

ความหนืดของไหลโซ่แบบแข็งโดยเทคนิคซิมูเลชันแบบพลศาสตร์เชิงโมเลกุล

จุไรวัลย์ รัตนะพิสิฐ¹ และ James F. Ely²

Abstract

Ratanapisit, J.¹ and Ely, J. F.²

Shear viscosity of hard chain fluids through molecular dynamics simulation techniques

Songklanakarinn J. Sci. Technol., 2005, 27(4) : 847-857

In this paper, we represent the viscosity of hard chain fluids. This study was initiated with an investigation of the equilibrium molecular dynamic simulations of pure hard-sphere molecules. The natural extension of that work was to hard chain fluids. The hard chain model is one in which each molecule is represented as a chain of freely jointed hard spheres that interact on a site-site basis. The major use of the results from this study lie in the future development of a transport perturbation theory in which the hard chain serves as the reference. Our results show agreement to within the combined uncertainties with the previous studies. Comparisons have also been made to a modified Enskog theory. Results show the failure of the Enskog theory to predict the high density viscosity and that the theory fails more rapidly with density as the chain length increases. We attribute this to a failure of the molecular chaos assumption used in the Enskog theory. Further comparisons are made to real fluids using the SAFT-MET and TRAPP approaches.

¹Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, 90112 Thailand. ²Chemical Engineering and Petroleum Refining Department, Colorado School of Mines, Golden, Colorado 80401, U.S.A.

¹Ph.D.(Chemical and Petroleum Refining Engineering), ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90112 ²Ph.D.(Chemical Engineering), Prof., Chemical Engineering and Petroleum Refining Department, Colorado School of Mines, Golden, Colorado 80401, U.S.A.

Corresponding e-mail: juraivan.r@psu.ac.th, jely@mines.edu

รับต้นฉบับ 7 กันยายน 2547 รับลงพิมพ์ 6 มกราคม 2548

As expected, the hard sphere model is not appropriate to estimate properties of real fluids. However, the hard sphere model provides the good starting point to serve as the reference basis to study chain molecule systems.

Key words : viscosity, molecular dynamics, hard chain fluids, Enskog theory, TRAPP, SAFT, perturbation theory

บทคัดย่อ

จุไรวัลย์ รัตนะพิสิฐ และ James F. Ely

ความหนืดของไหลโซ่แบบแข็งโดยเทคนิคซิมูเลชันแบบพลศาสตร์เชิงโมเลกุล

ว. สงขลานครินทร์ วทท. 2548 27(4) : 847-857

ในงานวิจัยนี้ ได้นำเสนอผลการศึกษาความหนืดเฉือนของของไหลโซ่แบบแข็ง โดยการศึกษาเริ่มต้นจากการใช้เทคนิคซิมูเลชันสมดุลแบบพลศาสตร์เชิงโมเลกุลหรือโมเลกูลาร์ไดนามิกส์ (equilibrium molecular dynamics simulations) กับระบบของไหลทรงกลมเดี่ยว (hard sphere fluids) แล้วจึงพัฒนาไปสู่ของไหลโซ่ที่มีความยาวเพิ่มขึ้นแบบจำลองโมเลกุลโซ่แบบแข็งประกอบด้วยทรงกลมแข็งที่เชื่อมต่อกันด้วยพันธะยืดหยุ่น การคำนวณจะอยู่บนพื้นฐานของแต่ละทรงกลมในโครงสร้างของโมเลกุล ผลการซิมูเลชันที่ได้จะถูกนำไปใช้ศึกษาขั้นสูงเพื่อพัฒนาทฤษฎีเพอร์เทอเบชัน (perturbation theory) ของการถ่ายโอนโดยใช้ของไหลโซ่แบบแข็งเป็นฐานอ้างอิง ในที่นี้ผลการทดลองจากซิมูเลชันจะถูกนำไปศึกษาเปรียบเทียบกับผลการทดลองจากการทำซิมูเลชันอื่น ๆ รวมทั้งศึกษาเปรียบเทียบกับทฤษฎีเอนสกอก (Enskog theory) และการประยุกต์ทฤษฎีเอนสกอก (modified Enskog theory) ด้วยเช่นกัน โดยพบว่าทฤษฎีเอนสกอกให้ความคลาดเคลื่อนสูงในการทำนายค่าความหนืดเฉือนเมื่อระบบมีความหนาแน่นสูง ความแม่นยำของทฤษฎีนี้จะลดลงอย่างรวดเร็วตามความหนาแน่นที่สูงขึ้นเมื่อความยาวของโซ่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเป็นเพราะสมมุติฐานชนิดโมเลกูลาร์เคออสของทฤษฎีเอนสกอกไม่เหมาะสม นอกจากนี้ผลการศึกษาซิมูเลชันของไหลโซ่แบบแข็งได้เปรียบเทียบกับผลที่ได้จากวิธีการแบบ TRAPP และแบบ MET-SAFT ซึ่งเป็นการประยุกต์ทฤษฎีเอนสกอกร่วมกับสมการสภาวะของ SAFT ผลการทดลองเป็นไปตามที่คาดการณ์ นั่นคือ แบบจำลองของไหลโซ่แบบแข็งไม่เหมาะที่จะนำไปใช้ทำนายค่าสมบัติของของไหลจริง อย่างไรก็ตามผลการทดลองของไหลโซ่แบบแข็งสามารถนำมาใช้เป็นฐานอ้างอิงเพื่อนำไปสู่การพัฒนาทฤษฎีเพอร์เทอเบชันของของไหลโซ่จริงได้ดี และจะเป็นจุดเริ่มต้นการพัฒนาแบบจำลองของของไหลโซ่ที่มีโครงสร้างซับซ้อนต่อไป

การพัฒนาทฤษฎีการทำนายสมบัติของไหลโซ่ (chain fluid) กำลังได้รับความสนใจอย่างต่อเนื่อง ทั้งนี้ของไหลโซ่จัดเป็นสารที่ประกอบด้วยอะตอมต่างๆ เชื่อมเรียงต่อกัน และมีความยืดหยุ่นในการเคลื่อนที่ โครงสร้างและพลศาสตร์โมเลกุลของไหลโซ่จะส่งผลต่อสมบัติระบบ ซึ่งความถี่การชนกันเองภายในโมเลกุลจะมีผลต่อสมบัติระบบเพิ่มขึ้นเมื่อความยาวโซ่มากขึ้น ดังนั้นการพัฒนาทฤษฎีของไหลโซ่ที่มีโครงสร้างซับซ้อนจึงต้องศึกษาพลศาสตร์ระดับโมเลกุล การใช้คอมพิวเตอร์ซิมูเลชันเพื่อศึกษาพลศาสตร์โมเลกุลของไหลโซ่ จะให้ข้อมูลทั้งด้านโครงสร้างและพฤติกรรมของโมเลกุลโซ่ โดยในที่นี้จะใช้

เทคนิคซิมูเลชันแบบพลศาสตร์เชิงโมเลกุล (molecular dynamics simulation technique) ซึ่งเป็นวิธีหนึ่งในวิธีเคมีคอมพิวเตอร์ที่นิยมใช้ในการคำนวณคุณสมบัติของสารที่สนใจ เพื่อศึกษาพฤติกรรมในระดับอะตอมของแต่ละโมเลกุล แล้วนำไปคำนวณหาค่าเฉลี่ยของคุณสมบัตินั้นๆ ของระบบ เพื่อเชื่อมโยงไปสู่ค่าคุณสมบัติในระดับมหภาคที่สามารถวัดได้ในระดับห้องปฏิบัติการ วิธีการนี้จะให้ข้อมูลในระดับนาโน (nano-scale) ซึ่งนิยมใช้ในการศึกษาและออกแบบด้านวัสดุศาสตร์ รวมทั้งสามารถใช้ทดสอบความถูกต้องของทฤษฎีที่พัฒนามาจากระเบียบวิธีวิเคราะห์ได้แบบจำลองทรงกลมแข็ง (hard sphere model)

เป็นแบบจำลองหนึ่งที่น่าใช้กันมาก เพื่อใช้เป็นฐานอ้างอิงในการศึกษาทฤษฎีเพอร์เทอเบชัน (perturbation theory) ทั้งนี้เพราะโครงสร้างโมเลกุลโซ่แบบแข็งเป็นส่วนสำคัญของพลศาสตร์พอลิเมอร์จริง ซึ่งได้รวมผลของการเชื่อมต่อกันของทรงกลมในโมเลกุลและปริมาตรจำกัดที่ไม่สามารถเกิดการหลอมนได้ โดยพบว่าแรงกระทำจากปริมาตรจำกัดที่ไม่สามารถเกิดการหลอมนจะมีผลต่อการทำนายค่าสมบัติที่ความหนาแน่นสูง นอกจากนี้ VACF (velocity autocorrelation function) ของของไหลโซ่แบบแข็งจะลดลงในลักษณะเหมือนกับของไหลทรงกลมแข็ง แต่ลดลงด้วยอัตราเร็วมากเมื่อความยาวโซ่เพิ่มขึ้น สำหรับการึกษาของไหลโซ่นั้น แบบจำลองทรงกลมแข็งจะถูกนำมาประยุกต์เพิ่มเติม เพื่อให้สามารถนำแต่ละทรงกลมมาเชื่อมเป็นโซ่ยาวได้ (Bishop, 1979; Denlinger, 1990; Rapaport, 1978; Rapaport, 1979; Smith, 1995) เช่น แบบจำลองพอลิเมอร์โซ่ ประกอบด้วยทรงกลมแข็งเรียงต่อกันคล้ายสร้อยลูกปัด แต่ละทรงกลมต่อเชื่อมถึงกันด้วยพันธะที่ยึดหยุ่นได้ผ่านศูนย์กลางของทรงกลม หรือแบบจำลองพอลิเมอร์โซ่ที่ประกอบด้วยทรงกลมแข็งเรียงต่อกันคล้ายสร้อยลูกปัด และแต่ละทรงกลมต่อเชื่อมถึงกันด้วยพันธะแบบสปริงฮาร์โมนิกผ่านศูนย์กลางของทรงกลม เป็นต้น

ความเหน็ดเป็นสมบัติการถ่ายโอนโมเมนตัม ซึ่งเป็นสมบัติตัวหนึ่งที่เกี่ยวข้องกับพลศาสตร์โมเลกุลโดยตรง สมการที่ใช้ทำนายความเหน็ดมีมากมาย เช่น สมการจากทฤษฎีเอนสคอก (Enskog theory) ที่พัฒนามาจากระบบที่ประกอบด้วยทรงกลมแข็งในสภาวะความหนาแน่นสูง สมการประยุกต์ของทฤษฎีเอนสคอก หรือ MET (modified Enskog theory) ที่รวมผลของแรงดึงดูดระหว่างกันในของไหลเข้าสู่ระบบ (Hanley, 1972) ซึ่งในที่นี้จะประยุกต์ใช้ผลจากสมการสภาวะของไหลโซ่ SAFT (statistically associating fluid theory) (Chapman และคณะ, 1989; Huang และ Radosz, 1990) นอกจากนี้ความเหน็ดเนียนสามารถคำนวณได้จากวิธีแบบ TRAPP (Ely, 1981; Ely และ Hanley, 1981) ซึ่งพัฒนามาจากทฤษฎีสภาวะสมนัย (corresponding states theory) เป็นต้น ถึงแม้ว่าจะมีสมการความเหน็ดเนียนมากมายก็ตาม แต่แทบทุกสมการจะมีข้อจำกัดในการใช้ทั้งสิ้น

งานวิจัยนี้ศึกษาความเหน็ดเนียนของไหลโซ่จะมุ่ง

เน้นในเฉพาะส่วนแบบจำลองทรงกลมแข็ง โดยจะประกอบด้วยสองส่วน คือ ส่วนแรกจะเป็นการสร้างข้อมูลการทดลองโดยการทำซิมูเลชัน โดยจะพิจารณาให้ครอบคลุมถึงช่วงบริเวณความหนาแน่นสูง สำหรับส่วนที่สองจะเปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้กับสมการความเหน็ดจากทฤษฎีเอนสคอก และวิธี MET-SAFT ซึ่งเป็นการใช้สมการประยุกต์ MET ร่วมกับสมการสภาวะ SAFT รวมทั้งเปรียบเทียบความเหน็ดที่ได้กับกับสมการความเหน็ดของไหลจริงโดยใช้วิธี TRAPP ทั้งนี้เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ที่จะพัฒนาทฤษฎีเพอร์เทอเบชัน ถึงแม้ว่างานวิจัยนี้จะเน้นไปเฉพาะกลุ่มของไหลโซ่ขนาดสั้นก็ตาม แต่สามารถนำหลักการไปประยุกต์ใช้ได้กับการึกษาของไหลโซ่ขนาดยาวได้

การซิมูเลชันพลศาสตร์เชิงโมเลกุล (Molecular Dynamics Simulations)

การซิมูเลชันทรงกลมแข็งและของไหลโซ่แบบแข็งถูกพัฒนาอย่างต่อเนื่อง (Alder and Wainwright, 1959; Erpenbeck, 1991; Frenkel and Smit, 1996; Haile, 1992) ทรงกลมแข็งเป็นแบบจำลองที่ไม่มีแรงกระทำต่อกันยกเว้นเมื่อเกิดการชนกันเท่านั้น โดยในระหว่างช่วงการชนนั้น ทรงกลมจะเคลื่อนที่เป็นเส้นตรงด้วยความเร็วคงที่ จนกระทั่งเมื่อเกิดการชนจึงมีการเปลี่ยนความเร็วและทิศทางของคู่อะตอมที่ชนกันนั้นๆ ดังนั้นการซิมูเลชันทรงกลมแข็งจะใช้ระเบียบวิธีการหาเวลาการชนครั้งใหม่ มากกว่าจะเป็นการหาวิถีการเคลื่อนที่ดังเช่นการซิมูเลชันอะตอมที่ไม่แข็งเกร็ง ตารางการคำนวณจะถูกสร้างขึ้นเพื่อหาเวลาที่น้อยที่สุดของคู่อะตอมที่จะเกิดการชนครั้งใหม่ ดังนั้นการคำนวณแทบทั้งหมดจึงเป็นพีชคณิต ในที่นี้พลศาสตร์ของไหลโซ่แข็งจะใช้แบบจำลองที่เสนอโดย Rapaport (1978) ดังนี้ โมเลกุลโซ่แข็งจะประกอบด้วยทรงกลมแข็งเกร็ง โดยแต่ละทรงกลมเชื่อมต่อกันด้วยพันธะเล็กๆ ที่ยึดหยุ่นความยาวได้ ทรงกลมแข็งเกร็งเหล่านี้เคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ ยกเว้นเฉพาะการเคลื่อนที่ที่ทำให้ทรงกลมแข็งเกิดการหลอมนซ้อน รวมทั้งการเคลื่อนที่ที่จะต้องไม่ทำให้ทรงกลมภายในโมเลกุลแตกแยกออกจากกันได้ นั่นคือ ไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ไกลเกินความยาวพันธะที่เชื่อมถึงกัน ข้อดีของแบบจำลองนี้ทำให้ประยุกต์ระเบียบวิธีทั่วไปของ

ทรงกลมแข็งเดี่ยวได้ โดยการเคลื่อนที่ระหว่างคู่ที่ติดกันนั้นสามารถใช้ระเบียบการคำนวณการเชื่อมต่อกันระหว่างทรงกลมแข็งที่แยกจากกันนั่นเอง

สำหรับการคำนวณความหนืดจากวิธีซิมูเลชันแบบสมมูลนั้น สามารถหาได้จากความสัมพันธ์ไอน์สไตน์ (Einstein relation) ซึ่งเป็นการคำนวณจากปริมาณกระจัดยกกำลังสอง สำหรับการหาความหนืดเฉือนในทิศทาง xy แสดงได้ดังนี้

$$\eta_{xy} = \frac{1}{V k_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \left\langle \sum_{j=1}^N [A_{xy}(t) - A_{xy}(0)]^2 \right\rangle \quad (1)$$

โดยที่เทอม A_{xy} แสดงได้ดังนี้

$$A_{xy}(t) = m \sum_i^N \dot{x}_i(t) y_i(t) \quad (2)$$

โดย η_{xy} เป็นความหนืดเฉือนในทิศทาง xy V เป็นปริมาตร m เป็นมวล T เป็นอุณหภูมิ t เป็นเวลา k_B เป็นค่าคงที่โบลซ์แมนน์ α_j เป็นตำแหน่ง r_i (โดย $\alpha = x, y, z$ และ $j = 1, \dots, N$) $\dot{\alpha}_j$ เป็นโมเมนตัมของอะตอม j ในแนว α (โดย $\alpha = x, y, z$ และ $j = 1, \dots, N$) และ N เป็นจำนวนของอนุภาคทั้งหมดที่มีอยู่ในเซลล์ปริมาตร อย่างไรก็ตามเนื่องจากข้อจำกัดเพื่อลดผลกระทบของผนังในเซลล์ปริมาตรทำให้เทอมการคำนวณในสมการที่ (1) จะต้องปรับให้สอดคล้องกับศักร์ของระบบที่เป็นแบบไม่ต่อเนื่อง ดังนั้นปริมาณกระจัดจะหาได้ดังสมการที่ (3)

$$A_{xy}(t) - A_{xy}(0) = \Delta A_{xy}(t) \approx m \sum_{\Delta t}^t \Delta t \sum_i^N \dot{x}_i(t) \dot{y}_i(t) + m \sum_{\Delta t}^t \Delta t \dot{x}_i(t) y_{ij}(t) \quad (3)$$

โดย τ เป็นช่วงเวลาการชนของคู่อะตอมที่ชนกัน ดังนั้นความหนืดเฉือนที่คำนวณจากปริมาณกระจัดยกกำลังสองจึงหาได้จากการแทนสมการที่ (3) ลงในสมการที่ (1) นอกจากนี้เพื่อความสะดวกการซิมูเลชันแล้ว ตัวแปรที่เกี่ยวข้องจะเป็นตัวแปรไร้มิติ ดังนี้

$$\eta_R = \frac{\eta}{\left(\frac{k_B T}{m \sigma^2}\right)^{1/2} \frac{m}{\sigma}} \quad (4)$$

โดย η_R เป็นความหนืดลดทอน (reduced shear viscosity) ในทำนองเดียวกัน เวลาลดทอนจะแสดงได้เป็น

$$t_R = \sqrt{\frac{k_B T}{m \sigma^2}} \quad (5)$$

โดย t_R เป็นเวลาลดทอน (reduced time) และ σ เป็นเส้นผ่านศูนย์กลางของทรงกลมแข็ง

ทฤษฎีจลน์ของก๊าซและของไหลที่มีความหนาแน่นสูง (Kinetics Theory of Gases and Dense Fluids)

เมื่อระบบก๊าซเจือจางประกอบด้วยโมเลกุลเดี่ยวที่เหมือนกันและมีแรงกระทำต่อกันแล้วนั้น โมเลกุลจะใช้เวลาส่วนใหญ่ในการเคลื่อนที่อย่างอิสระ การชนส่วนใหญ่จะเป็นแบบคู่ทวิภาค การคำนวณสมบัติระบบจึงสามารถใช้สมมุติฐานแบบโมเลกุลาร์เคออส (molecular chaos) และขนาดโมเลกุลมีค่าน้อยกว่าระยะทางที่เคลื่อนที่ได้ในระหว่างช่วงการชน (mean free path) โดย Chapman และ Enskog ได้แสดงชุดคำตอบของสมการโบลซ์แมนสำหรับสมการความหนืดของก๊าซเจือจางแสดงได้ดังนี้

$$\eta_0 = \frac{5}{16\sqrt{\pi}} \left[\frac{\sqrt{m k_B T}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)}(T)} \right] \quad (6)$$

โดย η_0 เป็นความหนืดของก๊าซเจือจาง (mPa·s) m เป็นมวล (kg) k_B เป็นค่าคงที่โบลซ์แมน 1.38048×10^{-23} J/K T เป็นอุณหภูมิ (K) σ เป็นเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุล (m) และ $\Omega^{(2,2)}$ เป็นอินทิกรัลการชนซึ่งเป็นตัวแปรไร้มิติและเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ

Enskog ได้ประยุกต์สมมุติฐานของระบบก๊าซเจือจางมาใช้กับก๊าซและของเหลวที่มีความหนาแน่นสูง โดยทฤษฎีเอนสกอกได้เสนอแนวทางดังนี้ ระบบประกอบด้วยทรงกลมแข็งที่อยู่ด้วยกันแน่น พฤติกรรมของทรงกลมแข็งที่มีความหนาแน่นสูงจะคล้ายกับระบบที่มีความหนาแน่นต่ำ ยกเว้นเฉพาะอัตราการชนที่เพิ่มขึ้น โดยอัตราการชนขึ้นกับฟังก์ชันเรเดียลดิสทริบิวชัน (radial distribution function) สมการความหนืดเฉือนของทฤษฎีเอนสกอกแสดงได้ดังนี้

$$\eta_E = b \rho \left(\frac{1}{b \rho \chi} + 0.8 + 0.761 b \rho \chi \right) \quad (7)$$

โดย η_E เป็นความหนืดเฉือน (mPa·s) b เป็นปริมาตรที่ถูกจำกัด (cm³/mol) จากกลุ่ม N โมเลกุลที่มีขนาดเส้น

ผ่านศูนย์กลาง σ อยู่ในระบบ (excluded volume) ซึ่งหาได้ดังนี้ $b = 2\pi N_A \sigma^3/3$ และ ρ เป็นความหนาแน่น (mol/cm³) N_A เป็นเลขอาโวกาโดร และ χ เป็นฟังก์ชันเรเดียมลิตสทริบิวชันและเป็นตัวแปรไร้มิติ ซึ่งหาได้จากสมการที่ (8)

$$b\rho\chi = Z - 1 = \frac{PV}{RT} - 1 \quad (8)$$

โดย Z เป็นแฟกเตอร์การอัด (compressibility factor) P เป็นความดัน และ R เป็นค่าคงที่ของก๊าซ

ทฤษฎีเอนสคอกมีข้อจำกัดในการที่จะนำไปใช้กับก๊าซจริง เพราะก๊าซจริงมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่มีผลต่อระบบ ดังนั้นจึงได้มีการปรับทฤษฎีเอนสคอก (Hanley, 1972) โดยใช้ความดันเทอร์มัล (thermal pressure) แทนความดัน P เพื่อนำผลแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลเข้ามาคำนวณ ดังนี้

$$b\rho\chi = \frac{1}{\rho RT} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho \right] - 1 = T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_\rho + Z - 1 \quad (9)$$

สมการที่ (9) คือสมการเอนสคอกประยุกต์ หรือ MET และ b สามารถหาได้จากสัมประสิทธิ์ไวเรียลลำดับสอง (second virial coefficient) ดังนี้

$$b = B + T \left(\frac{dB}{dT} \right)_\rho \quad (10)$$

โดยที่ B เป็นสัมประสิทธิ์ไวเรียลลำดับสอง

สมการความหนืดเฉือน (Shear Viscosity Predictive Equations)

Ely และ Hanley (1981) ได้เสนอวิธีการคำนวณสมบัติการถ่ายโอนของของไหลจริง โดยเสนอหลักการแบบ TRAPP ซึ่งเป็นสมการที่พัฒนามาจากทฤษฎีสภาวะสมนัย ซึ่งความหนืดของไหลที่สนใจจะมีความสัมพันธ์กับความหนืดของไหลอ้างอิง สำหรับสมการความหนืดของสารบริสุทธิ์โดยวิธี TRAPP แสดงได้ดังนี้

$$\eta_j(\rho, T) = \eta_R(\rho_R, T_R) F_\eta \quad (11)$$

โดย η_j เป็นความหนืดของสารที่สนใจ ρ เป็นความหนาแน่นเชิงโมล และตัวห้อย R แสดงค่าของไหลอ้างอิง

ซึ่งความหนืดและสมบัติอื่นๆ ของของไหลอ้างอิงหาได้จากสมการที่มีความแม่นยำสูง สำหรับภาวะอ้างอิงหาได้จากสภาวะสมนัย โดย $T_0 = T/f$ และ $\rho_0 = \rho h$ ดังนี้

$$f = \frac{T_c}{T_c^R} \left[1 + (\omega - \omega^R)(0.05203 - 0.7498 \ln T_r) \right] \quad (12)$$

$$h = \frac{\rho_c^R}{\rho_c} \frac{Z_c^R}{Z_c} \left[1 - (\omega - \omega^R)(0.1436 - 0.2822 \ln T_r) \right] \quad (13)$$

และ

$$F_\eta = \left(\frac{M}{44.094} f \right)^{1/2} h^{-2/3} \quad (14)$$

โดย ω เป็นแฟกเตอร์อะเซนดริก T_r เป็นอุณหภูมิลดทอน (reduced temperature) M เป็นน้ำหนักโมเลกุล ตัวห้อย c แสดงสภาวะที่จุดวิกฤติ และตัวห้อย R แสดงค่าของไหลอ้างอิง สำหรับ f และ h และ F_η เป็นค่าไร้มิติ

สำหรับสมการสภาวะ SAFT ซึ่งเป็นรูปแบบหนึ่งในการใช้ทฤษฎีเพอร์เทอเบชันของโมเลกุลโซ่ สมการ SAFT แสดงในเทอมพลังงานเฮมโวลต์ซเป็นดังนี้

$$a^{res} = a^{HS} + a^{chain} + a^{asso} + a^{disp} \quad (15)$$

โดยที่ a เป็นพลังงานเฮมโวลต์ซ สำหรับตัวห้อยมีความหมายดังนี้ res เป็นสมบัติตกค้าง (residual property) HS เป็นผลของแรงผลักแบบทรงกลมแข็ง $chain$ เป็นผลของการเชื่อมต่อนะหว่างอะตอมในโมเลกุล $asso$ เป็นผลจากแรงกระทำเฉพาะ เช่น แรงจากพันธะไฮโดรเจน เป็นต้น ซึ่งในที่นี้ a^{asso} จะเป็นศูนย์ เพราะโมเลกุลของไหลจะไม่มีแรงพิเศษอื่นใด และ $disp$ เป็นผลจากดิสเพอร์ชัน (dispersion) สำหรับพลังงานเฮมโวลต์ซของแต่ละส่วนแสดงได้ดังนี้

$$\frac{a^{HS}}{RT} = m \frac{4y - 3y^2}{(1-y)^2} \quad (16)$$

$$\frac{a^{chain}}{RT} = (1-m) \frac{2-y}{2(1-y)^3} \quad (17)$$

$$\frac{a^{disp}}{RT} = m \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^9 D_{ij} \left(\frac{u}{k_B T} \right)^i \left(\frac{y}{y_0} \right)^j \quad (18)$$

โดย m เป็นจำนวนส่วนที่ต่อเชื่อมกันในโมเลกุลโซ่และเป็นตัวแปรไร้มิติ y เป็นความหนาแน่นลดทอนของไหล (reduced fluid density) หรือเซกเมนต์แพกกิงแฟรคชัน (segment packing fraction) และเป็นตัวแปรไร้มิติ ซึ่งหาได้จาก

$$y = \frac{\pi N}{6} \rho m d^3 \quad (19)$$

โดย ρ เป็นความหนาแน่นเชิงโมล (mol/cm^3) d เป็นเส้นผ่านศูนย์กลางประสิทธิผลของโมเลกุล (\AA) และเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ สำหรับ D_{ij} เป็นค่าคงที่ (universal constants) ที่เสนอโดย Chen และ Kregleski (1977) u/k เป็นพลังงานที่แต่ละส่วนกระทำต่อกัน (K) และเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ และ $y_0 = 0.74048$ ในที่นี้ค่าความดันและแฟกเตอร์การอัดจะคำนวณจากสมการสถานะ SAFT โดยใช้ความสัมพันธ์ของเทอร์โมไดนามิกส์ของพลังงานเฮมโฮลต์ดักคังเพื่อหาเทอมของ $T(\partial P/\partial T)_V$ และสัมประสิทธิ์ไวเรียลลำดับที่สอง เพื่อนำไปใช้ในสมการประยุกต์ของเอนสคอก MET

การทดลองซิมูเลชัน

ระบบที่ใช้ในการศึกษาประกอบด้วยจำนวนโมเลกุลโซ่ N_c โมเลกุล โดยแต่ละโมเลกุลประกอบด้วยทรงกลมแข็งที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเป็น σ และแต่ละทรงกลมเชื่อมต่อกันด้วยพันธะขนาดเล็กๆ ที่ยึดหยุ่นและขยับเลื่อนได้ โดยพันธะนี้จะเชื่อมผ่านศูนย์กลางของแต่ละทรงกลมสำหรับพันธะที่เชื่อมระหว่างทรงกลมแข็งจะสามารถเลื่อนได้อย่างอิสระในระยะ δ ถึง $(1+\delta)\sigma$ โดย δ แสดงความถี่ของการชนกันระหว่างส่วนที่ติดกันในโมเลกุล ซึ่งจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อค่า δ ลดลง อย่างไรก็ตามหากค่า δ มีค่าน้อยเกินไปแล้ว จะส่งผลให้พลศาสตร์ของโมเลกุลโซ่เป็นผลมาจากการชนระหว่างทรงกลมแข็งที่ติดกันในโมเลกุลมากกว่า ในที่นี้การซิมูเลชันจะดำเนินการตามหลักการของ Alder และ Wainwright (1959), Rapaport (1978) และ Smith และคณะ (1995) สำหรับค่า δ จะกำหนดให้เป็น 0.1 ตามผลการศึกษาค่าแฟกเตอร์การอัดของไหลโซ่แข็งโดย Delinger และ Hall (1990)

การซิมูเลชันโมเลกุลโซ่จะประกอบด้วยสี่แบบคือ ทรงกลมแข็งเดี่ยวหรือ 1-mers ไดเมอร์หรือ 2-mers

ทรงกลมแข็งสี่หรือ 4-mers และทรงกลมแข็งแปดหรือ 8-mers ตามลำดับ อุณหภูมิรีดิวซ์จะกำหนดเป็นหนึ่งและความหนาแน่นจะแปรเปลี่ยนเพื่อให้ครอบคลุมในช่วงสถานะที่เป็นของไหล สำหรับจำนวนทรงกลมแข็งมีค่าคงที่เป็น 512 โดยอนุภาคเหล่านี้จะถูกจัดลงในเซลล์ปริมาตรค่าแฟกคิงแฟรคชัน (packing fraction) ของระบบจะขึ้นกับความหนาแน่น และหาได้ดังนี้

$$\phi = \frac{\pi N \sigma^3}{6V} = \frac{\pi \rho^*}{6} \quad (20)$$

โดย ϕ เป็นแฟกคิงแฟรคชัน N เป็นจำนวนอนุภาคในเซลล์ V เป็นปริมาตรของเซลล์ปริมาตร σ เป็นเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค ρ^* เป็นจำนวนความหนาแน่น (number density)

เวลาการซิมูเลชันจะแปรเปลี่ยนไปตามความยาวโมเลกุลโซ่ ทั้งนี้เนื่องจากโมเลกุลโซ่ที่ยาวขึ้น จะต้องใช้เวลาคำนวณหรือรีแลกซ์นานขึ้นด้วยเช่นกัน สำหรับการคำนวณสมบัติระบบ เช่น อุณหภูมิ พลังงาน และความหนืดเฉือน (ในที่นี้การคำนวณแสดงในเทอมของความหนืดเฉือนรีดิวซ์) จะอยู่บนฐานการคำนวณของแต่ละทรงกลมในโมเลกุล โดยวิธีการซิมูเลชันมีดังนี้ ที่สภาวะเริ่มต้นนั้นโครงสร้างระบบทั้งตำแหน่งและความเร็วจะถูกสร้างจากนั้นตารางโครงสร้างระบบทั้งของอะตอมและอะตอมข้างเคียงจะถูกสร้างขึ้นเพื่อหาอะตอมข้างเคียงที่ใกล้ที่สุด พร้อมสร้างตารางการชนเฉพาะคู่อะตอมที่ใกล้กันเท่านั้น ถ้าการชนเกิดระหว่างอะตอมที่อยู่ในโมเลกุลเดียวกันแล้ว จะต้องพิจารณาเพิ่มเติมสำหรับกรณีการชนที่อาจเป็นผลมาจากพันธะที่ยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมเหล่านั้นเคลื่อนที่ห่างกันตามความยาวพันธะ ตารางการคำนวณจะถูกนำมาเปรียบเทียบระหว่างคู่ชนต่างๆ โดยคู่ชนที่จะเกิดขึ้นต่อไปจะต้องเป็นคู่ชนที่ใช้เวลาการชนต่ำสุด สำหรับภายหลังการชนนั้นตำแหน่งและความเร็วของคู่ชนนั้นๆ เท่านั้นที่ต้องมีการคำนวณใหม่ซ้ำ ในขณะที่อะตอมอื่นๆ ยังคงมีความเร็วคงที่ยกเว้นจะต้องคำนวณหาตำแหน่งที่เปลี่ยนไปในช่วงระหว่างการชนที่ได้เคลื่อนที่ไป จากนั้นปรับตารางโครงสร้างระบบเพื่อหาความเป็นไปได้ของคู่ชนคู่ใหม่

สำหรับตัวแปรทางพลศาสตร์จะถูกเก็บเป็นช่วงๆ เช่น ทุก n ครั้งของการคำนวณ การซิมูเลชันจะดำเนินการต่อไปโดยวนซ้ำกระบวนการข้างต้นไปจนกระทั่งครบตาม

ต้องการ ในการทดลองซิมูเลชันจะแบ่งการคำนวณออกเป็น 10 ช่วงใหญ่ โดยช่วงจะอิสระต่อกัน ดังนั้นข้อมูลที่ได้ทั้ง 10 ค่าจะประมาณเป็นการแจกแจงแบบเกาส์เซียน (approximate Gaussian distribution) ทั้งนี้เพื่อลดความคลาดเคลื่อนในการคำนวณ สำหรับแบบจำลองโมเลกุลโซ่แข็งและการกระทำระหว่างอนุภาค-อนุภาค เป็นดังที่แสดงไว้ใน Figure 1

ผลการศึกษา

Figure 2 แสดงความหนืดเฉือน เมื่อค่าแพกกิ้งแฟรคชันเป็น 0.38 จะเห็นว่าเวลาผ่อนคลายจะเพิ่มขึ้นตามจำนวนโซ่ที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของความถี่การชนภายในโมเลกุล สำหรับ Table 1 แสดงผลการคำนวณความหนืดเฉือนของโมเลกุลโซ่ และ Figure

3-6 แสดงการเปรียบเทียบค่าที่ได้จากการซิมูเลชันในงานนี้เทียบกับผลการทดลองของ Alder และ Wainwright (1959) และผลการทดลองของ Smith และคณะ (1995) พบว่าเมื่อค่าแพกกิ้งแฟรคชันคงที่แล้ว ความหนืดเฉือนจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความยาวโซ่เพิ่มขึ้น และเมื่อความยาวโซ่ของโมเลกุลคงที่แล้ว จะพบว่าความหนืดเฉือนเพิ่มขึ้นเมื่อค่าแพกกิ้งแฟรคชันเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เป็นผลมาจากการชนที่เพิ่มขึ้นระหว่างโมเลกุลและภายในโมเลกุล ส่งผลให้อัตราการถ่ายโอนโมเมนตัมเพิ่มขึ้นอัตโนมัติ

สำหรับ Figure 7-10 แสดงผลการเปรียบเทียบระหว่างความหนืดเฉือนจากการทำซิมูเลชันเทียบกับค่าที่ได้จากทฤษฎีเอนสคอก ดังสมการที่ (7) โดยพบว่าผลการทดลองที่ความหนาแน่นสูงมีความแตกต่างกันอย่างมากทั้งโมเลกุลเดี่ยวและโมเลกุลโซ่ นอกจากนี้เมื่อความยาวของโซ่เพิ่มขึ้น ความแตกต่างระหว่างความหนืดเฉือนทั้งสอง

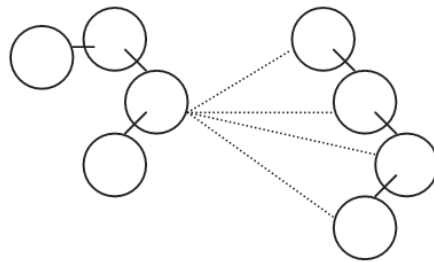


Figure 1. Hard chain model and their site-site interactions with different chain molecules.

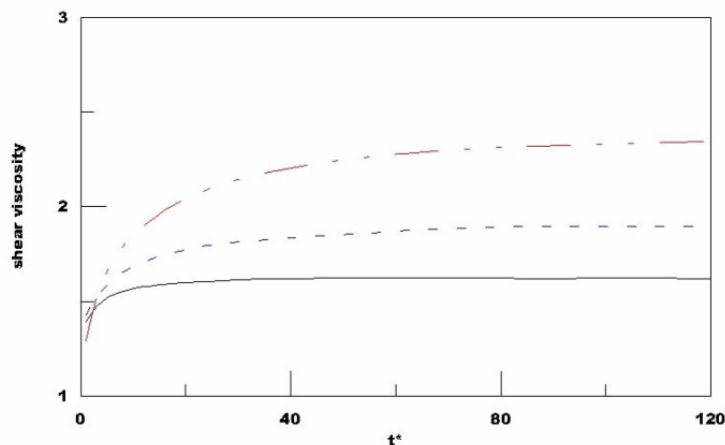


Figure 2. Reduced shear viscosity as a function of reduced time t^* at packing fraction 0.38. (—) hard sphere, (---) 2-mers, (-.-.-) 4-mers.

Table 1. Reduced shear viscosity simulation results for hard sphere chain fluids.

| packing fraction | hard sphere fluids | hard sphere dimer fluids | hard sphere 4-mer fluids | hard sphere 8-mer fluids |
|------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 0.10 | 0.26 | 0.17 | 0.13 | 0.11 |
| 0.15 | 0.33 | 0.24 | 0.26 | 0.39 |
| 0.20 | 0.36 | 0.33 | 0.38 | 0.43 |
| 0.25 | 0.49 | 0.52 | 0.59 | 0.72 |
| 0.27 | 0.59 | 0.64 | 0.72 | 1.03 |
| 0.28 | 0.63 | 0.68 | 0.81 | 1.14 |
| 0.29 | 0.68 | 0.71 | 0.88 | 1.21 |
| 0.30 | 0.72 | 0.77 | 0.92 | 1.42 |
| 0.31 | 0.81 | 0.84 | 0.97 | 1.82 |
| 0.32 | 0.96 | 0.96 | 1.06 | 1.80 |
| 0.33 | 1.02 | 1.17 | 1.37 | 2.10 |
| 0.34 | 1.09 | 1.32 | 1.48 | 2.38 |
| 0.35 | 1.15 | 1.44 | 1.57 | 2.75 |
| 0.36 | 1.34 | 1.55 | 1.80 | 3.19 |
| 0.37 | 1.42 | 1.66 | 2.17 | 3.41 |
| 0.38 | 1.56 | 1.89 | 2.39 | 4.29 |
| 0.39 | 1.60 | 2.08 | 2.78 | 4.62 |
| 0.40 | 1.77 | 2.15 | 2.98 | 5.01 |
| 0.41 | 1.89 | 2.39 | 3.25 | 5.90 |
| 0.42 | 2.19 | 2.65 | 3.52 | 6.83 |
| 0.43 | 2.41 | 2.97 | 4.35 | 8.45 |
| 0.44 | 2.75 | 3.58 | 4.9 | 9.92 |
| 0.45 | 3.06 | 4.10 | 6.2 | 11.05 |
| 0.47 | 5.42 | — | — | — |
| 0.48 | 6.20 | — | — | — |

วิธีนี้จะพบเช่นกันในช่วงความหนาแน่นต่ำ ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากสมมุติฐานโมเลกุลอาร์เคออสในช่วงความหนาแน่นสูงก็ได้ รวมทั้งเมื่อความยาวโซ่เพิ่มขึ้น (เมื่อเปรียบเทียบกับทรงกลมเดี่ยว) แล้วนั้น การชนกันระหว่างอะตอมของโมเลกุลโซ่จะมีความแตกต่างมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ การชนกันระหว่างโมเลกุลทรงกลมเดี่ยว ดังนั้นแบบจำลองของทฤษฎีเอนสคอกจึงควรมีเทอมที่เกี่ยวข้องกับโครงสร้างโมเลกุลโซ่ด้วยเช่นกัน

สำหรับการเปรียบเทียบผลที่ได้กับวิธีการแบบ TRAPP โดยใช้สมบัติของไหลจริงของมีเทน อีเทน นอร์มัลบิวเทน และนอร์มัลออกเทน เปรียบเทียบกับของไหลทรงกลมแข็งเดี่ยว 2-mers 4-mers และ 8-mers โดยความหนืดเฉือนจากวิธีการของ TRAPP จะเพิ่มขึ้นเมื่อจำนวนโซ่เพิ่มขึ้น ถึงแม้ว่าแนวโน้มการเปลี่ยนแปลง

ของความหนืดเฉือนของทั้งสองวิธีจะคล้ายกันก็ตาม แต่ค่าความหนืดเฉือนที่ได้มีความแตกต่างกันอย่างชัดเจน นอกจากนี้ความหนืดเฉือนของไหลทรงกลมแข็งเดี่ยวมีค่าสูงกว่าความหนืดเฉือนโดยวิธีการแบบ TRAPP โดยตลอด ซึ่งแสดงถึงแนวโน้มความเป็นไปได้ที่จะใช้แบบจำลองทรงกลมแข็งเดี่ยวในทฤษฎี MET ได้ รวมทั้งความหนืดเฉือนของไหลโซ่แข็งจะมีค่าต่ำกว่า (อย่างเป็นทางการ) เมื่อเทียบกับความหนืดเฉือนของไหลจริงอย่างชัดเจน โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อความยาวโซ่เพิ่มขึ้น ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าของไหลโซ่แข็งมีแนวโน้มความเป็นไปได้ที่จะใช้เป็นฐานหลักเพื่อพัฒนาทฤษฎีเพอร์เทอร์เรชันได้ สำหรับการเปรียบเทียบผลที่ได้กับวิธีการแบบ MET-SAFT พบว่าความหนืดเฉือนจากวิธีการแบบ TRAPP ให้ค่าใกล้เคียงกับวิธีการของ MET-SAFT แต่จะมีค่าสูงกว่าความหนืดเฉือนที่

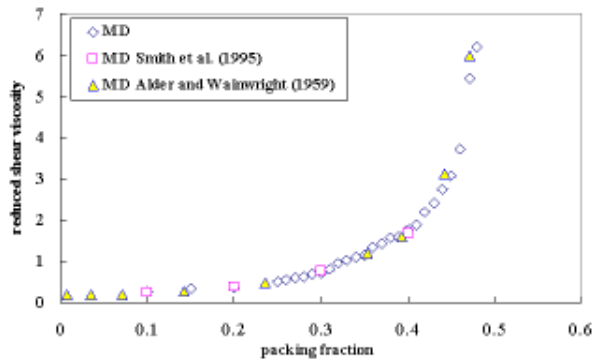


Figure 3. Reduced shear viscosity of hard sphere fluid as a function of packing fraction.

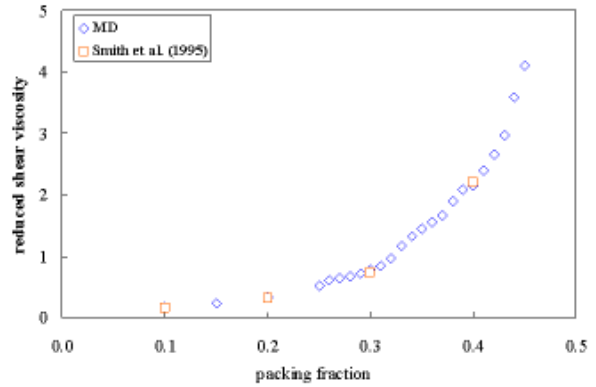


Figure 4. Reduced shear viscosity of hard sphere dimer fluids as a function of packing fraction.

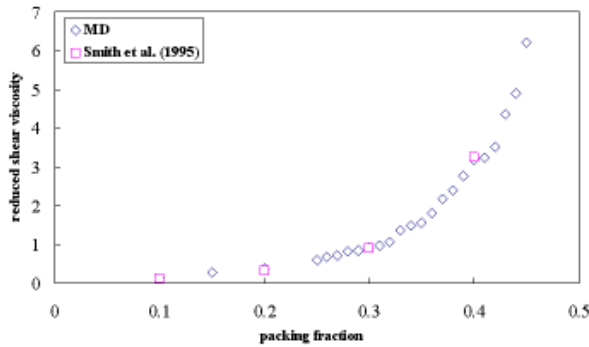


Figure 5. Reduced shear viscosity of hard sphere 4-mer fluids as a function of packing fraction.

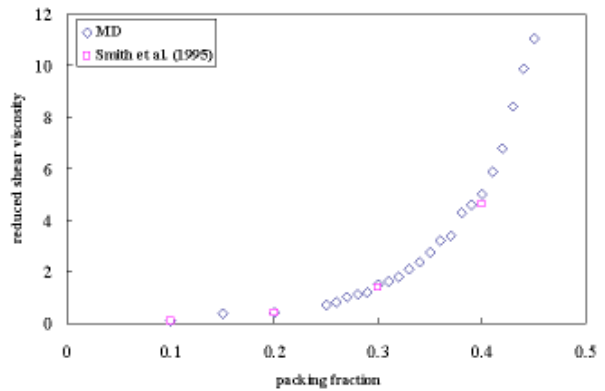


Figure 6. Reduced shear viscosity of hard sphere 8-mer fluid as a function of packing fraction.

ได้จากการซิมูเลชันมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อจำนวนโซ่สูงขึ้น ความหนืดเฉือนของโมเลกุลโซ่จากการซิมูเลชันจะมีค่าต่ำกว่าความหนืดเฉือนจากวิธีการ MET-SAFT อย่างเป็นระบบ ยกเว้นเฉพาะความหนืดเฉือนของไหลทรงกลมแข็งที่มีสูงมากในช่วงความหนาแน่นสูง ซึ่งแสดงถึงแนวโน้มความเป็นไปได้ในการใช้ของไหลโซ่แข็งเป็นฐานหลักในการพัฒนาทฤษฎีเพอร์เทอบชันได้ สำหรับความหนืดเฉือนที่ได้จากทฤษฎีเอนสคอกจะให้ค่าอยู่ระหว่างกลางของของไหลจริงเทียบกับของไหลโซ่จากการซิมูเลชัน

จากผลการทดลองข้างต้น แสดงถึงความเป็นไปได้ที่จะปรับทฤษฎีเอนสคอกสำหรับโมเลกุลโซ่ได้ โดยความถี่การชนของทรงกลมในโมเลกุลจะเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อ

สมบัติระบบ ดังนั้นการศึกษาในขั้นตอนต่อไปจะต้องทำซิมูเลชันเพื่อเก็บข้อมูลการชนของระบบที่เกิดขึ้นภายในเซลล์ปฐภูมิ เนื่องจากสมมุติฐานของทฤษฎีเอนสคอกแสดงถึงอัตราการชนที่เกิดขึ้นในระบบที่มีความหนาแน่นสูงมีความแตกต่างจากระบบที่มีความหนาแน่นต่ำด้วยแพกเตอร์ของเรเดียลดิสทริบิวชัน ซึ่งขึ้นกับโครงสร้างของไหลและเกี่ยวข้องกับตำแหน่งโมเลกุล จะเห็นได้ว่าทฤษฎีเอนสคอกให้ความคลาดเคลื่อนสูงเมื่อความยาวโซ่เพิ่มขึ้น เมื่อความยาวโซ่มากขึ้น การชนกันของระบบจะเป็นผลมาจากการชนกันระหว่างอะตอมภายในโมเลกุลเดียวกันมากกว่าการชนระหว่างโมเลกุล ดังนั้นฟังก์ชันเรเดียลดิสทริบิวชันจะเพิ่มขึ้นมากเมื่อความยาวโซ่เพิ่มขึ้น

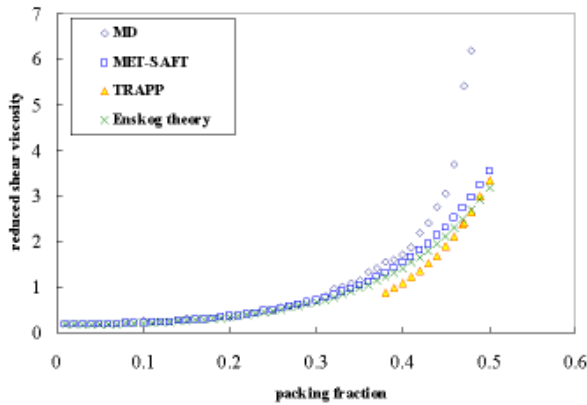


Figure 7. Comparison of reduced shear viscosity as a function of packing fraction of hard sphere fluid to other predictive models.

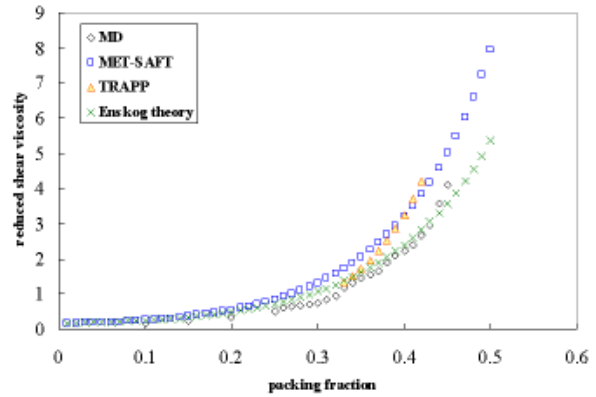


Figure 8. Comparison of reduced shear viscosity as a function of packing fraction of hard sphere dimer fluid to other predictive models.

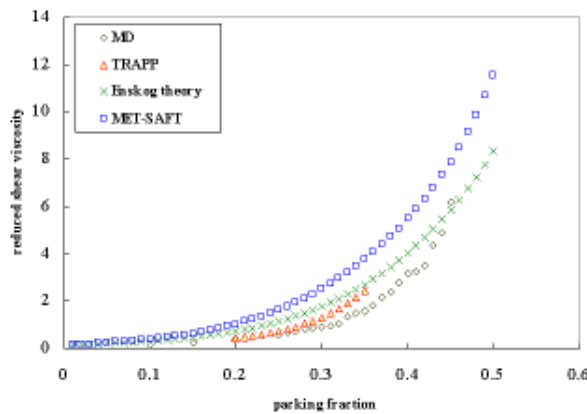


Figure 9. Comparison of reduced shear viscosity as a function of packing fraction of hard sphere 4-mer fluid to other predictive models.

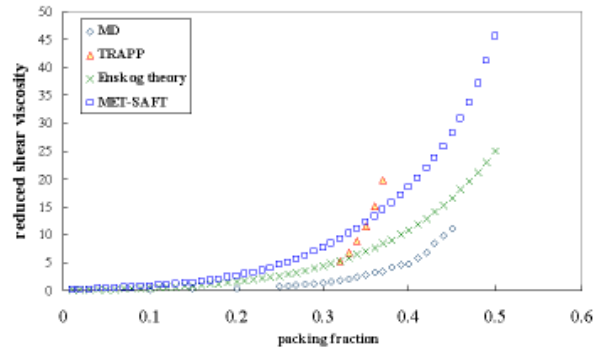


Figure 10. Comparison of reduced shear viscosity as a function of packing fraction of hard sphere 8-mer fluid to other predictive models.

ซึ่งในที่นี้ผลการชนกันระหว่างโมเลกุลเปรียบเทียบกับการชนกันภายในโมเลกุลเมื่อกำหนดให้ค่าพิกกิงแฟรกชันเป็น 0.35 ได้แสดงใน Table 2

สรุปผลและวิจารณ์

การซิมูเลชันแบบพลศาสตร์เชิงโมเลกุลถูกนำมาใช้เพื่อหาความหนืดของของไหลโซ่แบบแข็งและแบบโมเลกุลเดี่ยว โดยพบว่าผลการทดลองซิมูเลชันในที่นี้สอดคล้องกับ

การซิมูเลชันแบบพลศาสตร์เชิงโมเลกุลในงานวิจัยอื่น ๆ รวมทั้งเมื่อเปรียบเทียบกับทฤษฎีเอนสคอกแล้ว พบว่าความหนืดเฉือนของไหลทรงกลมแข็งที่ได้จากการซิมูเลชันแบบพลศาสตร์เชิงโมเลกุลมีความสอดคล้องกับทฤษฎีเอนสคอก อย่างไรก็ตามความหนืดเฉือนของไหลโซ่โดยวิธีซิมูเลชันจะมีความแตกต่างจากทฤษฎีเอนสคอกมากขึ้นเมื่อความยาวโซ่เพิ่มขึ้น หรือ/และความหนาแน่นของระบบเพิ่มขึ้น สำหรับผลการทดลองของทฤษฎี MET-SAFT ของของไหลโซ่ที่มีความยาวเพิ่มขึ้นในช่วงความหนาแน่น

Table 2. Collision rates of hard sphere chain fluid at packing fraction 0.35.

| Fluid | Intercollision/total collision | Intracollision/total collision |
|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| hard sphere | 1 | 0 |
| hard sphere dimer | 0.48 | 0.52 |
| hard sphere 4-mers | 0.32 | 0.68 |
| hard sphere 8-mers | 0.24 | 0.76 |

สูงนั้น พบว่ามีความแตกต่างมากเมื่อเทียบกับค่าที่ได้จากของไหลจริง ดังนั้นการศึกษาในขั้นสูงควรต้องพิจารณาความแม่นยำของสมการสถานะ ทั้งนี้เพราะทฤษฎีเอนสคอกขึ้นกับความแม่นยำในการหาฟังก์ชันเรเดียลดิสทริบิวชัน

นอกจากนี้ค่าความหนืดเดือนโดยวิธีซิมูเลชันแบบพลศาสตร์เชิงโมเลกุล จะมีค่าน้อยกว่าความหนืดเดือนของของไหลจริง ทั้งนี้เป็นเพราะของไหลโซ่แบบแข็งได้ละเทอมแรงดึงดูดระหว่างอะตอมออกไปอย่างสิ้นเชิง ทั้งๆ ที่แรงดึงดูดระหว่างอะตอมนี้มีผลต่อความถี่ของการชนกันระหว่างอะตอมเช่นกัน โดยจะส่งต่อการเพิ่มขึ้นของอัตราการถ่ายโอนโมเมนตัม อย่างไรก็ตามถึงแม้ว่าผลการทดลองของไหลโซ่ทรงกลมแข็งจะให้ค่าที่ต่ำกว่าค่าความหนืดของไหลจริงก็ตาม แต่การศึกษาที่เริ่มจากแบบจำลองทรงกลมแข็ง จะใช้เป็นฐานการศึกษาเริ่มต้นเพื่อนำไปสู่ความเข้าใจทางด้านพลศาสตร์ของโมเลกุลโซ่ที่เป็นของไหลจริงได้ดี โดยการศึกษาขั้นสูงจะต้องเพิ่มส่วนของแรงดึงดูดที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุล

เอกสารอ้างอิง

- Alder, B.J. and Wainwright, T.E. 1959. Studies in molecular dynamics. I. General method, *J. Chem. Phys.*, 31: 459-466.
- Bishop, M., Kalos, M.H., Frisch, H.L. 1979. *J. Chem. Phys.*, 70: 1299-1308.
- Ceperly, D., Kalos, M.H., Lebowitz, J.L. 1978. *Phys. Rev. Lett.*, 41.
- Chapman, W.G., Gubbins, K.E., Jackson, G. and Radosz, M. 1989. SAFT: Equation of state solution model for associating fluids, *Fluid Phase Equilibria*, 52: 31-38.
- Chen, S.S. and Kregleski, A. 1977. Applications of the Augmented van der Waals theory of fluids: I. Pure fluids, *Ber. der Buns. Ges.*, 81: 1048-1051.

- Denlinger, M.A. and Hall, C.K. 1990. Molecular dynamics simulations results for pressure of hard-chain fluids, *Mol. Phys.*, 71: 541-559.
- Ely, J.F. and Hanley H.J.M. 1981. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 20: 323
- Erpenbeck, J.J. 1991. Self-diffusion coefficients for the had-sphere fluid, *Phys. Rev. A.*, 43: 4254 - 4261.
- Frenkel, D., Smit, B. 1996. *Understanding molecular simulation from algorithms to applications*, Academic Press, U.S.A.
- Haile, J.M. 1992. *Molecular dynamics simulation: elementary method*, John Wiley & Sons, Inc., U.S.A.
- Hanley, H.J.M., McCarty, R.D. and Cohen E. 1972. Analysis of the transport coefficients for simple dense fluids: application of the modified Enskog theory, *Physica*, 60: 322-356.
- Huang, S.H. and Radosz, M. 1990. Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29: 2284-2294.
- Kregleski, A., Wilhoit, R.C., and Zwolinski, B.J. 1973. Application of hard sphere equation of state to real fluids, *J. Chem. Eng. Data*, 18: 432-435.
- Poling, B.G., Prausnitz, J. M. and O'Connell, J.P. 2000. *The properties of gases and liquids*, fifth edition, McGrawHill, New York.
- Rapaport, D.C. 1978. Molecular dynamics simulations of polymer chains with excluded volume, *J. Phys. A.: Math. Gen.*, 11: L213-L217.
- Rapaport, D.C. 1979. Molecular dynamics study of a polymer chain in solution, *J. Chem. Phys.*, 71: 3299-3309.
- Smith, S.W., Hall, C.K. and Freeman, B.D. 1995. Molecular dynamics study of transport coefficients for hard chain fluids, *J. Chem. Phys.*, 102: 1057-1073.