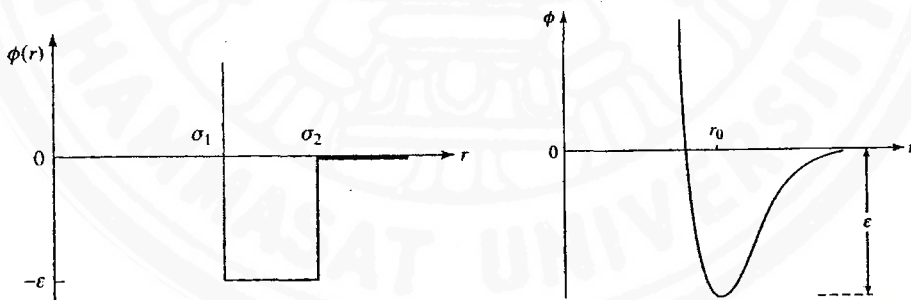


บทที่ 2

แบบจำลองพลังงานศักย์และการคำนวณหาความดัน

2.1 แบบจำลองพลังงานศักย์ (Model Potential)

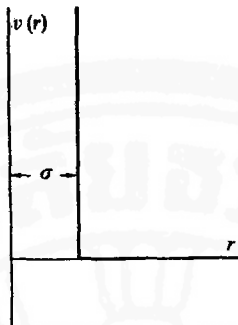
แบบจำลองพลังงานศักย์เป็นสิ่งสำคัญมากในการจำลองระบบโดยใช้คอมพิวเตอร์ เนื่องจากพลังงานศักย์ที่ใช้จะเป็นตัวแทนของแรงกระทำระหว่างกันของอนุภาคทั้งหมดในระบบ ดังจะเห็นได้จากงานวิจัยมากมายที่พยายามจะเสนอแบบจำลองที่อธิบายแรงกระทำระหว่างอนุภาคในระบบที่สนใจทั้งในสถานะก๊าซและของเหลวได้ดีที่สุด (Hirschfelder และคณะ, 1954) ซึ่งเป็นไปได้ว่ารูปแบบของแบบจำลองจะซับซ้อนมากขึ้นเรื่อยๆ และคำนวณได้ยากขึ้น เราอาจจำแนกแบบจำลองพลังงานศักย์ออกเป็นสองประเภทใหญ่ๆ ด้วยกัน คือ hard potential และ soft potential ขึ้นกับว่ามีขอบเขตของ exclusion area หรือไม่ เช่น อนุภาคสองอนุภาคอาจมี steric effect ทำให้ไม่มีส่วนใดซ้อนทับกันคือไม่มีส่วนใดที่อยู่ในพื้นที่เดียวกันหรือปริมาตรเดียวกันได้ ถ้าซ้อนทับกันไม่ได้เลยจะเรียกว่า hard potential อันได้แก่ hard sphere หรือ square-well เป็นต้น แต่ถ้าสามารถซ้อนทับกันได้บ้างจะเรียกว่า soft potential ซึ่งได้แก่ Lennard Jones 12-6 เป็นต้น เช่นตัวอย่างดังรูป



รูปที่ 2.1 ฟังก์ชันแสดงพลังงานศักย์ตามระยะห่างต่างๆ ในสองรูปแบบ คือ square-well potential (ซ้าย) และ Lennard-Jones potential (ขวา)

โดยทั่วไปส่วนประกอบของแบบจำลองพลังงานจะประกอบด้วยสองส่วนใหญ่ๆ คือ ส่วนที่แทนพลังงานผลักรัน และส่วนที่แทนพลังงานดึงดูดกัน แบบจำลองพลังงานที่ง่ายที่สุดคือ hard sphere

นั่นจะมีเพียงส่วนที่ผลลักันเท่านั้น คือ จะกันมิให้ปริมาตรของทรงกลมสองอันซ้อนทับกันได้ คือ พลังงานที่ระยะที่จุดศูนย์กลางของสองทรงกลมอยู่ห่างกันน้อยกว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางจะมีค่าเป็นอนันต์ และจะมีค่าเป็นศูนย์ที่จุดใด ๆ ที่เลขขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง (σ หรือ d) ไปแล้ว



รูปที่ 2.2 ฟังก์ชันแสดงพลังงานศักย์ตามระยะห่างต่างๆ สำหรับ hard sphere

อาจเขียนเป็นสมการ ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} u(r) &= \infty; & r \leq d \\ u(r) &= 0; & r > d \end{aligned} \quad \dots(2.1)$$

หรือเขียนในรูปปริมาณ ไร้มิติได้ว่า

$$\begin{aligned} u(r^*)/kT &= \infty; & r^* = \frac{r}{d} \leq 1 \\ u(r^*)/kT &= 0; & r^* = \frac{r}{d} > 1 \end{aligned} \quad \dots(2.2)$$

เมื่อ k คือ Boltzmann's factor และ T คืออุณหภูมิ

2.2 แบบจำลองพลังงานศักย์ Lennard Jones 12-6

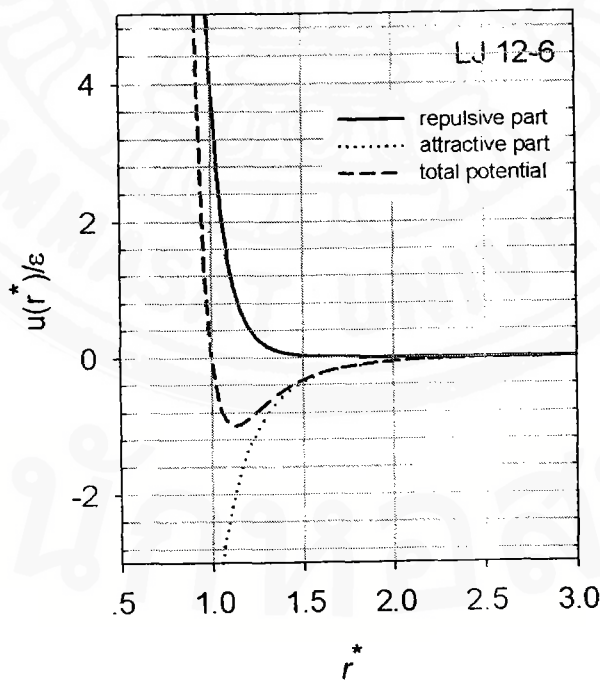
ในการศึกษานี้เราจะใช้แบบจำลองพลังงานศักย์ที่มีทั้งส่วนผลลักันและส่วนดึงดูดกัน ซึ่งเป็นแบบจำลองที่ง่าย ๆ คือ Lennard Jones 12-6 เพื่อเป็นแบบจำลองพลังงานศักย์ของโมเลกุลทรงกลมที่แทนโมเลกุลของสารใดๆ สมการ Lennard Jones 12-6 สามารถเขียนได้ดังนี้

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad \dots(2.3)$$

หรือ

$$u(r^*) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{1}{r^*} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r^*} \right)^6 \right] \quad \dots(2.4)$$

เมื่อ σ คือขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค หรือจะหมายถึงค่าของระยะห่างระหว่างสองอนุภาค r ที่ทำให้ฟังก์ชัน $u(r)$ เป็นศูนย์ ส่วน ε เป็นพลังงานต่ำสุดระหว่างอนุภาคสองอนุภาค จะใช้เป็นปริมาณที่ scale ระดับของพลังงานที่อนุภาคกระทำต่อกัน ส่วน r^* เป็นปริมาณไร้หน่วยคือระยะ r ที่ scale ด้วยขนาดของอนุภาค สมการ (2.4) แสดงเป็นกราฟได้ดังรูป 2.3 เส้นทึบแทนส่วนที่เป็นพลังงานผลักรัน (ค่าพลังงานศักย์เป็นบวก) เส้นจุดแสดงพลังงานดึงดูด (ค่าพลังงานศักย์เป็นลบ) และเส้นประแสดงผลรวมของส่วนผลึกและส่วนดึงดูด พลังงานศักย์รวมก่อนถึงระยะ $r^*=1.0$ จะแสดงส่วนที่ผลักรัน ที่จุด $r^*=1.0$ ค่าพลังงานศักย์เป็นศูนย์ และระยะที่มากกว่า $r^*=1.0$ จะแสดงส่วนที่ดึงดูดกัน ระยะที่ดึงดูดกัน ได้มากที่สุดคือระยะ r^* ที่ให้ค่า $u(r^*)$ ต่ำสุดคือ $u(r^*)=-\varepsilon$ ซึ่งได้ค่า $r^*=1.12$ เกินกว่านั้นแรงดึงดูดจะน้อยลงเรื่อยๆ ไม่มีแรงกระทำต่อกันอีกที่ระยะไกล

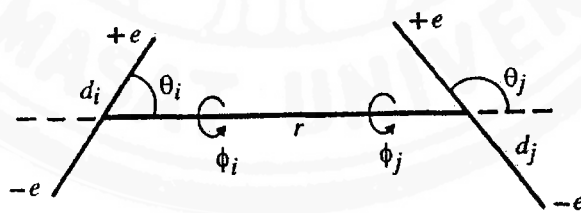


รูปที่ 2.3 ฟังก์ชันแสดงพลังงานศักย์ตามระยะห่างต่างๆ สำหรับ LJ 12-6

แบบจำลอง Lennard Jones 12-6 นี้เป็นแบบจำลองที่ใช้กันแพร่หลายอย่างมากในการอธิบายคุณสมบัติของความหนืดและความยืดหยุ่นในสาร และให้ผลที่ดีสำหรับอนุภาคที่มีขนาดเล็กและไม่มีขั้ว สำหรับอนุภาคที่มีขนาดใหญ่หรือมีขั้วได้ มีการพัฒนาแบบจำลองพลังงานโดยใช้ Lennard Jones ต่อไปเพื่อให้ได้ผลที่ดีขึ้น เช่น การใช้ Lennard Jones (n-6) ค่าของ n มีค่ามากกว่า 12 สำหรับเป็นตัวแทนพลังงานของ cyclohexane, n-hexane, n-hexadecane เป็นต้น ซึ่งมี dispersion interaction ที่เป็นแรงกระทำระหว่างโมเลกุล มีการเปรียบเทียบผลจากการทดลองกับผลจากการคำนวณโดยใช้แบบจำลองดังกล่าวเพื่อกำหนดค่า n ที่ให้ผลที่ดีที่สุด (Adamenko และคณะ, 2005) หรือสำหรับสารที่มีขั้ว ได้มีการสมมติว่าโมเลกุลของสารมีจุดศูนย์กลางที่ส่งแรงกระทำกัน 2 จุด (two-center Lennard Jones molecules) แทนที่จะเป็นจุดเดียวเหมือนแต่เดิม และนำแบบจำลองนี้มาใช้สำหรับสารที่ใช้ในระบบทำความเย็นต่างๆ เช่น R22 และ R152a เป็นต้น (Kriebel และ คณะ, 1998) แบบจำลองหนึ่งที่นิยมใช้สำหรับสารมีขั้วซึ่งพัฒนามาจาก LJ 12-6 มีชื่อว่า Stockmayer Potential โดยเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] - \frac{\mu_i \mu_j}{4\pi\epsilon_0 r^3} \left[2 \cos\theta_i \cos\theta_j - \sin\theta_i \sin\theta_j \cos(\phi_i - \phi_j) \right] \quad \dots(2.5)$$

โดยค่า μ ในที่นี้เป็นค่าของไดโพล โมเมนต์ (dipole moment) สำหรับโมเลกุลสองโมเลกุล ϵ_0 เป็นค่า dielectric permittivity ของสุญญากาศ ซึ่งมีค่า $8.85419 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$ และค่ามุม θ และ ϕ สามารถอธิบายได้โดยรูป 2.4 เมื่อ d แทน unit vector แสดงทิศทางของ dipoles



รูปที่ 2.4 แสดงการเรียงตัวของสอง dipoles พร้อมทั้งสัญลักษณ์ที่ใช้

จะเห็นว่าสมการของ Stockmayer ก็คือสมการของ Lennard Jones ซึ่งคือเทอมแสดง dispersion force รวมกับเทอมที่แสดงผลของ dipole-dipole interaction ซึ่งจำเป็นสำหรับสารมีขั้ว Gao และคณะ (1997, 1999) ได้นำแบบจำลองพลังงานศักย์ดังกล่าวได้นำมาใช้สำหรับสารทำความเย็นประเภท HCFC/HFC โดยศึกษาถึงสมดุลเฟสของไอและของเหลว (Vapor-Liquid equilibrium)

นอกจากนี้ Lin และคณะ (2004) ได้นำ Stockmayer มาใช้สำหรับศึกษาสมมูลเฟสของก๊าซพิษบางชนิด โดยใช้วิธีของ Gao และคณะ (1997) เพื่อนำมาประมาณหาค่าพารามิเตอร์ของ hydrogen sulfide, phosgene, และ nitrous oxide นอกจากเทอมที่เกี่ยวข้องกับ dipole-dipole interaction แล้ว ยังมีการพัฒนาเทอมที่แสดงผลของแรงต่าง ๆ อีก เช่น แรงที่เกิดจาก induced-dipole ซึ่งเกิดในสารไม่มีขั้ว รวมถึงสมการสำหรับแทนแรงที่เกิดจาก hydrogen bond เป็นต้น ความรู้เกี่ยวกับเรื่องแรงระหว่างโมเลกุลได้เขียนไว้อย่างละเอียดโดย Prausnitz และคณะ (1999) อย่างไรก็ตามในงานวิจัยชิ้นนี้จะศึกษาเพียงแค่แบบจำลองพลังงานศักย์แบบ Lennard Jones เท่านั้น

การประมาณหาค่าพารามิเตอร์ σ และ ϵ สำหรับใช้ในสมการของ LJ 12-6 นั้น ได้จากการเปรียบเทียบค่าคุณสมบัติของสารซึ่งคำนวณจากสมการที่รวมเอาสมการแบบจำลองพลังงานศักย์เข้าไปด้วยกับค่าที่ได้จากการทดลอง โดยใช้ linear regression คำนวณหาค่าความผิดพลาดที่เกิดขึ้นเมื่อแปรค่าพารามิเตอร์ทั้งสอง จุดที่ได้ค่าความผิดพลาดน้อยที่สุดจะได้ค่า σ และ ϵ ที่เป็นตัวแทนของสารนั้นๆ ดังนั้นค่าของ σ และ ϵ อาจมีการทำนายกันหลากหลายขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของสารที่ใช้ในการเปรียบเทียบและสมการที่อธิบายคุณสมบัติดังกล่าวด้วย ตัวอย่างคุณสมบัติที่นำมาเปรียบเทียบ เช่น ค่าของความหนืดของสาร (viscosity) (Bird และคณะ, 1960) และ ค่าของแรงตึงผิว (surface tension) ของสาร (Li และ Lu, 2001) เป็นต้น

ในที่นี้จะขอยกตัวอย่างการหาค่าพารามิเตอร์โดยใช้ค่าของความหนืดของสาร (Poling และคณะ, 2001) ซึ่งเป็นวิธีที่ได้มาซึ่งค่าพารามิเตอร์ที่เราใช้ในการศึกษานี้ (ค่าดังกล่าวอยู่ในตารางที่ 1 ในภาคผนวก 1) ทฤษฎีที่ใช้ถูกเสนอโดย Chapsman และ Enskog โดยอาศัยสมมติฐานสี่ประการ คือ (1) ก๊าซเจือจางพอที่จะเกิดการชนกันของสองโมเลกุลเท่านั้น (binary collision) (2) การเคลื่อนที่ของโมเลกุลระหว่างการชนกันนั้นสามารถอธิบายได้ด้วย classical mechanics (3) เกิดการชนแบบไม่เสียพลังงาน (elastic collision) และ (4) แรงกระทำระหว่างโมเลกุลจะพิจารณาเฉพาะระยะห่างระหว่างจุดศูนย์กลางของโมเลกุลเท่านั้น (นั่นคือสมมติว่าโมเลกุลเป็นทรงกลม) ดังนั้นจึงเป็นที่เข้าใจได้ว่าค่าพารามิเตอร์ที่จะได้เหมาะสมกับสารที่ความดันต่ำและอุณหภูมิสูง และจะยิ่งดีถ้าสารนั้นเป็นสารอะตอมเดี่ยว แต่ก็สามารถขยายไปถึงสารหลายอะตอมได้ จากทฤษฎีของ Chapsman และ Enskog จะสามารถเขียนสมการสำหรับความหนืดได้ดังต่อไปนี้

$$\mu = \frac{(26.69)(MT)^{1/2}}{\sigma^2 \Omega_v} \quad \dots(2.6)$$

เมื่อ μ คือ ความหนืด

M คือ น้ำหนักโมเลกุลของสาร

T คืออุณหภูมิของสาร

σ คือขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุล (เมื่อสมมติเป็นทรงกลม)

Ω_c คือ collision integral ซึ่งเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ จะแตกต่างกันเมื่อใช้แบบจำลองพลังงานศักย์ต่างกัน ค่าของฟังก์ชันนี้จะเป็น 1.00 เมื่อ โมเลกุลไม่มีแรงดึงดูดกันเลย ค่าของฟังก์ชันนี้สามารถหาได้ในหนังสืออ้างอิง (Bird และคณะ, 1960)

สำหรับค่าความหนืดของก๊าซสามารถหาข้อมูลได้จาก Handbook of Transport Property Data (Yaws, 1995) ซึ่งได้รวบรวมค่าความหนืด ค่าการนำความร้อน และค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของสาร ทั้งในสถานะของเหลวและก๊าซ โดยใช้วิธีต่างๆ กันทั้งโดยทฤษฎีและจากผลการทดลอง โดยแสดงความสัมพันธ์ของคุณสมบัติของสารเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ

$$\mu = A + BT + CT^2 \quad \dots(2.7)$$

โดยค่าของ A , B และ C เป็นค่าคงที่เฉพาะสารใดสารหนึ่ง สมการนี้จะใช้ได้ในช่วงอุณหภูมิที่ระบุไว้เท่านั้น

2.3 การคำนวณหาความดัน

เนื่องจากการจำลองระบบนั้น ระบบที่ใช้จะมีการกำหนดขนาด ดังนั้น แบบจำลองพลังงานศักย์จะเขียนได้ใหม่เป็น

$$\begin{aligned} u(r) &= u_{LJ/12-6}(r); & r \leq r_{cutoff} \\ u(r) &= 0; & r > r_{cutoff} \end{aligned} \quad \dots(2.8)$$

นั่นคือถ้าหากระยะห่างระหว่างโมเลกุลไม่เกิน r_{cutoff} จะใช้แบบจำลอง Lennard Jones 12-6 ถ้าเกินกว่านั้นจะค่าของพลังงานศักย์จะเป็นศูนย์ แต่จะมีการปรับค่าที่เรียกว่า tail correction ซึ่งกล่าวไว้ใน Frenkel และ Smit (1996)

$$u^{tail} = \frac{8}{3} \pi \rho \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{r_{cutoff}} \right)^9 - \left(\frac{1}{r_{cutoff}} \right)^6 \right] \quad \dots(2.9)$$

และถ้าหาค่าความดัน จะได้ว่า

$$P^{tail} = \frac{16}{3} \pi \rho^2 \left[\frac{2}{3} \left(\frac{1}{r_{cutoff}} \right)^9 - \left(\frac{1}{r_{cutoff}} \right)^3 \right] \quad \dots(2.10)$$

และจะสามารถคำนวณความดันได้จาก

$$P^* = \rho^* kT + \frac{1}{3} \frac{\sum_i \sum_{j>i} \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{r}}{V} \quad \dots(2.11)$$

เมื่อ P^* คือความดันของระบบ (reduced pressure)

ρ^* คือความหนาแน่นของระบบ (reduced density)

V คือปริมาตรของระบบ

$\mathbf{F}(\mathbf{r})$ คือเวกเตอร์ของแรงระหว่างโมเลกุล ซึ่งหาได้จาก $\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\frac{\partial u(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}}$

\mathbf{r} คือเวกเตอร์แสดงระยะห่างระหว่างสองโมเลกุล (separation)

เมื่อพิจารณาสมการ (2.11) จะเห็นว่า ส่วนแรกของความดันคือส่วนที่เกิดจาก ideal gas properties ในอีกส่วนหนึ่งคือเป็นผลมาจากแรงระหว่างโมเลกุลของสาร ดังในสมมติฐานที่ใช้ของ ideal gas law ที่ว่าโมเลกุลของสารเสมือนว่าเป็นจุด ไม่มีแรงกระทำใดๆ ต่อกัน ดังนั้นส่วนเทอมหลังจึงเป็นการปรับค่าของ ideal gas law ให้ถูกต้องยิ่งขึ้น การรวมแรงของโมเลกุลทำโดยการรวมแรงระหว่างคู่ของโมเลกุลทุกๆ คู่ในระบบ ดังจะเห็นว่าแบบจำลองพลังงานศักย์ก็เป็นแบบจำลองพลังงานระหว่างคู่ของโมเลกุลเช่นกัน

ขั้นตอนการจำลองระบบโดยใช้แบบจำลองพลังงานศักย์ Lennard Jones ได้อธิบายไว้อย่างละเอียดในบทต่อไป