

## ความเสถียรของอินทิเกรเตอร์แบบซิมเพล็กติกในการจำลองพลศาสตร์ระดับโมเลกุล

ปิติ ธรรมเวช<sup>1)</sup> จุไรวัลย์ รัตนะพิสิฐ<sup>\* 2)</sup> และ กุลชนาฐ ประเสริฐสิทธิ์<sup>3)</sup>

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เสนอผลการศึกษาความแม่นยำและความเสถียรในการประมวลผลของอินทิเกรเตอร์ที่ใช้ในการจำลองพลศาสตร์ระดับโมเลกุลด้วยค่าสัมประสิทธิ์การแพร่แบบไฮน์สไตน์และแบบกรีนคูโบ รวมถึงความสามารถในการอนุรักษ์พลังงาน เพื่อหาอัลกอริทึมที่เหมาะสมในการจำลองพลศาสตร์ระดับโมเลกุล ชนิดอินทิเกรเตอร์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้แก่ อินทิเกรเตอร์แบบซิมเพล็กติก (เวอร์เลทตำแหน่งอันดับ 2 และเวอร์เลทความเร็วอันดับ 2) และอินทิเกรเตอร์แบบนอนซิมเพล็กติก (ริงเงกัตตาอันดับ 4 และเกียร์อันดับ 4) การทดลองอยู่บนฐาน double precision โดยใช้จำนวนอนุภาค 256 อนุภาคและศักย์แบบเลนินาร์ต-โจนส์ กำหนดระยะเวลาทางตัดการคำนวณเป็น  $3.0\sigma$  การทดลองทุกสภาวะใช้ข้อมูลเริ่มต้นที่ประกอบด้วยตำแหน่งและโมเมนตัม (initial configurations) เป็นชุดเดียวกันและใช้ระยะเวลารวมทั้งหมดของการจำลองเท่ากัน โดยตัวแปรตามคือช่วงเวลา (time-step) การทดลองประกอบด้วยการทดลองอิสระ 10 ครั้งเพื่อหาค่าเฉลี่ยและความคลาดเคลื่อนตามทฤษฎีการกระจายแบบเกาส์เซียน ซึ่งเป็นเทคนิคแสดงผลความคลาดเคลื่อนที่ดี

ผลการทดลองพบว่าอินทิเกรเตอร์แบบเวอร์เลทตำแหน่งและเวอร์เลทความเร็ว มีความเสถียรกว่าเมื่อเทียบกับอินทิเกรเตอร์แบบริงเงกัตตาและแบบเกียร์ นอกจากนี้เวลาการคำนวณของอินทิเกรเตอร์แบบเวอร์เลทจะเร็วกว่ามาก ทั้งนี้เพราะมีจำนวนครั้งของการคำนวณแรงต่อช่วงเวลาน้อยกว่า อินทิเกรเตอร์แบบเวอร์เลทความเร็วสามารถอนุรักษ์พลังงานได้ดีกว่าอินทิเกรเตอร์ชนิดอื่น ทำให้อินทิเกรเตอร์แบบเวอร์เลทความเร็วมีความเหมาะสมในการจำลองพลศาสตร์ระดับโมเลกุล โดยขนาดของ time-step ที่เหมาะสมในการจำลองพลศาสตร์ระดับโมเลกุลของอินทิเกรเตอร์แบบเวอร์เลทความเร็วไม่ควรเกิน 0.01 ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสภาวะของระบบที่ใช้ในการจำลอง

**คำสำคัญ:** การจำลองพลศาสตร์ระดับโมเลกุล, อินทิเกรเตอร์แบบซิมเพล็กติก, สัมประสิทธิ์การแพร่, การอนุรักษ์พลังงาน

<sup>1)</sup> นักศึกษาปริญญาโท, ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, จังหวัดสงขลา 90112, อีเมลล์: pitithammavej@hotmail.com

<sup>2)</sup> ผู้ช่วยศาสตราจารย์, ภาควิชาวิศวกรรมเคมีและวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี, จังหวัดปทุมธานี 12110, อีเมลล์: juraiwan.r@rmutt.ac.th

<sup>3)</sup> ผู้ช่วยศาสตราจารย์, ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, จังหวัดสงขลา 90112, อีเมลล์: kulchanat.k@psu.ac.th

## Stability of Symplectic Integrators in Molecular Dynamics Simulations

Piti thammavej<sup>1)</sup> Juraivan Ratanapisit<sup>\*2)</sup> and Kulchanat Prasertsit<sup>3)</sup>

### Abstract

In this research, 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 the second order explicit symplectic integrators of position Verlet and velocity Verlet algorithms compared to non-symplectic integrators (fourth order Runge Kutta and fourth order Gear predictor-corrector). The simulations were performed by invoking the Green-Kubo and Einstein relations including global errors in energy calculations. Computer simulations were performed using double precision of calculations. Also they were performed on a system of 256 Lennard-Jones particles interacting with a potential that was truncated at  $3.0\sigma$ . 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.

**Keywords:** molecular dynamic simulation, symplectic integrator, diffusion coefficient, conservation energy

---

1) Master student, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, E-mail: pitithammavej@hotmail.com

\* 2) Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology, E-mail: juraivan.r@rmutt.ac.th

3) Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, E-mail: kulchanat.k@psu.ac.th

1. บทนำ

ปัจจุบันเทคนิคคอมพิวเตอร์มีความเจริญอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้เทคนิคการจำลองทางคอมพิวเตอร์ได้รับความสนใจและเป็นที่ยอมรับในการพัฒนาทฤษฎี โดยเฉพาะการจำลองพลศาสตร์ระดับโมเลกุล(molecular dynamics simulations; MD) ความแม่นยำของผลคำนวณที่ได้จากการทำ MD ขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ชนิดพลังงานศักย์ระหว่างอนุภาค แบบจำลองโครงสร้างโมเลกุลและชนิดอินทิเกรเตอร์เพื่อติดตามการเคลื่อนที่โมเลกุล โดยชนิดพลังงานศักย์ระหว่างอนุภาค และแบบจำลองโครงสร้างโมเลกุล บ่งบอกถึงความใกล้เคียงของโมเลกุลในการทำ MD เทียบกับโมเลกุลจริงมากน้อยเพียงใด (Alder et al., 1970; Alder and Wainwright, 1960; Frenkel, 1996; Haile, 1992; Rowley, 1994) ส่วนอินทิเกรเตอร์เพื่อติดตามการเคลื่อนที่ของโมเลกุล มีผลต่อระยะเวลาการจำลอง และความคลาดเคลื่อนของเส้นทางการเคลื่อนที่ของอนุภาค ซึ่งมีผลต่อความแม่นยำการทำนายสมบัติระบบที่คำนวณได้ ดังนั้นการเลือกใช้อินทิเกรเตอร์ที่ดีมีความคุ้มค่า จึงมีผลต่อความแม่นยำการทำนายสมบัติระบบ รวมถึงอินทิเกรเตอร์ที่ดีควรใช้ขั้นตอนการคำนวณแรงต่อครั้งให้น้อยที่สุด (Liu et al., 1998; Fernandez et al., 2006)

สำหรับงานวิจัยนี้ศึกษาชนิดอินทิเกรเตอร์ต่อความสามารถการอนุรักษ์พลังงานและสัมประสิทธิ์การแพร่ นอกจากนี้ยังศึกษาขนาด time-step ที่เหมาะสมด้วยค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ โดยเปรียบเทียบกับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของสมการสถานะ Rowley and Painter, 1997 อินทิเกรเตอร์ที่ใช้ในการศึกษา ได้แก่ อัลกอริทึมแบบรังกัตตาอันดับสี่ (RK4) อัลกอริทึมแบบเกียร์อันดับสี่ (G4) และอัลกอริทึมแบบเวอร์เลททั้งเวอร์เลทตำแหน่ง (pV2) และเวอร์เลทความเร็ว (vV2)

2. ทฤษฎีและหลักการ

พลศาสตร์ระดับโมเลกุลเป็นรูปแบบหนึ่งของการจำลองทางคอมพิวเตอร์ โดยให้อนุภาคหรือโมเลกุลเกิดอันตรกิริยาระหว่างกันในช่วงเวลาหนึ่ง เพื่อศึกษาการ

เคลื่อนที่ของอนุภาคเหล่านั้น และนำไปสู่การคำนวณสมบัติระบบ ในงานวิจัยนี้เลือกใช้ Lennard-Jones potential ซึ่งแสดงได้ดังสมการ (1)

$$u(r) = 4\sigma \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \tag{1}$$

โดย  $u(r)$  = ศักย์ระหว่างอนุภาค,  $r$  = ระยะทางระหว่างศูนย์กลางของสองอนุภาค,  $\sigma$  = ระยะทางระหว่างศูนย์กลางของสองอนุภาคที่ใกล้กันที่สุดซึ่งทำให้ศักย์ระหว่างอนุภาคมีค่าเป็นศูนย์

เนื่องจากระบบประกอบด้วยอนุภาคจำนวนมาก ทำให้หาสมบัติของระบบโดยวิธีการวิเคราะห์ได้ยาก การทำ MD จึงใช้วิธีการเชิงตัวเลขเพื่อหาสมบัติระบบ โดยดำเนินการด้วยจำนวนอนุภาคในช่วง  $10^2$ - $10^6$  อนุภาค และติดตามพลวัตการเคลื่อนที่ของอนุภาคด้วยสมการการเคลื่อนที่ (equations of motion) ผ่านสนามแรง (force field) โดยใช้อินทิเกรเตอร์ตามระเบียบวิธีเชิงตัวเลข ทำให้สมการการคำนวณมีจำนวนสูงมาก การติดตามพลวัตของอนุภาคด้วยการใช้อินทิเกรเตอร์ส่งผลให้เส้นทางการเคลื่อนที่มีความคลาดเคลื่อนไปจากค่าที่แท้จริง โดยชนิดความคลาดเคลื่อนแบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือ ความคลาดเคลื่อนจากการปัดเศษ (round-off error) และความคลาดเคลื่อนจากการตัดทอนคำตอบ (truncation error) สำหรับการลดความคลาดเคลื่อนจากการปัดเศษนั้นสามารถทำได้โดยการเพิ่มจำนวนจุดทศนิยม ทำให้เพิ่มความแม่นยำของตัวแปรที่ใช้เก็บข้อมูล (double precision) ส่วนความคลาดเคลื่อนจากการตัดทอนออกเกี่ยวข้องโดยตรงกับความแม่นยำของการใช้ระเบียบวิธีเชิงตัวเลขเพื่อหาคำตอบ ความแม่นยำของอินทิเกรเตอร์แสดงได้ในเทอมของ time step

ชนิดอินทิเกรเตอร์มีผลต่อความเสถียรของการทำ MD เป็นอย่างยิ่ง โดยทั่วไปอินทิเกรเตอร์แบ่งออกได้เป็น 2 ชนิดใหญ่คือ นอนซิมเพลกติก (non-SI) และซิมเพลกติก (SI) (Haile, 1992; Xin-hao and Lin, 1995; Ratanapisit et al., 2001; Tsai et al., 2004) ลักษณะของ

อินทิเกรเตอร์ non-SI มักไม่คำนึงถึงลักษณะเฉพาะระบบ เช่น การอนุรักษ์พลังงานของระบบบางชนิดเป็นระเบียบวิธีเชิงตัวเลขที่ถูกพัฒนามาจากอนุกรมเทเลอร์ ในงานวิจัยนี้เลือกใช้อินทิเกรเตอร์ non-SI ได้แก่ รังเง กัตตาอันดับ 4 (fourth order Runge Kutta (RK4) และ เกียร์อันดับ 4 (fourth order Gear predictor corrector (G4))

อินทิเกรเตอร์แบบซิมเพลติก (SI) เป็นระเบียบวิธีเชิงตัวเลขที่ถูกพัฒนาเพื่อหาคำตอบของสมการฮามิลโตเนียน โดยอินทิเกรเตอร์ SI สามารถอนุรักษ์พลังงานและปริมาตรเกินในปริภูมิระบบหรือเฟสสเปซ อีกนัยหนึ่งแสดงถึงความสามารถผันกลับได้ในเทอมของเวลา ซึ่งเป็นลักษณะสำคัญของ MD ทำให้อินทิเกรเตอร์มีความเสถียรเพียงพอที่จะรับช่วงเวลาที่ มีขนาดใหญ่มากขึ้นได้ นั่นคืออินทิเกรเตอร์ SI สามารถคำนวณย้อนกลับไปยังช่วงเวลา ก่อนหน้าได้ง่ายกว่าแบบ non-SI ที่ไม่ปรากฏความสอดคล้องการผันกลับของเวลาตามเส้นทางการเคลื่อนที่ อินทิเกรเตอร์ SI ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้แก่อัลกอริทึมเวอร์เลท ซึ่งเป็นที่นิยมใช้ในการทำ MD จุดเด่นของอัลกอริทึมนี้คือใช้จำนวนครั้งของการคำนวณแรงกระทำระหว่างโมเลกุล ที่น้อยกว่าเมื่อเทียบกับ RK4

สำหรับค่าสมบัติทุกชนิดในการรายงานผลเป็นสมบัติบนฐานรีดิวซ์ ซึ่งเป็นตัวแปรไร้หน่วย และในที่นี้ใช้ตัวยก \* แสดงตัวแปรไร้หน่วยหรือตัวแปรรีดิวซ์

2.1 การคำนวณสมบัติของระบบ

2.1.1 พลังงานรวม ประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนของพลังงานศักย์หาได้จากศักย์ระหว่างโมเลกุล และพลังงานจลน์หาได้จากความเร็วอนุภาค แสดงได้ดังนี้

$$E^* = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N v_i^* \cdot v_i^* + u^* \tag{2}$$

เมื่อ  $E$  คือพลังงานรวม,  $u$  คือพลังงานศักย์,  $N$  คือจำนวนอนุภาค และ  $v_i$  คือความเร็วอนุภาค  $i$

2.1.2 การอนุรักษ์พลังงานในระบบ แสดงในรูปของความคลาดเคลื่อนของพลังงานเทียบกับที่สภาวะเริ่มต้น ดังนี้

$$\langle ge \rangle = \sqrt{\frac{1}{M} \sum_{k=1}^M [E^*(0) - E^*(k\Delta t)]^2} \tag{3}$$

เมื่อ  $\langle ge \rangle$  คือ รากที่สองของค่าเฉลี่ยความคลาดเคลื่อน (root mean square of global error per step),  $M$  คือจำนวนครั้งการคำนวณ และ  $\Delta t$  คือขนาด time-step นอกจากนี้การอนุรักษ์พลังงานในระบบยังสามารถหาได้จากผลต่างของพลังงานรวมของระบบที่เวลาใด ๆ เทียบกับพลังงานรวมของระบบที่เวลาเริ่มต้น ( $\langle E^*(t) \rangle - E^*(0)$ )

2.1.3 สัมประสิทธิ์การแพร่ สามารถหาได้ 2 วิธี

วิธีแบบกรีนคูโบเป็นการอินทิเกรตฟังก์ชันความเร็วสัมพันธ์เทียบกับเวลา ดังสมการที่ (4)

$$D^* = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} dt \langle v^*(0) v^*(t) \rangle \tag{4}$$

โดย  $D$  = สัมประสิทธิ์การแพร่ และ  $t$  = เวลาส่วนวิธีแบบไอน์สไตน์ เป็นการหาสมบัติการเคลื่อนที่เฉลี่ยกำลังสองของเวกเตอร์การเคลื่อนที่เทียบกับเวลา ดังสมการที่ (5)

$$D^* = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (r^*(t) - r^*(0))^2 \rangle}{6t} \tag{5}$$

เมื่อ  $r^*(0)$ ,  $v^*(0)$  เป็นตำแหน่งและความเร็วของอนุภาคที่จุดเริ่มต้น และ  $r^*(t)$ ,  $v^*(t)$  เป็นตำแหน่งและความเร็วของอนุภาคที่เวลาใดๆ

2.2 ชนิดอินทิเกรเตอร์

2.2.1 เวกอร์เลทความเร็ว (Velocity Verlet; vV2)

$$r(t + dt) = r(t) + v(t)dt + \frac{1}{2}a(t)dt^2 \tag{6}$$

$$v(t + dt) = v(t) + \frac{1}{2}[a(t) + a(t + dt)]dt \tag{7}$$

2.2.2 เวกอร์เลทตำแหน่ง (Position Verlet; pV2)

$$v(t + dt) = v(t) + F \left( r(t) + v(t) \frac{dt}{2} \right) \frac{dt}{m}$$

$$r(t + dt) = r(t) + [v(t) + v(t + dt)] \frac{dt}{2}$$

เมื่อ  $m$  คือมวลของอนุภาค,  $a$  คือความเร่งของอนุภาค และ  $F$  คือแรงที่กระทำกับอนุภาค

### 3. วิธีการทดลอง

งานวิจัยแบ่งการทดลองเป็นสองส่วน ส่วนแรกเป็นการเปรียบเทียบประสิทธิภาพชนิดอินทิเกรเตอร์เพื่อหาอินทิเกรเตอร์ที่เหมาะสม และส่วนที่สองเป็นการนำอินทิเกรเตอร์ที่เหมาะสมจากการทดลองในส่วนแรกเพื่อหาขนาด time-step ที่เหมาะสม โดยใช้การทำซิมูเลชัน MD แบบสมดุ การทดลองทุกสภาวะอยู่บนฐาน double precision และใช้ศักย์เลนาร์ดโจนส์ จำนวนอนุภาคคงที่ 256 อนุภาค เวลารวมการจำลองคงที่ ( $t$ ) เท่ากับ 1,000 และระยะทางตัดการคำนวณ  $r_{cut}$  เป็น 3.0

การคำนวณสมบัติระบบ ประกอบด้วย การทดลองย่อย 10 ครั้ง เพื่อหาค่าเฉลี่ยและความคลาดเคลื่อน โดยทุกชุดการทดลองใช้ข้อมูลเริ่มต้นแสดงตำแหน่งและโมเมนตัม (initial configurations) เป็นชุดเดียวกัน สำหรับช่วงการศึกษาชุดทดลองมีดังนี้

#### 3.1 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของชนิดอินทิเกรเตอร์

การทดลองดำเนินการที่อุณหภูมิและความหนาแน่นเท่ากับ 0.722 และ 0.844 ตามลำดับ โดยศึกษาชนิดอินทิเกรเตอร์ทั้ง 4 แบบได้แก่ RK4, G4, pV2 และ vV2 ช่วงการศึกษาขนาด time-step ( $\Delta t^*$ ) เป็น 0.0025, 0.005, 0.01 และ 0.02 ตามลำดับ

#### 3.2 การหาขนาด time-step ที่เหมาะสม

การทดลองเพื่อหาขนาด time-step ที่เหมาะสมพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ ทั้งแบบไอส์ไตน์และแบบกรีนคูโบ และเปรียบเทียบกับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่คำนวณจากสมการสถานะ Rowley and Painter, 1997 และความสามารถการอนุรักษ์พลังงาน โดยใช้ อัลกอริทึมที่ดีที่สุดจากการทดลองในส่วนแรก สำหรับช่วงการศึกษาขนาด time-step ( $\Delta t^*$ ) เท่ากับ 0.005, 0.01 และ 0.02 ตามลำดับ การทดลองการหาขนาด time-step ได้แบ่งการทดลองเป็น 2 ชุดการทดลองย่อย ดังนี้

1. ศึกษาผลของความหนาแน่นต่อค่าสัมประสิทธิ์การแพร่และความสามารถในการอนุรักษ์พลังงาน กำหนดอุณหภูมิเป็น 1.0 โดยแปรค่าความหนาแน่นเป็น 0.20, 0.40, 0.60 และ 0.80 ตามลำดับ

2. ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อค่าสัมประสิทธิ์การแพร่และความสามารถในการอนุรักษ์พลังงาน โดยกำหนดความหนาแน่นเป็น 0.6 โดยแปรค่าอุณหภูมิเป็น 0.8, 1.0, 1.2 และ 1.4 ตามลำดับ

### 4. ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

#### 4.1 ประสิทธิภาพของชนิดอินทิเกรเตอร์บนฐานของความสามารถการอนุรักษ์พลังงาน

ตารางที่ 1 แสดงความสามารถการอนุรักษ์พลังงาน พบว่าเมื่อขนาดของ time-step ใหญ่ขึ้น ผลต่างของพลังงานรวมที่คำนวณจากอินทิเกรเตอร์ G4 และ RK4 มีค่าเพิ่มขึ้นมาก โดยอินทิเกรเตอร์ G4 มีความเสถียรเมื่อ time-step มีขนาดเล็กกว่า 0.0025 แต่หากใช้ time-step ใหญ่กว่า 0.0025 แล้ว ระบบเกิดการล่มสลาย (overflow) ซึ่งแสดงถึงความไร้เสถียรภาพ อย่างไรก็ตามการใช้อินทิเกรเตอร์แบบเกียร์ในระบบที่มีขนาด time-step ใหญ่กว่า 0.005 แล้วนั้น มีความจำเป็นต้องปรับความเร็ว (rescale velocity) เป็นช่วงๆ มิฉะนั้นระบบจะเกิดการ overflow ระหว่างการจำลอง ทั้งนี้เพราะการปรับความเร็วเป็นการควบคุมอุณหภูมิระบบให้คงที่ตามค่าที่กำหนด

ตารางที่ 1 ผลต่างของพลังงานรวมที่เวลาสุดท้ายเทียบกับพลังงานรวมของระบบที่เวลาเริ่มต้น

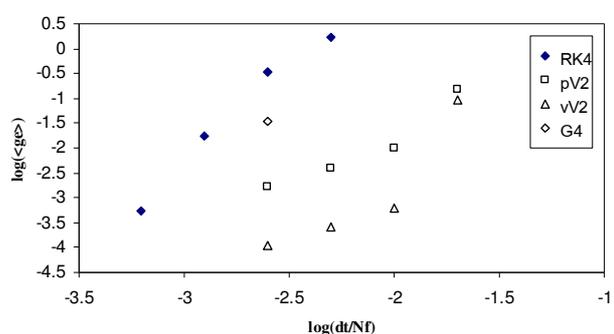
	ผลต่างของพลังงานรวมที่เวลาสุดท้ายเทียบกับพลังงานรวมของระบบที่เวลาเริ่มต้น			
$\Delta t^*$	0.0025	0.005	0.01	0.02
RK4	-0.00048	-0.01518	-0.31515	-1.63387
G4	0.03032	Overflow	Overflow	Overflow
pV2	0.00043	0.00199	0.00739	0.13648
vV2	8.02E-05	0.00015	0.00034	0.07284

ผลการทดลองของอินทิเกรเตอร์เวอร์เลททั้งสองชนิด พบว่าในช่วง time-step ขนาดเล็กแล้ว ผลต่างของพลังงานรวมมีค่าน้อยกว่าแบบ G4 และ RK4 อย่างมีนัยสำคัญ อย่างไรก็ตามผลต่างของพลังงานรวมมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อ time-step มีขนาดใหญ่กว่า 0.01 ซึ่งแสดงถึงการเพิ่มขึ้นของความไร้เสถียรภาพ เมื่อเปรียบเทียบความสามารถการอนุรักษ์พลังงานระหว่างอินทิเกรเตอร์ RK4 กับอินทิเกรเตอร์เวอร์เลททั้งสองแบบ พบว่าอินทิเกรเตอร์เวอร์เลทสามารถอนุรักษ์พลังงานได้ดีกว่ามาก อีกทั้งยังมีความเร็วการคำนวณใกล้เคียงกับอัลกอริทึม G4 อย่างไรก็ตามเมื่อ time-step มีขนาดใหญ่ขึ้น ความเสถียรของอัลกอริทึม G4 มีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้เนื่องจากการคำนวณด้วย G4 ทำให้อนุภาคมีการเบี่ยงเบนเส้นทางอย่างต่อเนื่อง ในขณะที่ vV2 และ pV2 ยังคงรักษาความเสถียรได้ เนื่องจากการคำนวณโดยใช้อัลกอริทึม vV2 และ pV2 ไม่ทำให้เส้นทางเคลื่อนที่ของอนุภาคเบี่ยงเบนไปจากเส้นทางเคลื่อนที่จริงมากนัก ทำให้ระบบยังคงรักษาความเสถียรเอาไว้ได้

เมื่อพิจารณาพลังงานรวมของระบบแล้ว พบว่าพลังงานจลน์มีผลต่อความเสถียรระบบมากกว่าพลังงานศักย์ จึงเป็นเหตุให้อัลกอริทึม vV2 มีความเสถียรมากกว่าอัลกอริทึม pV2 เพราะการคำนวณความเร็วของอนุภาคด้วยอัลกอริทึม vV2 จะทำการคำนวณทีละครั้ง time-step ทำให้การคำนวณความเร็วของอนุภาคด้วยอัลกอริทึม vV2 มีความแม่นยำกว่าการคำนวณความเร็วของอนุภาคของอัลกอริทึม pV2 ในขณะเดียวกันการคำนวณตำแหน่งของอนุภาคของอัลกอริทึม pV2 จะมีความแม่นยำกว่าอัลกอริทึม vV2 เนื่องจากการคำนวณตำแหน่งของอนุภาคของอัลกอริทึม pV2 จะทำการคำนวณทีละครั้ง time-step เช่นกัน

โดยทั่วไปความไม่เสถียรของอินทิเกรเตอร์ส่วนใหญ่เกิดจากขนาดของ time-step ใหญ่เกินไป ทำให้การคำนวณเส้นทางอนุภาคมีโอกาสเกิดการทับซ้อนได้มากขึ้น การคำนวณแรงจึงก่อให้เกิดสภาวะการผลัดกันแบบอนันต์ระบบจึงหยุดทำงาน หรือทำให้อนุภาคเข้าใกล้กันมากทำให้เกิดแรงผลัดกันมหาศาลระหว่างกัน ทำให้ทั้งคู่พุ่งออกจากกันด้วยความเร็วสูง ซึ่งสิ่งที่พบคือเมื่อขนาดของ time-step ใหญ่เกินไป พลังงานรวมของระบบเกิดการแกว่งอย่างรุนแรง เนื่องจาก ความเร็วของอนุภาคบางตัวสูงเกินไป หรือระบบเกิดการล่มสลายจากการที่ระบบมีอุณหภูมิสูงเกินไป ซึ่งเห็นได้จากชนิด G4 เมื่อขนาดของอินทิเกรเตอร์ใหญ่เกินไปทำให้ระบบเกิดการโอเวอร์โฟลว์

จากรูปที่ 1 แสดงให้เห็นว่า อัลกอริทึม vV2 มีความเสถียรมากกว่าชนิดอื่นที่อัตราส่วนระหว่างขนาดของ time-step กับจำนวนครั้งในการคำนวณแรง(Nf) ในแต่ละ step เท่ากัน และจากตารางที่ 2 พบว่าระยะเวลาที่ใช้ในการคำนวณของอินทิเกรเตอร์ vV2 น้อยกว่าอินทิเกรเตอร์ RK4 ที่ขนาด time-step เท่ากัน เนื่องจากจำนวนครั้งในการคำนวณแรงน้อยกว่า สำหรับอินทิเกรเตอร์ vV2 และ pV2 มีความเร็วในการคำนวณใกล้เคียงกัน แต่ด้วยอัลกอริทึม vV2 มีความเสถียรมากกว่า จึงทำให้อินทิเกรเตอร์ vV2 มีความเหมาะสมในการทำ MD มากกว่าอินทิเกรเตอร์ชนิดอื่น



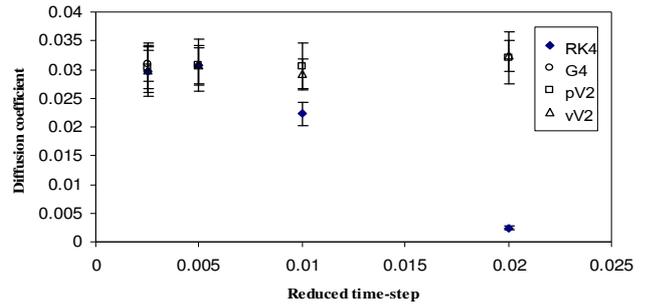
รูปที่ 1 ความสัมพันธ์ระหว่างรากที่สองของค่าเฉลี่ยความคลาดเคลื่อน  $\langle ge \rangle$  กับ อัตราส่วนระหว่าง time-step กับจำนวนครั้งที่ใช้ในการคำนวณแรง

**ตารางที่ 2** ระยะเวลาในการคำนวณ (hr) และความเร็วในการคำนวณ (step/hr) ของชนิดอินทิเกรเตอร์

	ระยะเวลาในการคำนวณ (hr)				ความเร็ว (steps per hr)
	$\Delta t^*$	0.0025	0.005	0.01	
RK4	5.40	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

**4.2 สัมประสิทธิ์การแพร่**

สัมประสิทธิ์การแพร่โดยวิธีไฮน์สไตน์แสดงได้ดังรูปที่ 2 แสดงถึงความเสถียรของอินทิเกรเตอร์ เพราะสัมประสิทธิ์การแพร่เป็นสมบัติที่เกี่ยวข้องกับเวลา จากผลการทดลองพบว่าเมื่อขนาด time-step น้อยกว่า 0.005 แล้ว สัมประสิทธิ์การแพร่ของอินทิเกรเตอร์ทุกชนิดมีค่าใกล้เคียงกัน อย่างไรก็ตามเมื่อ time-step มีขนาดใหญ่กว่า 0.01 แล้ว ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของอินทิเกรเตอร์ RK4 ที่ไม่มีการปรับความเร็วจะแตกต่างจากอินทิเกรเตอร์เวอร์เลททั้งสองชนิด แสดงถึงความเสถียรของอินทิเกรเตอร์เวอร์เลท โดยพบว่าเมื่ออินทิเกรเตอร์สูญเสียความสามารถอนุรักษ์พลังงาน จะส่งผลต่อค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่คำนวณ นอกจากนี้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของสัมประสิทธิ์การแพร่ที่ได้จากอินทิเกรเตอร์เวอร์เลทความเร็วมีแนวโน้มน้อยกว่าค่าที่ได้จากอินทิเกรเตอร์เวอร์เลทตำแหน่ง ทั้งนี้เนื่องจากความสามารถในการอนุรักษ์พลังงานของเวอร์เลทความเร็วที่ดีกว่าเวอร์เลทตำแหน่ง



**รูปที่ 2** สัมประสิทธิ์การแพร่ที่คำนวณโดยวิธีของไฮน์สไตน์ตามชนิดอินทิเกรเตอร์

**4.3 การหาขนาด time-step ที่เหมาะสม**

**4.3.1 ความสามารถการอนุรักษ์พลังงาน**

จากการทดลองในส่วนแรกพบว่าอินทิเกรเตอร์แบบเวอร์เลทความเร็ว สามารถอนุรักษ์พลังงานได้ดีกว่าชนิดอื่น ผลการทดลองความสามารถการอนุรักษ์พลังงานแสดงในตารางที่ 3 พบว่าความคลาดเคลื่อนพลังงานและผลต่าง เมื่อพิจารณาความสามารถการอนุรักษ์พลังงานพบว่า ความคลาดเคลื่อนในเทอมพลังงาน และค่าผลต่างของพลังงานรวมมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อ time-step มีขนาดใหญ่ขึ้นดังแสดงในตารางที่ 3 นอกจากนี้เมื่อ time-step=0.02 พบว่า อินทิเกรเตอร์แบบเวอร์เลทความเร็ว ปรากฏความไม่เสถียรโดยเฉพาะในช่วงความหนาแน่นสูง ส่งผลให้ระบบไม่สามารถดำเนินการต่อไปได้

เมื่อพิจารณาระบบ ณ  $T^*=1.2$ ,  $\rho^*=0.2$  และ time-step=0.02 พบว่าระบบสามารถดำเนินการต่อได้แม้อินทิเกรเตอร์ปรากฏความไม่เสถียร ทั้งนี้เพราะความหนาแน่นของระบบต่ำทำให้โอกาสการชนทับกันของอนุภาค

สำหรับอุณหภูมิและความหนาแน่นนั้น ไม่มีผลต่อความสามารถในการอนุรักษ์พลังงานเมื่อเทียบกับ time-step แต่มีผลต่อโอกาสในการชนทับกันของอนุภาค เมื่อใช้ค่า time-step ขนาดใหญ่

**ตารางที่ 3** แสดงรากที่สองของค่าเฉลี่ยความคลาดเคลื่อนในเทอมพลังงานและผลต่างของพลังงานรวมที่เวลาสุดท้ายเทียบกับพลังงานรวมของระบบที่เวลาเริ่มต้นของอินทิเกรเตอร์แบบเวอร์เลทความเร็ว

สภาวะ		รากที่สองของค่าเฉลี่ยความคลาดเคลื่อนในเทอมพลังงาน (<ge>)			ผลต่างของพลังงานรวมที่เวลาสุดท้ายเทียบกับที่เวลาเริ่มต้น (<E(t)>-E(0))		
การทดลอง							
T*	$\rho^*$	$\Delta t^*=0.005$	$\Delta t^*=0.01$	$\Delta t^*=0.02$	$\Delta t^*=0.005$	$\Delta t^*=0.01$	$\Delta t^*=0.02$
1.0	0.8	0.00023	0.00071	Overflow	0.000053	0.000098	Overflow
1.0	0.6	0.00025	0.00101	Overflow	-0.000171	-0.000808	Overflow
1.0	0.4	0.00026	0.00060	Overflow	-0.000178	-0.000387	Overflow
1.0	0.2	0.00049	0.00051	0.10188	0.000457	0.000289	0.087803
0.8	0.6	0.00040	0.00054	0.10489	0.000331	0.000361	0.087907
1.2	0.6	0.00022	0.00118	Overflow	0.000119	0.000921	Overflow
1.4	0.6	0.00031	0.00104	Overflow	0.000041	0.000299	Overflow

4.3.2 สัมประสิทธิ์การแพร่และความแม่นยำการคำนวณ จากตารางที่ 4 พบว่าเมื่อ time-step  $\leq 0.01$  แล้ว สัมประสิทธิ์การแพร่ทั้งไฮดรอสแตติกและกรีนคูโบ มีค่าใกล้เคียงกับ สัมประสิทธิ์การแพร่ที่คำนวณด้วยสมการสถานะของ Rowley and Painter, 1997 เมื่อพิจารณาขนาด time-step=0.02 และความหนาแน่นสูงกว่า 0.2 แล้ว

ระบบเกิดการล่มสลายในการคำนวณ เพราะอินทิเกรเตอร์แบบเวอร์เลทความเร็วได้สูญเสียความเสถียร ซึ่งผลการทดลองสอดคล้องกับรูปที่ 1 เช่นกัน โดยค่า  $\log\langle ge \rangle$  ที่ขนาด time-step = 0.005 และ 0.01 มีความแตกต่างไม่มากนักเมื่อเทียบกับค่าที่ขนาด time-step เป็น 0.02

**ตารางที่ 4** สัมประสิทธิ์การแพร่คำนวณด้วยอินทิเกรเตอร์แบบเวอร์เลทความเร็ว

สภาวะการทดลอง		ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่						สมการสถานะ***
T*	p*	Einstein relation			Green-Kubo			
		$\Delta t^*=0.005$	$\Delta t^*=0.01$	$\Delta t^*=0.02$	$\Delta t^*=0.005$	$\Delta t^*=0.01$	$\Delta t^*=0.02$	
1.0	0.8	0.06460 (0.003997)	0.06443 (0.003381)	Overflow	0.06455 (0.003894)	0.06414 (0.003232)	Overflow	0.06330
1.0	0.6	0.15755 (0.005547)	0.15682 (0.006565)	Overflow	0.15800 (0.005094)	0.15747 (0.006124)	Overflow	0.15584
1.0	0.4	0.30085 (0.022748)	0.29881 (0.022030)	Overflow	0.30507 (0.025407)	0.30406 (0.020660)	Overflow	0.28532
1.0	0.2	0.57691 (0.013227)	0.58087 (0.019263)	0.60611 (0.022562)	0.58852 (0.019058)	0.59509 (0.024537)	0.62149 (0.025649)	0.59048
0.8	0.6	0.11863 (0.005557)	0.11876 (0.006242)	0.122967 (0.007884)	0.11859 (0.006116)	0.11860 (0.007008)	0.1239 (0.008567)	0.08951
1.2	0.6	0.18578 (0.005056)	0.18463 (0.005727)	Overflow	0.18656 (0.003822)	0.18617 (0.007830)	Overflow	0.18483
1.4	0.6	0.21097 (0.003985)	0.21234 (0.007066)	Overflow	0.21201 (0.000649)	0.21237 (0.008197)	Overflow	0.21321

\*\* ค่าในวงเล็บแสดงถึงความคลาดเคลื่อน (standard deviation) เช่น  $0.000869 \pm 0.00005$

\*\*\* Rowley and Painter, 1997

### 5. สรุปผลการทดลอง

อินทิเกรเตอร์เวอร์เลททั้ง 2 แบบ สามารถใช้ในการจำลองพลศาสตร์ระดับโมเลกุลได้ดีกว่าอินทิเกรเตอร์แบบ RK4 และแบบ G4 โดยเฉพาะในช่วง time-step มีขนาดใหญ่ อินทิเกรเตอร์เวอร์เลทมีความสามารถในการอนุรักษ์พลังงานของระบบได้ดี โดยอินทิเกรเตอร์เวอร์เลทความเร็วสามารถอนุรักษ์พลังงานได้ดีกว่าชนิดอื่น และมีความเร็วในการคำนวณใกล้เคียงกับเวอร์เลทตำแหน่ง ทำให้อินทิเกรเตอร์เวอร์เลทความเร็วมีความเหมาะสมในการทำ MD

สำหรับขนาด time-step ที่เหมาะสมควรมีค่าน้อยกว่า 0.01 ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสภาวะที่เลือกใช้ รวมทั้งอุณหภูมิและความหนาแน่นไม่ส่งผลกับความเสถียรของอินทิเกรเตอร์เมื่อเทียบกับขนาดของ time-step ที่เลือกใช้ แต่อุณหภูมิและความหนาแน่นของระบบจะส่งผลต่อโอกาสการเกิดข้อผิดพลาดของอนุภาค เมื่อทำการคำนวณเส้นทางการเคลื่อนที่ด้วย time-step ขนาดใหญ่

### กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุน จากบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ และขอขอบคุณ ศูนย์กิตติภาควิชาวิศวกรรมคอมพิวเตอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่เอื้อเฟื้อระบบคอมพิวเตอร์ไทยกิดในการทำวิจัย

### เอกสารอ้างอิง

- Alder, B.J., Gass, D.M. and Wainwright, T.E. (1970). Studies in molecular dynamics. VIII. Transport coefficients for a hard-sphere fluid. The journal of chemical physics. 53, 3813-3826.
- Fernańdez, G.A., Vrabec, J. and Hasse, H. (2006). Shear viscosity and thermal conductivity of dipolar real fluids from equilibrium molecular dynamics simulation. Cryogenics. 46, 711-717.
- Frenkel, D. (1996). Understanding molecular simulation from algorithms to applications. Academic Press, New York
- Haile, J.M. (1992). Molecular dynamics simulation: Elementary methods, A Wiley-Interscience Publication, New York.
- Liu, H., Silva, C.M. and Macedo, E.A. (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.
- Ratanapisit, J., Isbister, D.J. and Ely, J.F. (2001). Transport properties of fluid: symplectic integrators and their usefulness. Fluid Phase Equilibria. 183-184 : 351-361.
- Rowley ,R.L. and Painter, M.M. (1997). Diffusion and viscosity equations of state for a Lennard-Jones fluid obtained from molecular dynamics simulations. International Journal of Thermophysics. Vol.18. No. 5, 1109-1121.
- Rowley, R.L. (1994). Statistical mechanics for thermophysical property calculations, PTR Prentice Hall, New York.
- Tsai, S., Krech, M. and Landau, D.P. (2004). Symplectic integration method in molecular and spin dynamic simulations. Brazilian Journal Physics. Vol.34, no. 2A, 384-391.
- Xin-hao, L. and Lin, L. (1995). A method for compensating the along-track error in symplectic integrators. Chinese Astronomy and Astrophysics. Vol.19, No.3, 374-384.