

รายงานโครงการวิจัยเสริมหลักสูตร

ประจำปี พ.ศ. 2547

การจำลองระบบในระดับโมเลกุลเพื่อศึกษาการจัดเรียงโมเลกุล  
ในสถานะก๊าซและของเหลว

**Molecular Simulation of Vapor and Liquid Phases of model substance**

โดย

นาย ภาณุ ด่านวานิชกุล

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

สนับสนุนโดยมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

อธินันทนาการ

จาก

## บทคัดย่อ

งานวิจัยพื้นฐานชิ้นนี้ได้ศึกษาเปรียบเทียบความดันที่คำนวณโดยใช้การจำลองระบบระดับโมเลกุลด้วยเทคนิคการจำลองแบบมอนติ คาร์โล ค่าความดันได้จากการคำนวณแรงกระทำระหว่างอนุภาคในโครงสร้างที่เกิดจากการการจัดเรียงตัวของอนุภาคในสถานะที่แตกต่างกัน เปรียบเทียบกับค่าความดันที่ได้จากแหล่งข้อมูลการทดลองที่บรรจุในโปรแกรม “Computer Aided Thermodynamic properties Tables 2” (CATT2) ซึ่งเป็นโปรแกรมสำเร็จรูปที่มาพร้อมกับหนังสือ “Engineering Thermodynamics” โดย Clause Borgnakke และ Richard E. Sonntag จัดพิมพ์โดยสำนักพิมพ์ John Wiley and Sons ความดันที่คำนวณโดยการจำลองระบบสอดคล้องอย่างดีกับความดันจากโปรแกรม CATT2 สำหรับระบบที่มีความหนาแน่นไม่มากและที่อุณหภูมิสูง นั่นคือสารอยู่ในสถานะไอหรือเป็นของไหลกึ่งวิกฤต เพราะแรงกระทำในการจำลองระบบเกิดจากการรวมผลของแต่ละสอง โมเลกุลซึ่งจะผิดพลาดหากระบบนั้นมีผลของแรงกระทำมากๆ ซึ่งเป็นสถานะที่สารอยู่ในสถานะที่เป็นของเหลวหรือส่วนผสมของของเหลวและก๊าซ และเมื่อเปรียบเทียบผลของมีเทนและน้ำพบว่า มีเทนให้ผลดีกว่าน้ำเพราะแบบจำลองพลังงานศักย์ Lennard Jones 12-6 ที่ใช้นั้นไม่ได้รวมผลแรงกระทำระหว่างไดโพลซึ่งพบในสารมีขั้วไว้ สำหรับสารอื่นๆ ที่นำมาพิจารณาด้วยได้แก่ อาร์กอน ไนโตรเจน ออกซิเจน มีเทน เอธิลีน อีเทน โพรเพน และไอ-บิวเทน นั้นพบว่า ระบบที่ประกอบด้วยสารที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก ความดันที่ได้จากการจำลองระบบจะใกล้เคียงกับค่าที่ได้จาก CATT2 ในช่วงความหนาแน่นที่สูงกว่าสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ ทั้งนี้เพราะ Lennard Jones มีสมมติฐานว่ารูปร่างของโมเลกุลเป็นทรงกลม ดังนั้นสารที่มีโมเลกุลใหญ่จึงไม่เหมาะสมที่จะใช้สมมติฐานนี้ งานวิจัยเสริมหลักสูตรชิ้นนี้จะประโยชน์ในการช่วยให้นักศึกษาเข้าใจวิชาอุณหพลศาสตร์มากยิ่งขึ้น โดยใช้ความรู้ทางอุณหพลศาสตร์เชิงสถิติเข้าช่วย

## ABSTRACT

This basic research studied the pressure which is resulted from intermolecular forces within the structures of substances at various states by using molecular simulation in which Monte Carlo (MC) technique was applied and then compared the results with ones obtained from the program “Computer Aided Thermodynamic properties Tables 2” (CATT2). The program is an educational tool provided along with the book “Engineering Thermodynamics”, developed by Clause Borgnakke Richard E. Sonntag and sponsored by the publisher John Wiley and Sons. It is found that pressures calculated from MC are consistent with ones from CATT2 in the range of low densities and high temperatures which corresponds to superheated fluids and dense fluid phases beyond critical states because it is assumed that the interaction on any particle comes from each pair of that particle and any other particles in the system. This assumption fails when the system gets so dense, corresponding to compressed liquids and mixtures of liquid and gas phases. When considering the real values of the pressures of methane and water, it is seen that results for methane are better since the Lennard Jones 12-6 potential used in the simulation is more suitable to represent non-polar substances. Other substances including argon, nitrogen, oxygen, methane, ethylene, ethane, propane and i-butane are also studied at constant reduced temperature. The results for smaller molecules are found better than bigger molecules since the LJ 12-6 potential assumes that the molecules are spheres which is not correct for big molecules. This theoretical work could be most beneficial to students who are interested in thermodynamics in order to understand how macroscopic properties from classical thermodynamics such as pressure are related to the arrangements and interactions of molecules in the systems as studied in statistical thermodynamics.

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยชิ้นนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี โดยได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ประจำปี พ.ศ. 2547 ภายใต้หมวดงานวิจัยเสริมหลักสูตร โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อให้เกิดประโยชน์ต่อการเรียนการสอนในหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี ของมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ผู้จัดทำจึงขอขอบคุณมา ณ โอกาสนี้ด้วย นอกจากนี้ผู้จัดทำขอขอบคุณนางสาวดวงกมล เคโจจรสศรี ผู้ช่วยนักวิจัยที่ได้ช่วยรวบรวมผลและช่วยจัดทำรูปเล่มจนสำเร็จด้วยความเรียบร้อย

ภาณุ คำวานิชกุล  
หัวหน้าโครงการวิจัย

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ (ภาษาไทย)	i
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)	ii
กิตติกรรมประกาศ	iii
สารบัญรูป	vi
บทที่	
1. การจำลองระบบโดยการโปรแกรมคอมพิวเตอร์	1
1.1 การจำลองระบบโดยคอมพิวเตอร์ (Computer Simulations)	1
1.2 การจำลองระบบโดยวิธีพลศาสตร์ของโมเลกุล (Molecular Dynamics Simulations - MD)	2
1.3 การจำลองระบบโดยวิธีมอนที คาร์โล Monte Carlo Simulations (MC)	3
1.4 เทคนิคที่ใช้ในการจำลองระบบ	7
2. แบบจำลองพลังงานศักย์และการคำนวณหาความดัน	10
2.1 แบบจำลองพลังงานศักย์ (Model Potential)	10
2.2 แบบจำลองพลังงานศักย์ Lennard Jones 12-6	11
2.3 การคำนวณหาความดัน	15
3. ขั้นตอนในการจำลองระบบสำหรับศึกษาคุณสมบัติของสาร	17
3.1 การกำหนดแบบจำลองพลังงานศักย์ (potential model)	17
3.2 การกำหนดขนาดของพื้นที่จำลอง (Simulated Area)	17
3.3 การกำหนดจำนวนโครงสร้าง (number of configurations)	17
3.4 การกำหนดรูปแบบของโครงสร้างเริ่มต้น (initial configurations)	17
3.5 การกำหนดจำนวนครั้ง (Equilibration Steps) และขนาดก้าวสูงสุด (maximum displacement) ของการเคลื่อนที่ของอนุภาค	18
3.6 การแสดงโครงสร้างของสาร (Structural Determinations)	19
3.7 การคำนวณหาความดัน	21
3.8 วิธีการคำนวณ	21

4. ผลการศึกษาและการวิเคราะห์ผล	24
4.1 การคำนวณความดันจากผลการจำลองระบบและการใช้โปรแกรม CATT2 (Computer Aided Thermodynamic Tables 2)	24
4.2 ความสัมพันธ์ของ reduced pressure กับ reduced density ของ LJ Fluid ที่อุณหภูมิต่างๆ	25
4.3 ฟังก์ชัน radial distribution function ของ LJ Fluid	26
4.4 เปรียบเทียบความดันจากการคำนวณโดยการจำลองระบบกับค่าจาก CATT2 ที่อุณหภูมิต่างๆ	28
4.4.1 ที่ความหนาแน่นต่ำ	28
4.4.2 ที่ความหนาแน่นสูง	31
5. สรุปผลการศึกษา	36
บรรณานุกรม	40
ภาคผนวก	42
ภาคผนวก 1: ค่า Parameter ของ Lennard-Jones Potential	
ภาคผนวก 2: ความดันจากการจำลองระบบเปรียบเทียบกับ CATT2 และค่าจากสมการก๊าซอุดมคติ	44
ภาคผนวก 3: วิธีการใช้โปรแกรม Computer Aided Thermodynamic Tables 2 (CATT2)	67

# สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 ตัวอย่างแสดงพื้นที่ที่อนุภาคสามารถเคลื่อนที่จากตำแหน่งเดิมไปตำแหน่งใหม่ โดยระยะสูงสุดที่เคลื่อนที่ได้คือ $\delta r_{\max}$	5
1.2 ตัวอย่างแสดงการเลือกตำแหน่งใหม่ของอนุภาค โดยขึ้นกับความน่าจะเป็น	6
1.3 ตัวอย่างแสดง periodic boundary condition สำหรับพื้นที่เป็นสี่เหลี่ยมจัตุรัส	8
1.4 แสดงตัวอย่างการใช้ minimum image convention (พิจารณาเส้นประสี่เหลี่ยม) ซึ่งเป็นการสร้างพื้นที่รอบอนุภาคอ้างอิง เพื่อให้มันเห็นอนุภาคอื่นที่ล้อมรอบได้ดีขึ้น	8
2.1 ฟังก์ชันแสดงพลังงานศักย์ตามระยะห่างต่างๆ ในสองรูปแบบ คือ square-well potential (ซ้าย) และ Lennard-Jones potential (ขวา)	10
2.2 ฟังก์ชันแสดงพลังงานศักย์ตามระยะห่างต่างๆ สำหรับ hard sphere	11
2.3 ฟังก์ชันแสดงพลังงานศักย์ตามระยะห่างต่างๆ สำหรับ LJ 12-6	12
2.4 แสดงการเรียงตัวของสอง dipoles พร้อมทั้งสัญลักษณ์ที่ใช้	13
3.1 ตัวอย่างการจัดเรียงตัวเริ่มต้นก่อนเริ่มการเคลื่อนที่ของอนุภาค (a) triangular lattice, (b) square lattice	18
3.2 แบบการกระจายแสงของ polycrystalline ice (ซ้าย) และ liquid water (ขวา)	19
3.3 ตัวอย่าง radial distribution function ทั่วไป	19
3.4 ภาพแสดง flow chart อธิบายวิธีการประมวลผล	23
4.1 แสดงความสัมพันธ์ของ $p^*$ และ $\rho^*$ ที่ $T^*$ ต่างๆ จากผลการจำลองระบบ เมื่อความหนาแน่นของระบบต่ำๆ	25
4.2 แสดงความสัมพันธ์ของ $p^*$ และ $\rho^*$ ที่ $T^*$ ต่างๆ จากผลการจำลองระบบ เมื่อความหนาแน่นสูงขึ้น	26
4.3 แสดงฟังก์ชัน $g(r)$ ของ Lennard Jones Fluids ที่อุณหภูมิเดียวกันแต่ต่างความหนาแน่น	26
4.4 แสดงฟังก์ชัน $g(r)$ ของ Lennard Jones Fluids ที่ความหนาแน่นเดียวกันแต่ต่างอุณหภูมิ	27
4.5 เปรียบเทียบค่าความดันที่ได้จากการจำลองระบบกับจากโปรแกรม CATT2 ของสารมีเซน ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน (a) $T^* = 0.7$ , (b) $T^* = 0.8$ , (c) $T^* = 0.9$ , (d) $T^* = 1.0$ , (e) $T^* = 2.0$ , และ (f) $T^* = 3.0$	28
4.6 เปรียบเทียบค่าความดันที่ได้จากการจำลองระบบกับจากโปรแกรม CATT2 ของน้ำ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน (a) $T^* = 0.7$ , (b) $T^* = 0.8$ , (c) $T^* = 0.9$ , และ (d) $T^* = 1.0$	30

- 4.7 เปรียบเทียบค่าความดันที่ได้จากการจำลองระบบกับจากโปรแกรม CATT2 ของสารมีเทน ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน (a)  $T^* = 0.7$ , (b)  $T^* = 0.8$ , (c)  $T^* = 0.9$ , (d)  $T^* = 1.0$ , (e)  $T^* = 2.0$ , และ (f)  $T^* = 3.0$  ที่ความหนาแน่นสูงขึ้น 32
- 4.8 เปรียบเทียบค่าความดันที่ได้จากการจำลองระบบกับจากโปรแกรม CATT2 ของน้ำ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน (a)  $T^* = 0.7$ , (b)  $T^* = 0.8$ , (c)  $T^* = 0.9$ , และ (d)  $T^* = 1.0$  ที่ความหนาแน่นสูงขึ้น 33
- 4.9 เปรียบเทียบค่าความดันที่ได้จากการจำลองระบบกับจากโปรแกรม CATT2 ของสารหลายชนิดที่อุณหภูมิ  $T^* = 2.0$  เดียวกัน (a) argon, (b) nitrogen, (c) oxygen, (d) methane, (e) ethylene, (f) ethane, (g) propane, และ (h) i-butane 35
- 5.1 ภาพการจำลองระบบในระดับโมเลกุล 36