=6,FILE='HYDRONIUM.OUTPUT',FORM='FORMATTED',
     1  STATUS = 'UNKNOWN')
      WRITE(6,5)
    5 FORMAT(/,5X,'ACID CONCENTRATION IN MOLAR',/)
      READ(5,7)CA
    7 FORMAT(F10.5)
      WRITE(6,8) CA
    8 FORMAT(5X,'CONCENTRATION OF ACID =
     1 'F10.5,3X,'MOLAR',/)
      H = 0.0
      H = SQRT(6.21E-5*CA)
      WRITE(6,10) H
   10 FORMAT(5X,'INITIAL GUESS OF [H+] FROM SQRT(K1*CA) = ',
     1       E10.5,3X,'MOLAR',/)
      READ(5,20) E,IT
   20 FORMAT(F10.8,I5)
      DO 1 I=1,IT
      FH=0.0
      FH = FUNCT(H)
      DFH =0.0
      DFH = DFUNCT(H)
      HN = H - FH/DFH
      DIFH = ABS(HN - H)
      IF(DIFH.LE.E) GO TO 50
      H = HN
    1 CONTINUE
      WRITE(6,40) I
   40 FORMAT(5X,'DOES NOT CONVERGE IN ',I3,5X,'ITERATIONS',/)
      WRITE(6,42) HN
   42 FORMAT(5X,'CONCENTRATION OF HYDRONIUM ION = ',
     1           E10.5,3X,'MOLAR',/)
      STOP
   50 WRITE(6,45) I
   45 FORMAT(5X,'CONVERGED IN',I3,5X,'ITERATIONS',/)
      WRITE(6,55) HN
   55 FORMAT(5X,'CONCENTRATION OF HYDRONIUM ION = ',
     1           E10.5,3X,'MOLAR',/)
      STOP
      END
      FUNCTION FUNCT(H)
      FUNCT=(H**3)+(6.21E-5*H**2)-(6.21E-6*H)-(2.88E-11)
      END
      FUNCTION DFUNCT(H)
      DFUNCT=(3.0*H**2)+(1.242E-4*H)-(6.21E-6)
      END
```

Input:

```
0.10000
0.00000001  150
```

Output:

```
     ACID CONCENTRATION IN MOLAR

     CONCENTRATION OF ACID =     0.10000    MOLAR

     INITIAL GUESS OF [H+] FROM SQRT(K1*CA)=   .24920E-02    MOLAR

     CONVERGED IN  3      ITERATIONS

     CONCENTRATION OF HYDRONIUM ION = .24635E-02    MOLAR
```

PROGRAM LAGRANGE

```
C=======================================================
C
C     PROGRAM FOR LAGRANGE INTERPOLATION
C                      BY
C             SUPAPORN DOKMAISRICHAN
C
C=======================================================
      PARAMETER (K=20)
      DIMENSION X(K),F(K)
      OPEN (UNIT=5,FILE='LAGRANGE.INPUT',FORM='FORMATTED',
     1      STATUS= 'OLD')
      OPEN (UNIT=6,FILE='LAGRANGE.OUTPUT',FORM='FORMATTED',
     1      STATUS='UNKNOWN')
      WRITE(6,25)
   25 FORMAT(/,10X,'LAGRANGE INTERPOLATION METHOD',/)
      READ(5,100) A
  100 FORMAT(F10.5)
      WRITE(6,125) A
  125 FORMAT(10X,' VALUE OF X = ',F10.5,/)
      READ(5,101) N
  101 FORMAT(I3)
      WRITE(6,126) N
  126 FORMAT(10X,' ORDER OF POLYNOMIAL = ',I3,/)
      DO 10 I = 1,N+1
      READ(5,150) X(I),F(I)
  150 FORMAT(F10.5,F10.5)
   10 CONTINUE
      WRITE(6,155)
  155 FORMAT(8X,'  X(I)   ',12X,' F(X(I))',/)
      DO 11 I = 1,N+1
      WRITE(6,175) I,X(I),I,F(I)
  175 FORMAT(5X,'X','(',I1,')',' =',F10.5,5X,'F',
     1   '(X',I1,')',' =',F10.5)
   11 CONTINUE
      SUM = 0.0
      DO 12 I = 1,N+1
      PRODFUNC = 1.0
      DO 13 J = 1,N+1
      IF(J.NE.I) THEN
      PRODFUNC = PRODFUNC*((A-X(J))/(X(I)-X(J)))
      END IF
   13 CONTINUE
      SUM = SUM + (F(I)*PRODFUNC)
   12 CONTINUE
      WRITE(6,199)
  199 FORMAT(/,5X,' RESULT FROM LAGRANGE INTERPOLATION ')
      WRITE(6,127) N-1
  127 FORMAT(/,10X,'DEGREE OF POLYNOMIAL = ',I3,/)
      WRITE(6,125) A
      WRITE(6,201) N,SUM
  201 FORMAT(10X,'THE VALUE OF F','(X',I1,')',' =',F10.5,/)
      STOP
      END
```

Input:

```
4.20000
 4
   0.00000   1.00000
   1.00000   9.00000
   2.00000  23.00000
   4.00000  93.00000
   6.00000 259.00000
```

Output:

```
          LAGRANGE INTERPOLATION METHOD

          X  =     4.20000

          ORDER OF POLYNOMIAL =   4

             X(I)              F(X(I))

     X(1) =    0.00000      F(X1) =    1.00000
     X(2) =    1.00000      F(X2) =    9.00000
     X(3) =    2.00000      F(X3) =   23.00000
     X(4) =    4.00000      F(X4) =   93.00000
     X(5) =    6.00000      F(X5) =  259.00000

     RESULT FROM LAGRANGE INTERPOLATION

          DEGREE OF POLYNOMIAL =   3

          X =     4.20000

          THE VALUE OF F(X4) = 104.48799
```

PROGRAM LINEAR

```
C=============================================================
C
C     PROGRAM FOR LINEAR REGRESSION ANALYSIS
C                        BY
C              SUPAPORN DOKMAISRICHAN
C
C=============================================================
      PARAMETER (MN=40)
      DIMENSION X(MN), Y(MN)
      OPEN (UNIT = 5, FILE = 'LINEAR.INPUT',
     1      FORM = 'FORMATTED', STATUS = 'OLD')
      OPEN (UNIT = 6, FILE = 'LINEAR.OUTPUT',
     1      FORM ='FORMATTED',STATUS ='UNKNOWN')
      READ(5,100) N
  100 FORMAT(I3)
      WRITE(6,102)N
  102 FORMAT(7X,'NUMBER OF DATA POINTS = ',I3,/)
      SUM   = 0.0
      SUMSQ = 0.0
      SUMY  = 0.0
      SUMXY = 0.0
      WRITE(6,105)
  105 FORMAT(5X,'    X(I)      F(X(I))   ',/)
      DO 10 I = 1,N
      READ (5,120) X(I),Y(I)
  120 FORMAT(F10.5,F10.5)
      WRITE(6,107) X(I),Y(I)
  107 FORMAT(5X,F10.5,5X,F10.5)
      SUMX = SUMX + X(I)
      SUMXSQ = SUMXSQ + (X(I)*X(I))
      SUMY =  SUMY + Y(I)
      SUMXY = SUMXY + (X(I)*Y(I))
   10 CONTINUE
      DENOM = (N*SUMXSQ) -(SUMX*SUMY)
      A0 = ((SUMY*SUMXSQ) - (SUMX*SUMXY))/DENOM
      A1 = ((N*SUMXY)- (SUMX*SUMY))/DENOM
      WRITE(6,130) A0,A1
  130 FORMAT(/,5X,'INTERCEPT = '
     1         ,F11.8,/,5X,'SLOPE =',F12.8)
      WRITE(6,140) A1,A0
  140 FORMAT(/,5X,'LINEAR EQUATION F(X) = ',
     1 F11.8,'X',F11.8,/)
      STOP
      END
```

Input:

```
10
   4.00       3.70
   8.00       7.80
  12.50      12.10
  16.00      15.60
  20.00      19.80
  25.00      24.50
  31.00      31.10
  35.00      35.50
  40.00      39.40
  40.00      39.50
```

Output:

```
      NUMBER OF DATA POINTS =  10

          X(I)            F(X(I)

        4.00000         3.70000
        8.00000         7.80000
       12.50000        12.10000
       16.00000        15.60000
       20.00000        19.80000
       25.00000        24.50000
       31.00000        31.10000
       35.00000        35.50000
       40.00000        39.40000
       40.00000        39.50000

     INTERCEPT = -0.29553187
     SLOPE     =  0.96622759

     LINEAR EQUATION F(X) =  0.96622759X-0.29553187
```

PROGRAM EULER

```
C=====================================================
C      PROGRAM FOR SOLVING DIFFERENTIAL EQUATION
C                       Y' = XY
C                  USING  EULER'S METHOD
C                         BY
C                    KRITSANA SAGARIK
C=====================================================
       IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
       DIMENSION XX(100)
       WRITE(*,1000)
 1000  FORMAT(1X,' INPUT Y1, XA, XB, AND ITMAX  ')
C=====================================================
C      Y1 = INITIAL VALUE OF Y
C      XA AND XB = INTIAL AND FINAL VALUES OF X
C      ITMAX = ITERATION LIMIT
C=====================================================
       READ(*,*) Y1, XA, XB, ITMAX
       N1 = 2
       DO 10 I = 1, ITMAX
       H = (XB - XA)/(FLOAT(N1))
       Y = Y1
       CO = 0.0
       DO 15 JJ = 1, N1
       XX(JJ) = XA + H*CO
       CO = CO + 1.0
   15  CONTINUE
       DO 20 II = 1, N1
       Y = Y + XX(II)*Y*H
   20  CONTINUE
       WRITE(*,2000) I, N1, H, Y
 2000  FORMAT(1X,' ITERATION NO. =',I5,' NO.OF STEPS =',I5,' H ='
      1          ,F10.5,' Y = ',F10.8)
       N1 = N1*2
   10  CONTINUE
       STOP
       END
```

PROGRAM EULER0

```
C=================================================
C      PROGRAM FOR SOLVING DIFFERENTIAL EQUATION
C                      Y' = XY
C                USING EULER'S METHOD
C                       BY
C                  KRITSANA SAGARIK
C=================================================
       IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
       WRITE(*,1000)
 1000 FORMAT(1X,' INPUT Y1, XA, XB AND ITMAX AND CONVERGENCE CRITERIA ')
C=================================================
C      Y1 = INTIAL VALUE OF Y
C      XA AND XB = INITIAL AND FINAL VALUES OF X
C      ITMAX = INTERATION LIMIT
C=================================================
       READ(*,*) Y1,XA,XB,ITMAX,EPSIL
       N1 = 2
       DO 10 I=1,ITMAX
       H = (XB-XA)/(FLOAT(N1))
       Y = Y1
       CO = 0.0
       CO = 0.0
       DO 20 K=1,N1
       XX = XA + H*CO
       Y = Y + FUNCT(XX,Y)*H
       CO = CO + 1.0
  20   CONTINUE
       WRITE(*,2000) I,N1,H,Y
       DIFF = YKEEP - Y
       DIF = DABS(DIFF)
       IF(DIF.LE.EPSIL) GOTO 30
       YKEEP = Y
 2000 FORMAT(1X,' ITERATION NO. =',I5,' STEP =',I7,
     1          ' STEP SIZE =',F10.5,' Y = ',F10.5)
       N1 = N1*2
  10   CONTINUE
       WRITE(*,3000) ITMAX
       STOP
  30   WRITE(*,4000) I
 3000 FORMAT(1X,' DOES NOT CONVERGE IN ',I5,' ITERATIONS')
 4000 FORMAT(1X,' CONVERGED IN ',I5, ' ITERATIONS')
       STOP
       END
       FUNCTION FUNCT(X,Y)
       IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
       FUNCT = X*Y
       END
```

Input:

```
 INPUT Y1, XA, XB AND ITMAX AND CONVERGENCE CRITERIA
 1.0   0.0   1.0   1000 0.00001
```

Output:

```
 ITERATION NO. =     1 STEP =      2 STEP SIZE =   0.50000 Y =    1.25000
 ITERATION NO. =     2 STEP =      4 STEP SIZE =   0.25000 Y =    1.41943
 ITERATION NO. =     3 STEP =      8 STEP SIZE =   0.12500 Y =    1.52401
 ITERATION NO. =     4 STEP =     16 STEP SIZE =   0.06250 Y =    1.58339
 ITERATION NO. =     5 STEP =     32 STEP SIZE =   0.03125 Y =    1.61524
 ITERATION NO. =     6 STEP =     64 STEP SIZE =   0.01563 Y =    1.63177
 ITERATION NO. =     7 STEP =    128 STEP SIZE =   0.00781 Y =    1.64019
 ITERATION NO. =     8 STEP =    256 STEP SIZE =   0.00391 Y =    1.64444
 ITERATION NO. =     9 STEP =    512 STEP SIZE =   0.00195 Y =    1.64658
 ITERATION NO. =    10 STEP =   1024 STEP SIZE =   0.00098 Y =    1.64765
 ITERATION NO. =    11 STEP =   2048 STEP SIZE =   0.00049 Y =    1.64818
 ITERATION NO. =    12 STEP =   4096 STEP SIZE =   0.00024 Y =    1.64845
 ITERATION NO. =    13 STEP =   8192 STEP SIZE =   0.00012 Y =    1.64859
 ITERATION NO. =    14 STEP =  16384 STEP SIZE =   0.00006 Y =    1.64865
 ITERATION NO. =    15 STEP =  32768 STEP SIZE =   0.00003 Y =    1.64869
 ITERATION NO. =    16 STEP =  65536 STEP SIZE =   0.00002 Y =    1.64870
 ITERATION NO. =    17 STEP = 131072 STEP SIZE =   0.00001 Y =    1.64871

 CONVERGED IN    17 ITERATIONS
```

PROGRAM EULER1

```
C=====================================================
C     PROGRAM FOR SOLVING DIFFERENTIAL EQUATION
C               Y' = -K2*Y*Y - U(X)
C             USING EULER'S METHOD
C                     BY
C                KRITSANA SAGARIK
C=====================================================
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      WRITE(*,1000)
 1000 FORMAT(1X,' INPUT Y1, XA, XB AND ITMAX AND CONVERGENCE CRITERIA ')
C=====================================================
C     Y1 = INTIAL VALUE OF Y
C     XA AND XB = INITIAL AND FINAL VALUES OF X
C     ITMAX = INTERATION LIMIT
C=====================================================
      READ(*,*) Y1,XA,XB,ITMAX,EPSIL
      N1 = 2
      DO 10 I=1,ITMAX
      H = (XB-XA)/(FLOAT(N1))
      Y = Y1
      CO = 0.0
      CO = 0.0
      DO 20 K=1,N1
      XX = XA + H*CO
      Y = Y + FUNCT(XX,Y)*H
      CO = CO + 1.0
  20  CONTINUE
      WRITE(*,2000) I,N1,H,Y
      DIFF = YKEEP - Y
      DIF = DABS(DIFF)
      IF(DIF.LE.EPSIL) GOTO 30
      YKEEP = Y
 2000 FORMAT(1X,' ITERATION NO. =',I5,' STEP =',I7,
     1          ' STEP SIZE =',F12.5,' Y = ',F10.5)
      N1 = N1*2
  10  CONTINUE
      WRITE(*,3000) ITMAX
      STOP
  30  WRITE(*,4000) I
 3000 FORMAT(1X,' DOES NOT CONVERGE IN ',I5,' ITERATIONS')
 4000 FORMAT(1X,' CONVERGED IN ',I5, ' ITERATIONS')
      STOP
      END
      FUNCTION FUNCT(X,Y)
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      ARGX = X/43200.0
      U = 0.00001*DSIN(ARGX)
      FUNCT = -0.00002*Y*Y - U
      END
```

Input:

```
INPUT Y1, XA, XB AND ITMAX AND CONVERGENCE CRITERIA
1.0 0.0 43200 2000 0.00001
```

Output:

```
 ITERATION NO. =     1 STEP =       2 STEP SIZE = 21600.00000 Y =     0.32507
 ITERATION NO. =     2 STEP =       4 STEP SIZE = 10800.00000 Y =     0.36333
 ITERATION NO. =     3 STEP =       8 STEP SIZE =  5400.00000 Y =     0.37780
 ITERATION NO. =     4 STEP =      16 STEP SIZE =  2700.00000 Y =     0.38431
 ITERATION NO. =     5 STEP =      32 STEP SIZE =  1350.00000 Y =     0.38741
 ITERATION NO. =     6 STEP =      64 STEP SIZE =   675.00000 Y =     0.38892
 ITERATION NO. =     7 STEP =     128 STEP SIZE =   337.50000 Y =     0.38967
 ITERATION NO. =     8 STEP =     256 STEP SIZE =   168.75000 Y =     0.39005
 ITERATION NO. =     9 STEP =     512 STEP SIZE =    84.37500 Y =     0.39023
 ITERATION NO. =    10 STEP =    1024 STEP SIZE =    42.18750 Y =     0.39032
 ITERATION NO. =    11 STEP =    2048 STEP SIZE =    21.09375 Y =     0.39037
 ITERATION NO. =    12 STEP =    4096 STEP SIZE =    10.54688 Y =     0.39039
 ITERATION NO. =    13 STEP =    8192 STEP SIZE =     5.27344 Y =     0.39040
 ITERATION NO. =    14 STEP =   16384 STEP SIZE =     2.63672 Y =     0.39041

 CONVERGED IN     14 ITERATIONS
```

PROGRAM EULER2

```
C=======================================================
C  PROGRAM FOR SOLVING SYSTEM OF DIFFERENTIAL EQUATIONS
C          Y(1)' = -3.0*Y(1)*Y(1) + 2.0*Y(2)
C          Y(2)' =  3.0*Y(1)*Y(1) -12.0*Y(2)
C               USING EULER'S METHOD
C                       BY
C                 KRITSANA SAGARIK
C=======================================================
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      DIMENSION Y(20),Y1(20),D(20),DIF(20),YKEEP(20)
      NUMEQ = 2
      WRITE(*,500)
      READ(*,*) ITMAX,EPSIL
      DO 5 I=1,NUMEQ
      WRITE(*,1000) I
C=======================================================
C     Y1 = INTIAL VALUE OF Y
C     XA AND XB = INITIAL AND FINAL VALUES OF X
C     ITMAX = INTERATION LIMIT
C=======================================================
      READ(*,*) Y1(I)
  5   CONTINUE
      WRITE(*,700)
      READ(*,*) XA,XB
      N1 = 4
      DO 10 I=1,ITMAX
      H = (XB-XA)/(FLOAT(N1))
      DO 15 J=1, NUMEQ
      Y(J) = Y1(J)
  15  CONTINUE
      CO = 0.0
      DO 20 K=1,N1
      XX = XA + H*CO
      CALL FUNCT(XX,Y,D)
      DO 25 L=1,NUMEQ
      Y(L) = Y(L) + D(L)*H
  25  CONTINUE
      CO = CO + 1.0
  20  CONTINUE
      WRITE(*,2000) I,N1,H,Y(1),Y(2)
c     WRITE(*,5000)(Y(L),L=1,NUMEQ)
      DO 30 L=1,NUMEQ
      DIFF = Y(L) - YKEEP(L)
      DIF(L) = DABS(DIFF)
  30  CONTINUE
      DIFTEM = DIF(1)
      DO 40 K = 2, NUMEQ
      IF(DIF(K).GT.DIFTEM) DIFTEM = DIF(K)
  40  CONTINUE
      IF(DIFTEM.LE.EPSIL) GOTO 50
      DO 45 K = 1, NUMEQ
      YKEEP(K) = Y(K)
  45  CONTINUE
      N1 = N1*2
  10  CONTINUE
      WRITE(*,3000) ITMAX,YKEEP
      STOP
  50  WRITE(*,4000) I
```

```
  500 FORMAT(1X,' INPUT NUMBER OF MAXIT AND CONVERGENCE CRITERIOR
')
  700 FORMAT(1X,' INPUT INITIAL AND FINAL VALUES OF X ')
 1000 FORMAT(1X,' INPUT INITIAL VALUES OF Y(',I1,')')
 2000 FORMAT(1X,' ITERATION NO.',I5,' STEP',I5,' STEP SIZE',F10.5
     1          ' Y1 = ',F10.5,' Y2 = ',f10.5)
 3000 FORMAT(1X,' DOES NOT CONVERGE IN ',I5,'ITERATIONS','YKEEP',F10.5)
 4000 FORMAT(1X,' CONVERGED IN ',I5, ' ITERATIONS')
 5000 FORMAT(1X,F12.8,F12.8)
      STOP
      END
      SUBROUTINE FUNCT(X,Y,D)
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      DIMENSION Y(20),D(20)
      D(1) = -3.0*Y(1)*Y(1) + 2.0*Y(2)
      D(2) =  3.0*Y(1)*Y(1) -12.0*Y(2)
      RETURN
      END
```

Input:

```
 INPUT NUMBER OF MAXIT AND CONVERGENCE CRITERIOR
 1000 0.00001
 INPUT INITIAL VALUES OF Y(1)
 1.0
 INPUT INITIAL VALUES OF Y(2)
 1.0
 INPUT INITIAL AND FINAL VALUES OF X
 0.0   1.0
```

Output:

```
 ITERATION NO.  1 STEP    4 STEP SIZE 0.25000 Y1 = -2.69500 Y2 =   12.45944
 ITERATION NO.  2 STEP    8 STEP SIZE 0.12500 Y1 =  0.26833 Y2 =    0.02782
 ITERATION NO.  3 STEP   16 STEP SIZE 0.06250 Y1 =  0.29120 Y2 =    0.02417
 ITERATION NO.  4 STEP   32 STEP SIZE 0.03125 Y1 =  0.30093 Y2 =    0.02600
 ITERATION NO.  5 STEP   64 STEP SIZE 0.01563 Y1 =  0.30566 Y2 =    0.02692
 ITERATION NO.  6 STEP  128 STEP SIZE 0.00781 Y1 =  0.30799 Y2 =    0.02739
 ITERATION NO.  7 STEP  256 STEP SIZE 0.00391 Y1 =  0.30915 Y2 =    0.02762
 ITERATION NO.  8 STEP  512 STEP SIZE 0.00195 Y1 =  0.30973 Y2 =    0.02774
 ITERATION NO.  9 STEP 1024 STEP SIZE 0.00098 Y1 =  0.31002 Y2 =    0.02779
 ITERATION NO. 10 STEP 2048 STEP SIZE 0.00049 Y1 =  0.31016 Y2 =    0.02782
 ITERATION NO. 11 STEP 4096 STEP SIZE 0.00024 Y1 =  0.31023 Y2 =    0.02784
 ITERATION NO. 12 STEP 8192 STEP SIZE 0.00012 Y1 =  0.31027 Y2 =    0.02785
 ITERATION NO. 13 STEP16384 STEP SIZE 0.00006 Y1 =  0.31029 Y2 =    0.02785
 ITERATION NO. 14 STEP32768 STEP SIZE 0.00003 Y1 =  0.31030 Y2 =    0.02785

 CONVERGED IN    14 ITERATIONS
```

PROGRAM MONTE

```
C=======================================================
C      MONTE-CARLO INTEGRATION OF FUNCTION
C           F(X,Y,Z) = X*X+Y*Y+Z*Z
C                    BY
C             KRITSANA SAGARIK
C=======================================================
      PROGRAM MONTE
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      COMMON/RADNUM/IX
      WRITE(*,500)
      READ(*,*) ITMAX,EPSIL
      WRITE(*,600)
      READ(*,*) XA, XB
      DX = XB - XA
      WRITE(*,700)
      READ(*,*) YA, YB
      DY = YB - YA
      WRITE(*,800)
      READ(*,*) ZA, ZB
      DZ = ZB - ZA
      VOL = DX*DY*DZ
      SUMFUN = 0.0
      COUNT = 0.0
      DO 10 I = 1, ITMAX
      COUNT = COUNT + 1.0
      XX = RAN(ID)*DX + XA
      YY = RAN(ID)*DY + YA
      ZZ = RAN(ID)*DZ + ZA
      FUNCT = XX*XX + YY*YY + ZZ*ZZ
      SUMFUN = SUMFUN + FUNCT
      AINTEG = SUMFUN*VOL/COUNT
      WRITE(*,1000) I, AINTEG
      DIFINT = AINTEG - AINTEK
      DIFSUM = DABS(DIFINT)
      IF(DIFSUM.LE.EPSIL) GOTO 20
      AINTEK = AINTEG
   10 CONTINUE
      WRITE(*,3000) ITMAX
      STOP
   20 AINTEG = SUMFUN*VOL/COUNT
      WRITE(*,2000) AINTEG
  500 FORMAT(1X,' INPUT ITERATION LIMIT AND CONVERGENCE CRITERIA')
  600 FORMAT(1X,' INPUT XA AND XB')
  700 FORMAT(1X,' INPUT YA AND YB')
  800 FORMAT(1X,' INPUT ZA AND ZB')
 1000 FORMAT(1X,' ITERATION NO. =',I5,' VALUE OF INTEGRAL =',F20.6)
 2000 FORMAT(1X,' THE CONVERGED VALUE OF INTEGRAL = ',F20.5)
 3000 FORMAT(1X,' DOES NOT CONVERGE IN ',I5,' ITERATIONS')
      END
```

Input:

```
INPUT ITERATION LIMIT AND CONVERGENCE CRITERIA
1000  0.00001
INPUT XA AND XB
0.0  1.0
INPUT YA AND YB
0.0  1.0
INPUT ZA AND ZB
0.0  1.0
```

Output:

```
ITERATION NO. =    1 VALUE OF INTEGRAL =          0.012264
ITERATION NO. =    2 VALUE OF INTEGRAL =          0.721068
ITERATION NO. =    3 VALUE OF INTEGRAL =          0.870084
ITERATION NO. =    4 VALUE OF INTEGRAL =          0.957774
ITERATION NO. =    5 VALUE OF INTEGRAL =          0.796593
ITERATION NO. =    6 VALUE OF INTEGRAL =          0.857547
ITERATION NO. =    7 VALUE OF INTEGRAL =          0.822952
ITERATION NO. =    8 VALUE OF INTEGRAL =          0.855496
ITERATION NO. =    9 VALUE OF INTEGRAL =          0.856215
ITERATION NO. =   10 VALUE OF INTEGRAL =          0.912111
ITERATION NO. =   11 VALUE OF INTEGRAL =          0.835577
ITERATION NO. =   12 VALUE OF INTEGRAL =          0.843455
ITERATION NO. =   13 VALUE OF INTEGRAL =          0.847100
ITERATION NO. =   14 VALUE OF INTEGRAL =          0.901742
ITERATION NO. =   15 VALUE OF INTEGRAL =          0.852278
ITERATION NO. =   16 VALUE OF INTEGRAL =          0.864220
ITERATION NO. =   17 VALUE OF INTEGRAL =          0.882034
ITERATION NO. =   18 VALUE OF INTEGRAL =          0.933945
ITERATION NO. =   19 VALUE OF INTEGRAL =          0.977321
ITERATION NO. =   20 VALUE OF INTEGRAL =          0.938670
ITERATION NO. =   21 VALUE OF INTEGRAL =          0.910825
ITERATION NO. =   22 VALUE OF INTEGRAL =          0.940352
ITERATION NO. =   23 VALUE OF INTEGRAL =          0.912116
ITERATION NO. =   24 VALUE OF INTEGRAL =          0.947179
ITERATION NO. =   25 VALUE OF INTEGRAL =          0.967917
ITERATION NO. =   26 VALUE OF INTEGRAL =          0.970425
ITERATION NO. =   27 VALUE OF INTEGRAL =          0.984979
ITERATION NO. =   28 VALUE OF INTEGRAL =          0.954831
ITERATION NO. =   29 VALUE OF INTEGRAL =          0.979083
ITERATION NO. =   30 VALUE OF INTEGRAL =          0.981922
ITERATION NO. =   31 VALUE OF INTEGRAL =          0.984744
ITERATION NO. =   32 VALUE OF INTEGRAL =          0.984738

THE CONVERGED VALUE OF INTEGRAL =          0.98474
```

PROGRAM MONTE1

```
C=======================================================
C      MONTE-CARLO INTEGRATION OF FUNCTION
C           Y = F(X) = SQRT(1 - X*X)
C                    BY
C             KRITSANA SAGARIK
C=======================================================
       PROGRAM MONTE
       IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
       COMMON/RADNUM/IX
       RATIOK =  100.0
       WRITE(*,500)
       READ(*,*) ITMAX, EPSIL
       HIT = 0.0
       COUNT = 0.0
       DO 10 I = 1, ITMAX
       COUNT = COUNT + 1.0
       XX = RAN(ID)
       YY = RAN(ID)
       RADIUS = XX*XX + YY*YY
       IF(RADIUS.LE.1.0) HIT = HIT + 1.0
       RATIO = HIT/COUNT
       WRITE(*,2000) I, RATIO
       DIFF = RATIO - RATIOK
       DIF = DABS(DIFF)
C      IF(DIF.LE.EPSIL) GOTO 30
       RATIOK = RATIO
    10 CONTINUE
       WRITE(*,3000) ITMAX
       STOP
    30 WRITE(*,4000) RATIO
   500 FORMAT(1X,' INPUT ITERATION LIMIT AND CONVERGENCE CRITERIA')
  1000 FORMAT(3F20.5)
  2000 FORMAT(1X,' NUMBER OF ITERATION = ',I4,' INTEGRAL = ',F10.5)
  3000 FORMAT(1X,' DOES NOT CONVERGE IN ',I5,' ITERATIONS')
  4000 FORMAT(1X,' THE CONVERGED VALUE OF INTEGRAL = ',F20.5)
       STOP
       END
C=======================================================
C      THE PROGRAM FOR RANDOM NUMBER GENERATIONS
C=======================================================
       PROGRAM RANDUM
       IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
       COMMON/RADNUM/IX
       IX = 6554
       DO 10 I = 1,10
       XX = RANF(DD)
       WRITE(*,1000) XX
    10 CONTINUE
  1000 FORMAT(E10.5)
       STOP
       END
       FUNCTION RANF(YY)
       IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
       COMMON/RADNUM/IX
       CALL RANDU(IX,IY,R1)
       IX = IY
       RANF = R1
```

```
      RETURN
      END

      SUBROUTINE RANDU(IX,IY,YFL)
      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
      IY = IX*6554
      IF(IY)10,20,20
   10 IY = IY + 214748 + 1
   20 YFL = FLOAT(IY)
      YFL = YFL*.4656613E-6
      WRITE(*,1000) YFL,IY,IX
 1000 FORMAT(E20.5,2I20)
      RETURN
      END
```

PROGRAM RUNGE0

```
C=======================================================
C      PROGRAM FOR SOLVING DIFFERNTIAL EQUATION
C                    Y' = XY
C             USING RUNGE-KUTTA METHOD
C                      BY
C               KRITSANA SAGARIK
C=======================================================
       IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
       DIMENSION XX(100)
       WRITE(*,1000)
 1000 FORMAT(1X,' INPUT Y1, XA, XB, ITMAX AND CONVERGENCE CRITERIA ')
C=======================================================
C      Y1 = INITIAL VALUE OF Y
C      XA AND XB = INITIAL AND FINAL VALUES OF X
C      ITMAX = ITERATION LIMIT
C=======================================================
       READ(*,*) Y1, XA, XB, ITMAX, EPSIL
       N1 = 2
       DO 10 I=1,ITMAX
       H = (XB - XA)/(FLOAT(N1))
       Y = Y1
       CO = 0.0
       DO 15 J=1, N1
       XX(J) = XA + H*CO
       CO = CO + 1.0
  15   CONTINUE
       DO 20 K=1,N1
       XNEW = XX(K)
       YNEW = Y
       S1= H*FUNCT(XNEW,YNEW)
       XNEW = XX(K) + H/2.0
       YNEW = Y + S1/2.0
       S2= H*FUNCT(XNEW,YNEW)
       XNEW = XX(K) + H/2.0
       YNEW = Y + S2/2.0
       S3 = H*FUNCT(XNEW,YNEW)
       XNEW = XX(K) + H
       YNEW = Y + S3
       S4 = H*FUNCT(XNEW,YNEW)
       Y = Y + (S1 + 2.0*S2 + 2.0*S3 + S4)/6.0
  20   CONTINUE
       WRITE(*,2000) I,N1,H,Y
       DIFF = DABS(YKEEP - Y)
       IF(DIFF.LE.EPSIL) GOTO 30
       YKEEP = Y
 2000 FORMAT(1X,' ITERATION NO. =',I5,' NO.OF STEP =',I5,' H =',F10.5,
      1          ' Y = ',F10.8)
       N1 = N1*2
  10   CONTINUE
  30   WRITE(*,3000) I
 3000 FORMAT(1X,' CONVERGED IN ',I5,' ITERATIONS')
       STOP
       END
       FUNCTION FUNCT(X,Y)
       IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
       FUNCT = X*Y
       END
```

Input:

```
INPUT Y1, XA, XB, ITMAX AND CONVERGENCE CRITERIA
1.0  0.0 1.0 1000 0.00001
```

Output:

```
ITERATION NO. =     1 NO.OF STEP =     2 H =    0.50000 Y = 1.64852770
ITERATION NO. =     2 NO.OF STEP =     4 H =    0.25000 Y = 1.64870974
ITERATION NO. =     3 NO.OF STEP =     8 H =    0.12500 Y = 1.64872061
ITERATION NO. =     4 NO.OF STEP =    16 H =    0.06250 Y = 1.64872123

CONVERGED IN      4 ITERATIONS
```

PROGRAM RUNGE1

```
C=======================================================
C     PROGRAM FOR SOLVING DIFFERNTIAL EQUATION
C              Y' = -K2*Y*Y - U(X)
C          USING RUNGE-KUTTA METHOD
C                    BY
C             KRITSANA SAGARIK
C=======================================================
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      DIMENSION XX(100)
      WRITE(*,1000)
 1000 FORMAT(1X,' INPUT Y1, XA, XB, ITMAX AND CONVERGENCE CRITERIA ')
C=======================================================
C     Y1 = INITIAL VALUE OF Y
C     XA AND XB = INITIAL AND FINAL VALUES OF X
C     ITMAX = ITERATION LIMIT
C=======================================================
      READ(*,*) Y1, XA, XB, ITMAX, EPSIL
      N1 = 2
      DO 10 I=1,ITMAX
      H = (XB - XA)/(FLOAT(N1))
      Y = Y1
      CO = 0.0
      DO 15 J=1, N1
      XX(J) = XA + H*CO
      CO = CO + 1.0
  15  CONTINUE
      DO 20 K=1,N1
      XNEW = XX(K)
      YNEW = Y
      S1= H*FUNCT(XNEW,YNEW)
      XNEW = XX(K) + H/2.0
      YNEW = Y + S1/2.0
      S2= H*FUNCT(XNEW,YNEW)
      XNEW = XX(K) + H/2.0
      YNEW = Y + S2/2.0
      S3 = H*FUNCT(XNEW,YNEW)
      XNEW = XX(K) + H
      YNEW = Y + S3
      S4 = H*FUNCT(XNEW,YNEW)
      Y = Y + (S1 + 2.0*S2 + 2.0*S3 + S4)/6.0
  20  CONTINUE
      WRITE(*,2000) I,N1,H,Y
      DIFF = DABS(YKEEP - Y)
      IF(DIFF.LE.EPSIL) GOTO 30
      YKEEP = Y
 2000 FORMAT(1X,' ITERATION NO. =',I5,' NO.OF STEP =',I5,' H =',F15.5,
     1          ' Y = ',F10.8)
      N1 = N1*2
  10  CONTINUE
  30  WRITE(*,3000) I
 3000 FORMAT(1X,' CONVERGED IN ',I5,' ITERATIONS')
      STOP
      END
      FUNCTION FUNCT(X,Y)
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      ARGX = X/43200.0
      U = 0.00001*DSIN(ARGX)
      FUNCT = -0.00002*Y*Y - U
      END
```

Input:

```
INPUT Y1, XA, XB, ITMAX AND CONVERGENCE CRITERIA
1.0 0 43200.0 1000 0.00001
```

Output:

```
ITERATION NO. =     1 NO.OF STEP =    2 H =    21600.00000 Y = 0.39045143
ITERATION NO. =     2 NO.OF STEP =    4 H =    10800.00000 Y = 0.39042167
ITERATION NO. =     3 NO.OF STEP =    8 H =     5400.00000 Y = 0.39041663

CONVERGED IN      3 ITERATIONS
```

PROGRAM RUNGE2

```
C=======================================================
C  PROGRAM TO SOLVE SYSTEM OF DIFFERENTIAL EQUATIONS
C          Y(1)' = -3.0*Y(1)*Y(1) + 2.0*Y(2)
C          Y(2)' =  3.0*Y(1)*Y(1) -12.0*Y(2)
C             USING RUNGE-KUTTTA METHOD
C                       BY
C                KRITSANA SAGARIK
C=======================================================
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      DIMENSION Y(20),Y1(20),YNEW(20),D(20),DIF(20),
     1          S1(20),S2(20),S3(20),S4(20),YKEEP(20)
C=======================================================
C     Y1(I)      =    INTIAL VALUE OF Y(I)
C     XA AND XB  =    INITIAL AND FINAL VALUES OF X
C     ITMAX      =    INTERATION LIMIT
C     NUMEQ      =    NUMBER OF DIFFERENTIAL EQUATIONS
C     EPSIL      =    CONVERGENCE CRITERIA
C=======================================================
      NUMEQ = 2
      WRITE(*,500)
      READ(*,*) ITMAX,EPSIL
      DO 5 I=1,NUMEQ
      WRITE(*,1000) I
      READ(*,*) Y1(I)
  5   CONTINUE
      WRITE(*,700)
      READ(*,*) XA,XB
      N1 = 4
      DIFKEP = 0.0
      DO 10 I = 1, ITMAX
      H = (XB-XA)/(FLOAT(N1))
      DO 7 J = 1, NUMEQ
      Y(J) = Y1(J)
  7   CONTINUE
      CO = 0.0
C=======================================================
C     RUNGE-KUTTA LOOP STARTS HERE
C=======================================================
      DO 12 K = 1, N1
      XX = XA + H*CO
      XNEW = XX
      DO 16 L = 1, NUMEQ
      YNEW(L) = Y(L)
  16  CONTINUE
      CALL FUNCT(XNEW,YNEW,D)
      DO 17 L = 1, NUMEQ
      S1(L) = H*D(L)
  17  CONTINUE
      XNEW = XX + H/2.0
      DO 18 L = 1, NUMEQ
      YNEW(L) = Y(L) + S1(L)/2.0
  18  CONTINUE
      CALL FUNCT(XNEW,YNEW,D)
      DO 19 L = 1, NUMEQ
      S2(L) = H*D(L)
  19  CONTINUE
      XNEW = XX + H/2.0
```

```
      DO 22 L=1, NUMEQ
      YNEW(L) = Y(L) + S2(L)/2.0
   22 CONTINUE
      CALL FUNCT(XNEW,YNEW,D)
      DO 23 L = 1, NUMEQ
      S3(L) = H*D(L)
   23 CONTINUE
      XNEW = XX + H
      DO 24 L = 1, NUMEQ
      YNEW(L) = Y(L) + S3(L)
   24 CONTINUE
      CALL FUNCT(XNEW,YNEW,D)
      DO 25 L=1,NUMEQ
      S4(L) = H*D(L)
   25 CONTINUE
      DO 26 L = 1, NUMEQ
      Y(L) = Y(L) + (S1(L) + 2.0*S2(L) + 2.0*S3(L) + S4(L))/6.0
   26 CONTINUE
      CO = CO + 1.0
   12 CONTINUE
      WRITE(*,2000) I,N1,H, Y(1),Y(2)
      DO 27 L = 1, NUMEQ
      DIFF = Y(L) - YKEEP(L)
      DIF(L) = DABS(DIFF)
   27 CONTINUE
      DIFTEM = DIF(1)
      DO 28 L = 2, NUMEQ
      IF(DIF(L).GE.DIFTEM) DIFTEM = DIF(L)
   28 CONTINUE
      IF(DIFTEM.LE.EPSIL) GOTO 30
      DO 29 L = 1, NUMEQ
      YKEEP(L) = Y(L)
   29 CONTINUE
      N1 = N1*2
   10 CONTINUE
      WRITE(*,3000) ITMAX, DIFTEM
   30 WRITE(*,4000) I
      STOP
  500 FORMAT(1X,' INPUT NUMBER OF MAXIT AND CONVERGENCE CRITERIOR ')
  700 FORMAT(1X,' INPUT INITIAL AND FINAL VALUES OF X ')
 1000 FORMAT(1X,' INPUT INITIAL VALUES OF Y(',I1,')')
 2000 FORMAT(1X,' ITERATION NO.',I3,' NO. OF STEPS',I3,' H ',F10.5,
     1          ' FUNCTIONS',2F10.5)
 3000 FORMAT(1X,' NOT CONVERGE IN ',I5,'ITERATIONS','DIFTEM =',F10.5)
 4000 FORMAT(1X,' CONVERGED IN ',I5, ' ITERATIONS')
 5000 FORMAT(1X,F12.8,F12.8)
      STOP
      END
      SUBROUTINE FUNCT(X,Y,D)
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      DIMENSION Y(20),D(20)
      D(1) = -3.0*Y(1)*Y(1) + 2.0*Y(2)
      D(2) =  3.0*Y(1)*Y(1) -12.0*Y(2)
      RETURN
      END
```

Input:

```
INPUT NUMBER OF MAXIT AND CONVERGENCE CRITERIOR
1000    0.00001
INPUT INITIAL VALUES OF Y(1)
1.0
INPUT INITIAL VALUES OF Y(2)
1.0
INPUT INITIAL AND FINAL VALUES OF X
0.0 1.0
```

Output:

```
ITERATION NO.   1 NO. OF STEPS   4 H     0.25000 FUNCTIONS  -1.42421    4.62009
ITERATION NO.   2 NO. OF STEPS   8 H     0.12500 FUNCTIONS   0.31022    0.02793
ITERATION NO.   3 NO. OF STEPS  16 H     0.06250 FUNCTIONS   0.31030    0.02785
ITERATION NO.   4 NO. OF STEPS  32 H     0.03125 FUNCTIONS   0.31031    0.02785

CONVERGED IN      4 ITERATIONS
```

PROGRAM RUNGE3

```
C=======================================================
C  PROGRAM FOR SOLVING SYSTEM OF DIFFERENTIAL EQUATIONS
C            Y(1)' = -1.0*Y(1)   + 0.5*Y(2)
C            Y(2)' = -1.0*Y(2)   + 1.0*Y(1)   + 0.25*y(3)
C            Y(3)' = -0.25*y(3)  + 0.5*y(2)
C               USING RUNGE-KUTTTA METHOD
C                        BY
C                   KRITSANA SAGARIK
C=======================================================
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      DIMENSION Y(20),Y1(20),YNEW(20),D(20),DIF(20),
     1          S1(20),S2(20),S3(20),S4(20),YKEEP(20)
C=======================================================
C     Y1(I)      =    INTIAL VALUE OF Y(I)
C     XA AND XB  =    INITIAL AND FINAL VALUES OF X
C     ITMAX      =    INTERATION LIMIT
C     NUMEQ      =    NUMBER OF DIFFERENTIAL EQUATIONS
C     EPSIL      =    CONVERGENCE CRITERIA
C=======================================================
      NUMEQ = 3
      WRITE(*,500)
      READ(*,*) ITMAX,EPSIL
      DO 5 I=1,NUMEQ
      WRITE(*,1000) I
      READ(*,*) Y1(I)
  5   CONTINUE
      WRITE(*,700)
      READ(*,*) XA,XB
      N1 = 4
      DIFKEP = 0.0
      DO 10 I = 1, ITMAX
      H = (XB-XA)/(FLOAT(N1))
      DO 7 J = 1, NUMEQ
      Y(J) = Y1(J)
  7   CONTINUE
      CO = 0.0
C=======================================================
C     RUNGE-KUTTA LOOP STARTS HERE
C=======================================================
      DO 12 K = 1, N1
      XX = XA + H*CO
      XNEW = XX
      DO 16 L = 1, NUMEQ
      YNEW(L) = Y(L)
  16  CONTINUE
      CALL FUNCT(XNEW,YNEW,D)
      DO 17 L = 1, NUMEQ
      S1(L) = H*D(L)
  17  CONTINUE
      XNEW = XX + H/2.0
      DO 18 L = 1, NUMEQ
      YNEW(L) = Y(L) + S1(L)/2.0
  18  CONTINUE
      CALL FUNCT(XNEW,YNEW,D)
      DO 19 L = 1, NUMEQ
      S2(L) = H*D(L)
19 CONTINUE
    XNEW = XX + H/2.0
      DO 22 L=1, NUMEQ
```

```
      YNEW(L) = Y(L) + S2(L)/2.0
   22 CONTINUE
      CALL FUNCT(XNEW,YNEW,D)
      DO 23 L = 1, NUMEQ
      S3(L) = H*D(L)
   23 CONTINUE
      XNEW = XX + H
      DO 24 L = 1, NUMEQ
      YNEW(L) = Y(L) + S3(L)
   24 CONTINUE
      CALL FUNCT(XNEW,YNEW,D)
      DO 25 L=1,NUMEQ
      S4(L) = H*D(L)
25    CONTINUE
      DO 26 L = 1, NUMEQ
      Y(L) = Y(L) + (S1(L) + 2.0*S2(L) + 2.0*S3(L) + S4(L))/6.0
   26 CONTINUE
      CO = CO + 1.0
   12 CONTINUE
      WRITE(*,2000) I,N1,H
      WRITE(*,5000)(Y(L),L=1,NUMEQ)
      DO 27 L = 1, NUMEQ
      DIFF = Y(L) - YKEEP(L)
      DIF(L) = DABS(DIFF)
   27 CONTINUE
      DIFTEM = DIF(1)
      DO 28 L = 2, NUMEQ
      IF(DIF(L).GE.DIFTEM) DIFTEM = DIF(L)
   28 CONTINUE
      IF(DIFTEM.LE.EPSIL) GOTO 30
      DO 29 L = 1, NUMEQ
      YKEEP(L) = Y(L)
   29 CONTINUE
      N1 = N1*2
   10 CONTINUE
      WRITE(*,3000) ITMAX, DIFTEM
   30 WRITE(*,4000) I
      STOP
  500 FORMAT(1X,' INPUT NUMBER OF MAXIT AND CONVERGENCE CRITERION ')
  700 FORMAT(1X,' INPUT INITIAL AND FINAL VALUES OF X ')
 1000 FORMAT(1X,' INPUT INITIAL VALUES OF Y(',I1,')')
 2000 FORMAT(1X,' ITERATION NO.',I5,' STEPS',I5,' STEP SIZE',F10.5)
 3000 FORMAT(1X,' NOT CONVERGE IN ',I5,'ITERATIONS','DIFTEM =',F10.5)
 4000 FORMAT(1X,' CONVERGED IN ',I5, ' ITERATIONS')
 5000 FORMAT(1X,' VALUE OF Y(1)',F15.5,/,
     1          ' VALUE OF Y(2)',F15.5,/,
     1          ' VALUE OF Y(3)',F15.5)
      STOP
      END
      SUBROUTINE FUNCT(X,Y,D)
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      DIMENSION Y(20),D(20)
      D(1) = -1.0*Y(1) + 0.5*Y(2)
      D(2) = -1.0*Y(2) + 1.0*Y(1)    + 0.25*y(3)
      D(3) = -0.25*y(3) + 0.5*y(2)
      RETURN
      END
```

PROGRAM RUNGE4

```
C=====================================================
C      PROGRAM FOR SOLVING DIFFERNTIAL EQUATION
C             y' = -0.001*EXP(-0.001X)*Y
C              USING RUNGE-KUTTA METHOD
C                       BY
C                  KRITSANA SAGARIK
C=====================================================
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      DIMENSION XX(100)
      WRITE(*,1000)
 1000 FORMAT(1X,' INPUT Y1, XA, XB, ITMAX AND CONVERGENCE CRITERIA ')
C=====================================================
C     Y1 = INITIAL VALUE OF Y
C     XA AND XB = INITIAL AND FINAL VALUES OF X
C     ITMAX = ITERATION LIMIT
C=====================================================
      READ(*,*) Y1, XA, XB, ITMAX, EPSIL
      N1 = 2
      DO 10 I=1,ITMAX
      H = (XB - XA)/(FLOAT(N1))
      Y = Y1
      CO = 0.0
      DO 15 J=1, N1
      XX(J) = XA + H*CO
      CO = CO + 1.0
   15 CONTINUE
      DO 20 K=1,N1
      XNEW = XX(K)
      YNEW = Y
      S1= H*FUNCT(XNEW,YNEW)
      XNEW = XX(K) + H/2.0
      YNEW = Y + S1/2.0
      S2= H*FUNCT(XNEW,YNEW)
      XNEW = XX(K) + H/2.0
      YNEW = Y + S2/2.0
      S3 = H*FUNCT(XNEW,YNEW)
      XNEW = XX(K) + H
      YNEW = Y + S3
      S4 = H*FUNCT(XNEW,YNEW)
      Y = Y + (S1 + 2.0*S2 + 2.0*S3 + S4)/6.0
   20 CONTINUE
      WRITE(*,2000) I,N1,H,Y
      DIFF = DABS(YKEEP - Y)
      IF(DIFF.LE.EPSIL) GOTO 30
      YKEEP = Y
 2000 FORMAT(1X,' ITERATION NO. =',I5,' NO.OF STEP =',I5,' H =',F15.5,
     1          ' Y = ',F10.8)
      N1 = N1*2
   10 CONTINUE
   30 WRITE(*,3000) I
 3000 FORMAT(1X,' CONVERGED IN ',I5,' ITERATIONS')
      STOP
      END
      FUNCTION FUNCT(X,Y)
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      FUNCT = -0.001*exp(-0.001*x)*y
      END
```

PROGRAM RUNGE5

```
C=====================================================
C      PROGRAM FOR SOLVING DIFFERENTIAL EQUATION
C                       Y' = XY
C                  USING RUNGKE-KUTTA METHOD
C                         BY
C                    KRITSANA SAGARIK
C=====================================================
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      DIMENSION XX(100)
      WRITE(*,1000)
 1000 FORMAT(1X,' INPUT Y1, XA, XB, ITMAX AND CONVERGENCE CRITERIA ')
C=====================================================
C     Y1 = INITIAL VALUE OF Y
C     XA AND XB = INTIAL AND FINAL VALUES OF X
C     ITMAX = ITERATION LIMIT
C=====================================================
      READ(*,*) Y1, XA, XB, ITMAX, EPSIL
      N1 = 2
      DO 10 I = 1, ITMAX
      H = (XB - XA)/(FLOAT(N1))
      Y = Y1
      CO = 0.0
      DO 15 JJ = 1, N1
      XX(JJ) = XA + H*CO
      CO = CO + 1.0
  15  CONTINUE
      DO 20 II = 1, N1
      XNEW = XX(II)
      YNEW = Y
      S1 = H*XNEW*YNEW
      XNEW = XX(II) + H/2.0
      YNEW = Y + S1/2.0
      S2 = H*XNEW*YNEW
      XNEW = XX(II) + H/2.0
      YNEW = Y + S2/2.0
      S3 = H*XNEW*YNEW
      XNEW = XX(II) + H
      YNEW = Y + S3
      S4 = H*XNEW*YNEW
      Y = Y + (S1 + 2.0*S2 + 2.0*S3 + S4)/6.0
  20  CONTINUE
      WRITE(*,2000) I, N1, H, Y
      DIFF = DABS(YKEEP - Y)
      IF(DIFF.LE.EPSIL) GOTO 30
      YKEEP = Y
 2000 FORMAT(1X,' ITERATION NO. =',I5,' NO.OF STEP =',I5,' H =',F10.5,
     1          ' Y = ',F10.8)
      N1 = N1*2
  10  CONTINUE
  30  WRITE(*,3000) I
 3000 FORMAT(1X,' CONVERGED IN ',I5,' ITERATIONS')
      STOP
      END
```

ดัชนี

ดัชนี

กฎการเปลี่ยนกลุ่ม 22
กฎการสลับที่ 22,23,27
กรดสองโปรตอน 145
กลศาสตร์เชิงโมเลกุล 330
กลศาสตร์เชิงสถิติ 329
การควบแน่นตัวหลัก 58,59
การคูณเมทริกซ์ด้วยตัวเลข 16,22
การคูณเมทริกซ์ด้วยเมทริกซ์ 16,17,18,22,23,24,27
การจำลองเชิงโมเลกุล 330,376
การจำลองโมเลกุลพลวัต 387,388
การดำเนินการทางคณิตศาสตร์ 420
การถดถอยเชิงพหุนาม 230
การถดถอยเชิงเส้น 224,228
การเท่ากันของเมทริกซ์ 15
การแทนค่าย้อนกลับ 56,57
การบวกเมทริกซ์ 15,16
การประมาณค่าในช่วง 211
การประมาณค่าในช่วงเชิงเส้น 106,109,113,187
การประมาณค่าในช่วงลากรองจ์ 212,216
การประมาณค่าฟังก์ชัน 211,224
การประมาณค่าฟังก์ชันโดยวิธีกำลังสองน้อยสุด 222,224
การเปิดแฟ้มข้อมูล 435
การแปลงเชิงคณิตศาสตร์ 233
การแปลงเชิงตั้งฉาก 43,45
การฟิตฟังก์ชัน 211,222,232
การฟิตฟังก์ชันเรขาคณิต 236
การฟิตฟังก์ชันเลขชี้กำลัง 233
การฟิตฟังก์ชันไฮเพอร์โบลา 234
การลบเมทริกซ์ 15,16
การเลื่อนขนาน 21
การอินทิเกรตเชิงตัวเลข 165
การไฮเดรต 381,383,396
ข้อความลาปิดัส 118

ข้อมูลเข้า 432
ข้อมูลออก 5,7,9,434
ขั้นวิธีการหดตัวฮูชินากา 350
ความจุความร้อนที่ความดันคงที่ 200
ความจุความร้อนโมลาร์ 196
ความชัน 107
ความดันย่อย 152
ความเที่ยง 61
ความแปรปรวน 225,228
ความสัมพันธ์ของนิวตัน 103,105,118
ความสัมพันธ์ของนิวตันข้อ n 105
ความสัมพันธ์ของนิวตันข้อ 1 103
ความสัมพันธ์ของนิวตันข้อ 2 104
ความสัมพันธ์ของนิวตันข้อ 3 104
ความสัมพันธ์เวียนเกิด 179,182,184,186
ค่าแก้ 295,296
ค่าคงที่ความเที่ยงสองชั้น 414,417
ค่าคงที่เชิงซ้อน 415
ค่าคงที่เชิงตรรกะ 415,425
ค่าคงที่เชิงตัวอักษร 415
ค่าคลาดเคลื่อนตัดปลาย 264
ค่าคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ 65
ค่าความคลาดเคลื่อนยินยอม 60,65,108,112,114
ค่าคาดคะเนเริ่มต้น 105,112,117,132
ค่าจริง 102,414,432
ค่าเจาะจง 39,40,42,278
ค่าเชิงซ้อน 31,428
ค่าซ้ำ 102
ค่าถ่วงน้ำหนัก 228
ค่าทำนาย 294,296
ค่าสังยุกต์เชิงซ้อน 31
ค่าสังยุค 102
ค่าเหมาะที่สุด 136
คู่เบส 147
โครมาโทกราฟี 195

เงื่อนไขขอบ 278
เงื่อนไขขอบเป็นคาบ 374,394
เงื่อนไขจำเป็น 135
เงื่อนไขบรรทัดฐาน 41,344,345
เงื่อนไขบังคับ 356
เงื่อนไขเริ่มต้น 279
จำนวนเต็ม 414,432
จำนวนรอบที่ทำซ้ำ 60,105
จุดต่ำสุด 135,136
จุดต่ำสุดเฉพาะที่ 135
จุดวิกฤต 135
จุดสุดขีด 142
จุดสูงสุด 135
ซับสเตรท 91
เซตฐานหลักขยาย 349
เซตฐานหลักซีตาทวีคูณ 349
เซตฐานหลักต่ำสุดเฉพาะกลุ่ม 349
เซตฐานหลักโพเพิล 349
ตัวกลางเลขคณิต 5
ตัวกำหนด 25,27,36,50
ตัวกำหนดสเลเทอร์ 344,345
ตัวดำเนินการ 13,18,19
ตัวดำเนินการเฉลี่ย 265
ตัวดำเนินการเชิงตรรกะ 420,425,426
ตัวดำเนินการเชิงสัญลักษณ์ 263
ตัวดำเนินการเชิงอนุพันธ์ 263,266,268,270
ตัวดำเนินการทางคณิตศาสตร์ 420
ตัวดำเนินการผลต่าง 263
ตัวดำเนินการผลต่างกลาง 265
ตัวดำเนินการผลต่างข้างหน้า 170,274,277
ตัวดำเนินการผลต่างย้อนหลัง 267,269,273
ตัวดำเนินการเลื่อน 266
ตัวดำเนินการเลื่อนผกผัน 266,267
ตัวดำเนินการอินทิกรัล 266
ตัวประกอบร่วมเกี่ยว 26,32

ตัวแปร 415,416,419
ตัวแปรแก้ 123
ตัวแปรเชิงตรรกะ 425
ตัวแปรแถว 417
ตัวแปรเสริม 38
ตัวแปลภาษา 9
ตัวผกผัน 27
ตัวรับโปรตอน 362
ตัวเลขโดทส์ 176,177
ตัวเลขถ้อยคำ 413
ตัวเลขสุ่ม 187,191,385,386
ตัวหลัก 57
ตัวให้โปรตอน 361
ตารางผลต่าง 218
ตารางผลต่างตัวหาร 218,219
ถ้อยคำ GOTO 424
ถ้อยคำ IF 424
ถ้อยคำ IF เชิงตรรกะ 424,425
ถ้อยคำ IF แบบบล็อก 428
ถ้อยคำ PARAMETER 424
ถ้อยคำกำหนด 418,421,424
ถ้อยคำกำหนดเชิงตรรกะ 418
ถ้อยคำกำหนดเชิงตัวอักษร 418
ถ้อยคำกำหนดเชิงเลขคณิต 418
ทฤษฎีบทค่ามัชฌิม 264
เทคนิคเชิงลด 135,139
นิพจน์ 418
นิพจน์เชิงตรรกะ 425
นิพจน์เชิงเลขคณิต 419,421
แบบจำลองเชิงโมเลกุล 330
แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ 1,3
แบบจำลองเทสท์พาร์ทิเคิล 360
ปริภูมิ 14,15
ปริภูมิโครงแบบ 373
ปริภูมิโมเมนตัม 373

ปัญหาค่าขอบ 280
ปัญหาค่าเริ่มต้น 279,280
โปรแกรมจุดหมาย 9,411
โปรแกรมจุดหมายย่อย 413
โปรแกรมประมวลคำ 411
โปรแกรมย่อย 43
โปรแกรมแหล่งต้นทาง 9,411
โปรแกรมแหล่งต้นทางย่อย 412
โปรแกรมแหล่งต้นทางหลัก 412,413
ผลคูณเกาส์เซียน 347
ผลคูณเชิงสเกลาร์ 35
ผลคูณฮาร์ทรี 342,343
ผลเฉลยชัด 38,39
ผลเฉลยอย่างไม่จำกัด 37
ผลต่างตัวหาร 218
ผลต่างอันตะข้างหน้า 270,277
ผลต่างอันตะย้อนหลัง 267,270
ผลบวกเชิงเส้น 14
แผนที่ความหนาแน่นความน่าจะเป็น 380,383
แผนภาพเส้นชั้นความสูง 138
พลังงานการกระจาย 356,358
พลังงานการเกิดขั้ว 356
พลังงานการแลกเปลี่ยน 356
พลังงานต่ำสุดเฉพาะที่ 368
พลังงานต่ำสุดสัมบูรณ์ 368
พลังงานถ่ายโอนประจุ 356
พลังงานไฟฟ้าสถิต 356
พลังงานอันดับสูง 361
พหุนามเชบิเชฟ 185
พหุนามเลอแกร์ 182
พหุนามเลอจองด์ 178
พหุนามแฮร์มิต 184
พันธะไฮโดรเจน 332,333,335,361, 362,363,364,369,370
พิกัดภายใน 350
พิกัดสุ่ม 187

พีชคณิตเชิงเส้น 13
ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี 376
ฟังก์ชันคลื่น 341,343,344,345
ฟังก์ชันค่าคลาดเคลื่อน 223,225,230
ฟังก์ชันตรีโกณมิติ 235
ฟังก์ชันน้ำหนัก 178
ฟังก์ชันแบ่งแยก 376
ฟังก์ชันพหุนาม 101,105
ฟังก์ชันพหุนามเชิงตั้งฉาก 178
ฟังก์ชันพหุนามลากรองจ์อันดับ 218
ฟังก์ชันพหุนามลากรองจ์อันดับสอง 216
ฟังก์ชันพหุนามอันดับสอง 169
ฟังก์ชันภายใน 421,422
ฟังก์ชันระยะทาง 223
ฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุลเทสท์พาร์ทิเคิล 359,366,390
ฟังก์ชันหน่วง 361
ฟังก์ชันอดิศัย 102
ฟีนอล 389,390,391,392,393,394,395
ฟูกาสิตี 193,194
แฟ้มข้อมูลทำงาน 412
ภาษาคอมพิวเตอร์ 6,8,9
ภาษาคอมไพเลอร์ 9
ภาษาเครื่อง 8
ภาษาเชิงการตีความ 9
ภาษาแอสเซมบลิ 9
มุมไดฮีดรัล 335,336,356
มุมออยเลอร์ 353
เมทริกซ์การแปลง 42
เมทริกซ์ค่าคงที่อัตรา 317
เมทริกซ์จัตุรัส 13,23
เมทริกซ์เชิงซ้อน 31
เมทริกซ์เชิงตั้งฉาก 34,35,42
เมทริกซ์ตัวแทน 14
เมทริกซ์ตัวประกอบร่วมเกี่ยว 26,27,33
เมทริกซ์แต่งเติม 67

เมทริกซ์ทแยงมุม 23,42
เมทริกซ์ผูกพัน 32
เมทริกซ์ยูนิเทรี 34,35
เมทริกซ์ศูนย์ 22
เมทริกซ์สมมาตร 30
เมทริกซ์สมมาตรเสมือน 30
เมทริกซ์สลับเปลี่ยน 28
เมทริกซ์ส่วนกลับ 27,32,34
เมทริกซ์สังยุกต์เชิงซ้อน 31
เมทริกซ์สามเหลี่ยมบน 24
เมทริกซ์สามเหลี่ยมล่าง 24
เมทริกซ์หน่วย 23,24
เมทริกซ์เอกฐาน 28,34,36,37
เมทริกซ์เฮอร์มิเชียน 31,32
เมทริกซ์เฮอร์มิเชียนเสมือน 31
แมสสเปกโทรมิเตอร์ 93
ไมเนอร์ 25
รหัสคุณลักษณะรูปแบบ 432,434
รหัสจุดหมาย 411
รหัสเทียม 4,5,10
รหัสแหล่งต้นทาง 411
รอยเมทริกซ์ 23
ระดับขั้นความเสรี 359,360
ระดับจุลทรรศน์ 329,371
ระบบพิกัดทรงกลม 353
ระบบสมการเชิงเส้น 36,39,49,52,56
ระบบสมการเชิงอนุพันธ์สามัญ 263,299
ระบบสมการเอกพันธุ์ 38,39
รากของฟังก์ชันพหุนาม 101,103,106
รากของสมการพีชคณิตไม่เชิงเส้น 101,102
รีดอกซ์ 90
ลู่เข้า 61,105
ลู่ออก 63,65
เลนนาร์ด-โจนส์ 203,205,357,358
เลอชาเตอลิเอ 155

วงวน 65,429,431
วากยสัมพันธ์ 412
วิทยาการเชิงคำนวณ 1,13
วิธีการกำจัดเกาส์เซียน 52,53,55,56
วิธีการตัดปลาย 105
วิธีการทำซ้ำเกาส์-สิเดล 60,63,64
วิธีการลดทอนเกาส์-ซอร์ดอง 67,69
วิธีการหารสังเคราะห์ 120
วิธีกำลังสองน้อยสุดถ่วงน้ำหนัก 228,229
วิธีควอไซ-นิวตัน 129
วิธีเชิงลดชันสุด 136,139
วิธีตัวทำนาย-ตัวแก้ 293,295,296
วิธีทำซ้ำ 60,63,64
วิธีเทียบสัมประสิทธิ์ 170
วิธีนิวตัน 122
วิธีนิวตัน-รัฟสัน 112,115,117,119,122
วิธีนิวตันอันดับสอง 118
วิธีผลต่างอันตะ 265
วิธีมอนติ - คาร์โล 186,189,191,297
วิธีโมเลกุลยิ่งยวด 359,360
วิธียาโคบี 42,44
วิธีรุงเก-คุตตา 285
วิธีรุงเก-คุตตาอันดับสอง 286,287
วิธีรุงเก-คุตตาอันดับสี่ 289,292
วิธีรูปแบบปิด 49,60
วิธีรูปหลายเหลี่ยม 287
วิธีสนามคล้องจองกับตัวเอง 347
วิธีอนุกรมเทย์เลอร์ 281,284,285
วิธีออยเลอร์ 280,282,284,285
เวกเตอร์ความชัน 136,137
เวกเตอร์คอลัมน์ 13,14
เวกเตอร์เจาะจง 39,42
เวกเตอร์ฐาน 14,15
เวกเตอร์แถว 13
เวกเตอร์ผลเฉลย 67

ศักย์เฉลี่ย 346
ศักย์ระหว่างโมเลกุล 354
ศักย์อันตรกิริยาแบบคู่ 353
สถานะคงที่ 322
สภาพซ้อนสถานะ 179
สภาพละลายได้โมลาร์ 150
สมการค่าเจาะจง 40
สมการชเรอดิงเงอร์ 338,342
สมการเชิงอนุพันธ์ 263
สมการเชิงอนุพันธ์ย่อย 263
สมการเชิงอนุพันธ์สามัญ 263,279
สมการเชิงอนุพันธ์อันดับสูง 307
สมการเดบาย 198
สมการผลต่าง 277,278
สมการผลต่างเชิงเส้นเอกพันธุ์ 277
สมการพีชคณิตไม่เชิงเส้น 101
สมการฟันเดอร์วาลส์ 156
สมการสถานะเบตตี-บริดจ์แมน 101,106
สมการอาร์เรเนียส 238
สมบัติมหาทรรศน์ 329,371
ส่วนจริง 428
ส่วนจินตภาพ 428
ส่วนตัด 107
สัมประสิทธิ์การกระจายทวินาม 275
สัมประสิทธิ์การถดถอย 226
สัมประสิทธิ์ของฟังก์ชันพหุนาม 213,215
สัมประสิทธิ์ไวเรียล 202
สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ 237
สารละลายบัฟเฟอร์ 146,149,150
สูตรการประมาณค่าในช่วงไปข้างหน้านิวตัน-เกรกอรี 220
สูตรการประมาณพื้นที่เกาส์-เชบิเชฟ 178,185,186
สูตรการประมาณพื้นที่เกาส์เซียน 177,178
สูตรการประมาณพื้นที่เกาส์-เลอแกร์ 178,182
สูตรการประมาณพื้นที่เกาส์-เลอจองด์ 178,179
สูตรการประมาณพื้นที่เกาส์-แฮร์มิต 178,184

เส้นชั้นความสูง 381
หลักการแปรผัน 345
หลักเกณฑ์การประมาณพื้นที่ 166
หลักเกณฑ์การประมาณพื้นที่ประกอบ 166
หลักเกณฑ์ของซิมป์สัน 169,172,175
หลักเกณฑ์คราเมอร์ 49,50,123
หลักเกณฑ์รูปสี่เหลี่ยมคางหมู 166,168,294
หลักเกณฑ์รูปสี่เหลี่ยมผืนผ้า 166
หลักจำกัดจำเพาะเพาลี 344,345,358
หลักปฏิสมมาตร 344
อนุกรมเทย์เลอร์ 112,118,122
อนุกรมอนันต์ 264
อนุพันธ์ระบุทิศทาง 137,138
ออนซอมเบิล 372
ออร์บิทัลชนิดเกาส์เซียน 347
ออร์บิทัลชนิดสเลเทอร์ 347,348
ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลฮักเกล 88
ออร์บิทัลเชิงอะตอมชนิดหดตัว 348
ออร์บิทัลสปิน 343,345
อันตรกิริยาไม่สร้างพันธะ 354
อันตรกิริยาสร้างพันธะ 354
อัลกอริธึม 4
อาร์กิวเมนต์ 421,422,437,438
เอนทัลปียึดเหนี่ยว 91
แอบบินิชิโอ 333,338,347,390
แอมโมเนีย 364,365,368
แอลลิล 88,89
ฮาร์มิลโทเนียน 340,341
ไฮดรอกซิลเอมีน 331,332,333,334

ศูนย์บรรณสารและสื่อการศึกษา
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี