



ความเสถียรของอินทิเกรเตอร์แบบซิมเพลกติก

ในการจำลองพลศาสตร์ระดับโมเลกุล

Stability of Symplectic Integrators in Molecular Dynamics Simulations

ปิติ ธรรมเวช

Piti Thammavej

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of

Master of Engineering in Chemical Engineering

2552

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์



ความเสถียรของอินทิเกรเตอร์แบบซิมเพลกติก

ในการจำลองพลศาสตร์ระดับโมเลกุล

Stability of Symplectic Integrators in Molecular Dynamics Simulations

ปิติ ธรรมเวช

Piti Thammavej

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of

Master of Engineering in Chemical Engineering

2552

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ ความเสถียรของอินทิเกรเตอร์แบบซิมเพล็กติกในการจำลองพลศาสตร์
ระดับโมเลกุล
ผู้เขียน นายปิติ ธรรมเวช
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

.....
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จุไรวัลย์ รัตนะพิสิฐ)

.....ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชญาณุช แสงวิเชียร)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จุไรวัลย์ รัตนะพิสิฐ)

.....
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กุลชนาฐ ประเสริฐสิทธิ์)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กุลชนาฐ ประเสริฐสิทธิ์)

.....กรรมการ
(ดร.นริศรา ทองบุญชู)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยนี้เป็น
ส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.เกริกชัย ทองหนู)
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อวิทยานิพนธ์	ความเสถียรของอินทิเกรเตอร์แบบซิมเพลติกในการจำลองพลศาสตร์ ระดับโมเลกุล
ผู้เขียน	นาย ปิติ ธรรมเวช
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา	2551

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาความแม่นยำและความเสถียรของอินทิเกรเตอร์ที่ใช้ในการจำลองพลศาสตร์ระดับโมเลกุลด้วยค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ทั้งแบบไอน์สไตน์ และแบบกรีนคูโบ และความสามารถในการอนุรักษ์พลังงาน เพื่อหาอัลกอริทึมที่เหมาะสมในการจำลองพลศาสตร์ระดับโมเลกุล ชนิดอินทิเกรเตอร์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้แก่ อินทิเกรเตอร์แบบซิมเพลติก (เวอร์เลทตำแหน่ง และเวอร์เลทความเร็ว) และอินทิเกรเตอร์แบบนอนซิมเพลติก (ริงเงกัตตา และแบบเกียร์) ทั้งนี้เนื่องจากอัลกอริทึมที่ดีที่สุดในการจำลองพลศาสตร์ระดับโมเลกุลต้องเป็นอัลกอริทึมที่มีความเสถียรและต้องการหน่วยความจำในการประมวลผลต่ำ ในการทดลองนี้จะใช้ความสามารถในการอนุรักษ์พลังงานและสัมประสิทธิ์การแพร่ทั้งแบบไอน์สไตน์และแบบกรีนคูโบในการเปรียบเทียบความเสถียรของชนิดอินทิเกรเตอร์

ในการจำลองใช้การคำนวณตัวแปรบนฐาน double precision และสก็ป์แบบเลนนาร์ด-โจนส์ จำนวนอนุภาค 256 อนุภาค และระยะทางตัดการคำนวณ r_{cut} เป็น 3.0σ โดยทุกชุดของการทดลองใช้ข้อมูลเริ่มต้นระบบที่ประกอบด้วยตำแหน่งและโมเมนตัม (initial configurations) เป็นชุดเดียวกันและใช้ระยะเวลารวมทั้งหมดของการจำลองเท่ากันในทุกชุดการทดลอง โดยตัวแปรที่แปรตามคือช่วงเวลา (time step) และจำนวนครั้งการจำลอง การทดลองทุกสถานะประกอบด้วย การทดลองอิสระ 10 ครั้งเพื่อหาค่าเฉลี่ยและความคลาดเคลื่อนตามทฤษฎีการกระจายแบบเกาส์เซียน ซึ่งเป็นเทคนิคการคำนวณที่สามารถแสดงผลความคลาดเคลื่อนการทำนายสมบัติที่ดี

ผลการทดลองพบว่าอินทิเกรเตอร์แบบเวอร์เลทตำแหน่ง และเวอร์เลทความเร็ว มีความเสถียรและใช้หน่วยความจำต่ำเมื่อเทียบกับอัลกอริทึมแบบริงเงกัตตาและแบบเกียร์ นอกจากนี้เวลาการคำนวณของอินทิเกรเตอร์แบบเวอร์เลทจะเร็วกว่ามาก ทั้งนี้เป็นเพราะ มีจำนวนครั้งของการคำนวณแรงต่อช่วงเวลาน้อยกว่า โดยอินทิเกรเตอร์แบบเวอร์เลทความเร็วสามารถในการอนุรักษ์พลังงานได้ดีกว่าอินทิเกรเตอร์ชนิดอื่นๆ ทำให้อินทิเกรเตอร์แบบเวอร์เลทความเร็วมีความเหมาะสมในการจำลองพลศาสตร์ระดับโมเลกุลมากกว่าอินทิเกรเตอร์ชนิดอื่น โดยขนาดของ

time-step ที่เหมาะสมในการจำลองพลศาสตร์ระดับโมเลกุลของอินทิเกรเตอร์แบบเวอร์เลท
ความเร็ว และไม่ควรถูกเกิน 0.01 ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสถานะของระบบที่ใช้ในการจำลอง

Thesis Title	Stability of Symplectic Integrators in Molecular Dynamics Simulations
Author	Mr. Piti thammavej
Major Program	Chemical Engineering
Academic Year	2008

ABSTRACT

In this work, the experiments have been performed based on diffusion coefficients of Green-Kubo and Einstein expressions and conservation energy to investigate the accuracy and stability of second order explicit symplectic integrators of position Verlet and velocity Verlet algorithms compared to non-symplectic interators (fourth order Runge Kutta and fourth order Gear predictor-corrector). The attractiveness of these algorithms lies not only on their stability but also in their simplicity and low memory requirements. The simulations were performed by invoking the Green-Kubo and Einstein relations include global error in energy. Computer simulations were performed using double precision of calculations. Simulations for diffusion were performed on a system of 256 Lennard-Jones particles interacting with a potential that was truncated at 3.0σ . The essence of the study was to run series of simulations, starting from the same initial configuration, with each simulation being run the same reduced time. They differ in the size of the time step used and hence the total number of steps actually made during the simulation. The simulation runs were divided into 10 independent batches such that these 10 batches formed an approximate Gaussian distribution for which the mean and its uncertainty can be calculated. This technique gives reliable error estimates from computer simulations.

Results showed that the position and velocity Verlet algorithms were very competitive compare to the Runge Kutta and Gear predictor-corrector methods. Both Verlet methods use approximately the same CPU time due to less force evaluations per time step compare to non-symplectic integrators. The appropriate time-step size for velocity Verlet algorithm should be lower than 0.01 as well as the time-step size that used for molecular dynamic simulation must depend on temperature and density of system

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.จุไรวัลย์ รัตนะพิสิฐ อาจารย์ที่ปรึกษาที่กรุณาให้คำปรึกษา คำแนะนำ รวมทั้งให้กำลังใจและแก้ไขปัญหาตลอดจนช่วยตรวจทานแก้ไขวิทยานิพนธ์ให้ดำเนินไปอย่างถูกต้องสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.กุลชนาฐ ประเสริฐสิทธิ์ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม รวมทั้ง คณะกรรมการสอบ ได้แก่ ผศ.ดร. ชญาอนุช แสงวิเชียร ประธานกรรมการ และ ดร.นริศรา ทองบุญชู กรรมการ ที่กรุณาให้คำแนะนำ และตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ให้ดำเนินไปอย่างถูกต้องและสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณบัณฑิตวิทยาลัย ที่จัดสรรเงินทุนในการวิจัย ขอขอบพระคุณศูนย์ กริด มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่เอื้อเฟื้อระบบคอมพิวเตอร์ไทยกริดในการทำวิจัย ขอขอบพระคุณ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่เอื้อเฟื้อสถานที่ในการทำวิจัย

ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ ที่ให้กำลังใจทั้งในชีวิตและการศึกษา ขอขอบพระคุณ พี่ๆ น้องๆ เพื่อนๆ และเจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ ตลอดจนทุกท่านที่ไม่ได้กล่าวมา ณ ที่นี้ ที่มีส่วนช่วยเป็นกำลังใจในการทำวิจัยและให้คำแนะนำให้วิทยานิพนธ์เสร็จสมบูรณ์ด้วยดี

ปิติ ธรรมเวช

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(7)
รายการตาราง	(9)
รายการภาพประกอบ	(10)
รายการสัญลักษณ์	(11)
บทที่	
1. บทนำ	1
บทนำสั้นเรื่อง	1
วัตถุประสงค์	2
ขอบเขตและวิธีดำเนินการวิจัย	2
ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย	3
2. ทฤษฎีและหลักการและการตรวจสอบเอกสาร	4
กลศาสตร์แบบฉบับ	4
กลศาสตร์สถิติแบบฉบับ	9
พลังงานศักย์ระหว่างโมเลกุล	9
เทคนิคการทำซิมูเลชันพลศาสตร์ระดับโมเลกุล	13
ระเบียบวิธีเชิงตัวเลขสำหรับ MD	23
ชนิดของอินทิเกรเตอร์	24
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	28
3. วิธีการทดลอง ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล	31
การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของชนิดอินทิเกรเตอร์	31
การหาขนาดของ time-step ที่เหมาะสม	36
4. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	40
สรุปผลการทดลอง	40
ข้อเสนอแนะ	41
บรรณานุกรม	43

สารบัญ

	หน้า
ภาคผนวก	45
ก. อัลกอริทึมที่ใช้ในการกำหนดตำแหน่งและความเร็วเริ่มต้นของอนุภาคในระบบ	46
ข. อัลกอริทึมที่ใช้ในการกำหนดขอบเขตคาบและการคำนวณแรงระหว่างอนุภาค	49
ค. อัลกอริทึมสำหรับคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่แบบไอน์สไตน์	51
ง. อัลกอริทึมสำหรับคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่แบบกรีนคูโบ	52
จ. อัลกอริทึมสำหรับคำนวณตำแหน่งและความเร็วของอนุภาค โดยใช้อัลกอริทึมแบบ รังเงกัตตา อันดับ 4	54
ฉ. อัลกอริทึมสำหรับคำนวณตำแหน่งและความเร็วของอนุภาค โดยใช้อัลกอริทึมแบบ เกียร์ อันดับ 4	57
ช. อัลกอริทึมสำหรับคำนวณตำแหน่งและความเร็วของอนุภาค โดยใช้อัลกอริทึมแบบเวอร์เลทความเร็ว	60
ซ. อัลกอริทึมสำหรับคำนวณตำแหน่งและความเร็วของอนุภาค โดยใช้อัลกอริทึมแบบเวอร์เลทตำแหน่ง	61
ประวัติผู้เขียน	62

รายการตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 แสดงตัวแปรพื้นฐานและตัวแปรไร้มิติในการทำ MD ของระบบ LJ	18
2.2 แสดงค่าพารามิเตอร์สำหรับสมการสถานะที่ใช้คำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ R.L. Rowley	29
3.1 แสดงผลต่างของพลังงานรวมที่เวลาสุดท้ายเทียบกับพลังงานรวมของระบบที่เวลาเริ่มต้นของอินทิเกรเตอร์แต่ละชนิด	34
3.2 แสดงระยะเวลาในการคำนวณ (hr) และความเร็วในการคำนวณ (step/hr) ของอินทิเกรเตอร์แต่ละชนิด	34
3.3 แสดงประสิทธิภาพการแพร่ของอินทิเกรเตอร์แบบต่าง ๆ	35
3.4 แสดงค่าความผิดพลาดในเทอมพลังงานและผลต่างของพลังงานรวมที่เวลาสุดท้ายเทียบกับพลังงานรวมของระบบที่เวลาเริ่มต้นของอินทิเกรเตอร์แบบเวอร์เลทความเร็ว	38
3.5 แสดงสัมประสิทธิ์การแพร่ของอินทิเกรเตอร์แบบเวอร์เลทความเร็วที่สภาวะต่าง ๆ	39

รายการภาพประกอบ

รูปที่	หน้า
2.1 แสดงศักย์ระหว่างโมเลกุลแบบทรงกลมแข็ง	10
2.2 แสดงศักย์ระหว่างโมเลกุลแบบบ่อจัตุรัส	11
2.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างแรงที่กระทำระหว่างอนุภาคกับระยะห่างระหว่างอนุภาคของศักย์แบบเลนินาร์ค-โจนส์	12
2.4 แสดงขั้นตอนการทำซิมูเลชันพลศาสตร์ระดับโมเลกุล	14
2.5 การกระจายความเร็วของอนุภาคแบบแมกซ์เวลล์ที่อุณหภูมิต่างๆ	16
2.6 แสดง periodic boundary conditions ของระบบ 2 มิติ	18
2.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความผิดพลาดของระบบกับขนาดของ time-step ที่ใช้	23
2.8 เปรียบเทียบชนิดของตัวแปรที่ใช้เก็บข้อมูล	24
3.1 ความสัมพันธ์ระหว่างรากที่สองของค่าเฉลี่ยความคลาดเคลื่อน $\langle ge \rangle$ กับอัตราส่วนระหว่าง time-step กับจำนวนครั้งที่ใช้ในการคำนวณแรง	35
3.2 เปรียบเทียบสัมประสิทธิ์การแพร่ที่คำนวณโดยวิธีของไอน์สไตน์ของอินทิเกรเตอร์แต่ละชนิด	36

รายการสัญลักษณ์

D	ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่
E_k	พลังงานจลน์
E_{total}	พลังงานรวม
F	แรงที่กระทำกับอนุภาค
G4	อัลกอริทึม เกียร์ อันดับ 4
LJ	Lennards-Jones
MD	Molecular Dynamic simulation
P	ความดันภายในระบบ
RK4	อัลกอริทึม รังเงกัตตาอันดับ 4
SI	symplectic integrator
non-SI	non symplectic integrator
T	อุณหภูมิ
U	พลังงานศักย์
pV2	เวอร์เลทตำแหน่ง
vV2	เวอร์เลทความเร็ว
a	ความเร่งของอนุภาค
ge	Global error in energy
<ge>	rms global error per step
m	มวลของอนุภาค
r	ตำแหน่งของอนุภาค
r_{ij}	ระยะห่างระหว่างอนุภาคตัวที่ i กับอนุภาคตัวที่ j
t	เวลา
v	ความเร็วของอนุภาค
σ	ระยะห่างระหว่างจุดศูนย์กลางของอนุภาคเมื่อผิวของอนุภาคสัมผัสกัน
ε	พลังงานต่ำสุดของพลังงานศักย์
ρ	ความหนาแน่นของอนุภาคในระบบ

บทที่ 1

บทนำ

ปัจจุบันนี้เทคนิคคอมพิวเตอร์มีความเจริญรุดหน้าไปอย่างรวดเร็วมาก ส่งผลทำให้เทคนิคการจำลองทางคอมพิวเตอร์ได้รับความสนใจและเป็นที่นิยมอย่างมากในการพัฒนาทฤษฎี โดยเฉพาะการจำลองพลศาสตร์ระดับโมเลกุล (Molecular dynamics simulations; MD) เป็นเทคนิคการคำนวณ เพื่อหาเส้นทางการเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามแรง ด้วยหลักการกลศาสตร์เชิงสถิติ เพื่อเชื่อมโยงข้อมูลของอนุภาคในระดับนาโน เข้าสู่สมบัติของระบบในระดับมหภาค (J.M. Haile. 1992. Molecular dynamics simulation) ดังประยุกต์ใช้ในการศึกษาค้นคว้าข้อมูลโครงสร้างและพฤติกรรมของโมเลกุลที่มีความซับซ้อนของวัสดุสังเคราะห์ชนิดใหม่ รวมถึงการออกแบบยาและระบบอื่นๆ ได้มากมาย สำหรับความแม่นยำของผลคำนวณที่ได้จากการทำ MD ขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ชนิดของพลังงานศักย์ระหว่างอนุภาค แบบจำลองโครงสร้างโมเลกุล ชนิดอินทิเกรเตอร์ เพื่อติดตามการเคลื่อนที่ของโมเลกุล เป็นต้น โดยชนิดของพลังงานศักย์ระหว่างอนุภาคและแบบจำลองโครงสร้างโมเลกุลจะบ่งบอกถึงโมเลกุลที่ใช้ในการทำ MD มีความใกล้เคียงกับโมเลกุลจริงมากน้อยเพียงใด (G.A.fernandez และคณะ (2006)) ตัวอย่างรูปแบบพลังงานศักย์ระหว่างโมเลกุลที่นิยมใช้ได้แก่ แบบทรงกลมแข็ง (hard spheres) แบบบ่อจัตุรัสหรือสแควร์เวลล์ (square well) และแบบเลนาร์คโจนส์ เป็นต้น ส่วนอินทิเกรเตอร์เพื่อติดตามการเคลื่อนที่ของโมเลกุลมีผลต่อระยะเวลาที่ใช้ในการทำ MD และความคลาดเคลื่อนของเส้นทางการเคลื่อนที่ของอนุภาค ซึ่งความคลาดเคลื่อนของเส้นทางการเคลื่อนที่ของอนุภาคมีผลต่อความแม่นยำของสมบัติของระบบที่คำนวณได้ ดังนั้นการเลือกใช้อินทิเกรเตอร์ที่ดีมีความคุ้มค่าต่อการคำนวณมีผลต่อค่าการทำนายที่มีความแม่นยำสูงและใช้ขั้นตอนการคำนวณแรงต่อครั้งให้น้อยที่สุด

อินทิเกรเตอร์แบบซิมเพล็กติกถูกนำเสนอครั้งแรก โดยกลุ่มนักฟิสิกส์ของโครงการอวกาศในช่วง ค.ศ. 1960s และเริ่มเป็นที่สนใจในศาสตร์การทำ MD ในช่วงปี ค.ศ. 1990s อินทิเกรเตอร์แบบซิมเพล็กติกเป็นระเบียบวิธีเชิงตัวเลขที่ถูกพัฒนาเพื่อหาคำตอบของสมการฮามิลโตเนียนซึ่งประกอบด้วยส่วนที่เป็นพลังงานจลน์และส่วนที่เป็นพลังงานศักย์ จึงสามารถอนุรักษ์พลังงานและปริมาตรเกินในปริภูมิระบบหรือเฟสสเปซ ทำให้การใช้อินทิเกรเตอร์ชนิดนี้สามารถขยายช่วงเวลา (time step) ให้กว้างขึ้นได้ (Tsai S. และคณะ (2004)) ส่งผลให้เส้นทางการเคลื่อนที่ของโมเลกุลยาวนานขึ้น รวมทั้งมีขั้นตอนการคำนวณ (integration scheme) น้อยกว่า จึงน่าจะให้ประสิทธิภาพสูงกว่าอินทิเกรเตอร์แบบนอนซิมเพล็กติก ถึงแม้ในช่วงหลายปีที่ผ่านมาจะมีการศึกษา

ประสิทธิภาพอินทิเกรเตอร์แบบซิมเพล็กติกในการทำ MD มาอย่างต่อเนื่องก็ตาม แต่การศึกษาความแม่นยำต่อการทำนายสมบัติด้านพลวัต (dynamic properties) มีอยู่น้อยมากหรือแทบไม่มีเลยในทางทฤษฎีนั้น การทำนายสมบัติด้านพลวัตจะส่งผลต่อการประเมินความแม่นยำด้านการอนุรักษ์พลังงานได้ดีกว่าสมบัติด้านสแตติก (static properties) ที่มีการศึกษากันมา เพราะการทำนายสมบัติพลวัตจะมีความแม่นยำมากขึ้นเมื่อการเคลื่อนที่ของอนุภาคยาวนานขึ้น จึงน่าจะเป็นแนวทางการศึกษาประสิทธิภาพของอินทิเกรเตอร์ซิมเพล็กติกได้ดีกว่ามาก

สำหรับงานวิจัยนี้ใช้ความสามารถในการอนุรักษ์พลังงานและสัมประสิทธิ์การแพร่ในการเปรียบเทียบคุณภาพอินทิเกรเตอร์ของสมการการเคลื่อนที่โมเลกุลที่มีต่อความแม่นยำการทำนายค่าและความเสถียรของระบบ เนื่องจากความสามารถในการอนุรักษ์พลังงานและสัมประสิทธิ์การแพร่เป็นสมบัติที่เกี่ยวข้องกับเวลา โดยอินทิเกรเตอร์ที่ใช้ในการศึกษาได้แก่ อัลกอริทึมแบบริงเงกัตตาอันดับสี่ (RK4), อัลกอริทึมแบบเกียร์อันดับสี่ (G4, Gear predictor corrector) และอัลกอริทึมแบบเวอร์เลท (Verlet integrator) ทั้งเวอร์เลทตำแหน่ง (pV2) และเวอร์เลทความเร็ว (vV2)

งานวิจัยนี้เป็นพื้นฐานการพัฒนาอัลกอริทึมสำหรับโมเลกุลที่มีโครงสร้างซับซ้อนขึ้น ทั้งนี้เพราะการจำลองพลศาสตร์กับโมเลกุลจริงที่มีความซับซ้อนต้องมีการประเมินทั้งแรงระหว่างโมเลกุลและแรงภายในโมเลกุลเอง รวมทั้งเส้นทางการเคลื่อนที่ของโมเลกุลต้องยาวนานกว่าแบบสั้นๆ หลายเท่าตัว ดังนั้นประสิทธิภาพของอัลกอริทึมเพื่อติดตามเส้นทางการเคลื่อนที่ของอนุภาคจึงควรต้องศึกษาเป็นลำดับแรก ซึ่งจะมีประโยชน์สูงเป็นอย่างมากต่อการทำ MD ของโมเลกุลที่มีความซับซ้อนของงานวิจัยในลำดับต่อไป

วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาความเสถียรของอัลกอริทึมแบบซิมเพล็กติก และนอนซิมเพล็กติกในการจำลองพลศาสตร์ระดับโมเลกุล

ขอบเขตและวิธีการดำเนินการวิจัย

1. ศึกษาระเบียบวิธีการทำ MD โดยในงานวิจัยนี้เลือกการจำลองแบบสมดุล (equilibrium molecular dynamics) และใช้ศักย์แบบเลนาร์ด-โจนส์ (Lennard-Jones potential) เพื่อการคำนวณสมบัติของระบบทั้งหมดซึ่งได้แก่ อุณหภูมิ พลังงานและการอนุรักษ์พลังงาน สัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient) ทั้งแบบไอน์สไตน์และแบบกรีนคูโบ
2. ศึกษาความแม่นยำและความเสถียรบนฐานของการอนุรักษ์พลังงาน สัมประสิทธิ์การแพร่และความเร็วในการประมวลผล เพื่อหาอัลกอริทึมที่คุ้มค่าที่สุด

3. เปรียบเทียบผลของการใช้อัลกอริทึมแบบชิมเพล็กติกและนอนชิมเพล็กติก เพื่อนำไปใช้คำนวณสมบัติการถ่ายโอนด้วยการจำลองพลศาสตร์ระดับโมเลกุล โดยอัลกอริทึมทั้งหมดประกอบด้วยอัลกอริทึมของเวอร์เลท อัลกอริทึมของเกียร์ และอัลกอริทึม RK4

4. เปรียบเทียบค่าที่ได้จากการทำ MD กับค่าที่ได้จากแหล่งข้อมูลที่เชื่อถือได้เพื่อตรวจสอบความน่าเชื่อถือวิธีการในงานวิจัย

ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

อัลกอริทึมที่ได้จากงานวิจัยนี้สามารถนำไปใช้กับการทำ MD ของระบบที่โมเลกุลโครงสร้างซับซ้อน หรือชีวโมเลกุลขนาดใหญ่ ได้แก่ พอลิเมอร์ โปรตีน ดีเอ็นเอ เป็นต้น ซึ่งทำให้ลดเวลาการจำลอง และยังคงความแม่นยำจากการติดตามพลวัตของระบบ

บทที่ 2

ทฤษฎี หลักการ และการตรวจสอบเอกสาร

2.1 บทนำ

แบบจำลองโมเลกุล (molecular model) มีความสำคัญต่อการศึกษาทางวิทยาศาสตร์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในเชิงเทอร์โมฟิสิกส์และเทอร์โมไดนามิกส์ เพราะทำให้ทราบถึงสมบัติทางโครงสร้างของโมเลกุล และสมบัติทางกายภาพเช่น จุดเดือด จุดหลอมเหลว และสมบัติทางเคมี เช่น ความว่องไว (reactivity) ความจำเพาะ (selectivity) ในการเกิดปฏิกิริยา ฯลฯ ซึ่งสมบัติดังกล่าวเป็นข้อมูลพื้นฐานที่สำคัญของโครงสร้างและกลไกการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของโมเลกุลต่างๆ และยังช่วยให้สามารถออกแบบโมเลกุลใหม่ ที่มีสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางเคมีที่ต้องการได้ การศึกษาระบบที่มีขนาดเล็กมากๆ ถือเป็นสิ่งที่ท้าทายเป็นอย่างยิ่ง โดยหนึ่งในเครื่องมือที่นักวิจัยใช้ศึกษาระบบนาโนคือกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์สถิติที่มีความยากในการคำนวณสมการคณิตศาสตร์ที่สลับซับซ้อน อย่างไรก็ตามปัจจุบันนี้เทคโนโลยีการคำนวณของคอมพิวเตอร์มีการพัฒนาอย่างสูงมากและต่อเนื่องมาโดยตลอด ทำให้สามารถนำทฤษฎีกลศาสตร์มาประยุกต์ผ่านการออกแบบและจำลองด้วยคอมพิวเตอร์ ทำให้สามารถศึกษาความเป็นไปในระดับจุลภาคได้ดียิ่งขึ้น นำไปสู่การพัฒนาทางทฤษฎี

สำหรับในบทนี้จะกล่าวถึงพื้นฐานของกลศาสตร์ที่ใช้ในการทำงานวิจัยนี้ รวมถึงขั้นตอนการทำ MD โดยสังเขป ชนิดอินทิเกรเตอร์ต่างๆ และการสืบค้นงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.2 กลศาสตร์แบบฉบับ (Classical mechanics)

2.2.1 กลศาสตร์แบบนิวตัน (Newtonian mechanics) เป็นกลศาสตร์แบบฉบับที่เรียบง่าย โดยพิจารณาเพียงแรงที่กระทำต่อวัตถุเป็นหลัก เมื่อพิจารณากฎข้อที่สองของนิวตันซึ่งกล่าวถึงความสัมพันธ์ของโมเมนตัมซึ่งเป็นผลคูณของมวลของวัตถุกับความเร็วจุดนี้

$$\text{Momentum} = \text{mass} \times \text{velocity} \quad (2-1)$$

เมื่อมีแรงมากระทำ ขนาดและทิศทางของแรงนั้นจะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงขนาดและทิศทางของโมเมนตัม ตามสมการที่ (2-2)

$$\vec{F} = \frac{d(m\vec{v})}{dt} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = m\vec{a} \quad (2-2)$$

สมการ (2-2) คือสมการการเคลื่อนที่แบบนิวโตเนียน สำหรับการเคลื่อนที่ของอนุภาคในระบบแรงสามารถหาได้จากค่าโพเทนเชียล U ซึ่งเป็นฟังก์ชันของพิกัดและเวลาตามสมการที่ (2-3)

$$\vec{F} = -\nabla U \quad (2-3)$$

งานที่เกิดขึ้นจากแรงสามารถหาได้จากแรงที่กระทำต่อวัตถุคูณกับระยะทางที่วัตถุเคลื่อนที่ (Δs) ตามสมการที่ (2-4)

$$W = \vec{F} \cdot \Delta \vec{s} \quad (2-4)$$

ถ้ามวลของวัตถุคงที่และ W_{total} คืองานทั้งหมดที่กระทำต่อวัตถุแล้ว ดังนั้นกฎข้อที่สองของนิวตันแสดงได้เป็น

$$W_{total} = \Delta E_k \quad (2-5)$$

เมื่อ E_k คือพลังงานจลน์ ซึ่งคำนวณได้จาก $E_k = \frac{mv^2}{2}$

2.2.2 กลศาสตร์แบบลากรางจ์ (Lagrangian mechanics) เป็นกลศาสตร์แบบฉบับที่มีการดัดแปลงมาจากกลศาสตร์แบบนิวโตเนียน เนื่องจากกรณีศึกษาหลายแบบในกลศาสตร์แบบฉบับยากที่จะแก้ในระบบพิกัดฉากได้ เช่น ปัญหาการเคลื่อนที่ของอนุภาคซึ่งเกิดจากแรงมากระทำบนอนุภาคมีทิศทางเข้าหาจุดใดจุดหนึ่งตลอดเวลา และขึ้นอยู่กับระยะทางระหว่างอนุภาคกับจุดนั้น ปัญหาเช่นนี้เหมาะที่จะใช้ระบบพิกัดทรงกลมมากกว่าระบบพิกัดฉาก ดังนั้นเพื่อให้สะดวกในการแก้ปัญหาต่างๆ ทางกลศาสตร์แล้ว การคำนวณจึงควรอยู่ในรูปที่สามารถใช้กับพิกัดใดๆ ได้ จึงมีการเสนอให้ใช้พิกัดทั่วไปและนำเสนอกฎทางกลศาสตร์ขึ้นใหม่สำหรับพิกัดทั่วไป

กำหนดให้ฟังก์ชัน Lagrangian (L) เป็นผลต่างระหว่างพลังงานจลน์และพลังงานศักย์ และให้ L เป็นฟังก์ชันของพิกัดทั่วไปนั่นคือ $L = L(q_i, \dot{q}_i, t)$ โดยหาพิกัดทั่วไป q ซึ่งทำให้ $W = \int_{t_1}^{t_2} L dt$ เป็น extremum

ในที่นี้กำหนดให้ t_1, t_2 เป็นเวลาคงที่ ดังนั้นสถานะที่ทำให้ W เป็น extremum (หรือกล่าวได้ว่า การเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยใดๆ ของ q_i (δq_i) ไม่ทำให้ค่า W เปลี่ยนไป) สามารถเขียนเป็นสมการทางคณิตศาสตร์ได้ดังนี้

$$\begin{aligned}\delta W &= \delta \int_{t_1}^{t_2} L(q_i, \dot{q}_i, t) dt \\ &= \int_{t_1}^{t_2} \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} \delta q_i + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta \dot{q}_i \right) dt \\ &= 0\end{aligned}\quad (2-6)$$

โดยที่ $\delta \dot{q}_i = \frac{d}{dt} \delta q_i$ เมื่อทำการอินทิเกรตแยกส่วน (integration by part) เทอมที่สองด้านขวาของสมการ (2-6) จะได้

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta \dot{q}_i dt = \left. \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta q_i(t) \right|_{t_1}^{t_2} - \int_{t_1}^{t_2} dt \delta q_i \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) \quad (2-7)$$

เนื่องจาก t_1, t_2 เป็นเวลาคงที่ ดังนั้น $\delta q_i(t_2) = \delta q_i(t_1) = 0$ จะเห็นว่าเทอมที่หนึ่งของสมการที่ (2-7) มีค่าเป็น 0 ทำการแทนค่าลงในสมการที่ (2-6) จะได้

$$\begin{aligned}\delta W &= \int_{t_1}^{t_2} \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) \delta q_i dt \\ &= \sum_i \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) \delta q_i dt = 0\end{aligned}\quad (2-8)$$

เนื่องจาก δq_i เป็นฟังก์ชันใดๆ ของเวลา ดังนั้นจากสมการที่ (2-8) จะเห็นว่า

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (2-9)$$

สมการที่ (2-9) เป็นสมการการเคลื่อนที่ของกลศาสตร์แบบลากรางจ์

2.2.3 กลศาสตร์แบบฮามิลโทเนียน (Hamiltonian mechanics) เป็นกลศาสตร์แบบฉบับที่ถูกนำเสนอโดย William Rowan Hamilton ในปี 1833 โดยพัฒนามาจากกลศาสตร์แบบลากรางจ์ เนื่องจากสมการการเคลื่อนที่ของกลศาสตร์แบบลากรางจ์เป็นสมการอนุพันธ์อันดับสอง ซึ่งต้องผ่านกระบวนการทางคณิตศาสตร์ที่ซับซ้อน ฮามิลตันสังเกตว่าถ้าใช้โมเมนตัมเป็นพิกัดอิสระเหมือนระยะทางหรือมุม จะทำให้สมการการเคลื่อนที่ซึ่งเป็นสมการอนุพันธ์อันดับสองลดรูปเป็นสมการอนุพันธ์อันดับหนึ่ง ส่งผลให้การคำนวณทำได้ง่ายขึ้น ดังนั้นจึงได้กำหนดพิกัดใหม่เป็น

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \quad (2-10)$$

โดย p_i เป็นโมเมนตัม ดังนั้นผลต่างของพลังงานจลน์และศักย์จากกลศาสตร์ลากรางจ์จึงแสดงได้เป็น

$$L = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} (\dot{r}_i)^2 - U(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2-11)$$

เมื่อระบบที่ใช้เป็นพิกัดฉากแล้ว ตัวแปรโมเมนตัมจะประกอบด้วยตัวแปร p_i และ q_i เป็นคู่ๆ ตัวแปรเหล่านี้มีชื่อเรียกว่า ตัวแปรบังคับรูป (canonical variables)

สำหรับนิยามฟังก์ชันฮามิลโทเนียนแสดงได้ดังนี้

$$H = \sum_{i=1}^{3N} (p_i \dot{q}_i) - L \quad (2-12)$$

โดยที่ $H = H(p_i, q_i, t)$ ซึ่งพบว่า H ไม่เป็นฟังก์ชันกับ \dot{q}_i เพราะได้มีการกำจัด \dot{q}_i ออกไปโดยใช้ความสัมพันธ์

$$\dot{q}_i = \frac{p_i}{m_i} \quad (2-13)$$

ดังนั้นสมการอนุพันธ์ของฮามิลโทเนียนแสดงได้เป็น

$$dH = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} dp_i + \frac{\partial H}{\partial q_i} dq_i \right) + \frac{\partial H}{\partial t} dt \quad (2-14)$$

จากสมการที่ (2-12) นั้น การหาสมการอนุพันธ์ทำได้ดังนี้

$$dH = \sum_{i=1}^{3N} (p_i d\dot{q}_i + \dot{q}_i dp_i - \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i) - \frac{\partial L}{\partial t} dt \quad (2-15)$$

จากสมการที่ (2-10) จะเห็นว่าเทอมที่หนึ่งและสี่ของสมการที่ (2-15) สามารถหักล้างกันได้ดังนั้น

$$dH = \sum_{i=1}^{3N} (\dot{q}_i dp_i - \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i) - \frac{\partial L}{\partial t} dt \quad (2-16)$$

เมื่อเปรียบเทียบสมการที่ (2-14) และ (2-16) จะเห็นว่า

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{\partial L}{\partial q_i} = -\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = -\dot{p}_i \quad (2-17-a)$$

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i \quad (2-17-b)$$

$$\frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{\partial L}{\partial t} \quad (2-17-c)$$

สมการที่ (2-17-a), (2-17-b) และ (2-17-c) มีชื่อเรียกว่าสมการของฮามิลตันหรือสมการคงรูปของการเคลื่อนที่ สำหรับพลังงานจลน์ของระบบสามารถคำนวณได้จาก

$$\begin{aligned} E_k &= \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} (\dot{r}_i)^2 \\ &= \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2m_i} (p_i)^2 \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} (p_i \dot{q}_i) \end{aligned} \quad (2-18)$$

เมื่อแทนค่า E_k ในสมการที่ (2-12) จะได้

$$\begin{aligned} H &= 2E_k - L \\ &= 2E_k - E_k + U \\ &= \text{total energy} \end{aligned} \quad (2-19)$$

จะเห็นว่าฮามิลโตเนียนเป็นตัวดำเนินการที่มีค่าเท่ากับพลังงานรวมในระบบ ทำให้เกิดความสะดวกกว่าการใช้ลากรางจ์

2.3 กลศาสตร์สถิติแบบฉบับ (Classical statistical mechanics)

เมื่อพิจารณากลศาสตร์แบบฉบับ (classical mechanics) เพื่อใช้ในการคำนวณสมบัติระบบนั้นสามารถทำได้ด้วยหลักการค่าเฉลี่ยเทียบกับเวลาของสมบัตินั้นๆ (สมบัติเหล่านี้ขึ้นกับเซตของตำแหน่ง, โมเมนตัมและเวลา) นั่นคือสมบัติของระบบขึ้นกับ phase space แสดงได้ดังนี้

$$\langle M \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^t M(\mathbf{p}^N(t), \mathbf{q}^N(t), t) dt \quad (2-20)$$

โดยที่ M เป็นตัวแปรหรือสมบัติที่สนใจ สำหรับตัวยกกำลัง N เป็นจำนวนอนุภาคหรือกลุ่มเซตของระบบ $\langle - \rangle$ แสดงถึงค่าเฉลี่ยเทียบกับเวลา สมการข้างต้นหากใช้เทคนิคกลศาสตร์เชิงสถิติสามารถแสดงได้ดังนี้

$$\langle M \rangle = \iint \dots \int_0^t f_N(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) M(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) d\Gamma \quad (2-21)$$

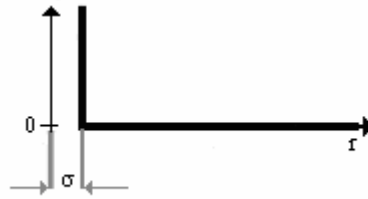
โดยที่ Γ เป็นเซตของเฟสสเปซ $(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)$ และ f_N เป็น phase space probability density

2.4 พลังงานศักย์ระหว่างโมเลกุล

ชนิดของศักย์ระหว่างโมเลกุลที่ใช้ในการทำ MD จะบ่งบอกว่าโมเลกุลที่ใช้ในการจำลองมีความใกล้เคียงกับโมเลกุลจริงมากน้อยเพียงใด โดยศักย์ที่นิยมใช้ในการทำ MD ได้แก่

2.4.1 ศักย์ระหว่างโมเลกุลแบบทรงกลมแข็ง (Hard spheres) เป็นศักย์ระหว่างโมเลกุลที่ถูกสร้างขึ้นโดยใช้สมมุติฐานที่ว่ารูปร่างอะตอมหรือโมเลกุลเป็นทรงกลมแข็งและไม่มีการซ้อนทับของอนุภาค โดยศักย์ชนิดนี้จะประกอบด้วยแรงผลักรุนแรงที่เกิดขึ้นเมื่ออนุภาคอยู่ใกล้กันมากเพียงอย่างเดียว ดังแสดงในรูปที่ 2.1 สำหรับศักย์แบบทรงกลมแข็งสามารถแสดงในรูปของสมการทางคณิตศาสตร์ดังสมการที่ (2-22)

$$u(r_{ij}) = \begin{cases} 0 & \text{if } r_{ij} > \sigma \\ \infty & \text{if } r_{ij} \leq \sigma \end{cases} \quad (2-22)$$



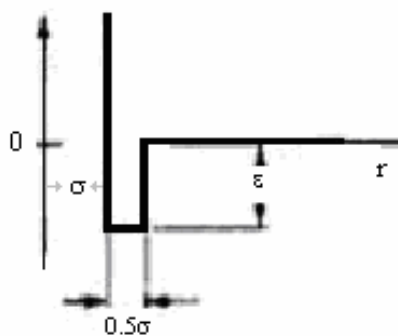
รูปที่ 2.1 แสดงศักย์ระหว่างโมเลกุลแบบทรงกลมแข็ง

เมื่อ r_{ij} เป็นระยะห่างระหว่างอนุภาคตัวที่ i และอนุภาคตัวที่ j

σ คือระยะห่างระหว่างจุดศูนย์กลางของอนุภาคเมื่อผิวของอนุภาคสัมผัสกัน

เนื่องจากศักย์ระหว่างอะตอมหรือโมเลกุลจริงจะประกอบด้วยแรงดึงดูดและแรงผลัก เมื่อนำศักย์แบบทรงกลมแข็งมาใช้ในการคำนวณสมบัติของสารมีผลทำให้ค่าที่ได้มีความแตกต่างจากสมบัติของสารจริง

2.4.2 ศักย์ระหว่างโมเลกุลแบบบ่อจัตุรัส (Square well) เป็นศักย์ที่ถูกพัฒนาต่อจากศักย์แบบทรงกลมแข็ง โดยมีการเพิ่มส่วนของแรงดึงดูดระหว่างอนุภาค โดยกำหนดให้แรงดึงดูดระหว่างอนุภาคจะเกิดเมื่ออนุภาคอยู่ใกล้กันในระยะ 1.5σ โดยแรงดึงดูดจะมีค่าคงที่ และแรงผลักมหาศาลที่เกิดขึ้นเมื่ออนุภาคอยู่ใกล้กันมากดังแสดงในรูปที่ 2.2 สำหรับศักย์แบบบ่อจัตุรัสสามารถแสดงในรูปของสมการทางคณิตศาสตร์ดังสมการที่ (2-23)



รูปที่ 2.2 แสดงศักย์ระหว่างโมเลกุลแบบบ่อจัตุรัส

$$u(r_{ij}) = \begin{cases} 0 & \text{if } r_{ij} \geq 1.5\sigma \\ \epsilon_{sw} & \text{if } \sigma < r_{ij} < 1.5\sigma \\ \infty & \text{if } r_{ij} \leq \sigma \end{cases} \quad (2-23)$$

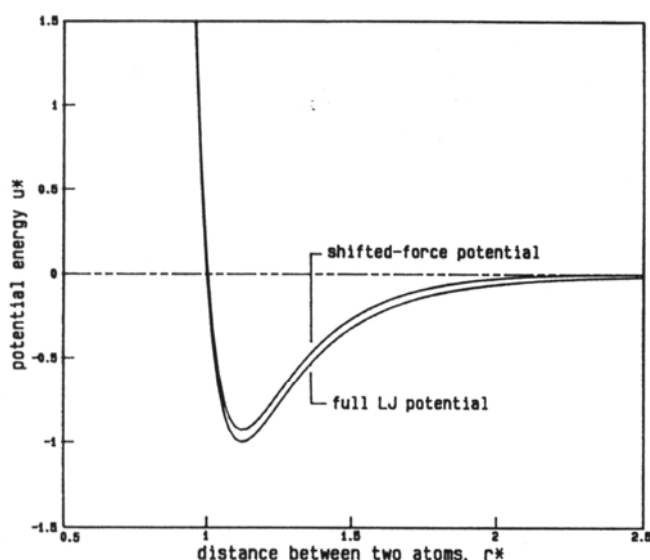
เมื่อ r_{ij} เป็นระยะห่างระหว่างอนุภาคตัวที่ i และอนุภาคตัวที่ j

σ คือระยะห่างระหว่างจุดศูนย์กลางของอนุภาคเมื่อผิวของอนุภาคสัมผัสกัน

ϵ_{sw} เป็นพลังงานศักย์ต่ำสุดของศักย์แบบบ่อจตุรัส

เมื่อนำศักย์แบบบ่อจตุรัสมาใช้ในการคำนวณสมบัติของสารจะทำให้ค่าที่ได้มีความใกล้เคียงกับสมบัติของสารจริงมากกว่าการใช้ศักย์แบบทรงกลมแข็ง อย่างไรก็ตามในความเป็นจริงแรงกระทำระหว่างอนุภาคจะเป็นฟังก์ชันต่อเนื่องกับระยะทาง ซึ่งแตกต่างจากแรงกระทำที่มีลักษณะไม่ต่อเนื่องเช่นศักย์แบบบ่อจตุรัส

2.4.3 ศักย์ระหว่างโมเลกุลแบบเลนาร์ด-โจนส์ (Lennards-Jones) เป็นศักย์ระหว่างอนุภาคที่เสนอโดยเลนาร์ด-โจนส์ (Lennards-Jones potential, LJ) ในปี 1931 โดย John Lennard-Jones กล่าวว่าอนุภาคที่เป็นกลางทางไฟฟ้าจะมีแรงกระทำ 2 แบบซึ่งขึ้นกับระยะห่างระหว่างอนุภาคดังแสดงในรูปที่ 2.3 โดยจะมีแรงดูดเมื่ออนุภาคอยู่ห่างกันมาก (แรงวันเคอวาล์) และแรงผลักเมื่ออนุภาคอยู่ใกล้เกินระยะกำหนด (เป็นผลมาจากการซ้อนทับกันของวงแหวนอิเล็กตรอน)



รูปที่ 2.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างแรงที่กระทำระหว่างอนุภาคกับระยะห่างระหว่างอนุภาค

ที่มา J.M. Haile. 1992. Molecular dynamics simulation

สำหรับศักย์ LJ แสดงได้ในรูปแบบคณิตศาสตร์ดังนี้

$$u_{ij}(r) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2-24)$$

เมื่อ ϵ คือค่าต่ำสุดของ Potential energy

σ คือระยะทางที่ทำให้ศักย์เป็น 0

r_{ij} เป็นระยะห่างระหว่างอนุภาคตัวที่ i และอนุภาคตัวที่ j

u_{ij} เป็นพลังงานศักย์ระหว่างอนุภาคตัวที่ i และอนุภาคตัวที่ j

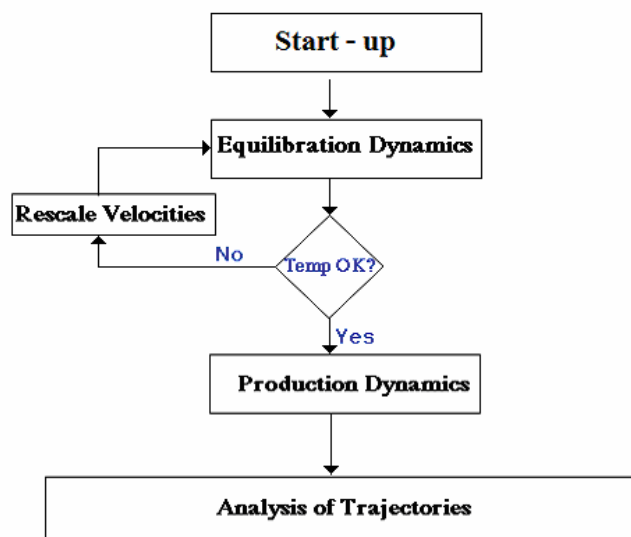
เมื่อนำศักย์แบบเลนาร์ด-โจนส์มาใช้ในการคำนวณสมบัติของสารจะทำให้ค่าที่ได้มีความใกล้เคียงกับสมบัติของสารจริงมากกว่าการใช้ศักย์แบบบ่อจัตุรัส (Hongqin Liu และคณะ (1998))

2.2 พลศาสตร์ระดับโมเลกุล (Molecular dynamics, MD)

พลศาสตร์ระดับโมเลกุลเป็นรูปแบบหนึ่งของการจำลองทางคอมพิวเตอร์ โดยให้อะตอมหรือโมเลกุลเกิดปฏิกริยาระหว่างกันในช่วงเวลาหนึ่ง เพื่อศึกษาการเคลื่อนที่ของอะตอม เนื่องจากระบบโมเลกุลประกอบด้วยอนุภาคจำนวนมากจึงเป็นไปได้ที่จะหาสมบัติของระบบที่ซับซ้อนโดยวิธีการวิเคราะห์ ในการทำพลศาสตร์ระดับโมเลกุลจึงใช้วิธีการเชิงตัวเลขในการหาสมบัติของระบบ

สำหรับการทำ MD เพื่อคำนวณสมบัติต่างๆ ของระบบ สามารถดำเนินการได้ด้วยจำนวนอนุภาคหรือโมเลกุลในช่วง 10^2 - 10^6 อนุภาค โดยการติดตามพลวัตการเคลื่อนที่ของอนุภาคด้วยสมการการเคลื่อนที่ (equations of motion) ผ่านสนามแรง (force field) ทำให้สมการการคำนวณจึงมีจำนวนสูงมาก สำหรับการติดตามพลวัตการเคลื่อนที่ที่สามารถทำได้ด้วยการใช้อินทิเกรเตอร์ตัวอย่างของอินทิเกรเตอร์ที่นิยมได้แก่ วิธีของรุงเงกัตตา (Runge-Kutta method), วิธีของเวอร์เลท (Verlet method), วิธีการทำนายและการแก้ไขของเกียร์ (Gear predictor corrector) เป็นต้น สำหรับการหลักการของอินทิเกรเตอร์เหล่านี้จะกล่าวภายหลัง ถึงแม้การทำ MD จะเป็นการคำนวณสมบัติระบบบนพื้นฐานของจำนวนอนุภาคน้อยมากก็ตาม แต่จากการศึกษาของนักวิจัยทั้งหลายพบว่าไม่มีความแตกต่างกันมากนักเมื่อเปรียบเทียบกับสมบัติของระบบในระดับมหภาค ดังนั้นการใช้เทคนิคการจำลองทางคอมพิวเตอร์จึงสามารถเชื่อมโยงไปสู่สมบัติในระดับมหภาคได้จริง (J.M. Haile. 1992. Molecular dynamics simulation)

โดยทั่วไปการทำ MD จะแบ่งได้เป็น 3 ส่วนหลักคือ เริ่มต้น (start-up), อีควิลิเบรชัน (equilibration) และการเก็บข้อมูลเพื่อการคำนวณ (production) โดยแต่ละส่วนจะมีขั้นตอนย่อยดังนี้



รูปที่ 2.4 แสดงขั้นตอนการทำ MD

ที่มา http://www.ch.embnet.org/MD_tutorial/

1. ส่วนเริ่มต้น ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนย่อยคือ

1. กำหนดค่าเริ่มต้นเป็นการกำหนดค่าตัวแปรที่ใช้เช่น จำนวนอนุภาค อุณหภูมิและความหนาแน่นของระบบ
2. กำหนดตำแหน่งและความเร็วของอนุภาคเริ่มต้น

2. อีควิลิเบรชัน เป็นการคลายตัวหรือคลายระบบ (relaxation) เพื่อลดผลกระทบจากสถานะเริ่มต้นที่อาจมีผลต่อการทำนายสมบัติ ดังนั้นช่วงนี้จึงไม่มีการเก็บข้อมูลไปคำนวณสมบัติของสาร การทำงานประกอบด้วย 4 ขั้นตอนคือ

1. คำนวณแรงที่กระทำระหว่างอนุภาค
2. คำนวณตำแหน่งและความเร็วของอนุภาค
3. คำนวณอุณหภูมิของระบบ
4. ปรับค่าความเร็วในกรณี que อุณหภูมิไม่เท่ากับอุณหภูมิที่ตั้งค่าไว้ตอนเริ่มต้น

3. การเก็บข้อมูล มีลักษณะคล้ายกับอีควิลิเบรชัน แต่มีการเก็บข้อมูลในส่วนนี้ไปคำนวณสมบัติของสาร

กระบวนการของ MD จะเริ่มต้นด้วยการกำหนดตำแหน่งและความเร็วของอนุภาคในระบบ โดยใช้ จำนวนอนุภาค อุณหภูมิและความหนาแน่นของระบบ เป็นตัวกำหนดตำแหน่งและความเร็วของอนุภาคของระบบ โดยมีการจัดวางตำแหน่งอนุภาคลงในระบบแบบจำเพาะเจาะจง เช่น แบบ face cubic center (fcc) หรือรูปแบบอื่นๆ ก็ได้ตามความเหมาะสม ในทำนองเดียวกันกับความเร็วของอนุภาคในระบบต้องมีการกำหนดความเร็วและทิศทางการเคลื่อนที่แบบสุ่มเช่นกัน

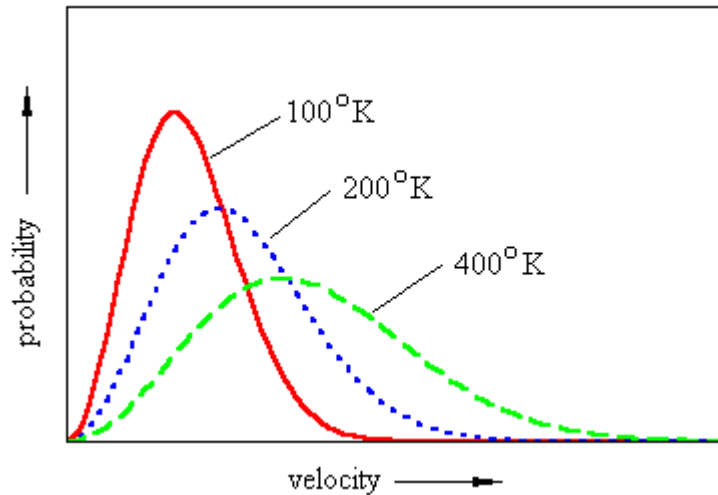
จากนั้นจึงให้อนุภาคในระบบเคลื่อนที่ไประยะเวลาหนึ่งเพื่อลดผลกระทบที่เกิดจากการจัดเรียงอนุภาคในตอนเริ่มต้นการทำ MD ซึ่งมีผลต่อสมบัติของระบบที่คำนวณได้ โดยมีการปรับแก้ค่าความเร็วของอนุภาคเพื่อรักษาอุณหภูมิของระบบให้เท่ากับอุณหภูมิของระบบที่กำหนดไว้

จากนั้นจึงเข้าสู่ขั้นตอนการเก็บข้อมูลเพื่อนำไปคำนวณสมบัติต่างๆของระบบ โดยให้อนุภาคในระบบเคลื่อนที่ไปเรื่อยๆ เพื่อเก็บข้อมูลของอนุภาคที่เวลาต่างๆ สำหรับการติดตามเส้นทางการเคลื่อนที่ของอนุภาคเหล่านี้ในระบบสามารถทำได้โดยการแก้สมการการเคลื่อนที่ของอนุภาคโดยวิธีการเชิงตัวเลขเพื่อหาตำแหน่งและความเร็วของอนุภาคที่เวลาใดๆ ซึ่งตำแหน่งและความเร็วของอนุภาค รวมถึงแรงที่กระทำกับอนุภาคจะนำไปใช้ในการคำนวณสมบัติของระบบเช่น อุณหภูมิของระบบ พลังงานรวมของระบบ และค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ เป็นต้น สำหรับรายละเอียดในขั้นตอนต่างๆ มีดังนี้

2.5.1 การกำหนดตำแหน่งและความเร็วของอนุภาคเริ่มต้น

ในการจำลองนั้น ตำแหน่งและความเร็วของอนุภาคเริ่มต้นของระบบสามารถใช้ค่าตำแหน่งและความเร็วสุดท้ายของอนุภาคที่ได้จากการจำลองก่อนหน้านี้มาเป็นค่าเริ่มต้นในการจำลองชุดถัดไปได้ ข้อดีของการใช้ชุดข้อมูลเดิมคือการลดขั้นตอนอีควิลิเบรชันลงได้ เพราะระบบได้อยู่ในภาวะคล้ายตัวแล้ว อย่างไรก็ตามในกรณีที่มีการปรับเปลี่ยนจำนวนอนุภาคหรือไม่ได้เก็บค่าตำแหน่งและความเร็วของอนุภาคสุดท้ายไว้นั้น มีความจำเป็นต้องกำหนดตำแหน่งและความเร็วของอนุภาคใหม่ ซึ่งการทำ MD โดยใช้ค่าเริ่มต้นที่กำหนดขึ้นมาใหม่ จำเป็นต้องผ่านขั้นตอนอีควิลิเบรชันเพื่อสลายโครงสร้างแบบ fcc

สำหรับการกำหนดตำแหน่งของอนุภาคนิยมให้มีการจัดเรียงอนุภาคแบบ fcc ส่วนความเร็วของอนุภาคจะเป็นการกำหนดแบบสุ่มโดยให้ความเร็วของอนุภาคมีการกระจายตัวแบบแมกซ์เวลล์ (Maxwell distribution) เนื่องจากการกระจายตัวแบบแมกซ์เวลล์จะมีการแปรผันตามอุณหภูมิของระบบดังแสดงในรูปที่ 2.5 ซึ่งมีความใกล้เคียงกับการกระจายตัวของความเร็วของอนุภาคในธรรมชาติมากกว่าการกระจายตัวแบบเกาส์เซียน (Gaussian distribution) ตัวอย่าง subroutine ที่ใช้ในการกำหนดตำแหน่งและความเร็วของอนุภาคเริ่มต้นแสดงในภาคผนวก ก



รูปที่ 2.5 การกระจายความเร็วของอนุภาคแบบแมกซ์เวลล์ที่อุณหภูมิต่างๆ

ที่มา http://www.tanner.com/maxwell_boltzmann.htm

2.5.2 การคำนวณแรงที่กระทำระหว่างอนุภาค

สำหรับแรงกระทำระหว่างโมเลกุลหรืออันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลจัดเป็นตัวแปรหนึ่งที่มีผลต่อการคำนวณสมบัติระบบเป็นอย่างยิ่ง ในงานวิจัยนี้ใช้หลักการเพิ่มขึ้นของอันตรกิริยาแบบทวีหรือแบบคู่สอง (pairwise additivity) ของระบบที่กระทำกันผ่าน N อนุภาค แสดงได้ดังนี้

$$U_N(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_{j=1}^N \sum_{i=j+1}^N u_{ij}(r_{ij}) \quad (2-25)$$

โดยที่ u_{ij} เป็นฟังก์ชันของพลังงานศักย์ตามรูปแบบที่เลือก, r_{ij} เป็นระยะทางระหว่างโมเลกุล i และ j

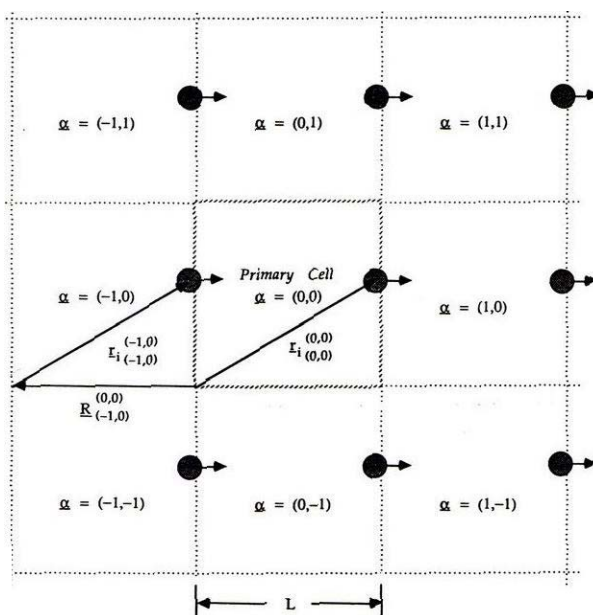
สำหรับงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้ศักย์ระหว่างอนุภาคแบบเลนาร์ด-โจนส์ ทั้งนี้เป็นเพราะศักย์ชนิดนี้มีความง่ายต่อการคำนวณ รวมทั้งมีความสอดคล้องด้านแรงกระทำระหว่างโมเลกุลแบบง่ายที่ประกอบด้วยแรงดึงดูดและแรงผลัก จึงมีความใกล้เคียงกับโมเลกุลจริงดังที่ได้กล่าวไว้ข้างแล้ว ในหัวข้อ 2.4.3 สำหรับแรงที่กระทำระหว่างโมเลกุลสามารถหาได้จากสมการที่ (2-26)

$$F(r) = -\nabla u(r) = -\frac{d}{dr} u(r) = 24 \frac{\epsilon}{\sigma} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{13} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^7 \right] \quad (2-26)$$

จากศักร์ LJ พบว่าหากต้องการลดเวลาการจำลองให้สั้นลงแล้ว การใช้เทคนิคตัดการคำนวณศักย์ออก (truncated potential technique) ในระยะที่มากกว่า 2.5σ มีผลช่วยทำให้ลดเวลาการคำนวณได้อย่างมาก เพราะการคำนวณสามารถละทิ้งผลจากคู่ชนในช่วงระยะทางไกลออกไปได้

เนื่องจากศักร์ที่กระทำต่อกันมักมีระยะทางสั้น ดังนั้นเทคนิคติดตามอนุภาคข้างเคียง (neighbor list) เพื่อทำรายการอนุภาคข้างเคียงกันช่วยการติดตามคู่ชนที่เป็นไปได้ต่อการคำนวณแรงนั้น มีผลช่วยทำให้การคำนวณทำได้เร็วมากขึ้น ซึ่งเทคนิคตามอนุภาคข้างเคียงจำเป็นต้องมีการปรับปรุงข้อมูลทุกๆ ช่วงเวลา เช่น 10-20 time steps (ขึ้นกับความหนาแน่นและอุณหภูมิ) เป็นต้น หากทำการปรับปรุงช้าเกินไปอาจส่งผลทำให้อนุภาคเกิดการทับซ้อนกัน หรือหากทำการปรับปรุงเร็วมากแล้ว การคำนวณต้องใช้เวลามากขึ้น ดังนั้นช่วงเวลาการปรับปรุงควรเลือกให้เหมาะสม นอกเหนือไปจากนี้แล้ว ยังประกอบด้วยเงื่อนไขขอบเขตแบบคาบเพื่อลดปัญหาของผนังระบบที่อาจมีผลต่อค่าการคำนวณ โดยเงื่อนไขชนิดนี้ใช้เทคนิคการจำลองระบบป्लอมหรือระบบเงาของระบบจริงในทุกทิศทาง การติดตามอนุภาคจะดำเนินไปเมื่ออนุภาคใดเคลื่อนที่ออกจากระบบจริงแล้ว อนุภาคเงาของอนุภาคจริงนั้นๆ ในระบบเงาจะเคลื่อนที่เข้าสู่ระบบจริงเพื่อควบคุมจำนวนอนุภาคให้คงที่แสดงในรูปที่ 2.6 ซึ่งตัวอย่าง subroutine ที่ใช้ในการกำหนดเงื่อนไขขอบเขตแบบคาบและการคำนวณแรงระหว่างอนุภาคแสดงในภาคผนวก ข

นอกจากนี้เทคนิคการจำลองยังต้องเลือกใช้อนุภาคคู่ชนที่อยู่ใกล้กันมากที่สุด (minimum image criterion) เป็นคู่ชนที่จะเป็นไปได้อีก มิฉะนั้นจะขัดหลักการพลศาสตร์ในทางความเป็นจริง อย่างไรก็ตามการทำ MD ยังต้องประกอบด้วยเทคนิคอื่นๆ อีก เช่น เทคนิคตามเซลล์ (cell list technique or link list method) ฯลฯ ทั้งนี้เพื่อให้การจำลองไม่ขัดแย้งกับแนวทางการเคลื่อนที่จริงของอนุภาคนั้นเอง รวมทั้งการคำนวณในระบบควรอยู่บนฐานของตัวแปรไร้หน่วย (หรือสมบัติรีดิวซ์; reduced properties) ตัวอย่างของตัวแปรไร้หน่วยแสดงได้ดังตารางที่ 2.1



รูปที่ 2.6 แสดง periodic boundary conditions ของระบบ 2 มิติ

ที่มา J.M. Haile. 1992. Molecular dynamics simulation

ตาราง 2.1 แสดงตัวแปรพื้นฐานและตัวแปรคำนวณในการทำ MD ของระบบ LJ

ตัวแปรพื้นฐาน (fundamental quantities)	
มวล (mass)	$m = \text{mass of one atom}$
ความยาว (length)	σ
พลังงานต่ำสุด (energy/molecule)	ε
เวลา (time)	$\sigma\sqrt{m/\varepsilon}$
ตัวแปรคำนวณ (derived quantities)	
อุณหภูมิ (temperature)	$T^* = kT/\varepsilon$
ความหนาแน่น (density)	$\rho^* = N\sigma^3/V$
ความเร็ว (velocity)	$v^* = v\sqrt{m/\varepsilon}$
แรง (force)	$F^* = F\sigma/\varepsilon$
ความดัน (pressure)	$P^* = P\sigma^3/\varepsilon$
พลังงานภายใน (internal energy)	$U_c^* = U_c/N\varepsilon = \langle u^* \rangle = \langle u/N\varepsilon \rangle$
พลังงานรวม (total energy)	$E^* = E/N\varepsilon$
เวลา (time)	$t^* = t/\sigma\sqrt{m/\varepsilon}$

ที่มา J.M. Haile. 1992. Molecular dynamics simulation.

จากที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น เห็นได้ว่าหลักการจำลองเป็นวิธีติดตามเส้นทางการเคลื่อนที่ (phase space trajectory) ของระบบอย่างต่อเนื่อง หากการติดตามเป็นไปอย่างถูกต้องแล้ว ข้อมูลที่ได้จากเส้นทางการเคลื่อนที่ (ตำแหน่งและโมเมนตัม) สามารถนำมาคำนวณหาสมบัติของระบบได้ในที่นี้เสนอตัวอย่างสมบัติของระบบที่ใช้ศึกษาดังนี้

1. พลังงานรวม ประกอบด้วย 2 ส่วนคือส่วนของพลังงานศักย์ และส่วนของพลังงานจลน์ ในส่วนของพลังงานศักย์หาได้จากศักย์ระหว่างโมเลกุล

$$E^* = E/N\varepsilon = E_k^* + u^*(r^N) = \frac{1}{2N} \sum_i v_i^* * v_i^* + u^*(r^N) \quad (2-27)$$

เมื่อ E คือพลังงานรวม, E_k คือพลังงานจลน์, u คือพลังงานศักย์, ε คือค่าต่ำสุดของพลังงานศักย์, N คือจำนวนอนุภาค, v_i คือความเร็วอนุภาค i และตัวยก* แสดงตัวแปรไร้หน่วย

2. อุณหภูมิ จากทฤษฎีจลน์ของก๊าซกล่าวว่า พลังงานจลน์เฉลี่ยของก๊าซเป็นสัดส่วนโดยตรงกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ แสดงได้ดังนี้

$$T^* = kT/\varepsilon = \frac{1}{3N} \left\langle \sum_i v_i^* * v_i^* \right\rangle \quad (2-28)$$

เมื่อ T^* คืออุณหภูมิ และ k คือค่าคงที่โบลซ์แมน

3. การอนุรักษ์พลังงานในระบบ สามารถแสดงในรูปของความคลาดเคลื่อนในส่วนของพลังงาน ซึ่งคำนวณได้จากสมการ

$$\langle ge \rangle = \sqrt{\frac{1}{M} \sum_{k=1}^M [E^*(0) - E^*(k\Delta t)]^2} \quad (2-29)$$

เมื่อ $\langle ge \rangle$ คือ รากที่สองของค่าเฉลี่ยความคลาดเคลื่อน (rms global error per step), M คือ จำนวนครั้งการคำนวณ นอกจากนี้การอนุรักษ์พลังงานในระบบยังสามารถหาได้จากผลต่างของพลังงานรวมของระบบที่เวลาใด ๆ เทียบกับพลังงานรวมของระบบที่เวลาเริ่มต้น ($\langle E(t) \rangle - E(0)$)
เมื่อ E เป็นพลังงานรวม, N เป็นจำนวนของอนุภาค, F_{ij} เป็นแรงที่กระทำอนุภาค i โดยอนุภาค j , k เป็นค่าคงที่ Boltzmann, p_i เป็นโมเมนตัมของอนุภาค i , r_{ij} เป็นระยะห่างระหว่างอนุภาค i กับอนุภาค j , V เป็นปริมาตรของระบบ, และ v_i เป็นความเร็วของอนุภาค i

4. สัมประสิทธิ์การแพร่ (Diffusion coefficient) สามารถหาได้ 2 วิธี คือแบบไอน์สไตน์ (Einstein relation) และแบบกรีนคูโบ (Green-Kubo expression) ดังนี้

4.1 สัมประสิทธิ์การแพร่แบบ ไอน์สไตน์ เมื่อพิจารณาการแพร่ใน 1 มิติ โดยใช้สมการของฟิค (Fick's law) จะได้

$$N \dot{x} = -D \frac{\partial N}{\partial x} \quad (2-30)$$

เมื่อ $N = N(x,t)$ คือ จำนวนอนุภาคต่อหน่วยปริมาตร ที่ตำแหน่ง x ที่เวลา t , \dot{x} คือ ความเร็วที่จุด (x,t) และ D คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ ดังนั้นจะได้ว่า $(N \dot{x})$ คือ ฟลักซ์จากการเคลื่อนที่ของอนุภาคที่ตำแหน่ง x จะได้สมการ

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \frac{\partial (N \dot{x})}{\partial x} = 0 \quad (2-31)$$

เมื่อทำการรวมสมการ (2-30) และ (2-31) จะได้

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \quad (2-32)$$

ทำการแก้สมการหาค่าของ $N(x,t)$ โดยกำหนดให้ $N(0,0) = N_0$ เมื่อทำการแก้สมการจะได้

$$N(x,t) = \frac{N_0}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right] \quad (2-33)$$

เนื่องจากที่เวลา $t > 0$ อนุภาคจะมีการกระจายตัวแบบเกาส์เซียน รอบจุดเริ่มต้น และเมื่อเวลาเปลี่ยนไปอนุภาคจะมีการแพร่ออกจากจุดเริ่มต้นส่งผลให้เกิดการสูญเสียการกระจายตัวแบบเกาส์เซียน

ที่เวลา $t > 0$ การกระจายตัวของอนุภาคจะอยู่ในรูปของค่าเฉลี่ยกำลัง 2 ของเวกเตอร์การเคลื่อนที่ของอนุภาค

$$\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle = \frac{1}{N_0} \int x^2 N(x,t) dx \quad (2-34)$$

เมื่อทำการแทนค่า $N(x,t)$ จากสมการที่ (2-33) ในสมการที่ (2-34) ทำการจัดรูปแล้วอินทิเกรตจะพบว่าค่าเฉลี่ยกำลัง 2 ของเวกเตอร์การเคลื่อนที่จะมีความเกี่ยวข้องกับสัมประสิทธิ์การแพร่ดังสมการ

$$\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle = 2Dt \quad (2-35)$$

จากสมการ (2-33) สามารถนำมาประยุกต์โดยให้ช่วงเวลา t มีขนาดใหญ่เมื่อเทียบกับเวลาเฉลี่ยระหว่างการชนกันของอนุภาคและพิจารณาในแบบ 3 มิติจะได้ดังสมการ

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [r(t) - r(0)]^2 \rangle}{6t} \quad (2-36)$$

เมื่อ $r(0)$ คือตำแหน่งของอนุภาคที่เวลาเริ่มต้นและ $r(t)$ คือตำแหน่งของอนุภาคที่เวลาใดๆ ตัวอย่างอัลกอริทึมสำหรับคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่แบบไอน์สไตน์แสดงในภาคผนวก ก.

4.2 สัมประสิทธิ์การแพร่แบบกรีนคูโบ จากสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนแบบไอน์สไตน์สามารถจัดรูปใหม่ให้อยู่ในรูปของฟังก์ชันที่เกี่ยวพันกับเวลา (time correlation function) ในการจัดรูปนี้จะเริ่มโดยการกำหนดตัวแปรการเคลื่อนที่ $A(t)$ ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของการถ่ายโอน (โมเมนตัม ความร้อน หรือมวล) สำหรับการแพร่แล้ว ตัวแปร $A(t)$ สามารถแทนได้ด้วยตำแหน่งของอนุภาค $x(t)$ สำหรับค่าฟังก์ชันที่เกี่ยวพันกับเวลาของตัวแปรการเคลื่อนที่ $A(t)$ สามารถนิยามได้ดังสมการ (2-37)

$$\langle A(t_0)A(t_0 + t) \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(t_0)A(t_0 + t) dt_0 \quad (2-37)$$

เมื่อ $\langle A(t_0)A(t_0 + t) \rangle$ เป็นฟังก์ชันที่เกี่ยวพันกับเวลาของตัวแปรการเคลื่อนที่ $A(t)$

กำหนดให้ $\dot{A}(t)$ เป็นอนุพันธ์เทียบเวลาของ $A(t)$ ที่เวลา t แล้ว ระยะห่างของ A จากตำแหน่งของมันเทียบกับที่เวลา $t=0$ จะอยู่ในรูป

$$A(t) - A(0) = \int_0^t dt' \dot{A}(t') \quad (2-38)$$

ทำการยกกำลัง 2 ทั้งสองข้างและทำการเฉลี่ยครอบคลุมเวลาที่สนใจ จะได้ค่าเฉลี่ยกำลังสองของระยะห่าง (msd)

$$msd = \langle [A(t) - A(0)]^2 \rangle = \int_0^t dt'' \int_0^t dt' \langle \dot{A}(t') \dot{A}(t'') \rangle \quad (2-39)$$

$$msd = 2 \int_0^t dt'' \int_0^{t''} dt' \langle \dot{A}(t') \dot{A}(t'') \rangle$$

โดยฟังก์ชันเกี่ยวพัน (correlation function) จะไม่มีผลกระทบในการเลื่อนเวลาอ้างอิงไปยัง t'

$$\langle \dot{A}(t') \dot{A}(t'') \rangle = \langle \dot{A}(t''-t') \dot{A}(0) \rangle \quad (2-40)$$

กำหนดให้ $\tau = t''-t'$ จะได้ $dt' = -d\tau$ และกำหนดขอบเขตล่างของการอินทิเกรต $\tau = t''$ และขอบเขตบนของการอินทิเกรต $\tau = 0$ จะได้

$$msd = 2 \int_0^t dt'' \int_0^{t''} d\tau \langle \dot{A}(\tau) \dot{A}(0) \rangle \quad (2-41)$$

$$msd = 2 \int_0^t d\tau \langle \dot{A}(\tau) \dot{A}(0) \rangle \int_{\tau}^t dt'' = 2t \int_0^t d\tau \langle \dot{A}(\tau) \dot{A}(0) \rangle \left(1 - \frac{\tau}{t}\right) \quad (2-42)$$

หรือ

$$\frac{\langle [A(t) - A(0)]^2 \rangle}{2t} = \int_0^t d\tau \langle \dot{A}(\tau) \dot{A}(0) \rangle \left(1 - \frac{\tau}{t}\right) \quad (2-43)$$

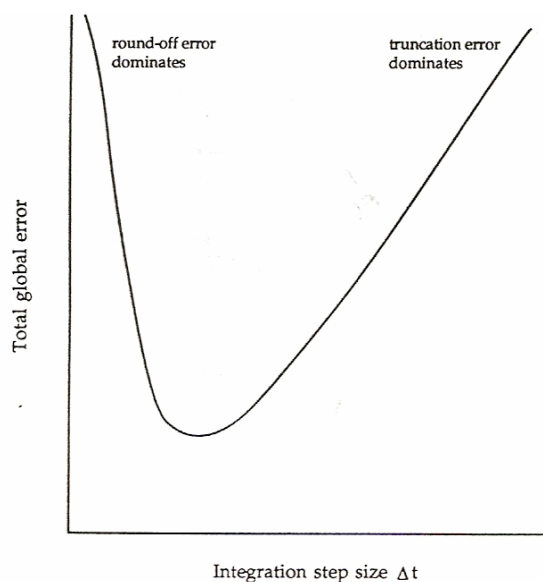
เมื่อให้ t มีขนาดใหญ่ (เวลานาน) จะได้ว่า

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [A(t) - A(0)]^2 \rangle}{2t} = \int_0^t d\tau \langle \dot{A}(\tau) \dot{A}(0) \rangle \quad (2-44)$$

ซึ่งความสัมพันธ์ระหว่างค่าเฉลี่ยกำลังสองของการเปลี่ยนแปลงของปริมาณการเคลื่อนที่กับฟังก์ชันที่เกี่ยวข้องกับเวลา ถูกนำเสนอโดย Green เช่นกัน สำหรับสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนความร้อน และ Kubo สำหรับปรากฏการณ์ทางไฟฟ้า โดยความสัมพันธ์นี้ถูกเรียกโดยรวมว่า Green-Kubo formula ตัวอย่าง subroutine สำหรับคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่แบบกรีนคูโบแสดงในภาคผนวก ง.

2.6 ระเบียบวิธีเชิงตัวเลขสำหรับ MD (Integration methods for molecular dynamics)

ระเบียบวิธีเชิงตัวเลขถูกนำมาใช้ใน MD เพื่อต้องการแก้สมการการเคลื่อนที่ที่อยู่ในรูปของสมการเชิงอนุพันธ์ (differential equations) ซึ่งการใช้อินทิเกรเตอร์ในสมการเพื่อหาคำตอบนั้น ส่งผลทำให้คำตอบมีความคลาดเคลื่อน (errors) ไปจากคำตอบที่แท้จริง โดยชนิดของความคลาดเคลื่อนแบ่งออกเป็น 2 ชนิดดังแสดงในรูปที่ 2.7 นั่นคือ ชนิดที่หนึ่งเป็นความคลาดเคลื่อนที่เกิดจากการปัดเศษ (round-off error) และชนิดที่สองเป็นความคลาดเคลื่อนที่เกิดจากการตัดทอนคำตอบ (truncation error) ซึ่งค่าความคลาดเคลื่อนชนิดที่สองเกี่ยวข้องกับขนาดของ time-step ที่ใช้ในการจำลอง โดยความคลาดเคลื่อนจากการปัดเศษจะมีค่ามากเมื่อ time-step มีขนาดเล็ก ส่วนความคลาดเคลื่อนที่เกิดจากการตัดทอนคำตอบจะมีค่ามากเมื่อ time-step มีขนาดใหญ่

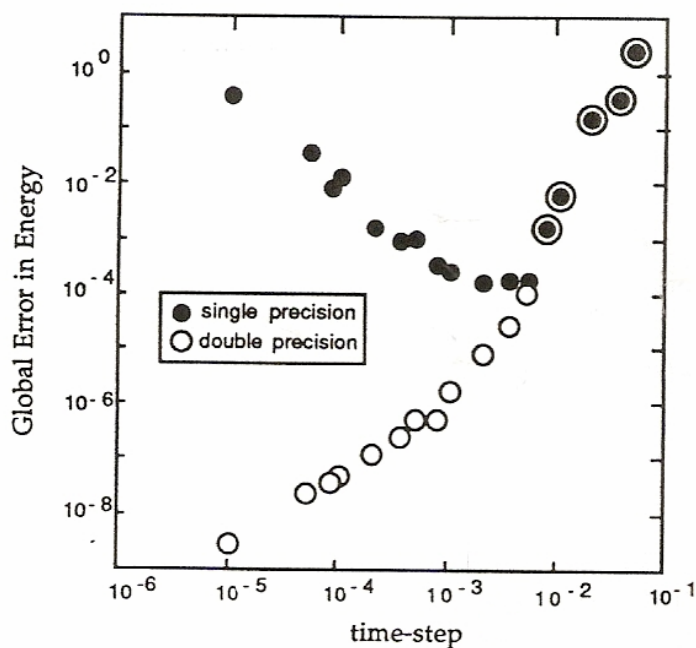


รูปที่ 2.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความผิดพลาดของระบบกับขนาดของ time-step ที่ใช้

ที่มา J.M. Haile. 1992. Molecular dynamics simulation

สำหรับการลดความคลาดเคลื่อนของระบบนั้น พบว่าสามารถลดลงได้ดังนี้ ความคลาดเคลื่อนจากการปัดเศษนั้นสามารถลดได้โดยการเพิ่มจำนวนจุดทศนิยม โดยการเพิ่มความแม่นยำ

ของตัวแปรที่ใช้เก็บข้อมูล (double precision) ในการคำนวณดังแสดงในรูปที่ 2.8 ส่วนความคลาดเคลื่อนจากการตัดทอนออกเกี่ยวข้องโดยตรงกับความแม่นยำของการใช้ระเบียบวิธีเชิงตัวเลขเพื่อหาคำตอบ ความแม่นยำของอินทิเกรเตอร์เหล่านี้สามารถแสดงได้ในเทอมของ time step และอินทิเกรเตอร์เหล่านี้มีผลต่อความเสถียรของการทำ MD เป็นอย่างยิ่ง



รูปที่ 2.8 เปรียบเทียบชนิดของตัวแปรที่ใช้เก็บข้อมูล

ที่มา J.M. Haile. 1992. Molecular dynamics simulation

2.7 ชนิดของอินทิเกรเตอร์

ในงานวิจัยนี้จะแบ่งชนิดของอินทิเกรเตอร์ออกเป็น 2 ชนิดคือ แบบซิมเพล็กติก (SI) และแบบนอนซิมเพล็กติก (non-SI) ดังนี้

2.7.1 อินทิเกรเตอร์แบบนอนซิมเพล็กติก (non-SI)

อินทิเกรเตอร์ non-SI เป็นระเบียบวิธีเชิงตัวเลขที่ถูกพัฒนามาจากอนุกรมเทเลอร์เพื่อหาคำตอบของสมการ ODE โดยอินทิเกรเตอร์ชนิดนี้จะไม่คำนึงถึงการอนุรักษ์พลังงานของระบบ อัลกอริทึมแบบ non-SI อัลกอริทึมที่ใช้ในงานวิจัยมีดังนี้

1. อินทิเกรเตอร์แบบรังกัตตา (Runge Kutta; RK) อัลกอริทึมแบบ RK จัดเป็นแบบ non-SI และถือเป็นหนึ่งในอัลกอริทึมที่มีการใช้อย่างยาวนานมาก ชนิดของ RK มีหลายวิธีขึ้นกับอันดับที่ต้องการ ในที่นี้เลือกใช้แบบ fourth order Runge Kutta (RK4) ซึ่งแสดงได้ดังต่อไปนี้

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)h \quad (2-45)$$

เมื่อ $k_1 = f(t_i, y_i) \quad (2-46)$

$$k_2 = f(t_i + 0.5h, y_i + 0.5k_1h) \quad (2-47)$$

$$k_3 = f(t_i + 0.5h, y_i + 0.5k_2h) \quad (2-48)$$

$$k_4 = f(t_i + h, y_i + k_3h) \quad (2-49)$$

ตัวอย่างอัลกอริทึมสำหรับคำนวณตำแหน่งและความเร็วของอนุภาค โดยใช้อัลกอริทึมแบบ รังเงกัตตา อันดับ 4 แสดงในภาคผนวก จ.

2. อินทิเกรเตอร์แบบเกียร์ (Gear predictor corrector) อัลกอริทึมนี้จัดเป็นแบบ non-SI และถือเป็นอินทิเกรเตอร์ที่นิยมใช้ในการทำ MD เช่นกัน ชนิดของอินทิเกรเตอร์แบบเกียร์มีหลายวิธี เช่นกัน ขึ้นกับอันดับที่ต้องการ ในที่นี้เลือกใช้แบบ fourth order Gear predictor corrector (G4) ซึ่งแสดงได้ดังต่อไปนี้

Predictor

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \dot{r}_i(t)\Delta t + \ddot{r}_i(t)\frac{(\Delta t)^2}{2!} + r_i^{(iii)}(t)\frac{(\Delta t)^3}{3!} + r_i^{(iv)}(t)\frac{(\Delta t)^4}{4!} + r_i^{(v)}(t)\frac{(\Delta t)^5}{5!} \quad (2-50a)$$

$$\dot{r}_i(t + \Delta t) = \dot{r}_i(t) + \ddot{r}_i(t)\Delta t + r_i^{(iii)}(t)\frac{(\Delta t)^2}{2!} + r_i^{(iv)}(t)\frac{(\Delta t)^3}{3!} + r_i^{(v)}(t)\frac{(\Delta t)^4}{4!} \quad (2-50b)$$

$$\ddot{r}_i(t + \Delta t) = \ddot{r}_i(t) + r_i^{(iii)}(t)\Delta t + r_i^{(iv)}(t)\frac{(\Delta t)^2}{2!} + r_i^{(v)}(t)\frac{(\Delta t)^3}{3!} \quad (2-50c)$$

$$r_i^{(iii)}(t + \Delta t) = r_i^{(iii)}(t) + r_i^{(iv)}(t)\Delta t + r_i^{(v)}(t)\frac{(\Delta t)^2}{2!} \quad (2-50d)$$

$$r_i^{(iv)}(t + \Delta t) = r_i^{(iv)}(t) + r_i^{(v)}(t)\Delta t \quad (2-50e)$$

$$r_i^{(v)}(t + \Delta t) = r_i^{(v)}(t) \quad (2-50f)$$

Corrector

$$\Delta R2 = \frac{\left[\overset{\bullet\bullet}{r}_i(t + \Delta t) - \overset{\bullet\bullet p}{r}_i(t + \Delta t) \right] (\Delta t)^2}{2!} \quad (2-51a)$$

$$r_i = r_i^p + \alpha_0 \Delta R2 \quad (2-51b)$$

$$\overset{\bullet}{r}_i \Delta t = \overset{\bullet p}{r}_i \Delta t + \alpha_1 \Delta R2 \quad (2-51c)$$

$$\frac{\overset{\bullet\bullet}{r}_i (\Delta t)^2}{2!} = \frac{\overset{\bullet\bullet p}{r}_i (\Delta t)^2}{2!} + \alpha_2 \Delta R2 \quad (2-51d)$$

$$\frac{r_i^{(iii)} (\Delta t)^3}{3!} = \frac{r_i^{(iii)p} (\Delta t)^3}{3!} + \alpha_3 \Delta R2 \quad (2-51e)$$

$$\frac{r_i^{(iv)} (\Delta t)^4}{4!} = \frac{r_i^{(iv)p} (\Delta t)^4}{4!} + \alpha_4 \Delta R2 \quad (2-51f)$$

$$\frac{r_i^{(v)} (\Delta t)^5}{5!} = \frac{r_i^{(v)p} (\Delta t)^5}{5!} + \alpha_5 \Delta R2 \quad (2-51g)$$

ค่า $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5$ ของ fourth order Gear predictor corrector มีค่า $19/120, 3/4, 1, 0.5, 0$ ตามลำดับ แต่ในงานวิจัยนี้จะใช้ ค่า $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5$ เป็น $251/720, 1, 11/12, 1/3, 1/24, 0$ ตามลำดับ เนื่องจากสามารถหาค่าโมเมนต์ p_i โดยใช้อัลกอริทึมแบบเกียร์ ได้ตัวอย่าง อัลกอริทึมสำหรับคำนวณตำแหน่งและความเร็วของอนุภาค โดยใช้อัลกอริทึมแบบเกียร์อันดับ 4 แสดงในภาคผนวก จ.

2.7.2 อินทิเกรเตอร์แบบซิมเพลกติก (SI)

อินทิเกรเตอร์แบบ SI เป็นระเบียบวิธีเชิงตัวเลขที่ถูกพัฒนาเพื่อหาคำตอบของสมการฮามิลโตเนียนซึ่งประกอบด้วยส่วนที่เป็นพลังงานจลน์และส่วนที่เป็นพลังงานศักย์ โดยอินทิเกรเตอร์

แบบ SI สามารถอนุรักษ์พลังงานและปริมาตรเกินในปฏิภูมิระบบหรือเฟสสเปซ ทำให้การใช้อินทิเกรเตอร์ชนิดนี้สามารถขยาย time-step ให้กว้างขึ้นได้ ซึ่งส่งผลให้ระยะเวลาการคำนวณสั้นลงและยังคงเส้นทางการเคลื่อนที่ที่ยาวนานเพียงพอ นั่นคืออินทิเกรเตอร์มีความเสถียรเพียงพอที่จะรับช่วงเวลาที่ มีขนาดใหญ่ขึ้นได้ นอกจากนี้อินทิเกรเตอร์แบบ SI ยังสามารถคำนวณย้อนกลับไปยังช่วงเวลาก่อนหน้าได้ง่ายกว่าการใช้ อินทิเกรเตอร์แบบ SI ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้แก่ อินทิเกรเตอร์แบบเวอร์เลท ทั้งเวอร์เลทตำแหน่ง และเวอร์เลทความเร็ว

อินทิเกรเตอร์แบบเวอร์เลท ถูกพัฒนาขึ้นในปี 1967 โดย Loup Verlet นักฟิสิกส์ชาวฝรั่งเศส โดยมีการพัฒนาจาก simpler Euler อัลกอริทึมนี้จัดเป็นแบบ SI และถือเป็นอินทิเกรเตอร์ที่นิยมใช้ในการทำ MD เช่นกัน ซึ่งแสดงได้ดังนี้

Velocity Verlet

$$\begin{aligned} r(t + dt) &= r(t) + v(t)dt + \frac{1}{2} a(t)dt^2 \\ v(t + dt) &= v(t) + \frac{1}{2} [a(t) + a(t + dt)]dt \end{aligned} \quad (2-52)$$

Position Verlet

$$\begin{aligned} v(t + dt) &= v(t) + F(r(t) + v(t) \frac{dt}{2}) \frac{dt}{m} \\ r(t + dt) &= r(t) + [v(t) + v(t + dt)] \frac{dt}{2} \end{aligned} \quad (2-53)$$

เมื่อ m คือมวลของอนุภาค, a คือความเร่งของอนุภาค และ F คือแรงที่กระทำกับอนุภาค ตัวอย่างอัลกอริทึมสำหรับคำนวณตำแหน่งและความเร็วของอนุภาค โดยใช้อัลกอริทึมแบบเวอร์เลท ความเร็วและเวอร์เลทตำแหน่ง แสดงในภาคผนวก ข. และภาคผนวก ซ. ตามลำดับ

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

B.J. Alder และ T.E. Wainwright (1960) ได้ศึกษาระบบของอนุภาคทรงกลมแข็ง (hard sphere) จำนวน 32 อนุภาค และระบบที่ศักย์แบบบ่อจัตุรัส (square well) จำนวน 108 อนุภาค ซึ่งระบบดังกล่าวนี้ถือเป็นแนวทางการทำ MD ที่เป็นต้นฉบับแนวทางการทำ MD มาจนถึงปัจจุบัน การค้นพบนี้สร้างปรากฏการณ์ในยุคดังกล่าวคือ การพบว่าเมื่อความหนาแน่นของระบบเป็น $2/3$ ของความหนาแน่นของอัดแน่นของระบบทรงกลมแข็งนั้น จะเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะของระบบ จากของเหลวที่ไม่มีระเบียบเป็นไปรูประเบียบแบบของแข็ง การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวสอดคล้องกับการแข็งตัวของของเหลว ซึ่งเกิดขึ้นทั้งที่ไม่มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลก็ตาม

B.J. Alder และคณะ (1970) ได้ศึกษาสมบัติการถ่ายโอนของของไหลโดยใช้ศักย์แบบทรงกลมแข็งในการคำนวณแรงระหว่างอนุภาค แล้วนำมาเปรียบเทียบกับค่าที่ทำนายได้จากทฤษฎีพบว่าค่าความหนืดและสัมประสิทธิ์การแพร่ที่ได้จะมีความคลาดเคลื่อนในกรณีที่ความหนาแน่นใกล้เคียงกับของแข็ง และมีค่าเข้าใกล้ค่าคงที่เมื่อความหนาแน่นอยู่ในช่วงของไหล

L. Xin-hao และ L. Lin (1995) พบว่าค่าความคลาดเคลื่อนของอินทิเกรเตอร์แบบซิมเพลกติกมีความสัมพันธ์เป็นเชิงเส้นกับเวลาที่ใช้ในการคำนวณและพบว่ากระบวนการที่เลือกใช้จะมีผลต่อการอินทิเกรตเมื่อ time-step มีขนาดใหญ่

G.J. Martyna และ M.E. Tuckerman (1995) เสนอแนวทางใหม่ของซิมเพลกติกอินทิเกรเตอร์ของวิธี predictor-corrector โดยพัฒนาจากหลักการ Trotter decomposition กับหลักการแบบเกียร์ แล้วจึงทดสอบกับระบบ harmonic plus quartic oscillator และระบบแบบ Henon-Heiles พบว่าอินทิเกรเตอร์นี้คงการอนุรักษ์พลังงานได้ และเส้นทางเคลื่อนที่มีความแม่นยำมาก

M.A. Lopez-Marcos และคณะ (1995) ได้นำวิธีการคำนวณเชิงตัวเลขแบบ two-stage Gauss-Legendre มาใช้ในการทำ MD โดยพบว่าวิธีการดังกล่าวมีประสิทธิภาพน้อยกว่าวิธีการแบบ Verlet และ Leapfrog ซึ่งเป็นวิธีการมาตรฐานในการทำ MD

R.L. Rowley และ M.M. Painter (1997) ศึกษาสมการสถานะ (equations of state) ของการแพร่และความหนืดของของไหลแบบเลนาร์ด-โจนส์จากการทำ MD โดยทำการศึกษาอยู่ในช่วง $0 \leq \rho^* \leq 1$ และ $0.8 \leq T^* \leq 4$ ซึ่งครอบคลุมทุกสถานะทั้งก๊าซ ของเหลว และของไหลแบบ supercritical พบว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่และความหนืดที่คำนวณได้ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นและอุณหภูมิของระบบ โดยค่าที่คำนวณได้สอดคล้องกับค่าที่ได้จากการทดลองของก๊าซอาร์กอน และได้เสนอสมการสถานะที่ใช้ในการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่และความหนืดของของไหลแบบเลนาร์ด-โจนส์ โดยสมการสถานะที่ถูกนำเสนอจะครอบคลุม อยู่ในช่วง $0 \leq \rho^* \leq 1$ และ $0.8 \leq T^* \leq 4$ โดยพบว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่และความหนืดที่คำนวณได้จากสมการ

สถานะมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการจำลอง สมการสถานะที่ใช้คำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ R.L. Rowley แสดงดังสมการที่ (2-53)

$$D^* = \frac{1}{\rho^*} \left[\rho^* D_0^* + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^6 b_{ji} \frac{(\rho^*)^i}{(T^*)^{(j-1)}} \right] \quad (2-54)$$

$$\rho^* D_0^* = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{T^*}{\pi}} \left(\sum_{j=1}^6 \omega_j (T^*)^{j-1} \right)^{-1} \quad (2-55)$$

สำหรับค่า j , b_{ji} , ω_j สำหรับสมการที่ (2-54) และ (2-55) สามารถหาได้จากตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 แสดงค่าพารามิเตอร์สำหรับสมการสถานะที่ใช้คำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ R.L. Rowley (สมการที่ 2-54 และ 2-55)

j	b_{j1}	b_{j2}	b_{j3}	b_{j4}	ω_j
1	-2.19672	6.86168	-9.18961	3.8867	3.3667
2	15.6693	-59.1879	78.9642	-33.6443	-3.7718
3	-48.8200	200.229	-272.009	117.554	2.6692
4	75.3823	-321.603	441.017	-192.079	-0.9953
5	-55.5212	242.752	-335.146	146.837	0.1863
6	15.1673	-67.8152	94.3826	-41.6192	-0.0138

H. Ishida และคณะ (1997) ได้มีการนำอินทิเกรเตอร์แบบซิมเพลติกมาใช้ในการทำ MD ของโมเลกุลโปรตีนในน้ำ โดยพบว่าอินทิเกรเตอร์แบบซิมเพลติกอันดับ 4 ที่ถูกพัฒนาโดย Calvo และ Sanz-Serna สามารถสร้างเส้นทางการเคลื่อนที่ได้แม่นยำกว่าอัลกอริทึมแบบเวอร์เลต์อันดับ 2 ภายใต้วงเวลาในการคำนวณที่เท่ากัน

M. Zhang และ R.D. Skeel (1997) ได้ทำการศึกษาอินทิเกรเตอร์ที่ใช้ในระบบ Hamiltonian ที่มีความถี่สูงโดยพบว่า วิธี leapfrog นั้น ขนาดของ time-step จะถูกจำกัดเพราะข้อจำกัดด้านความเสถียรมากกว่าความแม่นยำ และประสิทธิภาพของวิธี implicit symplectic จะคล้ายกับ implicit midpoint คือ มีข้อจำกัดด้านความเสถียร แต่ค่าใช้จ่ายในการคำนวณระบบที่ไม่เป็นเชิงเส้นและมีขนาดใหญ่จะสูง

H. Liu และคณะ (1998) ศึกษาการหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของของไหลโดยทำการ

เปรียบเทียบระหว่างศักย์ 3 แบบคือแบบทรงกลมแข็ง, แบบบ่อจตุรัสและศักย์แบบเลนนาร์ดโจนส์ โดยทำการเปรียบเทียบกับของไหลจริงหลายชนิดพบว่า ศักย์แบบเลนนาร์ดโจนส์ จะให้ค่าใกล้เคียงกับของไหลจริงมากกว่าศักย์แบบทรงกลมแข็งและแบบบ่อจตุรัส

J. Ratanapisit และคณะ (2001) ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการใช้อัลกอริทึมแบบซิมเพลติกติกในการหาค่าความหนืด สัมประสิทธิ์การนำความร้อนและประสิทธิ์การแพร่ของของไหล โดยทำการเปรียบเทียบระหว่างอัลกอริทึมแบบเวอร์เลต และอัลกอริทึมของแมกลาเคนและอะทีลา (McLachlan and Atela integrator) กับอัลกอริทึมแบบเกียร์ (fourth-order Gear predictor corrector) และแบบรั้งเงกัตตา พบว่าอัลกอริทึมของแมกลาเคน และอะทีลาจะมีความเสถียรสูงกว่าอัลกอริทึมแบบเกียร์ โดยอัลกอริทึมแบบรั้งเงกัตตาให้ความเสถียรต่ำที่สุด

S. Tsai และคณะ (2004) ได้ศึกษาอัลกอริทึมที่ใช้ในการทำ MD โดยพิจารณาพลังงานรวมของระบบ พบว่าอัลกอริทึมแบบซิมเพลติกติกสามารถประยุกต์ใช้ในการทำ MD เนื่องจากยังคงการอนุรักษ์พลังงานในระบบและยังคงมีความแม่นยำแม้ว่า time step ในการจำลองมีขนาดใหญ่ขึ้น ขณะที่อัลกอริทึมที่ใช้ทั่วไปในกลุ่ม predictor-corrector มีความแม่นยำน้อยเมื่อ time step มีขนาดใหญ่ขึ้น

R.A. Reis และคณะ (2004) ได้ทำการศึกษาสัมประสิทธิ์การแพร่ของไหลประเภท Lennard-Jones chain fluid โดยอ้างอิงกับโมเดลของ Chapman-Enskog และข้อมูลที่ได้จากการทำ MD และได้นำเสนอสมการที่ใช้ในการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของของไหลประเภท polyatomic ซึ่งสมการที่นำเสนอขึ้นมามีความคลาดเคลื่อนอยู่ที่ 15.3 %

P.F. Tupper (2005) ได้ทำการศึกษาการกระจายตัวของความเร็วของอนุภาคของระบบที่ที่ดำเนินการมานาน โดยพบว่าอัลกอริทึมแบบ ซิมเพลติกติกให้ผลใกล้เคียงกับค่าจริงมากกว่าอัลกอริทึมแบบอื่นๆ

G.A. Fernandez และคณะ (2006) ได้ศึกษาค่าความหนืดเฉือนและการนำความร้อนของของไหลประเภท dipole จากการทำ MD แบบสมดุล (equilibrium molecular dynamics) โดยใช้ศักย์แบบ two-center Lennard-Jones plus point dipole พบว่าในกรณีของไหลประเภทมีขั้วแล้วนั้น การหาแรงที่กระทำระหว่างอนุภาคไม่สามารถหาได้โดยใช้ศักย์ของ Lennard-Jones เพียงอย่างเดียว จำเป็นต้องเพิ่มศักย์ที่เกิดจากสภาพที่มีขั้ว

บทที่ 3

วิธีการทดลอง ผลการทดลอง และการวิเคราะห์

3.1 บทนำ

เนื่องจากวัตถุประสงค์ของงานวิจัยประกอบด้วยการศึกษาด้านเสถียรภาพและความแม่นยำในการทำนายสมบัติของระบบด้วยเทคนิคพลศาสตร์ระดับโมเลกุล ดังนั้นเนื้อหาในบทนี้จึงประกอบด้วยสองส่วน ในส่วนแรกเป็นการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของชนิดอินทิเกรเตอร์ เพื่อหาอินทิเกรเตอร์ที่เหมาะสมในการทำ MD และในส่วนที่สองจะเป็นการนำอินทิเกรเตอร์ที่เหมาะสมจากการทดลองในส่วนแรกมาหาขนาดของ time-step ที่เหมาะสมสำหรับการทำ MD โดยในแต่ละส่วนประกอบด้วยวิธีการทดลอง ผลการทดลอง และการวิเคราะห์ผล ซึ่งแต่ละส่วนมีลำดับขั้นตอนการแสดงผลการทดลองเริ่มจากการอนุรักษ์พลังงานและความเร็วการประมวลผล ความแม่นยำต่อการทำนายสมบัติระบบ และผลของอุณหภูมิและความดันต่อความสามารถการแพร่ตามลำดับ โดยการใช้ค่าสมบัติทุกชนิดในการทดลองและการรายงานผลเป็นสมบัติบนฐานรีดิวซ์ ซึ่งเป็นตัวแปรไร้มิติและได้แสดงสมบัติเหล่านี้ในตารางที่ 2.1 สำหรับวิธีการทดลองและผลการทดลองมีรายละเอียดดังนี้

3.2 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของชนิดอินทิเกรเตอร์

3.2.1 วิธีการทดลอง

การทดลองในส่วนนี้เป็นการทำ MD แบบสมมูล โดยการคำนวณจะใช้ตัวแปรแบบ double precision และเลือกใช้ศักย์แบบเลนนาร์ดโจนส์ โดยมีการจัดเรียงอนุภาคแบบ FCC และใช้จำนวนอนุภาค 256 อนุภาค โดยมีการกำหนดตัวแปรการทดลองดังนี้

1. อุณหภูมิและความหนาแน่นเท่ากับ 0.722 และ 0.844 ตามลำดับ
2. เวลารวมทั้งหมดของการจำลอง (t^*) เท่ากับ 1,000
3. ระยะทางตัดการคำนวณ r_{cut} เป็น 3.0
4. ช่วงการศึกษาขนาด time-step (Δt^*) เป็น 0.0025, 0.005, 0.01 และ 0.02 ตามลำดับ

ในการจำลองจะใช้อัลกอริทึมทั้งหมด 4 แบบได้แก่ RK4, G4, pV2 และ vV2 สำหรับการคำนวณสมบัติระบบแต่ละชุดการทดลองนั้น ประกอบด้วยการทดลองย่อย 10 ครั้ง เพื่อหาค่าเฉลี่ยและความคลาดเคลื่อนเพื่อเปรียบเทียบความสามารถในการอนุรักษ์พลังงานและสัมประสิทธิ์การแพร่ โดยทุกชุดการทดลองใช้ข้อมูลเริ่มต้นระบบที่ประกอบด้วยตำแหน่งและโมเมนตัม (initial

configuration) เป็นชุดเดียวกัน สาเหตุที่ใช้ข้อมูลหุ้และคความหนาแน่นข้างต้นในการทดลองในการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของอินทิเกรเตอร์เนื่องจากมีข้อมูลที่สามารถนำมาใช้ยืนยันผลการคำนวณ

3.2.2 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

3.2.2.1 ความสามารถในการอนุรักษ์พลังงาน

ความสามารถในการอนุรักษ์พลังงานของระบบเป็นสมบัติสำคัญอย่างหนึ่งของอินทิเกรเตอร์โดยอินทิเกรเตอร์แต่ละชนิดจะมีความสามารถในการอนุรักษ์พลังงานที่แตกต่างกันไปจากการทดลองในงานวิจัยมีดังต่อไปนี้

จากตารางที่ 3.1 พบว่าเมื่อขนาดของ time-step ใหญ่ขึ้น ความคลาดเคลื่อนของพลังงานที่คำนวณจากอัลกอริทึมแบบ G4 และ RK4 มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ในขณะที่อัลกอริทึมแบบเวอร์เล่ท์ทั้งสองชนิดมีการเปลี่ยนแปลงไม่มากนัก สำหรับอัลกอริทึมแบบ G4 พบว่าระบบมีความเสถียรเมื่อขนาดของ time-step มีขนาดเล็กกว่า 0.0025 แต่หากระบบใช้ขนาดของ time-step ใหญ่กว่า 0.0025 แล้ว ระบบจะเกิดการล้นสลาย (overflow) ซึ่งแสดงถึงความไร้เสถียรภาพของอินทิเกรเตอร์แบบ G4 อย่างไรก็ตามหากต้องการใช้อัลกอริทึมแบบเกียร์จำลองในระบบที่มีขนาด time-step ใหญ่กว่า 0.005 แล้วนั้น มีความจำเป็นต้องมีการปรับความเร็ว (rescale velocity) เป็นช่วงๆ มิฉะนั้นระบบจะเกิดการ overflow ระหว่างการจำลอง ทั้งนี้เป็นการปรับความเร็วจะมีผลต่อการควบคุมอุณหภูมิของระบบให้คงที่ตามค่าที่กำหนดนั่นเอง

สำหรับผลการทดลองของอินทิเกรเตอร์เวอร์เล่ท์ทั้งสองแบบ พบว่าความไม่เสถียร (ซึ่งได้จากค่าผลต่างของพลังงานรวม) มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน เมื่อ time-step มีขนาดใหญ่กว่า 0.01 เหตุที่อัลกอริทึมแบบ RK4 และ G4 มีความเสถียรน้อยกว่าอัลกอริทึมแบบ pV2 และ vV2 เมื่อ time-step มีขนาดใหญ่เนื่องมาจากอัลกอริทึมแบบ RK4 และ G4 เป็นอัลกอริทึมที่ถูกคิดขึ้นเพื่อใช้ในการหาคำตอบของสมการ ODE ในขณะที่การเคลื่อนที่ของอนุภาคจัดเป็นการเคลื่อนที่แบบฮาร์มิล โดเนียล ซึ่งเหมาะกับอัลกอริทึมแบบเวอร์เล่ท์ที่เป็นแบบ SI มากกว่า

เมื่อพิจารณาความสามารถในการอนุรักษ์พลังงานของอัลกอริทึมแบบ RK4 และ G4 ที่ขนาดของ time-step ต่างๆ พบว่า ความสามารถในการอนุรักษ์พลังงานของอัลกอริทึมแบบ RK4 ดีกว่าอัลกอริทึมแบบ G4 ทั้งนี้เพราะ RK4 มีการคำนวณแรงกระทำระหว่างอนุภาค 4 ครั้งเพื่อปรับตำแหน่งการเคลื่อนที่ของอนุภาค ทำให้ RK4 มีความแม่นยำในการคำนวณตำแหน่งใหม่ของอนุภาคได้ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ G4 ที่มีการคำนวณแรงกระทำระหว่างโมเลกุลเพียง 1 ครั้ง อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาในส่วนของความเร็วการคำนวณพบว่าอัลกอริทึมแบบ G4 พบว่าสามารถ

คำนวณได้เร็วกว่า RK4 ถึง 4 เท่า ทั้งนี้เนื่องจาก RK4 ต้องมีการคำนวณแรงถึง 4 ครั้งต่อช่วงขนาดเวลา ซึ่งทำให้เวลาการจำลองส่วนใหญ่ใช้ในการคำนวณแรง จึงเป็นเหตุให้อัลกอริทึมแบบ G4 ยังคงเป็นที่นิยมในการทำ MD ทั้งนี้เป็นเพราะเวลาการจำลองที่สั้นกว่าและขั้นตอนการคำนวณแรงน้อยกว่า โดยการใช้ G4 ต้องควบคุมกับการปรับความเร็วให้เหมาะสม

เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการอนุรักษ์พลังงานระหว่างอัลกอริทึมแบบ RK4 กับอัลกอริทึมเวอร์เลททั้งสองแบบ พบว่าอัลกอริทึมเวอร์เลทสามารถอนุรักษ์พลังงานได้ดีมาก อีกทั้งยังมีความเร็วในการคำนวณใกล้เคียงกับอัลกอริทึมแบบ G4 อย่างไรก็ตามเมื่อ time-step มีขนาดใหญ่ขึ้นความเสถียรของอัลกอริทึม G4 จะมีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้เนื่องจากการคำนวณจากอัลกอริทึมแบบ G4 ทำให้อนุภาคมีการเบี่ยงเบนเส้นทางอย่างต่อเนื่อง ในขณะที่ vV2 และ pV2 ยังคงสามารถรักษาความเสถียรเอาไว้ได้ เนื่องจากการคำนวณโดยใช้อัลกอริทึมแบบ vV2 และ pV2 ไม่ได้ทำให้เส้นทางการเคลื่อนที่ของอนุภาคเบี่ยงเบนไปจากเส้นทางการเคลื่อนที่จริงมากนัก ทำให้ระบบยังคงรักษาความเสถียรเอาไว้ได้

เมื่อพิจารณาพลังงานรวมของระบบแล้ว พบว่าพลังงานจลน์มีผลต่อความเสถียรของระบบมากกว่าพลังงานศักย์ จึงเป็นเหตุให้อัลกอริทึมแบบ vV2 มีความเสถียรมากกว่าอัลกอริทึมแบบ pV2 ทั้งนี้เนื่องจากการคำนวณความเร็วของอนุภาคของอัลกอริทึมแบบ vV2 จะทำการคำนวณทีละครึ่ง time-step ($\Delta t^* / 2$) ทำให้การคำนวณความเร็วของอนุภาคของอัลกอริทึมแบบ vV2 มีความแม่นยำกว่าการคำนวณความเร็วของอนุภาคของอัลกอริทึมแบบ pV2 ในขณะที่เดียวกันการคำนวณตำแหน่งของอนุภาคของอัลกอริทึมแบบ pV2 จะมีความแม่นยำกว่าอัลกอริทึมแบบ vV2 เนื่องจากการคำนวณตำแหน่งของอนุภาคของอัลกอริทึมแบบ pV2 จะทำการคำนวณทีละครึ่ง time-step ($\Delta t^* / 2$)

โดยทั่วไปความไม่เสถียรของอัลกอริทึมส่วนใหญ่เกิดจากขนาดของ time-step ใหญ่เกินไป ทำให้การคำนวณเส้นทางอนุภาคมีโอกาสเกิดการทับซ้อนได้มากขึ้น การคำนวณแรงจึงก่อให้เกิดสภาวะการผลัดกันแบบอนันต์ ระบบจึงหยุดทำงาน หรือทำให้อนุภาคเข้าใกล้กันมากทำให้เกิดแรงผลักรวมระหว่างกัน ทำให้ทั้งคู่พุ่งออกจากกันด้วยความเร็วสูง ซึ่งสิ่งที่พบคือเมื่อขนาดของ time-step ใหญ่เกินไป พลังงานรวมของระบบเกิดการแกว่งอย่างรุนแรง เนื่องจาก ความเร็วของอนุภาคบางตัวสูงเกินไป หรือระบบเกิดการ melt down จากการที่ระบบมีอุณหภูมิสูงเกินไป ซึ่งเห็นได้จากอัลกอริทึมแบบ G4 เมื่อขนาดของอินทิเกรเตอร์ใหญ่เกินไปทำให้ระบบเกิดการ โอเวอร์โฟลว์

จากรูปที่ 3.1 แสดงให้เห็นว่า อัลกอริทึมแบบ vV2 จะมีความเสถียรมากกว่าอัลกอริทึมชนิดอื่นที่อัตราส่วนระหว่างขนาดของ time-step กับจำนวนครั้งในการคำนวณแรง(NF) ในแต่ละ step เท่ากัน และจากตารางที่ 3.2 พบว่าระยะเวลาที่ใช้ในการคำนวณของอัลกอริทึมแบบ vV2 น้อยกว่า

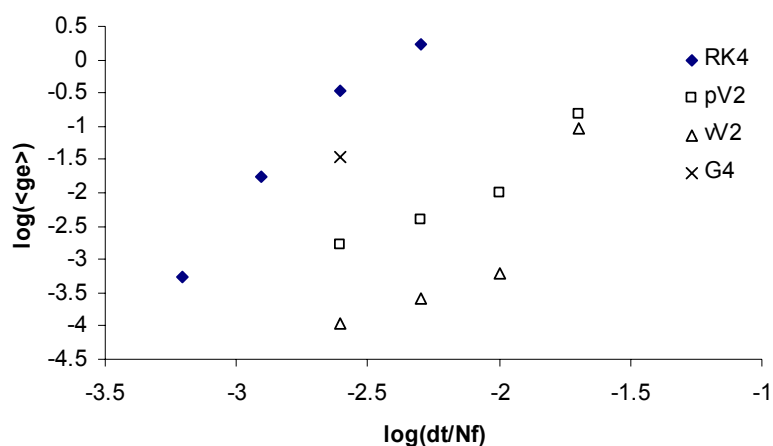
อัลกอริทึมแบบ RK4 ที่ขนาด time-step เท่ากัน เนื่องจากจำนวนครั้งในการคำนวณแรงน้อยกว่า ทำให้อัลกอริทึมแบบ vV2 มีความเหมาะสมในการทำ MD มากกว่าอัลกอริทึมชนิดอื่น

ตารางที่ 3.1 แสดงผลต่างของพลังงานรวมที่เวลาสุดท้ายเทียบกับพลังงานรวมของระบบที่เวลาเริ่มต้นของอินทิเกรเตอร์แต่ละชนิด

	ผลต่างของพลังงานรวมที่เวลาสุดท้ายเทียบกับพลังงานรวมของระบบที่เวลาเริ่มต้น			
	$\Delta t^* = 0.0025$	$\Delta t^* = 0.005$	$\Delta t^* = 0.01$	$\Delta t^* = 0.02$
RK4	-0.00048	-0.01518	-0.31515	-1.63387
G4	0.03032	Overflow	Overflow	Overflow
pV2	0.00043	0.00199	0.00739	0.13648
vV2	8.02E-05	0.00015	0.00034	0.07284

ตารางที่ 3.2 แสดงระยะเวลาในการคำนวณ (hr) และความเร็วในการคำนวณ (step/hr) ของอินทิเกรเตอร์แต่ละชนิด

	ระยะเวลาในการคำนวณ (hr)				ความเร็ว (steps per hr)
	$\Delta t^* = 0.0025$	$\Delta t^* = 0.005$	$\Delta t^* = 0.01$	$\Delta t^* = 0.02$	
RK4	5.4	2.80	1.50	0.75	74,066
G4	1.38	Overflow	Overflow	Overflow	288,623
pV2	1.35	0.70	0.35	0.20	301,255
vV2	1.35	0.70	0.35	0.20	294,117



รูปที่ 3.1 ความสัมพันธ์ระหว่างรากที่สองของค่าเฉลี่ยความคลาดเคลื่อน $\langle ge \rangle$ กับ อัตราส่วนระหว่าง time-step กับจำนวนครั้งที่ใช้ในการคำนวณแรง

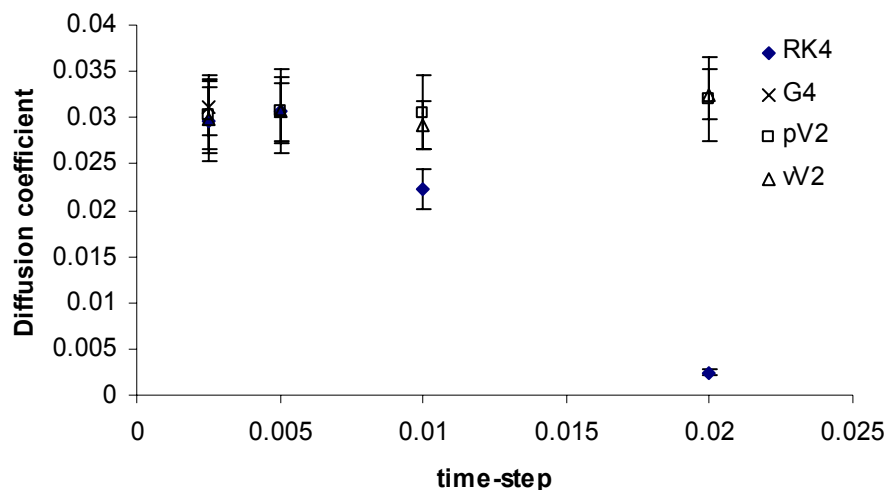
3.2.2.2 สัมประสิทธิ์การแพร่

สัมประสิทธิ์การแพร่ในงานวิจัยนี้ถูกคำนวณโดยวิธีของไอน์สไตน์ จากรูปที่ 3.2 และตารางที่ 3.3 พบว่าที่ขนาดของ time-step น้อยกว่า 0.005 สัมประสิทธิ์การแพร่ของอินทิเกรเตอร์ทั้งสามแบบมีค่าใกล้เคียงกัน เมื่อ time-step มีขนาดใหญ่กว่า 0.01 พบว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของอินทิเกรเตอร์ RK4 ที่ไม่มีการปรับความเร็วจะมีค่าแตกต่างจากอินทิเกรเตอร์เวอร์เลต์ทั้งสองชนิด ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสัมประสิทธิ์การแพร่สามารถแสดงถึงความเสถียรของอัลกอริทึม โดยพบว่าเมื่ออัลกอริทึมสูญเสียความสามารถอนุรักษ์พลังงานได้จะทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่คำนวณได้มีค่าแตกต่างจากอัลกอริทึมที่มีการอนุรักษ์พลังงาน เหตุที่สัมประสิทธิ์การแพร่สามารถใช้แสดงความเสถียรของอัลกอริทึมได้เนื่องจากสัมประสิทธิ์การแพร่เป็นสมบัติที่เกี่ยวข้องกับเวลา

ตารางที่ 3.3 แสดงค่าประสิทธิ์การแพร่แบบไอน์สไตน์ ของอินทิเกรเตอร์แบบต่าง ๆ

Δt^*	RK4	G4	pV2	vV2
0.0025	0.029722 (0.0043838)**	0.031051 (0.0030161)	0.030346 (0.0042596)	0.029932 (0.0033493)
0.005	0.030729 (0.0045195)	-	0.030655 (0.0031238)	0.030752 (0.0035295)
0.01	0.022276 (0.0020611)	-	0.030533 (0.0040815)	0.029192 (0.0025478)
0.02	0.002451 (0.0003916)	-	0.032064 (0.0045457)	0.032438 (0.0027019)

** ค่าในวงเล็บแสดงถึงความคลาดเคลื่อน (standard deviation) เช่น 0.029722 ± 0.0043838



รูปที่ 3.2 เปรียบเทียบสัมประสิทธิ์การแพร่ที่คำนวณโดยวิธีของไอน์สไตน์ตามชนิดอินทิเกรเตอร์

3.3 การหาขนาดของ time-step ที่เหมาะสม

3.3.1 วิธีการทดลอง

ส่วนที่สองของงานวิจัยนี้เป็นการใช้อัลกอริทึมที่มีความสามารถในการอนุรักษ์พลังงานดีที่สุดจากการทดลองในส่วนแรก (vV2) เพื่อหาขนาดของ time-step (Δt^*) ที่เหมาะสม โดยโดยการคำนวณจะใช้ตัวแปรแบบ double precision และเลือกใช้ศักย์แบบเลนาร์ดโจนส์ โดยมีการจัดเรียงอนุภาคแบบ FCC และใช้จำนวนอนุภาค 256 อนุภาค โดยทุกการทดลองมีการกำหนดตัวแปรดังนี้

1. เวลารวมทั้งหมดของการจำลอง (t^*) เท่ากับ 1,000
2. ระยะทางตัดการคำนวณ r_{cut} เป็น 3.0
3. ขนาด time-step (Δt^*) เท่ากับ 0.005, 0.01 และ 0.02 ตามลำดับ

สำหรับการทดลองการหาขนาด time-step ได้แบ่งการทดลองเป็น 2 ชุดการทดลองย่อยดังนี้

3.3.1.1 การทดลองเพื่อศึกษาผลของความหนาแน่นของระบบที่มีผลต่อค่าสัมประสิทธิ์การแพร่และความสามารถในการอนุรักษ์พลังงาน โดยกำหนดตัวแปรดังนี้

1. อุณหภูมิเท่ากับ 1.00
2. ความหนาแน่นศึกษาเป็น 0.20, 0.40, 0.60 และ 0.80 ตามลำดับ

3.3.1.2 การทดลองเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิของระบบที่มีผลต่อค่าสัมประสิทธิ์การแพร่และความสามารถในการอนุรักษ์พลังงาน โดยกำหนดตัวแปรดังนี้

1. ความหนาแน่นเท่ากับ 0.6
2. อุณหภูมิที่ศึกษาเป็น 0.8, 1.0, 1.2 และ 1.4 ตามลำดับ

การจำลองทุกชุดการทดลองได้ใช้อัลกอริทึมแบบ vV2 เพื่อแก้สมการการเคลื่อนที่ ทั้งนี้เนื่องจากอัลกอริทึมแบบเวอร์เล่ท์ความเร็วมีความสามารถในการอนุรักษ์พลังงานดีกว่าอัลกอริทึมชนิดอื่น โดยการคำนวณสมบัตินั้นแต่ละชุดการทดลองนั้น ประกอบด้วยการทดลองย่อย 10 ครั้ง เพื่อหาค่าเฉลี่ยและความคลาดเคลื่อนเพื่อเปรียบเทียบสัมประสิทธิ์การแพร่ทั้งแบบไอน์สไตน์และแบบกรีนคูโบโดยเปรียบเทียบกับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่คำนวณจากสมการสถานะที่ถูกนำเสนอโดย R.L. Rowley ดังแสดงในสมการ (2.54) โดยทุกชุดของการทดลองใช้ข้อมูลเริ่มต้นระบบที่ประกอบด้วยตำแหน่งและโมเมนตัม (initial configuration) เป็นชุดเดียวกัน

3.3.2 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

3.3.2.1 ความสามารถในการอนุรักษ์พลังงาน

จากการทดลองในส่วนแรกพบว่าอัลกอริทึมแบบเวอร์เล่ท์ความเร็วสามารถอนุรักษ์พลังงานในระบบได้ดีกว่าอัลกอริทึมชนิดอื่นๆ เมื่อทำการพิจารณาความสามารถในการอนุรักษ์

พลังงานของระบบที่สภาวะต่างๆ ในตารางที่ 3.4 พบว่า ค่าความผิดพลาดในเทอมพลังงานและค่าผลต่างของพลังงานรวมมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อ time-step มีขนาดใหญ่ขึ้นในทุกสภาวะ นอกจากนั้นพบว่าเมื่อขนาด time-step เท่ากับ 0.02 อัลกอริทึมแบบเวอร์เลทความเร็วเกิดความไม่เสถียร ทำให้ระบบไม่สามารถดำเนินการต่อไปได้ในบางสภาวะ เมื่อพิจารณาระบบที่สภาวะ $T^* = 1, \rho^* = 0.2$ โดยใช้ขนาด time-step เท่ากับ 0.02 พบว่าระบบยังสามารถดำเนินการต่อไปได้แม้ว่าจะคำนวณเส้นทางการเคลื่อนที่โดยใช้อัลกอริทึมที่ไม่มีความเสถียร ทั้งนี้เนื่องมาจากความหนาแน่นของระบบต่ำโอกาสที่จะเกิดการช้อนทับกันของอนุภาคมีน้อย เพราะอนุภาคอยู่ห่างกันมาก ทำให้ลดโอกาสการเกิด melt down

สำหรับผลของอุณหภูมิและความหนาแน่นของระบบที่ส่งผลต่อความสามารถในการอนุรักษ์พลังงาน พบว่าอุณหภูมิและความหนาแน่นของระบบไม่มีผลต่อความสามารถในการอนุรักษ์พลังงานของอินทิเกรเตอร์เมื่อเทียบกับขนาดของ time-step ที่เลือกใช้ แต่อุณหภูมิและความหนาแน่นของระบบจะส่งผลต่อโอกาสที่จะเกิดการช้อนทับกันของอนุภาค เมื่อทำการคำนวณเส้นทางการเคลื่อนที่โดยใช้ time-step ที่ขนาดใหญ่

ตารางที่ 3.4 แสดงค่าความผิดพลาดในเทอมพลังงานและผลต่างของพลังงานรวมที่เวลาสุดท้ายเทียบกับพลังงานรวมของระบบที่เวลาเริ่มต้นของอินทิเกรเตอร์แบบเวอร์เลทความเร็ว

	ค่าความผิดพลาดในเทอมพลังงาน (<ge>)			ผลต่างของพลังงานรวมที่เวลาสุดท้ายเทียบกับพลังงานรวมของระบบที่เวลาเริ่มต้น (<E(t)>-E(0))		
	$\Delta t^* = 0.005$	$\Delta t^* = 0.01$	$\Delta t^* = 0.02$	$\Delta t^* = 0.005$	$\Delta t^* = 0.01$	$\Delta t^* = 0.02$
$T^* = 1, \rho^* = 0.8$	0.000234	0.000714	Overflow	0.000053	0.000098	Overflow
$T^* = 1, \rho^* = 0.6$	0.000253	0.001008	Overflow	-0.000171	-0.000808	Overflow
$T^* = 1, \rho^* = 0.4$	0.000262	0.000598	Overflow	-0.000178	-0.000387	Overflow
$T^* = 1, \rho^* = 0.2$	0.000491	0.000513	0.101877	0.000457	0.000289	0.087803
$T^* = 0.8, \rho^* = 0.6$	0.000405	0.000541	0.104889	0.000331	0.000361	0.087907
$T^* = 1.2, \rho^* = 0.6$	0.000224	0.001179	Overflow	0.000119	0.000921	Overflow
$T^* = 1.4, \rho^* = 0.6$	0.000313	0.001036	Overflow	0.000041	0.000299	Overflow

3.3.2.2 สัมประสิทธิ์การแพร่และความแม่นยำในการคำนวณ

จากการหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่สภาวะต่างๆ จากตารางที่ 3.5 พบว่าที่ขนาดของ time-step น้อยกว่า 0.01 สัมประสิทธิ์การแพร่ทั้งแบบไอน์สไตน์ และแบบกรีนคูโบที่สภาวะ p^* มีค่าน้อยกว่า 1.0 มีค่าใกล้เคียงกับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่คำนวณจากสมการสถานะของ R.L. Rowley

ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่มีแนวโน้มลดลงเมื่อความหนาแน่นของระบบมีค่าเพิ่มขึ้น ทั้งนี้

เนื่องจากเมื่อความหนาแน่นของระบบเพิ่มขึ้น ทำให้อุณหภูมิในระบบอยู่ใกล้กัน ทำให้ระยะทางที่อนุภาคเคลื่อนที่ได้สั้นลง จึงส่งผลให้สัมประสิทธิ์การแพร่มีค่าลดลง และจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิของระบบสูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิของระบบสูงขึ้น จะทำให้อุณหภูมิในระบบเคลื่อนที่เร็วขึ้น ส่งผลให้สัมประสิทธิ์การแพร่มีค่าเพิ่มขึ้น โดยพบว่าที่ขนาด time-step เท่ากับ 0.02 และความหนาแน่นของระบบมีค่าสูงกว่า 0.2 แล้วนั้น ระบบเกิดการ melt down ซึ่งเกิดจากอัลกอริทึมแบบเวอร์เลทความเร็วสูญเสียความเสถียรซึ่งสามารถสังเกตได้จากรูปที่ 3.1 ซึ่งพบว่าค่า $\log\langle ge \rangle$ ที่ขนาด time-step เท่ากับ 0.005 และ 0.01 มีความแตกต่างไม่มากนักเมื่อเทียบกับค่าที่ขนาด time-step เท่ากับ 0.02 สาเหตุที่ที่ขนาด time-step เท่ากับ 0.02 และความหนาแน่นของระบบเท่ากับ 0.2 ระบบยังคงสามารถคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ได้ เนื่องจากอนุภาคในระบบอยู่ห่างกันมาก ทำให้โอกาสที่อนุภาคจะเกิดการชนหรือซ้อนทับกันมีน้อย ทำให้ระบบยังคงดำเนินการต่อไปได้ถึงแม้ว่าอัลกอริทึมจะเกิดความไม่เสถียร

ตารางที่ 3.5 แสดงสัมประสิทธิ์การแพร่ของอินทิเกรเตอร์แบบเวอร์เลทความเร็วที่สภาวะต่าง ๆ

	ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่แบบ Einstein relation			ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่แบบ Green-Kubo			D from eq. of state (2.54)
	$\Delta t^* = 0.005$	$\Delta t^* = 0.01$	$\Delta t^* = 0.02$	$\Delta t^* = 0.005$	$\Delta t^* = 0.01$	$\Delta t^* = 0.02$	
$T^* = 1, \rho^* = 0.8$	0.064605 (0.0039972)	0.064434 (0.0033810)	Overflow	0.064549 (0.0038945)	0.064142 (0.0032319)	Overflow	0.063302
$T^* = 1, \rho^* = 0.6$	0.157548 (0.0055467)	0.156820 (0.0065646)	Overflow	0.158000 (0.0050943)	0.157467 (0.0061243)	Overflow	0.155844
$T^* = 1, \rho^* = 0.4$	0.300855 (0.0227478)	0.298813 (0.0220295)	Overflow	0.305070 (0.0254069)	0.304059 (0.0206605)	Overflow	0.285322
$T^* = 1, \rho^* = 0.2$	0.576914 (0.0132271)	0.580867 (0.0192631)	0.606113 (0.0225624)	0.588521 (0.0190583)	0.595088 (0.0245369)	0.621485 (0.0256493)	0.590479
$T^* = 0.8, \rho^* = 0.6$	0.118631 (0.0055574)	0.118760 (0.0062424)	0.122957 (0.0078836)	0.118590 (0.0061156)	0.118604 (0.0070078)	0.123897 (0.0085666)	0.08951
$T^* = 1.2, \rho^* = 0.6$	0.185783 (0.0050563)	0.184635 (0.0057271)	Overflow	0.186557 (0.0038217)	0.186173 (0.0078303)	Overflow	0.184834
$T^* = 1.4, \rho^* = 0.6$	0.210974 (0.0039853)	0.212338 (0.0070665)	Overflow	0.212011 (0.0006487)	0.212370 (0.0081972)	Overflow	0.213206

** ค่าในวงเล็บแสดงถึงความคลาดเคลื่อน (standard deviation) เช่น 0.000869 ± 0.00005

บทที่ 4

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

4.1 สรุปผลการทดลอง

1. อัลกอริทึมแต่ละชนิดจะมีความสามารถในการอนุรักษ์พลังงานที่ต่างกัน โดยอัลกอริทึมแบบเวอร์เลทความเร็วมีความสามารถในการอนุรักษ์พลังงานดีที่สุดจากอัลกอริทึมที่ใช้ในการทดลองจึงมีความเหมาะสมในการจำลองมากกว่าอัลกอริทึมชนิดอื่น
2. ความสามารถในการอนุรักษ์พลังงานและค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่คำนวณได้จากการจำลองสามารถบ่งบอกถึงความเสถียรของอัลกอริทึมที่ใช้ในการจำลองได้
3. ความเสถียรของอัลกอริทึมจะลดลงเมื่อ time-step มีขนาดใหญ่ขึ้น
4. อัลกอริทึมแบบเกียร์อันดับ 4 มีความสามารถในการอนุรักษ์พลังงานน้อยที่สุด จากอัลกอริทึมทั้งหมดที่ใช้ในการทดลอง โดยพบว่าอัลกอริทึมแบบเกียร์เหมาะกับการจำลองในช่วงขนาด time-step มีขนาดเล็ก ($\Delta t^* \leq 0.0025$)
5. อัลกอริทึมแบบริงเงกัตตา อันดับ 4 ถึงแม้ว่าจะสามารถทำการจำลองในช่วง time-step มีขนาดใหญ่กว่า 0.0025 ได้โดยไม่ต้องมีการปรับแก้ความเร็วของอนุภาค แต่ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่มีแนวโน้มลดลงอย่างชัดเจนเมื่อ time-step มีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งบ่งบอกถึงความไม่เสถียรของอัลกอริทึม
6. อัลกอริทึมแบบเวอร์เลททั้งเวอร์เลทตำแหน่งและเวอร์เลทความเร็วมีความเสถียรมากกว่าอัลกอริทึมแบบริงเงกัตตาและแบบเกียร์ เนื่องจากอัลกอริทึมแบบเวอร์เลทจัดเป็นอินทิเกรเตอร์แบบ SI ซึ่งอินทิเกรเตอร์แบบ SI ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อใช้หาคำตอบของสมการการเคลื่อนที่แบบฮามิลโตเนียน ซึ่งการเคลื่อนที่ของอนุภาคในระบบจัดเป็นการเคลื่อนที่แบบฮามิลโตเนียน ทำให้อินทิเกรเตอร์แบบ SI มีความเหมาะสมในการจำลองมากกว่าอินทิเกรเตอร์แบบ non-SI
7. สัมประสิทธิ์การแพร่ที่คำนวณได้จากการจำลอง มีความใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณได้จากสมการสถานะของ R.L. Rowley
8. อุณหภูมิและความหนาแน่นของระบบที่ใช้ในการทำ MD ไม่ส่งผลกับความเสถียรของอัลกอริทึมที่ใช้ในการจำลองเส้นทางการเคลื่อนที่ของอนุภาคในระบบเมื่อเทียบกับขนาดของ time-step ที่เลือกใช้ แต่อุณหภูมิและความหนาแน่นของระบบจะส่งผลต่อโอกาสที่จะเกิดการช้อนทับกันของอนุภาค เมื่อทำการคำนวณเส้นทางการเคลื่อนที่โดยใช้ time-step ที่

ขนาดใหญ่

9. ขนาดของ time-step ที่เหมาะสมของอัลกอริทึมแบบเวอร์เลทความเร็ว ที่ใช้ในการจำลอง จะขึ้นกับสถานะที่ใช้ในการจำลองแต่อย่างไรก็ตามขนาดของ time-step ที่ใช้ไม่ควรเกิน 0.01 เนื่องจากอัลกอริทึมแบบเวอร์เลทความเร็วเริ่มเกิดความไม่เสถียรเมื่อ time-step มีขนาดใหญ่กว่า 0.01

4.2 ข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาความเสถียรของอินทิเกรเตอร์ที่ใช้ในการทำ MD โดยใช้ความสามารถในการอนุรักษ์พลังงานและค่าสัมประสิทธิ์การแพร่เป็นตัวเปรียบเทียบ พบว่าเมื่อ time-step มีขนาดใหญ่ขึ้นความเสถียรของอินทิเกรเตอร์ทั้งแบบ non-SI และแบบ SI มีแนวโน้มลดลง โดยอินทิเกรเตอร์แบบ non-SI จะมีสูญเสียความเสถียรที่ขนาดของ time-step เล็กกว่าอินทิเกรเตอร์แบบ SI ซึ่งสามารถสังเกตได้จากความสามารถในการอนุรักษ์พลังงาน และค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่คำนวณโดยใช้อินทิเกรเตอร์ที่ไม่มีความเสถียร จะมีค่าแตกต่างกับค่าที่คำนวณโดยใช้อินทิเกรเตอร์ที่มีความเสถียร โดยเฉพาะค่าสัมประสิทธิ์ที่คำนวณโดยใช้อินทิเกรเตอร์ที่ไม่มีความเสถียร จะมีค่าแตกต่างจากค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่คำนวณได้ทางทฤษฎี ดังนั้นอินทิเกรเตอร์แบบ SI จึงมีความเหมาะสมในการจำลองมากกว่าอินทิเกรเตอร์แบบ non-SI เนื่องจากสามารถทำการจำลองโดยใช้ time-step ที่มีขนาดใหญ่ได้โดยยังคงให้ค่าที่คำนวณได้ใกล้เคียงกับที่คำนวณได้ทางทฤษฎี

ในทางทฤษฎีนั้นการทำ MD ให้ได้ค่าที่คำนวณได้ใกล้เคียงกับค่าจริงมากที่สุด จำเป็นต้องใช้ time-step ที่มีขนาดเล็ก แต่ในทางปฏิบัติการใช้ time-step ที่มีขนาดเล็กจะใช้เวลาในการคำนวณมากเพื่อให้ได้เส้นทางการเคลื่อนที่ที่ยาวนานเพียงพอ จึงจำเป็นต้องเลือกขนาดของ time-step ที่เหมาะสมซึ่งจะให้ค่าใกล้เคียงกับค่าจริงและใช้เวลาในการคำนวณน้อย ซึ่งขนาดของ time-step ที่เหมาะสมจะขึ้นอยู่กับสถานะของระบบที่ใช้ในการจำลอง โดยอุณหภูมิและความหนาแน่นของระบบส่งผลต่อโอกาสที่จะทำให้ระบบหยุดทำงานเนื่องจากเกิดการซ้อนทับกันของอนุภาคในระบบ เมื่อทำการคำนวณโดยใช้ time-step ที่มีขนาดใหญ่ ดังนั้นในกรณีที่มีอุณหภูมิและความหนาแน่นของระบบมีค่าสูงจึงจำเป็นต้องใช้ time-step ที่มีขนาดเล็กกว่า ระบบที่มีอุณหภูมิและความหนาแน่นต่ำเพื่อลดโอกาสที่จะทำให้ระบบหยุดทำงานเนื่องจากเกิดการซ้อนทับกันของอนุภาคในระบบ

งานวิจัยนี้สามารถนำไปใช้เป็นแนวทางในการเปรียบเทียบความเสถียรของอัลกอริทึมชนิดอื่นๆ ที่ใช้ในการคำนวณเส้นทางการเคลื่อนที่ของอนุภาคเพื่อหาอัลกอริทึมที่เหมาะสมในการทำ MD นอกจากนี้ยังสามารถใช้เป็นแนวทางในการเลือกอัลกอริทึมที่เหมาะสมสำหรับการทำ MD ของโมเลกุลที่มีโครงสร้างซับซ้อนเช่น โมเลกุลของยา หรือพอลิเมอร์ เป็นต้น เพื่อลดเวลาที่ใช้

ในการทำ MD โดยยังคงความแม่นยำในการติดตามเส้นทางการเคลื่อนที่ของอนุภาคในระบบ

บรรณานุกรม

- J.M. Haile. 1992. Molecular dynamics simulation: elementary method. A Wiley-Interscience Publication. New York. USA.
- D. Frenkel and B. Smit. 1996. Understanding molecular simulation from algorithms to Applications. Academic Press. New York. USA.
- R.L. Rowley. 1994. Statistical mechanics for thermophysical property calculations. PTR Prentice Hall. New York. USA.
- B.J. Alder and T.E. Wainwright. 1960. Studies in molecular dynamics. II. behavior of a small number of elastic spheres. The Journal of Chemical Physics. 33: 1439-1451.
- B.J. Alder, D.M. Gass and T.E. Wainwright. 1970. Studies in molecular dynamics. VIII. transport coefficients for a hard-sphere fluid. The Journal of Chemical Physics. 53: 3813-3826.
- G.A. Ferná'ndez, J. Vrabec and H. Hasse. 2006. Shear viscosity and thermal conductivity of dipolar real fluids from equilibrium molecular dynamics simulation. Cryogenics. 46: 711-717.
- G.J. Martyna and M.E. Tuckerman 1995. Symplectic reversible integrator: predictor-corrector method. The Journal of Chemical Physics. 102. No.20: 8071-8077.
- H. Ishida, Y. Nagai and A. Kidera 1998. Symplectic integrator for molecular dynamics of a protein in water. Chemical Physic Letter. 282 : 115-120.
- H. Liu, C.M. Silva and E.A. Macedo 1998. Unified approach to the self-diffusion coefficients of dense fluids over wide ranges of temperature and pressure: hard-sphere, square-well,

- Lennard-Jones and real substances. *Chemical Engineering Science*. 53: 2403-2422.
- J. Ratanapisit, D.J. Isbister and J.F. Ely 2001. Transport properties of fluid: symplectic integrators and their usefulness. *Fluid Phase Equilibria*, 183-184 : 351-361.
- L. Xin-hao and L. Lin 1995. A method for compensating the along-track error in symplectic integrators. *Chinese Astronomy and Astrophysics*. 19. No.3: 374-384.
- M.A. Lopez-Marcos, J.M. Sanz-Serna and J.C. Diaz 1996. Are Gauss-Legendre methods useful in molecular dynamics?. *Journal of Computational and Applied Mathematics*. 67: 173-179.
- M. Zhang and R.D. Skeel 1997. Cheap implicit symplectic integrator. *Applied Numerical Mathematics*. 25: 297-302.
- R.A. Reis, F.C. Silva, R. Nobrega, J.V. Oliveira and F.W. Tavares 2004. Molecular dynamics simulation data of self-diffusion coefficient for Lennard-Jones chain fluids. *Fluid Phase Equilibria*. 221: 25-33.
- R.L. Rowley and M.M. Painter 1997. Diffusion and viscosity equations of state for a Lennard-Jones fluid obtained from molecular dynamics simulations. *International Journal of Thermophysics*. 18. No. 5: 1109-1121.
- P.F. Tupper 2007. Computing statistics for Hamiltonian systems: a case study. *Journal of Computational and Applied Mathematics*. 205: 826 – 834.
- S. Tsai, M. Krech and D.P. Landau 2004. Symplectic integration method in molecular and spin dynamic simulations. *Brazilian Journal Physics*. 34. No. 2A: 384-391.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก.

อัลกอริทึมที่ใช้ในการกำหนดตำแหน่งและความเร็วเริ่มต้นของอนุภาคในระบบ

```

subroutine fcc
  third = 1/3
  vol    = np/dr          vol คือ ปริมาตรของระบบ
  cube   = vol**third     dr คือ ความหนาแน่น
  nx = nint((np/4)**third)  nx, ny, nz จำนวนอนุภาคในแนวแกน x, y, z
  ny = nint((np/4)**third)  np คือ จำนวนอนุภาคในระบบ
  nz = nint((np/4)**third)

  if (4*(nx**3).ne.np) stop 'np should be 2*n^2'

  dx = 1.d0/nx           ระยะห่างของอนุภาคต่อ 1 หน่วยความยาว
  dy = 1.d0/ny
  dz = 1.d0/nz

  x(1) = 0.25d0*dx
  y(1) = 0.25d0*dy
  z(1) = 0.25d0*dz
  x(2) = 0.75d0*dx
  y(2) = 0.75d0*dy
  z(2) = 0.25d0*dz
  x(3) = 0.75d0*dx
  y(3) = 0.25d0*dy
  z(3) = 0.75d0*dz
  x(4) = 0.25d0*dx
  y(4) = 0.75d0*dy
  z(4) = 0.75d0*dz

  m = 0

  do 1 i = 1, nz
  do 1 j = 1, ny
  do 1 k = 1, nx
  do 2 ij = 1,4          กำหนดตำแหน่งของอนุภาค
  x(ij + m) = x(ij) + dx*(k-1)
  y(ij + m) = y(ij) + dy*(j-1)

```



```

z(ij + m) = z(ij) + dz*(i-1)
2  continue
   m = m + 4
1  continue
c  REDUCE TO COORDINATES OF THE CUBE
do 3 i = 1, np
x(i) = x(i)*cube
y(i) = y(i)*cube
z(i) = z(i)*cube
3  continue
c  GENERATE RANDOM VELOCITIES
sumx = 0.0d0
sumy = 0.0d0
sumz = 0.0d0
rtr  = sqrt(3.0d0*tr)
tcon = 3.0d0*np
do 4 i = 1, np
call vrandom(iseed,xx)
call vrandom(iseed,yy)
call vrandom(iseed,zz)
xyz   = 1.d0/sqrt(xx*xx+yy*yy+zz*zz)
px(i) = xx*xyz*rtr
py(i) = yy*xyz*rtr
pz(i) = zz*xyz*rtr
sumx  = sumx + px(i)
sumy  = sumy + py(i)
sumz  = sumz + pz(i)
4  continue
c  CORRECT FOR DRIFT
ps     = 0.0d0
do 5 i = 1,np
px(i) = px(i) - sumx/np
py(i) = py(i) - sumy/np
pz(i) = pz(i) - sumz/np

```

ปรับตำแหน่งของอนุภาคให้พอดีกับ
ปริมาตรของระบบ

tr คือ อุณหภูมิ

คู่ค่าความเร็วของอนุภาค

```

    ps = ps + px(i)**2 + py(i)**2 + pz(i)**2
5  continue
    heat = sqrt(tcon*tr/ps)
    do 6 i = 1, np
        px(i) = px(i)*heat
        py(i) = py(i)*heat
        pz(i) = pz(i)*heat
6  continue
    do 7 i = 1, np
        x1(i) = px(i)*delta
        y1(i) = py(i)*delta
        z1(i) = pz(i)*delta
7  continue
    return
end
*****
subroutine vrand(iseed,r)
    implicit none
    double precision d2p31m,d2p31,r,dseed
    integer iseed
    data d2p31m/2147483647.d0/
    data d2p31/2147483648.d0/
    dseed = iseed
    dseed = dmod(16807.d0*dseed,d2p31m)
    r      = dseed/d2p31
    iseed = int(dseed)
    return
end

```

ปรับแก้ค่าความเร็วของอนุภาคให้เหมาะสม
กับอุณหภูมิของระบบ

เก็บค่า x1,y1,z1 สำหรับอัลกอริทึมแบบเกียร์

อัลกอริทึมสุ่มตัวเลขสำหรับ
ความเร็วของอนุภาค

ภาคผนวก ข.

อัลกอริทึมที่ใช้ในการกำหนดขอบเขตคาบและการคำนวณแรงระหว่างอนุภาค

```

subroutine force
  rmax   = rcut**2
  shift = 4.0d0/rcut**6*(1.0d0/rcut**6-1.0d0)
  do 1 i = 1, np
    fx(i) = 0.0d0
    fy(i) = 0.0d0
    fz(i) = 0.0d0
  1 continue
c
  u      = 0.0d0
c
c  FJI = FORCE ON I DUE TO J.
c
  do 2 i = 1, np - 1
    do 2 j = i + 1, np
c
      ry = y(i) - y(j)
      ry  = ry - cube*nint(ry/cube)
      rsq = ry**2
      if (rsq.gt.rmax) go to 2
c
      rx = x(i) - x(j)
      rx  = rx - cube*nint(rx/cube)
      rsq = rsq + rx*rx
      if (rsq.gt.rmax) go to 2
c
      rz = z(i) - z(j)
      rz  = rz - cube*nint(rz/cube)
      rsq = rsq + rz*rz
      if (rsq.gt.rmax) go to 2

```

c

$$rsi = 1.d0/rsq$$

$$r4 = rsi*rsi$$

$$r6 = r4*rsi$$

$$r12 = r6*r6$$

$$u = u + 4.0d0*(r12-r6) - shift$$

คำนวณพลังงานศักย์ของระบบ

$$rscalar = rsi*(2.d0*r12-r6)$$

$$fjix = 24.0d0*rscalar*rx$$

คำนวณแรงที่กระทำระหว่าง

$$fjij = 24.0d0*rscalar*ry$$

อนุภาคตัวที่ i กับอนุภาค j

$$fjiz = 24.0d0*rscalar*rz$$

c

$$fx(i) = fx(i) + fjix$$

คำนวณแรงที่กระทำกับอนุภาค

$$fy(i) = fy(i) + fjij$$

$$fz(i) = fz(i) + fjiz$$

$$fx(j) = fx(j) - fjix$$

$$fy(j) = fy(j) - fjij$$

$$fz(j) = fz(j) - fjiz$$

2 continue

c

return

end

ภาคผนวก ค.

อัลกอริทึมสำหรับคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่แบบไอน์สไตน์

	subroutine diffu(switch)	switch = 0 เริ่มต้น, 1 เก็บข้อมูล
	if (switch.eq.0)then	
	sumd=0	
	r=0.0d0	
	do 1 i=1,np	เก็บตำแหน่งของอนุภาคที่เวลาเริ่มต้น
	x0(i)=x(i)	
	y0(i)=y(i)	
	z0(i)=z(i)	
1	continue	
	else if (switch.eq.1) then	
	sum=sum+1	
	do 3 i=1,np	
	xt(i)=x(i)	เก็บตำแหน่งของอนุภาคที่เวลา t
	yt(i)=y(i)	
	zt(i)=z(i)	
	r=r + (xt(i)-x0(i))**2 +(yt(i)-y0(i))**2 +(zt(i)-z0(i))**2	
	x0(i)=x(i)	ปรับปรุงตำแหน่งของอนุภาค
	y0(i)=y(i)	
	z0(i)=z(i)	
3	continue	
	diffein = r/(6*np*nproc*delta*sum)	คำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่แบบไอน์สไตน์ (2-36)
	endif	
	return	
	end	

ภาคผนวก ง.

อัลกอริทึมสำหรับคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่แบบกรีนคูโบ

subroutine difugk(switch)	switch = 0 เริ่มต้น, 1 เก็บข้อมูล, 3 ผลการคำนวณ
if (switch.eq.0) then	
ntel=0	time counter
t0=0	
dtime=delta*nsamp	ระยะเวลาระหว่างการเก็บชุดข้อมูล 2 ชุด
do i=1,tmax	tmax จำนวนชุดข้อมูลที่เก็บ
ntime(i)=0	
vacf(i)=0	
enddo	
else if (switch.eq.1) then	
ntel=ntel+1	
if (mod(ntel,it0).eq.0)then	เลือกเก็บชุดข้อมูล t = 0
t0=t0+1	อัปเดตจำนวนชุดข้อมูล t = 0
tt0= (MOD(t0-1,t0max)) +1	
time0(tt0)=ntel	เก็บเวลาที่ t = 0
do i=1,np	เก็บความเร็วของอนุภาค
vx0(i,tt0)=px(i)	
vy0(i,tt0)=py(i)	
vz0(i,tt0)=pz(i)	
enddo	
endif	
do t=1,MIN(t0,t0max)	
delt=ntel-time0(t)+1	
if(delt.lt.tmax)then	
ntime(delt)=ntime(delt)+1	
do i=1,np	
vacf(delt)=vacf(delt)+(px(i)*vx0(i,t))+(py(i)*vy0(i,t))	อัปเดตค่า velocity autocorrelation function
&+(pz(i)*vz0(i,t))	
enddo	

ภาคผนวก จ.

อัลกอริทึมสำหรับคำนวณตำแหน่งและความเร็วของอนุภาค โดยใช้อัลกอริทึมแบบ รังเงกัตตา

อันดับ 4

```

subroutine rk4
do 200 i = 1, np           เก็บข้อมูลตำแหน่งและความเร็วของอนุภาคที่เวลา t
    xold(i) = x(i)
    yold(i) = y(i)
    zold(i) = z(i)
    pxold(i) = px(i)
    pyold(i) = py(i)
    pzold(i) = pz(i)
200 continue
c      k1
do 205 i = 1, np           คำนวณค่า k1 โดยใช้สมการที่ (2-46)
    k1x(i) = px(i)
    k1y(i) = py(i)
    k1z(i) = pz(i)
    k1px(i) = fx(i)
    k1py(i) = fy(i)
    k1pz(i) = fz(i)
205 continue
c      k2
do 210 i = 1, np           คำนวณค่า k2 โดยใช้สมการที่ (2-47)
    x(i) = xold(i) + k1x(i) *delta/2.d0
    y(i) = yold(i) + k1y(i) *delta/2.d0
    z(i) = zold(i) + k1z(i) *delta/2.d0
    px(i) = pxold(i) + k1px(i)*delta/2.d0
    py(i) = pyold(i) + k1py(i)*delta/2.d0
    pz(i) = pzold(i) + k1pz(i)*delta/2.d0
210 continue
    call force
do 215 i = 1, np           เก็บค่า k2

```



```
k2x(i) = px(i)
```

```
k2y(i) = py(i)
```

```
k2z(i) = pz(i)
```

```
k2px(i) = fx(i)
```

```
k2py(i) = fy(i)
```

```
k2pz(i) = fz(i)
```

```
215 continue
```

```
c
```

```
    k3
```

```
do 220 i = 1, np          คำวนค่า k3 โดยใช้สมการที่ (2-48)
```

```
    x(i) = xold(i) + k2x(i) * delta/2.d0
```

```
    y(i) = yold(i) + k2y(i) * delta/2.d0
```

```
    z(i) = zold(i) + k2z(i) * delta/2.d0
```

```
    px(i) = pxold(i) + k2px(i) * delta/2.d0
```

```
    py(i) = pyold(i) + k2py(i) * delta/2.d0
```

```
    pz(i) = pzold(i) + k2pz(i) * delta/2.d0
```

```
220 continue
```

```
    call force
```

```
do 225 i = 1, np          เก็บค่า k3
```

```
    k3x(i) = px(i)
```

```
    k3y(i) = py(i)
```

```
    k3z(i) = pz(i)
```

```
    k3px(i) = fx(i)
```

```
    k3py(i) = fy(i)
```

```
    k3pz(i) = fz(i)
```

```
225 continue
```

```
c
```

```
    k4
```

```
do 230 i = 1, np          คำวนค่า k4 โดยใช้สมการที่ (2-49)
```

```
    x(i) = xold(i) + k3x(i) * delta
```

```
    y(i) = yold(i) + k3y(i) * delta
```

```
    z(i) = zold(i) + k3z(i) * delta
```

```
    px(i) = pxold(i) + k3px(i) * delta
```

```
    py(i) = pyold(i) + k3py(i) * delta
```

```
    pz(i) = pzold(i) + k3pz(i) * delta
```

```
230 continue
```

```

    call force
do 235 i = 1, np                เก็บค่า k4
    k4x(i) = px(i)
    k4y(i) = py(i)
    k4z(i) = pz(i)
    k4px(i) = fx(i)
    k4py(i) = fy(i)
    k4pz(i) = fz(i)
235 continue
do 240 i = 1, np                คำนวณตำแหน่งและความเร็วของอนุภาคโดยใช้สมการที่ (2-45)
    x(i) = xold(i) + delta/6.d0*
&    (k1x(i) + 2.d0*k2x(i) + 2.d0*k3x(i) + k4x(i))
    y(i) = yold(i) + delta/6.d0*
&    (k1y(i) + 2.d0*k2y(i) + 2.d0*k3y(i) + k4y(i))
    z(i) = zold(i) + delta/6.d0*
&    (k1z(i) + 2.d0*k2z(i) + 2.d0*k3z(i) + k4z(i))
    px(i) = pxold(i) + delta/6.d0*
&    (k1px(i) + 2.d0*k2px(i) + 2.d0*k3px(i) + k4px(i))
    py(i) = pyold(i) + delta/6.d0*
&    (k1py(i) + 2.d0*k2py(i) + 2.d0*k3py(i) + k4py(i))
    pz(i) = pzold(i) + delta/6.d0*
&    (k1pz(i) + 2.d0*k2pz(i) + 2.d0*k3pz(i) + k4pz(i))
240 continue
    call force
    return
end

```

ภาคผนวก จ.

อัลกอริทึมสำหรับคำนวณตำแหน่งและความเร็วของอนุภาค โดยใช้อัลกอริทึมแบบ เกียร์ อันดับ 4

```

subroutine gear4
    f01 = 251.0d0/720.0d0
    f21 = 11.0d0/12.0d0
    f31 = 1.0d0/3.0d0
    f41 = 1.0d0/24.0d0
c     ##### predictor loop #####                                สมการที่ (2-50 a-f)
    do 2000 i = 1,np
        x(i) = x(i) + x1(i) + x2(i) + x3(i) + x4(i)
        y(i) = y(i) + y1(i) + y2(i) + y3(i) + y4(i)
        z(i) = z(i) + z1(i) + z2(i) + z3(i) + z4(i)
        x1(i) = x1(i) + 2.0d0*x2(i) + 3.0d0*x3(i) + 4.0d0*x4(i)
        y1(i) = y1(i) + 2.0d0*y2(i) + 3.0d0*y3(i) + 4.0d0*y4(i)
        z1(i) = z1(i) + 2.0d0*z2(i) + 3.0d0*z3(i) + 4.0d0*z4(i)
        x2(i) = x2(i) + 3.0d0*x3(i) + 6.0d0*x4(i)
        y2(i) = y2(i) + 3.0d0*y3(i) + 6.0d0*y4(i)
        z2(i) = z2(i) + 3.0d0*z3(i) + 6.0d0*z4(i)
        x3(i) = x3(i) + 4.0d0*x4(i)
        y3(i) = y3(i) + 4.0d0*y4(i)
        z3(i) = z3(i) + 4.0d0*z4(i)
c
        px(i) = px(i) + px1(i) + px2(i) + px3(i) + px4(i)
        py(i) = py(i) + py1(i) + py2(i) + py3(i) + py4(i)
        pz(i) = pz(i) + pz1(i) + pz2(i) + pz3(i) + pz4(i)
        px1(i) = px1(i) + 2.0d0*px2(i) + 3.0d0*px3(i) + 4.0d0*px4(i)
        py1(i) = py1(i) + 2.0d0*py2(i) + 3.0d0*py3(i) + 4.0d0*py4(i)
        pz1(i) = pz1(i) + 2.0d0*pz2(i) + 3.0d0*pz3(i) + 4.0d0*pz4(i)
        px2(i) = px2(i) + 3.0d0*px3(i) + 6.0d0*px4(i)
        py2(i) = py2(i) + 3.0d0*py3(i) + 6.0d0*py4(i)
        pz2(i) = pz2(i) + 3.0d0*pz3(i) + 6.0d0*pz4(i)
        px3(i) = px3(i) + 4.0d0*px4(i)

```

```

        py3(i) = py3(i) + 4.0d0*py4(i)
        pz3(i) = pz3(i) + 4.0d0*pz4(i)

```

```

2000    continue

```

```

        call force

```

```

c      ##### corrector loop #####

```

สมการที่ (2-51 a-g)

```

do 2400 i = 1,np

```

```

        xcor  = x1(i) - (px(i))*delta

```

```

        ycor  = y1(i) - (py(i))*delta

```

```

        zcor  = z1(i) - (pz(i))*delta

```

```

c

```

```

        pxcor = px1(i) - fx(i)*delta

```

```

        pycor = py1(i) - fy(i)*delta

```

```

        pzcor = pz1(i) - fz(i)*delta

```

```

c

```

```

        x(i) = x(i) - xcor*f01

```

```

        y(i) = y(i) - ycor*f01

```

```

        z(i) = z(i) - zcor*f01

```

```

        x1(i) = x1(i) - xcor

```

```

        y1(i) = y1(i) - ycor

```

```

        z1(i) = z1(i) - zcor

```

```

        x2(i) = x2(i) - xcor*f21

```

```

        y2(i) = y2(i) - ycor*f21

```

```

        z2(i) = z2(i) - zcor*f21

```

```

        x3(i) = x3(i) - xcor*f31

```

```

        y3(i) = y3(i) - ycor*f31

```

```

        z3(i) = z3(i) - zcor*f31

```

```

        x4(i) = x4(i) - xcor*f41

```

```

        y4(i) = y4(i) - ycor*f41

```

```

        z4(i) = z4(i) - zcor*f41

```

```

c

```

```

        px(i) = px(i) - pxcor*f01

```

```

        py(i) = py(i) - pycor*f01

```

```

        pz(i) = pz(i) - pzcor*f01

```

```

        px1(i) = px1(i) - pxcor

```

```
py1(i) = py1(i) - pycor
pz1(i) = pz1(i) - pzcior
px2(i) = px2(i) - pxcior*f21
py2(i) = py2(i) - pycior*f21
pz2(i) = pz2(i) - pzcior*f21
px3(i) = px3(i) - pxcior*f31
py3(i) = py3(i) - pycior*f31
pz3(i) = pz3(i) - pzcior*f31
px4(i) = px4(i) - pxcior*f41
py4(i) = py4(i) - pycior*f41
pz4(i) = pz4(i) - pzcior*f41
2400 continue
c      end of corrector loop
      return
end
```

ภาคผนวก ช.

อัลกอริทึมสำหรับคำนวณตำแหน่งและความเร็วของอนุภาค โดยใช้อัลกอริทึมแบบเวอร์เลตที่
ความเร็ว

Subroutine vv2

```
step= delta/2.0d0
```

```
do i = 1, np
```

คำนวณความเร็วของอนุภาคที่เวลา $t + \Delta t / 2$

```
    px(i) = px(i) + fx(i)*step
```

```
    py(i) = py(i) + fy(i)*step
```

```
    pz(i) = pz(i) + fz(i)*step
```

```
enddo
```

```
do i=1,np
```

คำนวณตำแหน่งของอนุภาคที่เวลา $t + \Delta t$

```
    x(i) = x(i) + px(i)*delta
```

```
    y(i) = y(i) + py(i)*delta
```

```
    z(i) = z(i) + pz(i)*delta
```

```
enddo
```

```
    call force
```

คำนวณแรงระหว่างอนุภาคที่เวลา $t + \Delta t$

```
do i = 1, np
```

คำนวณความเร็วของอนุภาคที่เวลา $t + \Delta t$

```
    px(i) = px(i) + fx(i)*step
```

```
    py(i) = py(i) + fy(i)*step
```

```
    pz(i) = pz(i) + fz(i)*step
```

```
enddo
```

```
return
```

```
end
```

ภาคผนวก ซ.

อัลกอริทึมสำหรับคำนวณตำแหน่งและความเร็วของอนุภาค โดยใช้อัลกอริทึมแบบเวอร์เล็ต
ตำแหน่ง

Subroutine pv2

```
step= delta/2.0d0
```

```
do i=1,np คำนวณตำแหน่งของอนุภาคที่เวลา  $t + \Delta t / 2$ 
```

```
x(i) = x(i) + px(i)*step
```

```
y(i) = y(i) + py(i)*step
```

```
z(i) = z(i) + pz(i)*step
```

```
enddo
```

```
call force
```

คำนวณแรงระหว่างอนุภาคที่เวลา $t + \Delta t / 2$

```
do i = 1, np
```

คำนวณความเร็วของอนุภาคที่เวลา $t + \Delta t$

```
px(i) = px(i) + fx(i)*delta
```

```
py(i) = py(i) + fy(i)*delta
```

```
pz(i) = pz(i) + fz(i)*delta
```

```
enddo
```

```
do i=1,np
```

คำนวณตำแหน่งของอนุภาคที่เวลา $t + \Delta t$

```
x(i) = x(i) + px(i)*step
```

```
y(i) = y(i) + py(i)*step
```

```
z(i) = z(i) + pz(i)*step
```

```
enddo
```

```
return
```

```
end
```

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล	นายปีติ ธรรมเวช	
รหัสประจำตัวนักศึกษา	4910120025	
วุฒิการศึกษา		
วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2549

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

1. P. Thammavej, J. Ratanapisit and K. Prasertsit 2008. Investigation of symplectic integrators in molecular dynamics simulations of simple Fluids. The 18th Thailand Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference. October 20-21, 2008. Pattaya, Thailand.
2. P. Thammavej, J. Ratanapisit and K. Prasertsit 2008. Stability of symplectic integrators in molecular dynamics simulations. The 6th PSU-Engineering Conference. May 8-9, 2008. Hat Yai, Songkhla. Thailand.