

ฟังก์ชันการกระจายแบบคูในไฮโดรเจนเหลว



นาย รังสรรค์ โกญจนานิกกร

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2544

ISBN 974-03-1529-1

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PAIR DISTRIBUTION FUNCTION IN LIQUID HYDROGEN

Mr. Rangsun Konjanatnikorn

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science in Physics

Department of Physics Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2001

ISBN 974-03-1529-1

Thesis Title PAIR DISTRIBUTION FUNCTION IN LIQUID HYDROGEN
By Mr. Rangsun Konjanatnikorn
Field of Study Physics
Thesis Advisor Associate Professor Wichit Sritrakool

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of
Requirements for the Master's Degree

..... Deputy Dean for Administrative Affairs
(Associate Professor Pipat Karntiang, Ph.D.) Acting Dean, Faculty of Science

Thesis Committee

..... Chairman
(Professor Virulh Sa-yakanit, F.D.)

..... Thesis Advisor
(Associate Professor Wichit Sritrakool, Ph.D.)

..... Member
(Associate Professor Mayuree Natenapit, Ph.D.)

..... Member
(Assistant Professor Kajornyod Yoodee, Ph.D.)

นายรังสรรค์ โกญจนาทนิกร : ฟังก์ชันการกระจายแบบคู่อินไฮโดรเจนเหลว (PAIR DISTRIBUTION FUNCTION IN LIQUID HYDROGEN) อาจารย์ที่ปรึกษา
รองศาสตราจารย์ ดร. วิชิต ศรีตระกูล, 61 หน้า, ISBN 974-03-1529-1

ฟังก์ชันการกระจายแบบคู่อินไฮโดรเจนเหลว ถูกคำนวณออกมาภายใต้เงื่อนไข ความหนาแน่น ความดัน และ อุณหภูมิ ต่าง ๆ โดยวิธีการแก้สมการของ Ornstein – Zernike อาศัยการประมาณแบบ Percus – Yevick ในกรณีที่ศักย์ของอะตอมเป็นแบบทรงกลมเกร็ง ผลเฉลยที่ได้เป็นฟังก์ชันที่ขึ้นอยู่กับรัศมีทรงกลม ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการสถานะเมื่อทราบ ความหนาแน่น ความดัน และ อุณหภูมิ ด้วยวิธีการเดียวกันนี้เรายังคำนวณค่าปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ ซึ่งค่าที่ได้จะถูกนำไปใช้ในการคำนวณค่า สภาพต้านทานไฟฟ้า ตามสูตรของ Ziman จากผลการคำนวณทำให้ได้ข้อสรุปในกรณีที่ฉนวนเปลี่ยนไปเป็นโลหะด้วยการให้ความดันว่าเกิดจาก ตำแหน่งของยอดแรกของ $S(k)$ ที่เลื่อนจากจุดที่มีค่าน้อยกว่า $2k_F$ ไปสู่จุดที่มีค่ามากกว่า



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา ฟิสิกส์
สาขาวิชา ฟิสิกส์
ปีการศึกษา 2544

ลายมือชื่อนิสิต
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

4172405623 : MAJOR PHYSICS

KEYWORD : PAIRDISTRIBUTION FUNCTION/ STRUCTURE FACTOR/ PERCUS - YEVICK

RANGSUN KONJANATNIKORN : PAIR DISTRIBUTION FUNCTION IN LIQUID

HYDROGEN. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. WICHIT SRITRAKOOL Ph.D.,

61PP. , ISBN 974-03-1529-1.

Pair distribution function of liquid metallic hydrogen is calculated under any condition of densities, pressures, and temperatures, by using the Percus – Yevick approximation to solve the Ornstein – Zernike equation in case of hard – sphere atomic potential. The solution is dependent on the sphere radius which can be found from the equation of state when densities, pressures, and temperatures are known. By the same method, we calculate the structure factor $S(k)$ and use it to calculate the electrical resistivity following Ziman's formula. From the result, we can conclude that the insulator - metal transformation due to pressure occurs when the position of the first peak of $S(k)$ shifts from the value smaller than to the value greater than $2k_F$.



Department Physics

Field of study Physics

Academic year 2001

Student's signature

Advisor's signature

Co-advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

ณ โอกาสนี้ ผู้เรียบเรียงวิทยานิพนธ์ขอขอบคุณ ผู้ที่มีส่วนช่วยให้การทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ลุล่วง สำเร็จ ด้วยดี ได้แก่ รองศาสตราจารย์ ดร. วิชิต ศรีตระกูล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณาหา หัวข้อวิทยานิพนธ์ที่น่าสนใจอย่างมากให้ข้าพเจ้า ตลอดจนช่วยจัดหา เอกสาร และ ตำราที่สำคัญ ให้ อย่างครบถ้วน ให้คำปรึกษาที่มีค่า อีกทั้งยังได้ช่วยตรวจแก้ไขให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ มีความถูกต้อง และ สมบูรณ์ มากขึ้น ศาสตราจารย์ ดร. วิรุฬห์ สายคนิต อาจารย์ได้ให้ความเอื้อเฟื้อแก่ข้าพเจ้า หลาย ประการ อาทิ อนุญาตให้ใช้เครื่องคอมพิวเตอร์ ตลอดจนอุปกรณ์ต่าง ๆ ภายในห้องฟอรัมวิทยาศาสตร์ ทฤษฎี ได้ตลอดเวลา อีกทั้งยังอนุมัติเงินสนับสนุนจาก สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย ผ่าน ทางฟอรัมวิทยาศาสตร์ทฤษฎี ให้ข้าพเจ้าเป็นเวลา 1 ปี อีกประการคือ เวลาที่เห็นอาจารย์ทำงานด้าน วิชาการ อย่างทุ่มเท และ อุทิศตน ข้าพเจ้ารู้สึก ประทับใจ และ เลื่อมใส อย่างยิ่ง และความรู้สึกนี้จะเป็น กำลังใจให้แก่ตัวข้าพเจ้า ในการทำงานต่อไปในอนาคต รองศาสตราจารย์ ดร. มยุรี เนตรนภิส ที่กรุณา รับเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ซึ่งจะต้องสละเวลาเพื่อตรวจเนื้อหาในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ด้วยความใส่ใจ ข้าพเจ้ารู้สึกยินดีเมื่อทราบว่าอาจารย์เป็นกรรมการสอบด้วย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ขจรยศ อยู่ดี ที่กรุณา รับเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ คำชมเชยเล็กน้อยที่อาจารย์เคยกล่าวกับข้าพเจ้า สมัยอาจารย์ เป็นกรรมการสอบโครงการนิสิตชั้นปีที่ 4 (ปริญญาตรี) เป็นส่วนหนึ่งที่ทำให้ข้าพเจ้าตัดสินใจศึกษาต่อ ในสาขาวิชาฟิสิกส์ เหมือนเดิม ดร. อุดมศิลป์ ปิ่นสุข ที่ช่วยหาเอกสารที่มีประโยชน์ให้ข้าพเจ้า สรไกร ศรีสุภผล ที่ได้ให้คำแนะนำในการใช้โปรแกรม Mathematica กลุ่ม Astro – Physics ที่เอื้อเฟื้อให้ใช้ เครื่องคอมพิวเตอร์ และ อุปกรณ์ต่าง ๆ สุดท้ายนี้ได้แก่ ครอบครัวข้าพเจ้าเอง ข้าพเจ้ามักทำสิ่งที่ผิดต่อ พวกเขาอยู่เสมอ แต่กลับได้รับ ความรัก และ การให้อภัย ตอบแทนทุกครั้งไป

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	iv
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	v
กิตติกรรมประกาศ	vi
สารบัญ	vii
รายการรูป	ix
รายการตาราง	x
บทที่ 1 บทนำ	1
บทที่ 2 ฟังก์ชันการกระจายแบบคู่อ	4
2.1 การกระจายของนิวตรอน	4
2.2 ฟังก์ชันการกระจายตามแบบของกิบส์	8
2.3 ทฤษฎีศักย์คู่ และ สมบัติทางอุณหพลศาสตร์	12
บทที่ 3 ฟังก์ชันสหสัมพันธ์แบบคู่อ	19
3.1 สมการของ Ornstein – Zernike	20
3.2 ผลเฉลยของสมการของ Ornstein – Zernike	22
บทที่ 4 ฟังก์ชันการกระจายแบบคู่อของโลหะเหลวไฮโดรเจน	25
4.1 วิธีการคำนวณค่าฟังก์ชันการกระจายแบบคู่อ	25
4.2 รัศมีทรงกลมยังผล	30
4.3 อัตราบรรจุ	33
4.4 ผลการคำนวณ	35
บทที่ 5 โครงสร้างและสภาพต้านทานของโลหะเหลวไฮโดรเจน	39
5.1 ปัจจัยโครงสร้าง	39
5.2 สภาพต้านทานไฟฟ้าและทฤษฎีของ Ziman	41
5.3 สภาพต้านทานของโลหะเหลวอัลคาไล	44
5.4 สภาพต้านทานของโลหะเหลวไฮโดรเจน	46

สารบัญ (ต่อ)

บทที่ 6 สรุปและวิเคราะห์	51	
รายการอ้างอิง	52	
บรรณานุกรม	53	
ภาคผนวก	54	
1 ทฤษฎีคอนโวลูชัน	55	
2 โปรแกรม Mathematica สำหรับคำนวณค่า		
- ฟังก์ชันการกระจายแบบคู่	57	
- สภาพต้านทานไฟฟ้า	5	8
- ความดันต่อรัศมีทรงกลม	59	
3 ตารางแสดงความสัมพันธ์ระหว่างหน่วย SI กับ CGS	60	
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	61	

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการรูป

	หน้า
รูปที่ 4.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างรัศมีทรงกลมกับความดัน	31
รูปที่ 4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับความหนาแน่น	3 2
รูปที่ 4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับอุณหภูมิ	32
รูปที่ 4.4 กราฟแสดงค่า $g(r)$ ที่ $r_s = 1.5$ อุณหภูมิ 3,000 K	35
รูปที่ 4.5 กราฟแสดงค่า $g(r)$ ที่ $r_s = 1.0$ อุณหภูมิ 3,000 K	36
รูปที่ 4.6 กราฟแสดงค่า $g(r)$ ที่ $r_s = 0.5$ อุณหภูมิ 3,000 K	36
รูปที่ 4.7 กราฟแสดงค่า $g(r)$ โดยใช้ข้อมูลจากการทดลอง	37
รูปที่ 5.1 แสดงการเปรียบเทียบค่า $2k_F$ กับ ยอดแรกของ $S(k)$	45
รูปที่ 5.2 กราฟแสดงค่าสภาพต้านทานของโลหะเหลวไฮโดรเจน	47
รูปที่ 5.3 $S(k)$ และ $2k_F$ ที่ความดัน 130 GPa	48
รูปที่ 5.4 $S(k)$ และ $2k_F$ ที่ความดัน 140 GPa	48
รูปที่ 5.5 $S(k)$ และ $2k_F$ ที่ความดัน 160 GPa	49
รูปที่ 5.6 $S(k)$ และ $2k_F$ ที่ความดัน 180 GPa	49

รายการตาราง

	หน้า
ตาราง 4.1 ข้อมูลสำหรับคำนวณค่า $g(r)$ ในรูปที่ 4.4, 4.5, และ 4.6 ที่อุณหภูมิ 3,000 K	34
ตาราง 4.2 ข้อมูลสำหรับคำนวณค่า $g(r)$ ของโลหะเหลวไฮโดรเจน ในช่วงความดัน 93 ถึง 180 GPa	34
ตาราง 5.1 รัศมีทรงกลมยังผลที่ใช้ในการคำนวณสภาพต้านทานของ โลหะเหลวอัลคาไล	44
ตาราง 5.2 สภาพต้านทานของโลหะเหลวอัลคาไล	44
ตาราง 5.3 แสดงการเปรียบเทียบตำแหน่งของยอดแรกของ $S(k)$ กับค่า $2k_F$	46

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

ในปี ค.ศ. 1996 S.T. Weir , A.C. Mitchell , และ W.J. Nellis [1] ได้เสนอผลงานวิจัยเชิงปฏิบัติการของพวกเขา ที่สามารถทำไฮโดรเจนเหลวให้มีสภาพเป็นโลหะได้ โดยใช้ความดันในช่วง 93 ถึง 180 GPa ความหนาแน่น และ อุณหภูมิ ถูกคำนวณออกมาอยู่ในช่วง $0.28 - 0.36 \text{ mol/cm}^3$ และ 2,200 ถึง 4,400 K พบว่าค่าสภาพต้านทานลดลงถึง 4 อันดับ ($\sim 10^6 \mu\Omega\text{-cm}$ ถึง $500 \mu\Omega\text{-cm}$) เมื่อเพิ่มความดันจาก 90 ถึง 140 GPa และค่อนข้างคงตัวเมื่อเพิ่มความดันต่อไปอีก โดยพวกเขาเชื่อว่าสาเหตุที่ทำให้สภาพต้านทานลดลงมาจากการที่ ความดันส่งผลให้ช่องว่างแถบพลังงานมีค่าลดลง และ อาศัยข้อมูลในช่วง 93 – 135 GPa พวกเขาวิเคราะห์ ออกมาเป็นสูตรความสัมพันธ์ดังนี้

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-E_g(d) / 2k_B T] \quad (1.1)$$

โดย σ คือ สภาพนำไฟฟ้า

σ_0 คือ ค่าคงที่ที่ตั้งขึ้นขึ้นอยู่กับชนิด และ ความหนาแน่นของสาร

d คือ ความหนาแน่น

$E_g(d)$ คือ ช่องว่างพลังงาน

k_B คือ ค่าคงที่ของ Boltzmann

T คือ อุณหภูมิ

สังเกตว่า $E_g(d)$ กับ σ_0 ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ การทดลองนี้เป็นการยืนยันให้เห็นว่า การแปลงจากฉนวนเป็นโลหะ (Insulator – Metal transition or IM transition) โดยอาศัยเงื่อนไขของการเพิ่มความดันตามสมมติฐานของ Wigner – Huntington [2] เป็นไปได้จริง และนอกจากไฮโดรเจนแล้วอีกสี่ปีต่อมา ยังมีรายงานการทดลอง ในลักษณะเดียวกันโดยกลุ่มของ Nellis เช่นเดิม กับ ออกซิเจนเหลว [3] ก็ให้ผลในทำนองเดียวกันกับกรณีของไฮโดรเจนเหลวเช่นกัน

สิ่งที่น่าสนใจจากผลการทดลองดังกล่าว คือ การแปลงจากฉนวนเป็นโลหะนั้น กลไกภายในเป็นอย่างไร ? เราจะรู้ได้อย่างไรว่าสำหรับสารชนิดใดต้องใช้ความดันเท่าใด ? และ ความดันตั้งแต่เท่าใดค่าสภาพนำไฟฟ้าจึงเริ่มอิมิตัว ? เพื่อที่จะตอบคำถามดังกล่าวเราจำเป็นต้องรู้โครงสร้างระดับจุลภาคของ ของเหลว แต่ละชนิดเป็นอย่างดี สิ่งนี้นักฟิสิกส์นิยมใช้ระบุถึงโครงสร้างระดับจุลภาคของ ของเหลว

ได้แก่ ศักย์ ทั้งแบบ ระหว่าง ไอออน กับ ไอออน , ไอออน กับ อิเล็กตรอน , และ อิเล็กตรอน กับ อิเล็กตรอน ซึ่งกรณีของศักย์ระหว่าง ไอออน กับ ไอออน เป็นตัวกำหนดลักษณะที่สำคัญของฟังก์ชันตัวหนึ่ง เรียกว่า ฟังก์ชันการกระจายแบบคู่ (pair distribution function) ซึ่งบอกถึงโอกาสของนอร์มัลไลซ์ ของการพบอนุภาคอื่น ถัดจากอนุภาคที่เป็นศูนย์กลาง ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ เราจะคำนวณหาค่า ฟังก์ชันการกระจายแบบคู่สำหรับไฮโดรเจนเหลวออกมา โดยวิธีการทางกลศาสตร์สถิติคลาสสิก

มีการคำนวณหาความดันที่ทำให้เกิดการแปลงจาก อนุกรมเป็นโลหะ ของไฮโดรเจน โดยกลุ่มนักวิจัยหลายกลุ่ม พบว่ามีค่าประมาณ 250 GPa ความยากของการคำนวณอยู่ที่ เริ่มต้นด้วยเงื่อนไขปกติ คือ ที่อุณหภูมิห้อง และ ความดันปกติที่ผิวโลก ($\sim 10^{-4}$ GPa) ไฮโดรเจนมีลักษณะเป็นโมเลกุล แต่ที่อุณหภูมิ 3000 K และ ความดันมหาศาลในย่าน 100 GPa (1 ล้านเท่าของความดันบรรยากาศโลก) ไฮโดรเจนอาจไม่คงสภาพเป็นโมเลกุลอีกต่อไป J.L. Martins และ คณะ [4] ได้ใช้วิธีการ Local Density Approximation (LDA) พบว่า พันธะโมเลกุลจะสลายที่ความดันประมาณ 380 GPa Ceperley – Alder [5] ใช้ทฤษฎีควอนตัม กับ วิธี Diffusion Monte Carlo (DMC) ทำนายว่าจะเกิดการเปลี่ยนเฟสจาก โมเลกุลเป็นอะตอมที่ความดันประมาณ 300 GPa Nellis และ คณะ [6] เสนอว่าไฮโดรเจนโมเลกุลจะไม่เปลี่ยนไปเป็นอะตอมทั้งหมดทันที แต่จะเป็นลักษณะเฟสผสม คือ อัตราส่วนของไฮโดรเจนอะตอมจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้น และได้ทำนายว่า ที่ความดัน 140 GPa อุณหภูมิ 300 K อัตราส่วนของไฮโดรเจนอะตอมจะมีประมาณ 5% ส่วนที่เหลือยังคงเป็นโมเลกุล ยังมีมุมมองที่ต่างออกไปอีกโดย J.P. Hansen และ คณะ [7-9] มองว่าไฮโดรเจนสภาพโลหะ มีลักษณะเป็น พลาสมา ที่อุณหภูมิ และ ความหนาแน่นสูง ๆ พจน์ของพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนจะเด่นขึ้นมา ทำให้อิเล็กตรอนวงนอกสุด ประพฤติตนเป็นเฟอร์มิออนอิสระ (free fermions) ไม่จับคู่กับโปรตอน (หรือแกนไอออน) อีกต่อไป และ กลายสภาพเป็นแก๊สอิเล็กตรอนเนื้อเดียวแข็งเกร็ง (rigid homogeneous electron gas) ให้โปรตอนล่องลอยอยู่ท่ามกลาง แบบจำลองนี้มีชื่อว่า One – Component Plasma (OCP) ซึ่งมีลักษณะคล้ายกันกับพันธะโลหะในโลหะของแข็งทั่วไปนั่นเอง ปัจจุบันมีการศึกษาโดยวิธีการเชิงตัวเลขเรียกว่า Path Integral Monte Carlo (PIMC) โดย D.M. Ceperley [10] ซึ่งพยายามคำนวณค่า ฟังก์ชันการกระจายแบบคู่ ออกมา โดยอาศัยข้อมูลจากการทดลอง อย่างไรก็ตาม จนถึงปัจจุบัน ยังสรุปอย่างชัดเจนไม่ได้ว่า แบบจำลองใด เหมาะสมสำหรับอธิบาย โลหะเหลวไฮโดรเจนมากกว่ากัน

เป้าหมายหลักของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ คือ การคำนวณค่า ฟังก์ชันการกระจายแบบคู่สำหรับโลหะเหลวไฮโดรเจนออกมา โดยใช้ค่า ฟังก์ชันสหสัมพันธ์แบบคู่ (pair correlation function) ที่คำนวณโดย M.S. Wertheim (ดูรายละเอียดในบทที่ 3) กับส่วนปรับปรุงเพิ่มเติม คือ การมองว่ารัศมียังผลของไอออน เป็นฟังก์ชันของ ความหนาแน่น , อุณหภูมิ , และ ความดัน ซึ่งผลการคำนวณที่ได้จะนำไปเปรียบเทียบกับผลการคำนวณของ Xu – Hansen [9] ซึ่งใช้วิธี การจำลองเหตุการณ์ด้วยคอมพิวเตอร์ กับ ทฤษฎี ฟังก์ชันเชิงความหนาแน่น (Density Functional Theory) ในการคำนวณ นอกจากนี้เรายังจะ

คำนวณค่า สภาพต้านทานไฟฟ้า ออกมาโดยใช้ ฟังก์ชันการกระจายแบบคู่ ที่เราคำนวณได้ กับ ทฤษฎีของ Ziman [11] และ Feber [12] เพื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลอง [1] ซึ่งเป็นจุดเริ่มต้นที่ทำให้เกิดความสนใจในการศึกษาของเรา



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

ฟังก์ชันการกระจายแบบคู่

ในบทนี้เราจะทำความรู้จักกับประวัติความเป็นมาของฟังก์ชันการกระจายแบบคู่ ซึ่งถือเป็นสมาชิกที่สำคัญในตระกูลฟังก์ชันการกระจายทั้งหลาย โดยเราจะกล่าวถึง ที่มาของนิยาม และ ความเกี่ยวข้องกับสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ สำหรับกรณีที่อนุภาคเป็น อะตอม หรือ ไอออน ในหัวข้อ 2.1 จะแนะนำให้รู้จักฟังก์ชันนี้จากการทดลองการกระเจิงของรังสี (นิวตรอน หรือ เอกซ์) หัวข้อ 2.2 จะแนะนำให้รู้จักฟังก์ชันนี้ผ่านทฤษฎีกลศาสตร์สถิติ และ ในหัวข้อ 2.3 จะแสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ระหว่างฟังก์ชันการกระจายแบบคู่ กับ ปริมาณทางอุณหพลศาสตร์ที่สำคัญพอสังเขป

2.1 การกระเจิงของนิวตรอน

เราจะกล่าวถึงการทดลองการกระเจิงของนิวตรอน ในแง่ที่เกี่ยวข้องกับฟังก์ชันการกระจายแบบคู่ โดยจะพิจารณาในกรณีที่ สารตัวอย่างที่เป็นเป้าอยู่ในรูปของอะตอม และมีเงื่อนไขดังนี้

- 1 ระยะจากหัววัดรังสีจนถึงสารตัวอย่าง ถือว่าเป็นอนันต์เมื่อเทียบกับระยะยังผลของศักย์ของอะตอม (~ ขนาดของอะตอม)
- 2 พลังงานของนิวตรอนไม่สูงพอที่จะกระตุ้นให้อะตอมที่ถูกชนเปลี่ยนสถานะจาก สถานะพื้น ไปสู่สถานะที่ถูกกระตุ้น และ พลังงานของการสั่นไหวของอะตอมเมื่อถูกนิวตรอนชน ถือว่าน้อยมากจนตัดทิ้งได้ เมื่อเทียบกับพลังงานของนิวตรอน
- 3 ในกระบวนการการกระเจิง นิวตรอนแต่ละตัวที่กระเจิงไปสู่มุมต่าง ๆ เกิดจากการชนกับอะตอมที่เป็นเป้าเพียงตัวเดียว และ ครั้งเดียวเพื่อที่จะใช้ การประมาณอันดับแรกแบบ Born ผลจากการที่นิวตรอนตัวเดียวชนกับอะตอมที่เป็นเป้าหลายตัว ถือว่าน้อยมากจนตัดทิ้งได้
- 4 พิจารณานิวเคลียสของอะตอมสารตัวอย่าง เป็นอนุภาคคลาสสิก
- 5 กระบวนการการกระเจิงเป็นแบบไม่ขึ้นกับเวลา

หากกำหนดให้โมเมนตัมของลำนิวตรอนที่ฉายไปยังเป้าอยู่ในทิศทางของเวกเตอร์ \mathbf{q}_0 และหลังจากชนกับเป้าแล้วกระเจิงไปในทิศทางของเวกเตอร์ \mathbf{q} ในการประมาณอันดับแรกแบบ Born อัมพการกระเจิง $f(\theta)$ มีลักษณะเป็นการแปลงฟูริเยร์ ของศักย์อันตรกิริยาที่ขึ้นกับตำแหน่ง ตามสมการต่อไปนี้

$$f(\theta) = \frac{-m}{2\pi\hbar^2} \int \exp[i(\mathbf{q}_0 - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}'] V(r') d\mathbf{r}' \quad (2.1)$$

โดย m คือ มวลลดทอน (reduced mass) ของนิวตรอน

\hbar คือ ค่านิคของแพลงค์ หารด้วย 2π

มุม θ สัมพันธ์กับเวกเตอร์ \mathbf{q} และ \mathbf{q}_0 ดังนี้

$$|\mathbf{q}_0 - \mathbf{q}| = k = 2|\mathbf{q}_0| \sin \frac{\theta}{2} \quad (2.2)$$

k เรียกว่า โมเมนตัมถ่ายโอน (transferred momentum)

$V(r)$ คือ ศักย์อันตรกิริยาของนิวเคลียสที่เป็นเป้า

แฟร์มี มองว่านิวเคลียสที่เป็นศูนย์กลางการกระเจิง เป็นจุดอนุภาค และมีศักย์อันตรกิริยาดังนี้

$$V(r') = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b_{coh} \sum_i \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i) \quad (2.3)$$

โดย \mathbf{r}_i คือ ตำแหน่งของนิวเคลียสตัวที่ i

m_n คือ มวลของนิวตรอน

b_{coh} คือ ระยะเวลาการกระเจิง ตัวห้อย *coh* หมายถึง coherent scattering

$\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i)$ คือ ฟังก์ชันเดลต้าของ Dirac สำหรับสามมิติ

แทนค่าสมการ (2.3) ลงในสมการ (2.1) จะได้ว่า

$$f(\theta) = \frac{-m}{m_n} b_{coh} \sum_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \quad (2.4)$$

ภาคตัดขวางเชิงอนุพันธ์ (differential cross-section) ต่อหนึ่งนิวเคลียสเป็นดังนี้

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \langle f^*(\theta) f(\theta) \rangle_{Th} \quad (2.5)$$

โดย σ คือ ภาคตัดขวางการกระเจิง

Ω คือ มุมตัน

ตัวห้อย Th หมายถึง เฉลี่ยอุณหภูมิตัวห้อย (Thermal average) ซึ่งต่อไปจะละไว้ในฐานที่เข้าใจ

แทนค่าอำนาจการกระเจิงจากสมการ (2.4) ลงในสมการ (2.5) จะได้ว่า

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) &= \left(\frac{m}{m_n} \right)^2 b_{coh}^2 \left\langle \sum_{i \leq j} \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \\ &= \left(\frac{m}{m_n} \right)^2 b_{coh}^2 \left\langle \sum_{i < j} \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) + \sum_{i=j} \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \end{aligned} \quad (2.6)$$

โดย $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$

นิยามให้ฟังก์ชัน ปัจจัยโครงสร้าง (Structure factor) มีความสัมพันธ์กับภาคตัดขวางเชิงอนุพันธ์ ดังนี้

$$S(k) \equiv \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \leq j} \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \quad (2.7)$$

โดย N คือ จำนวนอะตอมในระบบ

คำว่า “ระบบ” ณ ที่นี้หมายถึง สารตัวอย่างที่เรากำลังพิจารณาอยู่ ซึ่งไม่จำเป็นต้องเป็น “เป้า” ในการทดลองการกระเจิงเสมอไป เปรียบเทียบสมการ (2.7) กับ (2.6) จะเห็นได้ว่า

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \propto S(k)$$

หมายความว่าเมื่อเรารู้ค่าของฟังก์ชันปัจจัยโครงสร้างนั้นคือเราจะทราบรูปลักษณะของการแทรกสอดที่เกิดจากการทดลองการกระเจิงของรังสี นอกจากนี้ ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างทางกายภาพของระบบ ก็บรรจุอยู่ในฟังก์ชันนี้ แต่การตีความโดยตรงออกจะไม่สะดวกนัก เนื่องจากเรานิยามปัจจัยโครงสร้างในอวกาศโมเมนตัม ดังนั้นเราจะทำการแปลงฟูรีเยร์ให้มาอยู่ในอวกาศตำแหน่ง ดังนี้

นิยาม

$$g(r) \equiv \frac{1}{V d^2} \left\langle \sum_{i < j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \quad (2.8)$$

โดย V คือ ปริมาตรของระบบ

d คือ ความหนาแน่นเชิงจำนวน มีค่าเท่ากับ จำนวนอะตอมในระบบต่อปริมาตรของระบบ $\frac{N}{V}$

เราตั้งชื่อ $g(r)$ ว่า ฟังก์ชันการกระจายเชิงรัศมี ซึ่งสามารถพิสูจน์ให้เห็นถึงความสัมพันธ์กับ ฟังก์ชันปัจจัยโครงสร้าง โดยอาศัยสมการ (2.7) ดังนี้

$$\begin{aligned} S(k) &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i < j} \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \\ &= \int \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i < j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle d\mathbf{r} \\ &= d \int \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) g(r) d\mathbf{r} + 1 \end{aligned} \quad (2.9)$$

โดยทั่วไปเรานิยามที่จะตัดส่วนของการกระเจิงไปข้างหน้า ($\mathbf{q}_0 = \mathbf{q}$) ออกจากปัจจัยโครงสร้าง ดังนั้นสมการที่ (2.9) เขียนใหม่ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} S(k) &= 1 + d \int \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) g(r) d\mathbf{r} - d \delta(\mathbf{k}) \\ &= 1 + d \int \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) g(r) d\mathbf{r} - d \int \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= 1 + d \int \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) (g(r) - 1) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.10)$$

ฟังก์ชันปัจจัยโครงสร้างที่นิยามตามสมการ (2.10) นี้ สะดวกแก่การนำไปใช้มากกว่าสมการ (2.9) เพราะบรรจุเอาไว้แต่เฉพาะผลของการชนกันเท่านั้น และ ในการคำนวณค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของโลหะเหลวในบทที่ 5 ตามสูตรของ Ziman เราก็จะใช้ปัจจัยโครงสร้างที่นิยามตามสมการ (2.10) นี้ ในส่วนของฟังก์ชันการกระจายเชิงรัศมี ในหัวข้อถัดไปเราจะพิสูจน์ให้เห็นว่าเป็นตัวเดียวกันกับ ฟังก์ชันการกระจายแบบคู่ที่เราสนใจนั่นเอง และ จากที่กล่าวมาในหัวข้อนี้ จะเห็นได้ว่าการทดลองการกระเจิงของนิวตรอน เราจะหาค่าปัจจัยโครงสร้างได้ ทำการแปลงฟูริเยร์ตามสมการ (2.10) ก็จะได้ค่าฟังก์ชันการกระจายเชิงรัศมีออกมา นี่คือวิธีการหาค่าฟังก์ชันนี้จากการทดลอง

2.2 ฟังก์ชันการกระจายตามแบบของกิบส์

อันดับแรกเราจะบอกถึงลักษณะของระบบที่เราจะศึกษาก่อน เพื่อให้เป็นที่เข้าใจตรงกัน ดังนี้ ระบบอยู่ในสภาพสมดุลย์ ประกอบด้วยอนุภาค N อนุภาค ซึ่งมีจำนวนมากจนประมาณได้ว่าเป็นอนันต์ และ ระบบนี้มีปริมาตร V ซึ่งหากเปรียบเทียบกับปริมาตรของ 1 อนุภาคแล้ว ประมาณได้ว่า V เป็นอนันต์เช่นกัน แต่ค่า V/N จะเป็นค่าจำกัดเสมอ นอกจากนี้ผนังของภาชนะบรรจุ (หรือรอยต่อระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม) ก็มีลักษณะเรียบเป็นพิเศษจนการชนของอนุภาคกับผนังเป็นแบบยืดหยุ่น เราไม่สนใจลักษณะการเคลื่อนที่ของแต่ละอนุภาค แต่เราสนใจพลังงานของแต่ละอนุภาค และ สหสัมพันธ์ระหว่างอนุภาค

ตามแนวคิดของกิบส์ พิจารณาระบบมหภาคของ N อนุภาค ในอวกาศ $6N$ มิติ $(r_1, \dots, r_{3N}, p_1, \dots, p_{3N})$ เรียกว่า อวกาศ Γ โดย 1 จุดในอวกาศนี้ แทนสถานะหนึ่งที่เป็นไปได้ของระบบ N อนุภาคที่กำลังสนใจ ในอองซอมบิลแบบคาร์โนลิคัล (canonical ensemble) ฟังก์ชันการกระจาย n อนุภาค $(n = 1, 2, \dots, N)$ เมื่อระบบไม่ขึ้นกับเวลา นิยามดังนี้

$$f_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \left[\frac{1}{M} \int \dots \int \exp(-\beta H_N) d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_{n+1} \dots d\mathbf{p}_N \right] \quad (2.11)$$

โดย $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ซึ่ง k_B คือ ค่านิโบลต์ซมานน์ และ T คือ อุณหภูมิของระบบ

$$H_N \text{ คือ แฮมิลโตเนียนของระบบ มีค่าเท่ากับ } \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + U_N(\mathbf{r}^N)$$

m คือ มวลของอนุภาค

$U_N(\mathbf{r}^N)$ คือ พลังงานศักย์ของระบบ สัญลักษณ์ \mathbf{r}^N แทน $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$

$$M = \int \dots \int \exp(-\beta H_N) d^N \mathbf{p} d^N \mathbf{r} \quad \text{สัญลักษณ์ } d^N \mathbf{r} \text{ แทน } d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$$

ความหมายของสมการ (2.11) พจน์ที่อยู่ใน [...] คือ โอกาสของเหตุการณ์ที่จะพบอนุภาค n จาก N ตัว อยู่ที่ตำแหน่ง \mathbf{r}_1 ถึง \mathbf{r}_n และมีโมเมนตัม \mathbf{p}_1 ถึง \mathbf{p}_n โดยไม่คำนึงว่าอนุภาคที่เหลือเป็นอย่างไร ส่วนตัวคูณข้างหน้า คือ จำนวนแบบของเหตุการณ์การเลือก n อนุภาคจาก N อนุภาค ดังนั้นความหมายโดยรวมของ ฟังก์ชันการกระจาย n อนุภาค คือ ความน่าจะเป็นที่จะพบ n อนุภาค อยู่ที่ตำแหน่ง \mathbf{r}_1 ถึง \mathbf{r}_n และมีโมเมนตัม \mathbf{p}_1 ถึง \mathbf{p}_n ในระบบ N อนุภาคนั้นเอง ในกรณีที่เราสอนใจเฉพาะตำแหน่งเท่านั้น

เราสามารถทำปริพันธ์ส่วนของโมเมนต์ในสมการ (2.11) ให้หมดไปโดยอาศัยเงื่อนไขของอินทิกรัลของตัวแปรคาร์โนนิกัล ดังต่อไปนี้

$$\int \cdots \int \exp(-\beta U_N) d^N \mathbf{p} d^N \mathbf{r} = 1 \quad (2.12)$$

และได้ ฟังก์ชันการกระจาย n อนุภาคเชิงตำแหน่ง คือ

$$d_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{Z_N} \int \cdots \int \exp(-\beta U_N) d\mathbf{r}_{n+1} \cdots d\mathbf{r}_N \quad (2.13)$$

โดย

$$Z_N = \int \cdots \int \exp(-\beta U_N) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (2.14)$$

ต่อไปหากเรากล่าวถึง ฟังก์ชันการกระจาย n อนุภาค จะหมายถึงสมการ (2.13) นี้ Z_N เรียกว่า ปริพันธ์โครงแบบ (configuration integral) และ อาศัยเงื่อนไขอินทิกรัลเช่นเดิม จะได้ว่าสูตร การเฉลี่ยของซอมบีล (ensemble average) ในอวกาศตำแหน่ง เป็นดังนี้

$$\langle \xi \rangle \equiv \frac{1}{Z_N} \int \cdots \int \exp(-\beta U_N) \xi d^N \mathbf{r} \quad (2.15)$$

จากสมการ (2.13) จะเห็นได้ว่าความสัมพันธ์ระหว่างฟังก์ชันการกระจายอันดับที่ n กับอันดับที่สูงขึ้นไป เป็นดังนี้

$$d_n(\mathbf{r}^n) = \frac{1}{(N-n)} \int d_{n+1}(\mathbf{r}^{n+1}) d\mathbf{r}_{n+1} \quad (2.16)$$

ในกรณีของ ของเหลวเอกพันธ์ (homogeneous liquid) ที่มีหน่วยย่อยเป็นอะตอม และมีสมมาตรทรงกลม สามารถพิสูจน์ได้โดยง่ายว่า $d_1 = d = N/V$ และ จากสมการ (2.16) นิยามนิยามฟังก์ชันตัวใหม่ ในรูปของฟังก์ชันการกระจาย ตามสมการ (2.13) ดังนี้

$$d_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = d^n g_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (2.17)$$

เหตุที่นิยาม $g_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ ขึ้นมาตามสมการข้างบน ก็เพื่อให้ฟังก์ชันตัวนี้บรรจุข้อมูลของ สหสัมพันธ์ (correlation) ระหว่างอนุภาคไว้ คือ ฟังก์ชันนี้จะแสดงบทบาทที่ต่อเมื่อ ตำแหน่งของอนุภาคมีการขึ้นแก่กัน และ จะเป็นค่าคงที่ ซึ่งสามารถพิสูจน์ได้ว่าเท่ากับหนึ่ง เมื่อตำแหน่งของอนุภาคไม่ขึ้นแก่กัน (เช่น ในกรณีของแก๊สอุดมคติ) แสดงให้เห็นได้ดังนี้

กรณี $n = 1$ เราทราบมาแล้วว่า $d_1(\mathbf{r}_1) = d$ และ จากสมการ (2.17) จะเห็นได้ว่า $g_1(\mathbf{r}_1) = 1$ #
กรณี $n = 2$ อาศัยสมการ (2.16)

$$d = \frac{1}{(N-1)} \int_V d_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \quad (2.18)$$

แทนค่า $d_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ด้วยสมการ (2.17) กับเงื่อนไขที่ว่า $g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ เป็นค่าคงที่เมื่อตำแหน่งของอนุภาคไม่ขึ้นแก่กัน จะได้ว่า

$$\begin{aligned} d &= \frac{1}{(N-1)} d^2 \int_V g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{V}{(N-1)} d^2 g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ \therefore g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{N-1}{N} \cong 1 \quad \# \end{aligned}$$

ผลที่ตามมาคือ $d_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = d^2$ และ ทำนองเดียวกัน เมื่อทำซ้ำไปเรื่อย ๆ กับอันดับที่สูงขึ้นจะพิสูจน์ได้ว่า $d_n(\mathbf{r}^n) = d^n$ นั่นคือ $g_n(\mathbf{r}^n)$ ตามที่นิยามด้วยสมการ (2.17) เป็นส่วนของสหสัมพันธ์อนุภาคที่เกิดขึ้น (ค่าไม่เป็นหนึ่ง) เมื่อตำแหน่งของอนุภาคมีการขึ้นแก่กันนั่นเอง

ทำนองเดียวกันกับสมการ (2.16) ความสัมพันธ์ระหว่าง $g_n(\mathbf{r}^n)$ กับอันดับที่สูงขึ้นไปเป็นดังนี้

$$g_n(\mathbf{r}^n) = \frac{d}{(N-n)} \int_V g_{n+1}(\mathbf{r}^{n+1}) d\mathbf{r}_{n+1} \quad (2.19)$$

ย้อนกลับไปใช้สมการ (2.8)

$$\begin{aligned} g(r) &= \frac{d^{-1}}{N} \left\langle \sum_{i < j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \\ &= \frac{d^{-1}}{N} \left(\langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{12}) \rangle + \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{13}) \rangle + \dots + \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{N-1,N}) \rangle \right) \quad (\text{ต่อหน้าถัดไป}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
g(r) &= \frac{d^{-1}}{N} \frac{N!}{(N-2)!} \frac{1}{Z_N^V} \int \cdots \int_V \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{12}) \exp(-\beta U_N) d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{R} d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \cdots d\mathbf{r}_N \\
&= \frac{d^{-1}}{N} V \frac{N!}{(N-2)!} \frac{1}{Z_N^V} \int \cdots \int_V \exp(-\beta U_N) d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \cdots d\mathbf{r}_N \\
&= d^{-2} d_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\
&= g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)
\end{aligned}$$

จะเห็นได้ว่าฟังก์ชัน $g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ที่นิยามมาจากทฤษฎีของกิบส์ ตามสมการ (2.17) โดยเราเรียกฟังก์ชัน $g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ นี้ว่า ฟังก์ชันการกระจายแบบคู่ (Pair distribution function) ซึ่งในกรณีที่สารตัวอย่างเป็นของเหลวเอกพันธ์ ไอโซโทรปิก ฟังก์ชันการกระจายแบบคู่ ก็คือ ฟังก์ชันการกระจายเชิงรัศมี $g(r)$ ที่นิยามตามสมการ (2.8) นั่นเอง ความหมายทางฟิสิกส์ของฟังก์ชันนี้ คือ โอกาสนอร์มัลไลซ์ ที่จะพบอนุภาคอื่น ถัดจากอนุภาคที่เป็นศูนย์กลาง โดยเฉลี่ยทางสถิติทั่วทั้งระบบ ซึ่งลักษณะการกระจายตัวเป็นผลเนื่องจากการมีสหสัมพันธ์ระหว่างไอออน (หรือ อะตอม) ในกรณีของแก๊สอุดมคติ ซึ่งไม่มีสหสัมพันธ์ระหว่างอะตอม ค่า $g(r) = 1$ ที่ทุกค่าของ r ในกรณีของระบบที่มีสหสัมพันธ์ ค่า $g(r)$ จะแกว่งขึ้นลงรอบ ๆ 1 และ คู่เข้าสู่ 1 เมื่อระยะ r เข้าใกล้อนันต์ ระยะระหว่างจุดกำเนิดถึงยอดแรกของการแกว่ง ประมาณเท่ากับระยะระหว่างอนุภาคในระบบ

2.3 ทฤษฎีศักย์คู่ และ สมบัติทางอุณหพลศาสตร์

เมื่อพิจารณาระบบของเหลว N อนุภาค (อย่าลืมว่า $N \rightarrow \infty$) พลังงานศักย์ของระบบ เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคทั้งหลาย โดยเริ่มพิจารณาจากพลังงานศักย์ที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างสองอนุภาค $u_2(\mathbf{r}_{ij})$ เพิ่มความละเอียดด้วยการใส่อิทธิพลของการมีอยู่ของอนุภาคตัวที่สามเข้ามา และ กำหนดให้อยู่ในรูปของ $u_3(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{jk}, \mathbf{r}_{ki})$ และ ทำซ้ำต่อไปโดยใส่อิทธิพลของอนุภาคตัวที่สี่ ห้า และ ต่อไปเรื่อย ๆ จนถึงตัวที่ $N - 2$ ดังนั้นพลังงานศักย์ U_N ของระบบสามารถเขียนได้ดังนี้

$$U_N(\mathbf{r}^N) = \sum_{i < j} u_2(\mathbf{r}_{ij}) + \sum_{i < j < k} u_3(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{jk}, \mathbf{r}_{ki}) + \dots \quad (2.20)$$

ศักย์ของแต่ละ $u_2(\mathbf{r}_{ij})$ คำนวณโดยมองเป็นระบบโดดเดี่ยว (isolated system) ที่มีเพียงอนุภาคสองตัว โดยตัวหนึ่งอยู่ที่ตำแหน่ง \mathbf{r}_i และอีกตัวอยู่ที่ตำแหน่ง \mathbf{r}_j ส่วนผลเนื่องจากศักย์ของอนุภาคอื่น ๆ ในระบบก็อยู่ในพจน์ถัด ๆ ไป ทฤษฎีศักย์คู่ คือการมองว่าพจน์ที่มีความโดดเด่นในสมการ (2.20) คือ พจน์แรก ค่าของพจน์ถัด ๆ ไปรวมกันแล้วน้อยมากเมื่อเทียบกับพจน์แรก ดังนั้นในทฤษฎีนี้พลังงานศักย์สามารถเขียนใหม่ได้เป็น

$$U_N(\mathbf{r}^N) = \sum_{i < j} u(\mathbf{r}_{ij}) \quad (2.21)$$

ตัวห้อยเลข 2 ในสมการ (2.21) ถูกละไว้ในฐานที่เข้าใจ นอกจากนี้แล้วยังมีเงื่อนไขอีกว่า ศักย์ของอนุภาคทั้งหลายในระบบไม่ขึ้นกับ ความดัน p ปริมาตร V และ อุณหภูมิ T ของระบบ

ต่อจากนี้ไปเราจะแสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ระหว่าง $g(r)$ กับสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ที่เราสนใจภายใต้ทฤษฎีศักย์คู่ เริ่มจาก ฟังก์ชันพาร์ติชัน (Partition function) ในอองชอมบิลแบบคาร์โนนินคัล นิยามดังนี้

$$Q_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int \exp(-\beta H_N) d^N \mathbf{p} d^N \mathbf{r}$$

ตั้งแต่บัดนี้เป็นต้นไปเราจะพิจารณาระบบที่ ระบบเป็นแบบไอโซโทรปิก และ ศักย์ของอนุภาคขึ้นกับตำแหน่งเพียงอย่างเดียว (ไม่ขึ้นกับความเร็ว) \mathbf{p} และ \mathbf{r} ถือเป็นตัวแปรคาร์โนนินคัล เป็นอิสระไม่ขึ้นแก่กัน ทำให้สามารถแยกส่วนของการทำปริพันธ์ระหว่าง ตำแหน่ง กับ โมเมนตัม ออกจากกันได้ โดยในส่วนของโมเมนตัมอยู่ในรูป ปริพันธ์แบบเกาส์ ซึ่งมีผลเฉลยอยู่แล้ว เป็นดังนี้

$$\begin{aligned}
Q_N &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int \cdots \int \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}\right) d^N \mathbf{P} \times \int \cdots \int \exp(-\beta U_N) d^N \mathbf{r} \\
&= \frac{1}{N! h^{3N}} \left[\int \exp\left(\frac{-\beta}{2m} p^2\right) d p \right]^{3N} \times Z_N \\
&= \frac{1}{N!} \left[\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right]^{\frac{3N}{2}} \times Z_N
\end{aligned}$$

โดย Z_N นิยามตามสมการ (2.14) กำหนดให้ ความยาวคลื่นความร้อน (Thermal wavelength) สัญลักษณ์ λ มีค่าเป็นดังนี้

$$\lambda = \left(\frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

ดังนั้นความสัมพันธ์ระหว่าง ฟังก์ชันพาร์ติชัน กับ ปริพันธ์โครงสร้าง เขียนในรูปกระทัดรัด ได้ดังนี้

$$Q_N = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} Z_N \quad (2.22)$$

ต่อไปเราจะเริ่มคำนวณหาความสัมพันธ์ระหว่าง $g(r)$ กับ ปริมาณทางอุณหพลศาสตร์ โดยอาศัยสูตรพื้นฐานจาก ทฤษฎีกลศาสตร์สถิติคลาสสิก ทั่วไป

พลังงานภายใน :

ปริมาณทางอุณหพลศาสตร์ปริมาณแรกที่เราจะกล่าวถึง คือ พลังงานภายในของระบบ ซึ่งมีความสัมพันธ์กับ ฟังก์ชันพาร์ติชัน ดังนี้

$$E = - \left(\frac{\partial \ln(Q_N)}{\partial \beta} \right)_{N,V}$$

แทนค่าด้วยสมการ (2.22) และกระทำอนุพันธ์เทียบกับ β อย่างตรงไปตรงมา จะได้ว่า

$$E = \frac{3}{2} N k_B T + \langle U_N \rangle \quad (2.23)$$

โดยสัญลักษณ์ $\langle U_N \rangle$ ยังคงมีความหมายตามสมการ (2.15) และ เมื่อแทนค่า U_N ด้วยสมการ (2.21) จะได้ว่า

$$\begin{aligned} \langle U_N \rangle &= \left\langle \sum_{i < j} u(\mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \\ &= \frac{1}{Z_N} \int \cdots \int \exp(-\beta U_N) \frac{1}{2} \frac{N!}{(N-2)!} u(\mathbf{r}_{ij}) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \\ &= \frac{1}{Z_N} \iint d_2(\mathbf{r}) u(\mathbf{r}) d\mathbf{R} d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{2} N d \int u(r) g(r) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.24)$$

ขั้นสุดท้ายของสมการข้างบนจาก $u(\mathbf{r}) g(\mathbf{r})$ กลายเป็น $u(r) g(r)$ ก็อาศัยเงื่อนไขที่ระบบเป็น ไอโซ - ไทรบิก เช่นเคย ดังนั้นพลังงานภายในของระบบสัมพันธ์กับ $g(r)$ ดังนี้

$$E = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{1}{2} N d \int u(r) g(r) d\mathbf{r} \quad (2.25)$$

ความดัน :

ทำนองเดียวกันกับกรณีของพลังงานภายใน เราเริ่มจาก

$$p = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (2.26)$$

ในการหาอนุพันธ์ย่อยของ Z_N เทียบกับปริมาตร V พบว่าลิมิตของการทำปริพันธ์มีปริมาตร V จึงต้องหาวิธีดึงตัวแปร V ออกมา เราสามารถสมมุติว่าภาชนะที่บรรจุของเหลวเป็นทรงลูกบาศก์จัตุรัสและทำการแปลงพิกัด

$$x' = Xx, \quad y' = Xy, \quad z' = Xz, \quad X = V^{-1/3}$$

ดังนั้นระยะระหว่างอนุภาค

$$r_{ij} = V^{1/3} r'_{ij}$$

และ

$$\left(\frac{\partial Z_N}{\partial V}\right)_{N,T} = NV^{N-1} \int_0^1 \cdots \int_0^1 e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}'_1 \cdots d\mathbf{r}'_N - \frac{V^N}{k_B T} \int_0^1 \cdots \int_0^1 e^{-\beta U_N} \frac{\partial U_N}{\partial V} d\mathbf{r}'_1 \cdots d\mathbf{r}'_N \quad (2.27)$$

โดย

$$\frac{\partial U_N}{\partial V} = \sum_{i<j} \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial V} = \frac{N!}{2(N-2)!} \frac{du(r)}{dr} \frac{1}{4\pi r^2} \quad (2.28)$$

ที่นี้แปลงกลับมายังพิกัดเริ่มต้น อาศัยความสัมพันธ์ $\partial \ln Z_N / \partial V = Z_N^{-1} \partial Z_N / \partial V$ และ แทนค่าสมการ (2.27) กับ (2.28) ลงใน (2.26) ในที่สุดเราจะได้สมการ

$$p = dk_B T - \frac{1}{6} d^2 \int_0^\infty r \frac{du(r)}{dr} g(r) 4\pi r^2 dr \quad (2.29)$$

สมการนี้เรียกว่า สมการความดัน ซึ่งเป็น สมการสถานะ (equation of state) ที่อยู่ในรูปของ $g(r)$

สภาพอัดได้ (α_T):

เรารู้ว่า

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = k_B T V \alpha_T$$

ซึ่ง $V = N/d$ เราสามารถพิสูจน์สำหรับ แกรนด์คาโนนิกัลของซอมเบลได้ว่า $\Delta V = \Delta N/d$ และ

$$\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{N} = k_B T \alpha_T d \quad (2.30)$$

จากสมการ (2.8)

$$d g(r) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i<j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle$$

กระทำปริพันธ์สมการ (2.8) เทียบกับ ตำแหน่ง \mathbf{r} ทั้งหมดปริมาตร จะได้ว่า

$$\begin{aligned} d \int_V g(r) d\mathbf{r} &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i < j} \int_V \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) d\mathbf{r} \right\rangle \\ &= \frac{\langle N^2 \rangle}{N} - 1 \\ &= \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{N} + N - 1 \end{aligned}$$

แทนค่าจากสมการ (2.30) ลงไป และ เราบัญว่า $V = \int_V d\mathbf{r}$ จากนั้นจัดรูปอีกเล็กน้อย จะได้ว่า

$$k_B T \alpha_T d = 1 + d \int_V (g(r) - 1) d\mathbf{r} \quad (2.31)$$

สมการ (2.31) นี้ ยังคงใช้ค่า $d = N / V$

ศักย์ทางเคมี (μ) :

ความสัมพันธ์ระหว่าง $g(r)$ กับสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ ที่เราได้แสดงให้เห็นก่อนหน้านี้ ล้วนเป็นสมบัติเชิงกล และ สุดท้ายนี้ เพื่อให้คำอธิบายถึงของเหลวที่มีอยู่สมบูรณ์ เราจำเป็นต้องมีฟังก์ชันทางอุณหพลศาสตร์ที่ไม่เป็นเชิงกลรวมอยู่ด้วย ซึ่งฟังก์ชันนั้นคือ ศักย์ทางเคมี

เราสมมุติว่าพลังงานศักย์ของระบบอธิบายด้วยการเพิ่ม พารามิเตอร์ฟุ้ง (coupling parameter) κ

$$U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \kappa) = \sum_{j=2}^N \kappa u(r_{1j}) + \sum_{2 \leq j < i \leq N} u(r_{ij}) \quad (2.32)$$

ผลรวมอันแรกเป็นส่วนที่มาจากอันตรกิริยาทั้งหมดที่กระทำต่ออนุภาคตัวที่หนึ่ง โดยอันตรกิริยาอื่นที่เหลือยังคงเหมือนเดิม และ รวมอยู่ในผลรวมอันที่สอง การเปลี่ยนค่า κ จาก 0 เป็น 1 คือการเปลี่ยนระบบจาก $N - 1$ อนุภาค ไปเป็นระบบที่สมบูรณ์ของ N อนุภาค เรากำหนดให้ปริพันธ์โคจรแบบของแต่ละระบบเป็น Z_{N-1} และ Z_N ตามลำดับ โดย

$$\text{กรณี } \kappa = 0 \text{ จะได้ว่า} \quad V Z_{N-1}(\kappa) = Z_N$$

$$\text{กรณี } \kappa = 1 \text{ จะได้ว่า} \quad Z_N(\kappa) = Z_N$$

และจาก $\sum_{j=2}^N u(r_{1j}) = (N-1)u(r)$ จะได้ว่า

$$\frac{\partial Z_N}{\partial \kappa} = -\frac{1}{k_B T} (N-1) \int u(r_{1j}) \exp(-\beta U_N(\mathbf{r}^N, \kappa)) d^N \mathbf{r} \quad (2.33)$$

หารสมการ (2.33) ด้วย Z_N และ อาศัยนิยามจากสมการ (2.17) ฟังก์ชัน $g(r, \kappa)$ จะปรากฏเป็นดังนี้

$$\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \kappa} = -\frac{d}{k_B T} \int_0^\infty u(r) g(r, \kappa) 4\pi r^2 dr \quad (2.34)$$

เมื่อ N มีค่าสูงมากเข้าใกล้อนันต์ สามารถแสดงได้ว่า

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{V,T} = A(N, V, T) - A(N-1, V, T) \quad (2.35)$$

โดย A คือ พลังงานเสรีเฮล์มโฮลทซ์ (Helmholtz free energy)

จากความสัมพันธ์ $\exp(-\beta A) = Q_N$ และ สมการ (2.22) ทำให้ได้ว่า

$$-\frac{A}{k_B T} = \ln Z_N - \ln N! - 3N \ln \lambda$$

แทนค่าลงในสมการ (2.35) จะได้ว่า

$$-\frac{\mu}{k_B T} = \ln \left(\frac{Z_N}{Z_{N-1}} \right) - \ln N - 3 \ln \lambda \quad (2.36)$$

พิจารณาพจน์ $\ln \left(\frac{Z_N}{Z_{N-1}} \right)$

$$\ln \left(\frac{Z_N}{Z_{N-1}} \right) = \ln V + \ln \left(\frac{Z_N(\kappa=1)}{Z_N(\kappa=0)} \right) = \ln V + \int_0^1 \left(\frac{\partial \ln Z_N(\kappa)}{\partial \kappa} \right) d\kappa \quad (2.37)$$

แทนสมการ (2.34) ลงในสมการ (2.37) และนำผลที่ได้แทนลงในสมการ (2.36) ได้ผลลัพธ์คือ

$$\frac{\mu}{k_B T} = \ln \lambda^3 d + \frac{d}{k_B T} \int_0^1 d\kappa \int_0^\infty u(r) g(r, \kappa) 4\pi r^2 dr \quad (2.38)$$

กรณีของระบบ N อนุภาค ค่า $\kappa = 1$ จะเห็นได้ว่า $g(r, \kappa) = g(r)$ นั่นเอง จากที่กล่าวมาทั้งหมด ถ้าเรารู้ $g(r)$ เราสามารถหาค่า μ, p , และ E ออกมาได้ และจากค่าเหล่านี้ เราสามารถหาสมบัติทางอุณหพลศาสตร์อื่นๆ ได้ ต่อไป



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

ฟังก์ชันสหสัมพันธ์แบบคู่

ในบทที่ 2 เราได้เห็นแล้วว่าหากเรารู้ฟังก์ชันการกระจายแบบคู่ $g(r)$ เราจะสามารถคำนวณค่าต่าง ๆ ทางอุณหพลศาสตร์ได้ และยังสามารถคำนวณค่า ปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ ได้ด้วย แต่เราจะคำนวณหาค่า $g(r)$ ออกมาได้อย่างไร นั่นคือสิ่งที่จะได้ทราบในบทนี้ ซึ่งจะกล่าวถึงวิธีการคำนวณหาค่าฟังก์ชันสหสัมพันธ์แบบคู่ (pair correlation function) และเมื่อเรารู้ฟังก์ชันนี้แล้วจะสามารถนำไปใช้คำนวณหาค่า $g(r)$ ได้ อันที่จริงแล้วมีหลายวิธี และ หลายทฤษฎี ในการคำนวณหาค่า $g(r)$ โดยงานตีพิมพ์ในยุคแรก ๆ ช่วงปี ค.ศ. 1935 Yvon , Born - Green , Mayer , และ Kirkwood [12-15] ได้สร้างสมการเชิงอนุพันธ์-ปริพันธ์ (integro-differential equation) แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $g_3(\mathbf{r}, \mathbf{s})$ กับ $g_2(\mathbf{r})$ และ ประมาณ $g_3(\mathbf{r}, \mathbf{s})$ ในรูป $g_2(\mathbf{r})$ จากนั้นจึงคำนวณค่าเชิงตัวเลขของ $g_2(\mathbf{r})$ ออกมาภายใต้แบบจำลองทรงกลมแกร่ง (hard-sphere model) อีกวิธีหนึ่งซึ่งต่างออกไปจากวิธีข้างต้น มาจากงานของ Ornstein – Zernike [16] ซึ่งเริ่มต้นจากนิยาม ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ ที่มีความเกี่ยวข้องกับ $g(r)$ และผลคือทำให้ได้สมการเชิงปริพันธ์แบบประกอบในตัว (self-consistent) ของฟังก์ชันสหสัมพันธ์ขึ้นมา การแก้สมการนี้โดยตรงไปตรงมาจนถึงปัจจุบันยังไม่มีใครทำได้ ต้องอาศัยการประมาณที่น่าเชื่อถือ ซึ่งทฤษฎีการประมาณที่ยอมรับกันมีสองทฤษฎี คือ แบบ hypernetted chain (HNC) และ แบบ Percus – Yevick (PY) โดย $g(r)$ ที่หาโดยการแก้สมการ OZ จากทั้งสองทฤษฎีนี้ เมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองพบว่าให้ผลดีกว่า $g(r)$ ที่คำนวณจากวิธีการตอนต้น และ นอกจากนี้ยังพบอีกว่า เมื่อส่วนของแรงผลักระหว่างอนุภาคเด่นกว่าส่วนของแรงดึงดูด การประมาณแบบ PY จะให้ผลดีกว่าแบบ HNC (จาก P.A. Egelstaff , *An introduction to the Liquid State* , หน้า 94 – 96) โลหะเหลวไฮโดรเจนที่เราสนใจอยู่นี้ เป็นกรณีที่แรงผลักระหว่างอะตอมเด่นกว่าแรงดึงดูด ดังนั้นในงานของเราจะใช้สมการ OZ กับการประมาณแบบ PY ในการคำนวณค่า $g(r)$ ออกมา โดยเนื้อหาทั้งหมดในบทนี้จะกล่าวถึงวิธีการคำนวณค่า ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ จากสมการ OZ โดยใช้ทฤษฎีของ PY และ แบบจำลองทรงกลมแกร่ง และ ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ที่ได้นี้ เราจะนำไปใช้ในการคำนวณค่า $g(r)$ ในบทต่อไป

อีกวิธีในการคำนวณค่า $g(r)$ ที่ยอมรับกัน คือ การจำลองเหตุการณ์ด้วยคอมพิวเตอร์ เรียกว่า วิธีการพลศาสตร์โมเลกุล (molecular dynamics method) ซึ่งได้มีผู้ทำมาแล้วคือ Hansen – Xu [8] โดยประยุกต์ใช้ร่วมกับ ทฤษฎีฟังก์ชันเชิงความหนาแน่น (density functional theory) ซึ่ง ผลที่ได้จากงานของ Hansen – Xu นี้จะถูกนำมาเปรียบเทียบกับงานของเราในบทต่อไปเช่นกัน

3.1 สมการของ Ornstein – Zernike

เราจะกล่าวถึงงานของ Ornstein – Zernike [16] โดยย่อ ดังนี้ จากการทดลองเราพอจะรู้อยู่แล้วว่าเส้นกราฟของ $g(r)$ (เทียบกับระยะ r) จะแกว่งขึ้นลงรอบ ๆ หนึ่ง ที่บริเวณใกล้กับอนุภาคที่เป็นศูนย์กลาง และ จะเข้าสู่หนึ่งอย่างรวดเร็ว ณ ที่ไกลออกไป ซึ่งหมายถึง ไม่มีสหสัมพันธ์ระหว่างอนุภาคที่เป็นศูนย์กลางกับอนุภาคที่อยู่ไกลออกไปมาก ๆ เมื่อเทียบกับระยะระหว่างอนุภาคโดยเฉลี่ย ดังนั้น เพื่อให้เห็นลักษณะของสหสัมพันธ์ระหว่างอนุภาค ชัดเจนขึ้นเราจึงนิยามฟังก์ชันตัวใหม่ $h(r)$ เรียกว่า ฟังก์ชันสหสัมพันธ์รวม (total correlation function) เป็นดังนี้

$$h(r) = g(r) - 1 \quad (3.1)$$

จะเห็นได้ว่า $h(r) = 0$ เมื่อไม่มีสหสัมพันธ์ระหว่างอนุภาค และนอกจากนี้ กำหนดให้สหสัมพันธ์ที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างสองอนุภาคเท่านั้น คือ $c(r)$ ซึ่งแน่นอนว่า ฟังก์ชันนี้มีความสัมพันธ์โดยตรงกับอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคในระบบ ในกรณีที่ระบบมีความหนาแน่นต่ำ และ อันตรกิริยาระหว่างอนุภาคเป็นแบบระยะสั้น อันตรกิริยาเกือบทั้งหมดในระบบเป็นแบบระหว่างสองอนุภาค จะประมาณได้ว่า

$$h(r) = c(r)$$

และเมื่อความหนาแน่นของระบบสูงขึ้นเราเพิ่มความละเอียดด้วยอันตรกิริยาระหว่างสามอนุภาค โดยพิจารณาอันตรกิริยาจากอนุภาคตัวที่เหลือทั้งหมดในระบบที่กระทำต่ออนุภาคตัวแรก จะได้ว่า

$$h(\mathbf{r}_{12}) = c(\mathbf{r}_{12}) + d \int_V c(\mathbf{r}_{13}) c(\mathbf{r}_{23}) d\mathbf{r}_3$$

ทำนองเดียวกัน ทำซ้ำต่อไปเรื่อย ๆ กับอันดับที่สูงขึ้น เราจะได้สมการเที่ยงแท้ (exact equation) ของฟังก์ชันสหสัมพันธ์ เป็นดังนี้

$$h(\mathbf{r}_{12}) = c(\mathbf{r}_{12}) + d \int_V c(\mathbf{r}_{13}) c(\mathbf{r}_{23}) d\mathbf{r}_3 + d^2 \int_V c(\mathbf{r}_{13}) c(\mathbf{r}_{34}) c(\mathbf{r}_{42}) d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 + \dots \quad (3.2)$$

สมการ (3.2) นี้ สามารถเขียนใหม่ให้อยู่ในรูปที่กระทัดรัดขึ้น เป็น สมการเชิงปริพันธ์แบบประกอบในตัวเอง ดังนี้

$$h(\mathbf{r}_{12}) = c(\mathbf{r}_{12}) + d \int_V c(\mathbf{r}_{13}) h(\mathbf{r}_{23}) d\mathbf{r}_3 \quad (3.3)$$

สมการ (3.3) นี้เรียกว่า สมการของ Ornstein – Zernike (OZ) ความหมายคือ สหสัมพันธ์รวม $h(r_{12})$ ของระบบ มองได้เป็นสองส่วน ส่วนแรก $c(r_{12})$ คือ สหสัมพันธ์ทางตรง เกิดจากอันตรกิริยาโดยตรงระหว่างอนุภาคที่หนึ่งกับสอง ส่วนที่สองคือ พจน์ปริพันธ์ เป็นผลที่มาจากกรมีอยู่ของอนุภาคแวดล้อมอื่น ๆ เรียกว่า สหสัมพันธ์ทางอ้อม เห็นได้โดยง่ายว่าสหสัมพันธ์ทางอ้อมจะมีผลต่อสหสัมพันธ์รวมมากขึ้นเมื่อความหนาแน่นของระบบเพิ่มขึ้น

ในกรณีที่ระบบเป็น ไอโซโทรปิก จะได้ว่า

$$h(r) = c(r) + d \int_V c(r-r') h(r') d\mathbf{r}' \quad (3.4a)$$

หรือ

$$h(r) = c(r) + d \int_V c(r') h(r-r') d\mathbf{r}' \quad (3.4b)$$

การพิสูจน์ความสัมพันธ์กันระหว่าง (3.4a) กับ (3.4b) อาศัยทฤษฎีคอนโวลูชัน (convolution theorem) ดูเพิ่มเติมได้ใน ภาคผนวก 1

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.2 ผลเฉลยของสมการของ Ornstein – Zernike

เราจะกล่าวโดยย่อถึงงานของ M.S. Wertheim [17,18] ซึ่งสามารถแก้สมการของ Ornstein – Zernike โดยใช้แบบจำลองทรงกลมแกร่ง กับ การประมาณแบบ Percus – Yevick ภายใต้ทฤษฎีศักย์คู่ ทำให้ได้ รูปวิเคราะห์ (analytic form) ของ ฟังก์ชันสหสัมพันธ์แบบคู่ $c(r)$ ออกมา โดยเริ่มจาก กำหนดให้ ฟังก์ชันการกระจายแบบคู่ $g(r)$ เขียนอยู่ในรูป

$$g(r) = e(r) \tau(r) \quad (3.5)$$

โดย $e(r) = \exp(-\beta u_2(r))$ ส่วน $\tau(r)$ เป็นฟังก์ชันที่เราต้องหาออกมา

จากงานของ Percus – Yevick [19] แสดงให้เห็นว่าภายใต้ทฤษฎีศักย์คู่ เราสามารถประมาณให้

$$c(r) = g(r) (1 - \exp(u_2(r) / k_B T)) \quad (3.6)$$

และเมื่อแทนค่าด้วยสมการ (3.5) ทำให้ได้ความสัมพันธ์ระหว่าง $c(r)$ กับ $\tau(r)$ เป็นดังนี้

$$c(r) = f(r) \tau(r) \quad (3.7)$$

โดย $f(r) = e(r) - 1$

จากสมการ OZ (3.4b) แทนค่าด้วยสมการ (3.5) และ (3.7) จะได้ว่า

$$\tau(r) = 1 - d \int_V f(r') \tau(r') d\mathbf{r}' + d \int_V e|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \tau|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| f(r') \tau(r') d\mathbf{r}' \quad (3.8)$$

สมการนี้เรียกว่า สมการของ Percus – Yevick เมื่อพิจารณาในกรณีที่ศักย์ของอนุภาคเป็นแบบทรงกลมแกร่ง คือ

$$u(r) = \begin{cases} \infty & , r < \alpha \\ 0 & , r \geq \alpha \end{cases}$$

โดย α คือ รัศมีทรงกลมแกร่ง

ในกรณีนี้ Wertheim สามารถแก้สมการ PY ได้ โดยเริ่มจากนิยาม $\gamma = r / \alpha$ และ $\eta = \pi d \alpha^3 / 6$ ฟังก์ชันต่าง ๆ ในกรณีที่ใช้ศักย์แบบทรงกลมแกร่ง มีสมบัติดังนี้

$$\text{ช่วง } 0 \text{ ถึง } \alpha \quad \begin{cases} e(r) = 0 \\ f(r) = -1 \\ g(r) = 0 \end{cases}, \text{ช่วง } \alpha \text{ ถึง } \infty \quad \begin{cases} e(r) = 1 \\ f(r) = 0 \\ c(r) = 0 \end{cases}$$

ทำการแปลงลาปลาซสมการ (3.8) และ อาศัยสมบัติของฟังก์ชันในย่านต่าง ๆ จะได้ว่า

$$t [F(t) + G(t)] = (1 + 24 \eta \kappa) / t + 12 \eta [F(t) - F(-t)] G(t) \quad (3.9)$$

โดย

$$F(t) \equiv -\int_0^1 \gamma c(\gamma) \exp(-t \gamma) d \gamma$$

$$G(t) \equiv \int_1^\infty \gamma g(\gamma) \exp(-t \gamma) d \gamma$$

$$\kappa \equiv -\int_0^1 \gamma^2 c(\gamma) d \gamma = \left. \frac{\partial F(t)}{\partial t} \right|_{t=0}$$

สมบัติต่าง ๆ ของฟังก์ชัน $F(t)$ และ $G(t)$ ก็มีความสัมพันธ์โดยตรงกับ $c(r)$ และ $g(r)$ และทำให้สามารถแก้สมการ (3.9) หาค่า $F(t)$ ออกมาได้ จากนั้นจึงทำการแปลงลาปลาซ ให้กลับมาเป็นฟังก์ชัน $c(\gamma)$ ในพิกัดตำแหน่งเช่นเดิม จะได้ว่า

$$c(\gamma) = -\lambda_1 - 6 \eta \lambda_2 \gamma - \frac{1}{2} \eta \lambda_1 \gamma^3 \quad \text{ที่ } \gamma < 1 \quad (3.10a)$$

$$c(\gamma) = 0 \quad \text{ที่ } \gamma \geq 1 \quad (3.10b)$$

โดย

$$\lambda_1 = (1 + 2\eta)^2 / (1 - \eta)^4$$

$$\lambda_2 = -(1 + 0.5\eta)^2 / (1 - \eta)^4$$

นอกจากนี้ Wertheim ยังพิสูจน์ได้ว่า

$$\lambda_1 = 1 + 24 \eta \kappa$$

และ

$$\beta \left(\frac{\partial P}{\partial d} \right)_\beta = 1 + 24 \eta \kappa$$

โดย $\beta(\partial P / \partial d)_\beta$ คือ ส่วนกลับสภาพอัดได้ (inverse compressibility)

ทำให้ได้ สมการสถานะ (equation of state) คือ

$$\frac{PV}{N k_B T} = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3} \quad (3.11)$$

จากการศึกษาของ Hutchinson [20] ในแก๊สความหนาแน่นสูง เปรียบเทียบพบว่า สมการสถานะ (3.11) กับ สมการสถานะ (2.29) ให้ผลการคำนวณต่างกันเล็กน้อยแต่สมการ (3.11) ให้ผลใกล้เคียงกับการทดลองมากกว่า สาเหตุที่ทั้งสองสมการให้ผลต่างกันเนื่องจากการประมาณในการพิสูจน์หาทั้งสองสมการนั่นเอง นอกจากนี้สมการ (3.11) ยังเกิด เอกฐาน (singularity) ที่ $\eta = 1$ แทนที่จะเป็น 0.638 (ดูรายละเอียดเพิ่มเติมในเรื่อง อัตราบรรจุ หัวข้อ 4.3) อย่างไรก็ตามเราจะนำค่าของ ฟังก์ชันสหสัมพันธ์แบบคู่ $c(r)$ ตามสมการ (3.10) และ สมการสถานะ (3.11) นี้ ไปใช้ในการคำนวณหาค่า ฟังก์ชันการกระจายแบบคู่ $g(r)$ ภายใต้เงื่อนไข ความดัน อุณหภูมิ ความหนาแน่น และ รัศมีอะตอม ของโลหะเหลวไฮโดรเจนในบทต่อไป

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

ฟังก์ชันการกระจายแบบคู่ของโลหะเหลวไฮโดรเจน

ในบทนี้เราจะทำการคำนวณค่าฟังก์ชันการกระจายแบบคู่ออกมา โดยแสดงผลในลักษณะกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ระยะทาง กับ ค่าฟังก์ชันการกระจายแบบคู่ ในตอนแรกเราจะคำนวณผลเปรียบเทียบกับงานของ Xu และ Hansen [8] ซึ่งใช้ทฤษฎีฟังก์ชันเชิงความหนาแน่น หลังจากนั้นจึงคำนวณโดยใช้เงื่อนไข อุณหภูมิ ความหนาแน่น และ ความดัน ของโลหะเหลวไฮโดรเจน ที่วัดได้จากการทดลอง

4.1 วิธีคำนวณค่าฟังก์ชันการกระจายแบบคู่

เริ่มจากสมการของ Ornstein-Zernike (OZ) จากสมการ (3.4a) ดังนี้

$$h_2(r) = c_2(r) + d \int_V c_2 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| h_2(r') d\mathbf{r}' \quad (4.1)$$

ทำการแปลงฟูรีเยร์ จากสมการเชิงปริพันธ์ในอวกาศจริง (real space) ไปเป็น สมการเชิงเส้นของตัวแปรใหม่ ในอวกาศโมเมนตัม (momentum space) กำหนดให้สัญลักษณ์ $\mathfrak{F}[]$ แทนตัวกระทำ การแปลงฟูรีเยร์ในสามมิติ โดย

$$\mathfrak{F}[\varphi(r)] = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_V \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \varphi(r) d\mathbf{r} \quad (4.2)$$

กระทำกับสมการ (4.1) ด้วยตัวกระทำ $\mathfrak{F}[]$ ดังนี้

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}[h(r)] &= \mathfrak{F}[c(r) + d \int_V c |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| h(r') d\mathbf{r}'] \\ &= \mathfrak{F}[c(r)] + d \mathfrak{F}[\int_V c |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| h(r') d\mathbf{r}'] \end{aligned} \quad (4.3a)$$

กำหนดให้

$$H(k) = \mathfrak{F}[h(r)] \quad (4.3b)$$

$$C(k) = \mathfrak{F}[c(r)] \quad (4.3c)$$

พิจารณา พจน์ที่สอง ทางขวามือของเครื่องหมายเท่ากับในสมการที่ (4.3a)

$$\begin{aligned}
 & \mathfrak{I} \left[\int_V c |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| h(r') d\mathbf{r}' \right] \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_V e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \int_V c |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| h(r') d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \\
 &= (2\pi)^{3/2} \left[\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_V e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'} h(r') d\mathbf{r}' \right] \left[\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_V e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} c |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| d\mathbf{r} \right] \\
 &= (2\pi)^{3/2} H(k) C(k)
 \end{aligned} \tag{4.3d}$$

บรรทัดที่สองในสมการ (4.3d) อาศัยทฤษฎีคอนโวลูชัน (Convolution Theorem) ดังนั้นสมการ (4.3a) สามารถเขียนใหม่ได้เป็น

$$H(k) = C(k) + d (2\pi)^{3/2} C(k) H(k)$$

หรือ

$$H(k) = \frac{C(k)}{1 - d (2\pi)^{3/2} C(k)} \tag{4.4}$$

พิจารณา $C(k)$ ซึ่งเป็นฟังก์ชันที่แปลงมาจาก ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ $c(r)$

$$\begin{aligned}
 C(k) &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_V e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} c(r) d\mathbf{r} \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} 2\pi \int_0^\infty c(r) r^2 \int_{-1}^{+1} e^{ikr \cos \theta} d \cos \theta dr \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_0^\infty c(r) r \frac{2}{k} \left[\frac{e^{ikr} - e^{-ikr}}{2i} \right] dr \\
 &= \frac{1}{k} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty c(r) r \sin kr dr
 \end{aligned} \tag{4.5}$$

ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ $c(r)$ สำหรับแบบจำลองทรงกลมแกร่ง จากบทที่ 3 ซึ่งคำนวณมาแล้วโดย Wertheim เป็นดังนี้

$$c(r) = \lambda_1 + \frac{6\eta\lambda_2 r}{\alpha} + \frac{0.5\eta\lambda_1 r^3}{\alpha^3} \quad \text{ที่ } r \leq \alpha$$

$$c(r) = 0 \quad \text{ที่ } r > \alpha$$

โดย

$$\eta = \frac{1}{6} \pi d \alpha^3$$

$$\lambda_1 = \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} \quad \text{และ} \quad \lambda_2 = -\frac{(1+0.5\eta)^2}{(1-\eta)^4}$$

α คือ รัศมีทรงกลม

d คือ ความหนาแน่นเชิงจำนวน มีค่าเท่ากับ $\frac{N}{V}$

แทนค่า $c(r)$ ในสมการ (4.5) จะได้ว่า

$$C(k) = \frac{1}{k} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\alpha \left[\lambda_1 r + \frac{6\eta\lambda_2}{\alpha} r^2 + \frac{\eta\lambda_1}{2\alpha^3} r^4 \right] \sin kr \, dr$$

$$= \frac{1}{k} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left[\int_0^\alpha \lambda_1 r \sin kr \, dr + \int_0^\alpha \frac{6\eta\lambda_2}{\alpha} r^2 \sin kr \, dr + \int_0^\alpha \frac{\eta\lambda_1}{2\alpha^3} r^4 \sin kr \, dr \right] \quad (4.6)$$

พิจารณาปริพันธ์พจน์แรกในสมการ (4.6)

$$\int_0^\alpha \lambda_1 r \sin kr \, dr = -\frac{\lambda_1}{k} \alpha \cos k\alpha + \frac{\lambda_1}{k^2} \sin k\alpha \quad (4.7)$$

ปริพันธ์พจน์ที่สอง

$$\int_0^\alpha r^2 \sin kr \, dr = -\frac{1}{k} \alpha^2 \cos k\alpha + \frac{2}{k^2} \alpha \sin k\alpha + \frac{2}{k^3} \cos k\alpha - \frac{2}{k^3} \quad (4.8)$$

ปริพันธ์พจน์ที่สาม

$$\int_0^\alpha r^4 \sin kr \, dr = -\frac{\alpha^4}{k} \cos k\alpha + \frac{4\alpha^3}{k^2} \sin k\alpha + \frac{12\alpha^2}{k^3} \cos k\alpha$$

$$- \frac{24\alpha}{k^4} \sin k\alpha - \frac{24}{k^5} \cos k\alpha + \frac{24}{k^5} \quad (4.9)$$

แทนค่าจากสมการ (4.7) , (4.8) , และ (4.9) ลงในสมการ (4.6) จะได้ว่า

$$C(k) = \frac{1}{k} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left[-\frac{\lambda_1 \alpha}{k} \cos k\alpha + \frac{\lambda_1}{k^2} \sin k\alpha \right. \\ \left. + \frac{6\eta\lambda_2}{\alpha} \left(-\frac{\alpha^2}{k} \cos k\alpha + \frac{2\alpha}{k^2} \sin k\alpha + \frac{2}{k^3} \cos k\alpha - \frac{2}{k^3} \right) \right. \\ \left. + \frac{\eta\lambda_1}{2\alpha^3} \left(-\frac{\alpha^4}{k} \cos k\alpha + \frac{4\alpha^3}{k^2} \sin k\alpha + \frac{12\alpha^2}{k^3} \cos k\alpha \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{24\alpha}{k^4} \sin k\alpha - \frac{24}{k^5} \cos k\alpha + \frac{24}{k^5} \right) \right]$$

ทำการจัดรูปตามกำลังของ k (อย่าลืมว่า $C(k)$ เป็นฟังก์ชันที่ขึ้นกับขนาดของเวกเตอร์ \mathbf{k} เท่านั้น) จะได้ว่า

$$C(k) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left[\alpha \left(-\lambda_1 - 6\eta\lambda_2 - \frac{\eta\lambda_1}{2} \right) \frac{\cos k\alpha}{k^2} + (\lambda_1 + 12\eta\lambda_2 + 2\eta\lambda_1) \frac{\sin k\alpha}{k^3} \right. \\ \left. + \left(\frac{12\eta\lambda_2 + 6\eta\lambda_1}{\alpha} \right) \frac{\cos k\alpha}{k^4} - \left(\frac{12\eta\lambda_2}{\alpha} \right) \frac{1}{k^4} - \left(\frac{12\eta\lambda_1}{\alpha^2} \right) \frac{\sin k\alpha}{k^5} \right. \\ \left. + \left(\frac{12\eta\lambda_1}{\alpha^3} \right) \frac{(1 - \cos k\alpha)}{k^6} \right]$$

หรือเขียนเป็นรูปอย่างง่ายได้ว่า

$$C(k) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left[A \frac{\cos k\alpha}{k^2} + B \frac{\sin k\alpha}{k^3} + C \frac{\cos k\alpha}{k^4} - D \frac{1}{k^4} \right. \\ \left. - E \frac{\sin k\alpha}{k^5} + F \frac{(1 - \cos k\alpha)}{k^6} \right] \quad (4.10)$$

โดย

$$A = \alpha \left(-\lambda_1 - 6\eta\lambda_2 - \frac{\eta\lambda_1}{2} \right) , \quad B = (\lambda_1 + 12\eta\lambda_2 + 2\eta\lambda_1)$$

$$C = \left(\frac{12\eta\lambda_2 + 6\eta\lambda_1}{\alpha} \right) , \quad D = \left(\frac{12\eta\lambda_2}{\alpha} \right)$$

$$E = \left(\frac{12\eta\lambda_1}{\alpha^2} \right) , \quad F = \left(\frac{12\eta\lambda_1}{\alpha^3} \right)$$

จากสมการ (4.4) ทำการแปลงฟูรีเยร์ย้อนกลับ

$$\begin{aligned} h(r) &= \mathfrak{F}^{-1}[H(k)] \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_V e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{C(k)}{1 - (2\pi)^{3/2} d C(k)} d\mathbf{k} \end{aligned}$$

เนื่องจาก ฟังก์ชันสหสัมพันธ์รวม $h(r)$ มีลักษณะของสมมาตรทรงกลม จึงเป็นการง่ายที่จะกระทำปริพันธ์นี้ ในพิกัดทรงกลม ซึ่งส่วนของมุม θ และ ϕ จะถูกกระทำปริพันธ์จนหมด เหลือแต่เฉพาะส่วนที่ขึ้นกับตำแหน่ง r เท่านั้น ดังนี้

$$h(r) = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \frac{C(k)}{1 - (2\pi)^{3/2} d C(k)} k \sin kr dk \quad (4.11)$$

ฟังก์ชันการกระจายแบบคู่ $g(r)$ จะถูกคำนวณออกมาจากสมการ (4.11) นี้ โดยใช้ค่า $C(k)$ จากสมการ (4.10) และ ความสัมพันธ์

$$g(r) = h(r) + 1 \quad (4.12)$$

ตามความหมายทางฟิสิกส์ค่า $g(r)$ เป็นโอกาสที่จะพบอนุภาคอื่นๆ ถัดจากอนุภาคที่เป็นศูนย์กลางออกไป ดังนั้นที่บริเวณใกล้ๆ กับศูนย์กลาง ($r < \alpha$) ซึ่งมีอนุภาคที่เป็นศูนย์กลางครอบครองอยู่แล้ว โอกาสพบอนุภาคอื่น จึงควรเป็นศูนย์ หรือ มีค่าใกล้ศูนย์ และ เมื่อพิจารณา $H(k)$ ซึ่ง k เป็นอวกาศส่วนกลับ (reciprocal space) ของ r จะเห็นได้ว่า ลิ้มิตบนของการกระทำปริพันธ์สมการ (4.11) ไม่ควรเป็นอนันต์ แต่ควรจะมีจุด ตัดออก (cut off) ที่บริเวณ $1/\alpha$ แต่จะไม่ใช่ค่านี้พอดี เนื่องจาก $g(r)$ เป็นฟังก์ชันที่ได้จากการเฉลี่ยทางสถิติทั่วทั้งระบบ จากการวาดกราฟของ $H(k)$ ที่ k ค่าต่างๆ พบว่ากราฟแบ่งเป็นสองย่าน ย่านแรกที่มีค่าตั้งแต่ 0 ถึง $\sim 1/\alpha$ ส่วนย่านที่สองตั้งแต่ $\sim 1/\alpha$ ถึง ∞ ที่รอยต่อระหว่างสองย่าน เป็นเส้นตั้งฉากกับแกนนอน ซึ่งเป็นผลจาก

$$1 - (2\pi)^{3/2} d C(k) = 0$$

เราจะใช้จุดนี้เป็นลิ้มิตบนของการกระทำปริพันธ์สมการ (4.11)

4.2 รัศมีทรงกลมยั้งผล

ฟังก์ชันการกระจายแบบคู่ เป็น ฟังก์ชันของตำแหน่งเพียงอย่างเดียว โดยมี ตัวแปรเสริม (parameter) ตามที่ปรากฏในสมการ (4.11) ได้แก่ ความหนาแน่นเชิงจำนวน d และ รัศมีทรงกลม α การคำนวณค่าความหนาแน่นเชิงจำนวน ทำได้โดยง่ายเมื่อรู้ค่า ความหนาแน่นเชิงโมล d^o มีหน่วยเป็น mol / cm^3 ที่สามารถวัดได้จากการทดลอง ดังนี้

$$d = d^o N_A \times 10^6 \quad \text{m}^{-3} \quad (4.13)$$

โดย N_A คือเลขอาโวกาโดร มีค่าเท่ากับ $6.022045 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

ตามปกตินิยมระบุค่า ความหนาแน่นเชิงตัวเลข ผ่านปริมาณ r_s โดย

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi d} \right)^{1/3} \times \frac{1}{a_B} = \frac{a_1}{a_B} \quad (4.14)$$

a_B คือ รัศมีของโบห์ร (Bohr radius) มีค่าเท่ากับ $0.529 \times 10^{-10} \text{ m}$

a_1 คือ ระยะระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกัน (Nearest-neighbour distance)

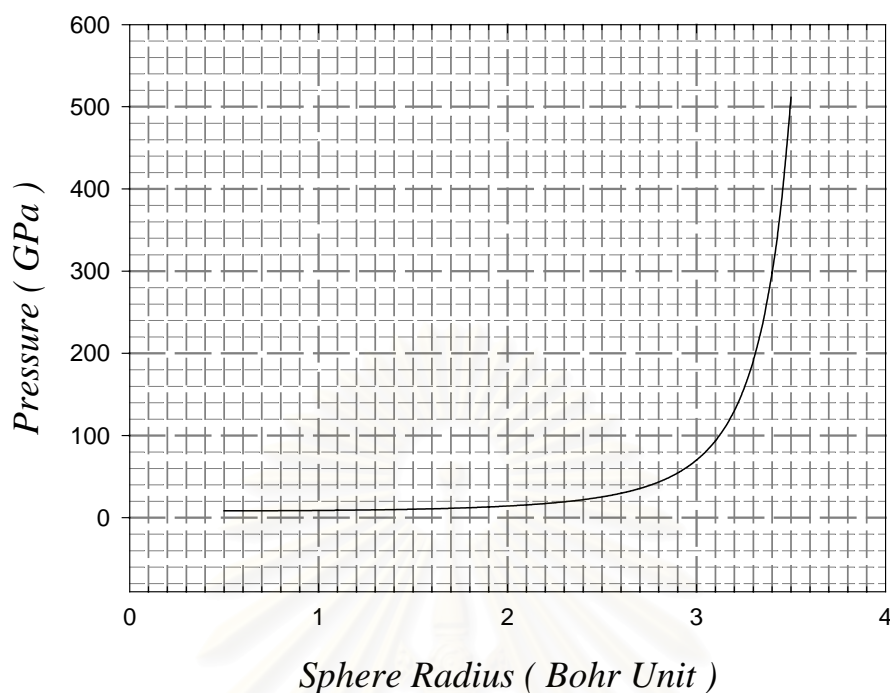
หากพิจารณาในระบบ amu ซึ่งค่าของ $a_B = 1$ จะได้ว่า $r_s = a_1$ เรานิยมแทนค่ารัศมีทรงกลม (α) ด้วยค่า r_s นี้ ซึ่งก็ดูชอบด้วยเหตุผล แต่หากพิจารณา อัตราบรรจุ (packing fraction, η)

$$\eta = \frac{1}{6} \pi d \alpha^3 \quad (4.15)$$

แทนค่าด้วยสมการ (4.14) และ $\alpha = r_s$ จะได้ว่า อัตราบรรจุเป็นค่าคงที่

$$\eta = 0.125$$

แสดงให้เห็นว่าการให้ $\alpha = r_s$ ควรใช้ได้กับระบบที่มีความหนาแน่นต่ำ (เปรียบเทียบกับของแข็ง $\eta_{fcc} = 0.74$, $\eta_{bcc} = 0.68$) และก็เป็นเช่นนั้น พบว่า $g(r)$ ที่หาออกมาโดยใช้วิธีการแบบนี้ ใช้ได้ดีกับระบบที่มีความหนาแน่นต่ำ เช่น แก๊สหนาแน่น เป็นต้น แต่กับระบบที่มีความหนาแน่นสูงจะเกิดความคลาดเคลื่อนอย่างมาก ดังนั้นจึงต้องหาวิธีอื่นเพื่อคำนวณค่า α ออกมา ในกรณีของระบบที่มีความหนาแน่นสูง



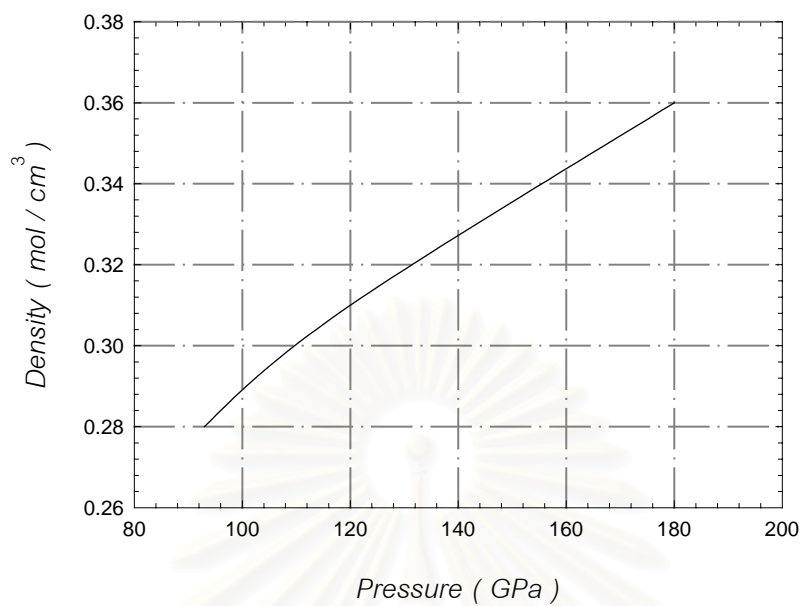
รูปที่ 4.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง รัศมีทรงกลม กับ ความดัน
ที่ค่า $r_s = 2$ และ อุณหภูมิ 3,000 K

จากสมการสถานะที่พิสูจน์โดย Wertheim (ดูบทที่ 3 หัวข้อ 3.2)

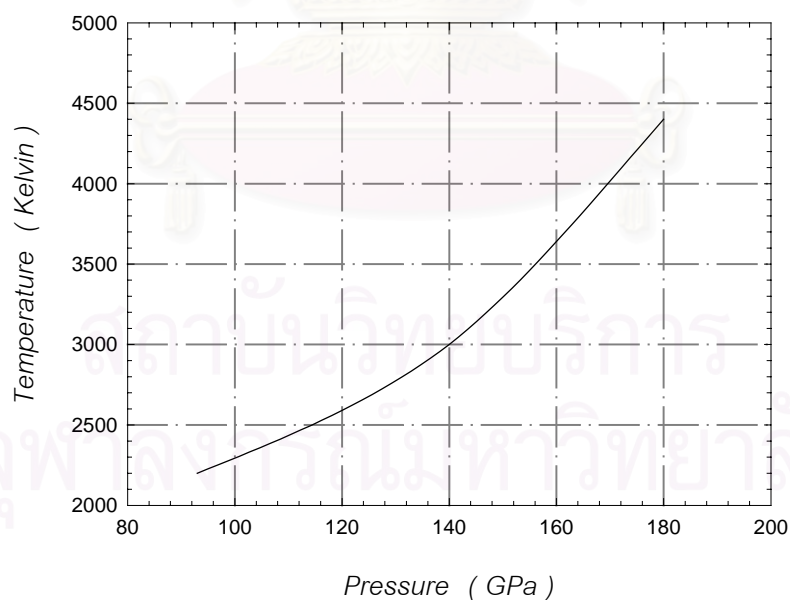
$$\frac{P}{dk_B T} = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3} \quad (4.16)$$

พบว่าที่ d และ T คงที่ ค่า α แปรผันกับความดัน P ในลักษณะที่ α เปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย ส่งผลให้ P เปลี่ยนแปลงไปอย่างมาก (α เพิ่มขึ้น 6% เมื่อ P เพิ่มขึ้น 100% , ดูรูปที่ 4.1 ประกอบ) จากผลการทดลองเราทราบค่า ความดัน ความหนาแน่น และ อุณหภูมิ ดังนั้นเราจะประมาณค่า α จากค่าที่วัดออกมาได้นี้ โดยใช้สมการ (4.16) เราจะเรียก α ที่คำนวณโดยวิธีนี้ว่า *รัศมีทรงกลมยังผล* สำหรับระบบของโลหะเหลวไฮโดรเจนในช่วงความดัน 93 – 180 GPa ค่า α ที่คำนวณได้ ประมาณ 1.6 ถึง 1.7 เท่าของ r_s โดย α มีค่าอยู่ระหว่าง 3.10 ถึง 3.45 amu

วิธีการคำนวณ*รัศมีทรงกลมยังผล*นี้ ข้อมูลที่ต้องทราบในเบื้องต้นคือ ความดัน อุณหภูมิ และ ความหนาแน่น ข้อมูลจากการทดลอง [1] แสดงในรูปที่ 4.2 และ 4.3 เราจะใช้ข้อมูลนี้ในการคำนวณ*รัศมีทรงกลมยังผล* แสดงผลใน ตาราง 4.2



รูปที่ 4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ความดัน กับ ความหนาแน่น
ของโลหะเหลวไฮโดรเจน



รูปที่ 4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ความดัน กับ อุณหภูมิ
ของโลหะเหลวไฮโดรเจน

4.3 อัตราบรรจุ

การคำนวณค่า อัตราบรรจุ (packing fraction) ในของแข็ง (ยกเว้นจำพวก อัญมณี) ทำได้ง่าย เพราะตำแหน่งของไอออน สามารถระบุได้อย่างชัดเจน มีลักษณะเป็นคาบ ขึ้นอยู่กับว่าเป็น แลตทิสแบบใด วิธีการคำนวณเพียงแค่งำหนดให้ไอออนเป็นทรงกลม เรียงให้ชิดกันแต่ไม่มีการซ้อนทับ ตามลักษณะของ แลตทิส นั้นๆ จำนวนไอออนใน 1 แลตทิส คูณด้วยปริมาตรของ 1 ไอออน ต่อปริมาตรของแลตทิสนั้น คือค่า อัตราบรรจุ วิธีการเรียงให้ชิดกันแบบนี้เรียกว่า การบรรจุแน่นสนิท (close packing) ตัวอย่างค่า η ของแลตทิสแบบต่างๆ เป็นดังนี้

$$\text{Face-centered cubic } \eta_{fcc} = 0.74$$

$$\text{Body-centered cubic } \eta_{bcc} = 0.68$$

$$\text{Simple cubic } \eta_{sc} = 0.52$$

$$\text{Diamond structure } \eta_{di} = 0.34$$

ค่า η_{fcc} เป็นค่า อัตราบรรจุ ที่สูงที่สุดในบรรดา เบรเวียส-แลตทิส (Bravais lattice) ทั้งหมด หมายความว่า หาก $\eta > 0.74$ การซ้อนทับระหว่างไอออนจะเกิดขึ้น

ในของเหลว การจัดเรียงตัวของไอออนมีลักษณะ ไร้สมมาตร (symmetry breakdown) จึงยากกว่า ที่จะคำนวณค่า η ออกมาเพราะต้องทำการเฉลี่ยระยะระหว่างไอออนทั่วทั้งระบบ การจำลองเหตุการณ์ด้วยคอมพิวเตอร์ ของ J.D. Bernal [21] โดยให้ทรงกลมเรียงชิดกันแบบสุ่ม เรียกวิธีนี้ว่า *บรรจุแน่นสนิทแบบสุ่ม* (random close packed) คำนวณได้ค่า $\eta = 0.638$ และเป็นที่ยอมรับกันว่า เป็นค่า อัตราบรรจุสูงสุดที่เป็นไปได้สำหรับของเหลว (โดยไม่มีการซ้อนทับระหว่างไอออน) งานตีพิมพ์ส่วนใหญ่ จะเลือกใช้ค่า η ประมาณ 0.35 ถึง 0.50 เพื่อให้ได้ผลการคำนวณค่า $g(r)$ และ $S(k)$ สอดคล้องกับผลการทดลอง

ในกรณีของโลหะเหลวไฮโดรเจนไม่มีข้อมูลของ $g(r)$ และ $S(k)$ จากการทดลอง และ หากใช้รัศมีทรงกลมยังผล แทนค่าในสมการ (4.15) พบว่าค่า η มีแนวโน้มค่อยๆ ลดลง (ตาราง 4.2) ซึ่งไม่ควรเป็นเช่นนั้น เพราะ เมื่อความดันเพิ่มขึ้นไอออนควรจะอยู่ชิดกันมากขึ้น ดังนั้นค่า η ควรเพิ่มขึ้น หรืออย่างน้อยก็คงที่ ในช่วงความดัน 93 – 180 GPa นี้เราคำนวณได้ค่า α อยู่ระหว่าง 3.092 ถึง 3.447 amu ค่า $\bar{\alpha} = 3.28$ amu แทนค่าในสมการ (4.15) จะได้

$$\eta = \frac{4.4}{r_s^3} \quad r_s \in [1.95, 2.13] \quad (4.17)$$

เราจะใช้ η จากสมการ (4.17) นี้ ในการคำนวณค่า $g(r)$ แทน η เดิมจากสมการ (4.15) แต่ขออย่าว่าสมการ (4.17) นี้ ใช้กับกรณีความดันระหว่าง 93 -180 GPa หรือ $r_s = 2 \pm 0.13$ เท่านั้น

r_s	1.5	1.0	0.5
$d^o \text{ mol/cm}^3$	0.79	2.68	21.42
$\alpha \text{ amu}$	2.30	1.54	0.75
η	0.630	0.638	0.638
$P(\alpha, d) \text{ GPa}$	197	693	4,424
$P(\eta, d) \text{ GPa}$	792	2,880	23,000

ตาราง 4.1 ข้อมูลสำหรับคำนวณค่า $g(r)$ ในรูปที่ 4.4 , 4.5 , และ 4.6 ที่ อุณหภูมิ 3,000 K

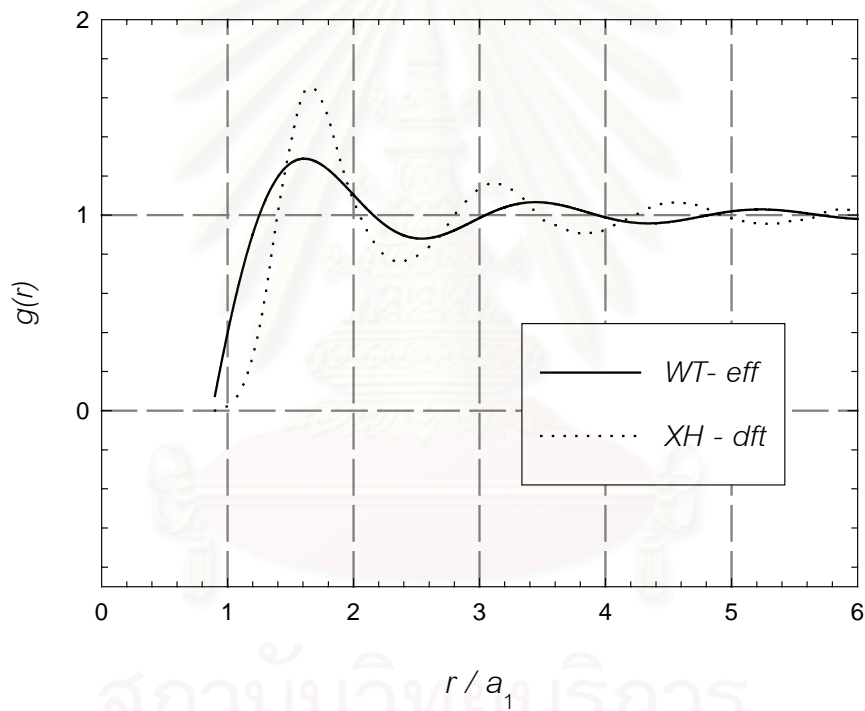
$d^o \text{ mol/cm}^3$	0.280	0.289	0.310	0.318	0.327	0.343	0.360
$T \text{ Kelvin}$	2,200	2,300	2,590	2,780	3,000	3,650	4,400
$P \text{ GPa}$	93	100	120	130	140	160	180
r_s	2.123	2.100	2.052	2.035	2.016	1.984	1.952
$\alpha \text{ amu}$	3.447	3.410	3.331	3.318	3.258	3.177	3.092
$\eta = \pi d \alpha^3 / 6$	0.535	0.535	0.535	0.542	0.528	0.513	0.497
$\eta = 4.4 / r_s^3$	0.46	0.47	0.51	0.52	0.54	0.56	0.59

ตาราง 4.2 ข้อมูลสำหรับคำนวณค่า $g(r)$ ของโลหะเหลวไฮโดรเจน ในช่วงความดัน 93 ถึง 180 GPa

ตาราง 4.1 ค่า $P(\alpha, d)$ หมายถึง ความดันที่คำนวณจากสมการสถานะ (4.16) โดยใช้ค่า $\eta = \pi d \alpha^3 / 6$ ส่วนค่า $P(\eta, d)$ หมายถึง ความดันที่คำนวณจากสมการสถานะ (4.16) โดยใช้ค่า η ตามที่กำหนดในตาราง ตาราง 4.2 ส่วนที่อยู่เหนือเส้นคู่ คือข้อมูลเบื้องต้นจากการทดลอง และ ส่วนที่อยู่ใต้เส้นคู่ คือข้อมูลที่คำนวณออกมาโดยอาศัยข้อมูลเบื้องต้น

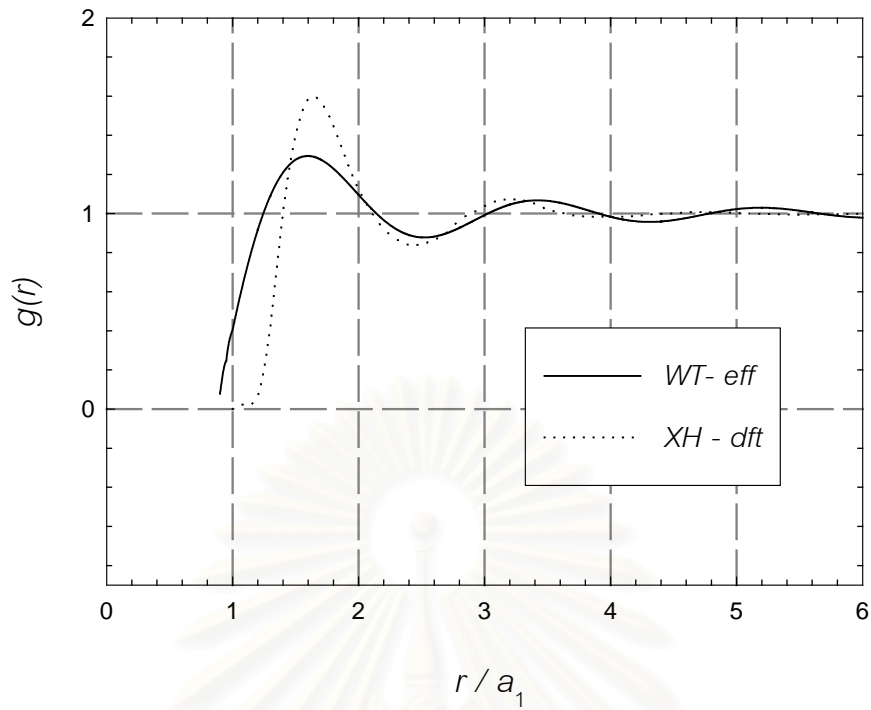
4.4 ผลการคำนวณ

รูปที่ 4.4 ถึง 4.6 แสดงการเปรียบเทียบผลการคำนวณค่า ฟังก์ชันการกระจายแบบคู่ โดยใช้ ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ ของ Wertheim และ รัศมีทรงกลมยังผล ตามข้อมูลจาก ตาราง 4.1 ในกราฟใช้ สัญลักษณ์ $WT - eff$ กับ ผลของ Xu - Hansen ที่ใช้ ทฤษฎีฟังก์ชันเชิงความหนาแน่น และ การจำลอง เหตุการณ์ด้วยคอมพิวเตอร์ ในกราฟใช้สัญลักษณ์ $XH - dft$

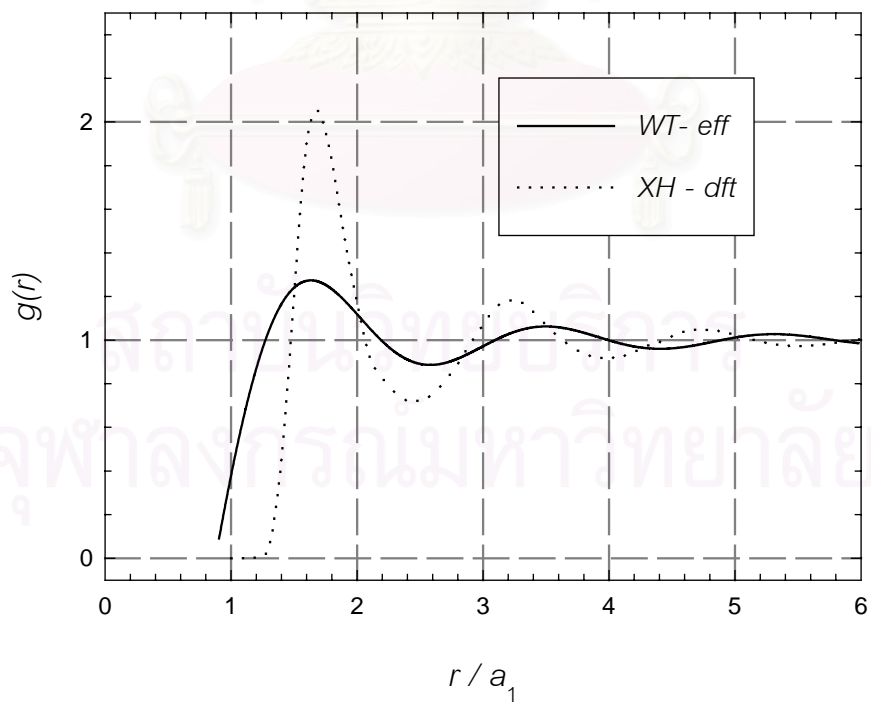


รูปที่ 4.4 กราฟแสดงค่า $g(r)$ ที่ $r_s = 1.5$ อุณหภูมิ 3,000 K

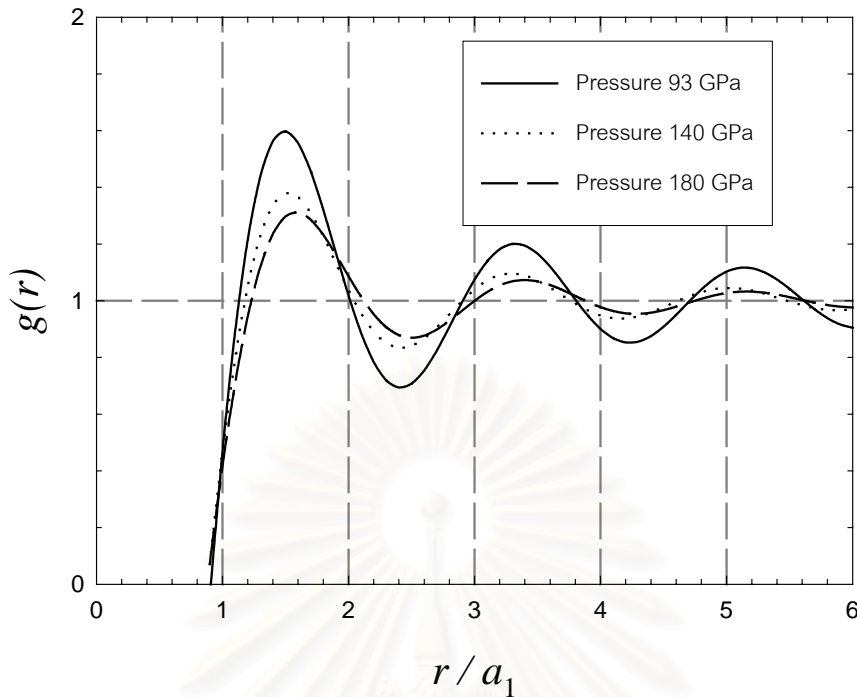
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.5 กราฟแสดงค่า $g(r)$ ที่ $r_s = 1.0$ อุณหภูมิ 3,000 K



รูปที่ 4.6 กราฟแสดงค่า $g(r)$ ที่ $r_s = 0.5$ อุณหภูมิ 3,000 K



รูปที่ 4.7 กราฟแสดงค่า $g(r)$ โดยใช้ข้อมูลจากการทดลองตามที่แสดงในตาราง 4.2

จากรูปที่ 4.4 ถึง 4.6 เมื่อเปรียบเทียบกับผลของ Xu และ Hansen พบว่าตำแหน่งของยอดแรกใกล้เคียงกันมาก แต่ที่ยอดถัดๆ ไป ค่า $g(r)$ จากสมการ (4.11) จะเกิดการเลื่อนของเฟสออกไปทีละน้อย อย่างไรก็ตามยอดที่มีความสำคัญคือยอดแรก ซึ่งจะบอกถึงตำแหน่งที่มีโอกาสเป็นไปได้สูงสุดที่อนุภาคตัวถัดจากอนุภาคศูนย์กลางจะครอบครองอยู่ ส่วนยอดถัดๆ ไปก็จะบอกถึงโอกาสพบอนุภาคถัดๆ ไป แต่จะลู่เข้าสู่หนึ่งอย่างรวดเร็ว การที่ $g(r)$ มีค่าเป็นหนึ่ง หมายถึงอนุภาคที่เป็นศูนย์กลางจะมองเห็นบรรดาอนุภาคที่อยู่ไกลออกไปมากๆ ในลักษณะเป็น เอกพันธ์ (Homogeneous) นั่นเอง

จากตาราง 4.1 ที่ค่า r_s เท่ากับ 0.5, 1.0, และ 1.5 สอดคล้องกับความหนาแน่น 21.42, 2.68, และ 0.79 mol/cm^3 ตามลำดับ ซึ่งถือว่ายังอยู่ห่างไกลจากการทดลองจะทำได้ แต่เชื่อว่าสามารถพบได้บริเวณใจกลางของดาวพฤหัสบดี ซึ่งเป็นสภาวะที่มีความดันมหาศาล เพียงพอที่จะทำให้ ไฮโดรเจนมีสภาพเป็นโลหะ และ ทำให้อธิบายได้ว่าทำไมดาวพฤหัสบดี จึงมีสนามแม่เหล็กความเข้มสูง ทั้งๆ ที่ภายในใจกลางไม่มีธาตุโลหะอยู่เหมือนอย่างโลก สำหรับโลหะเหลวไฮโดรเจนที่ทำได้จากการทดลอง ค่าของความหนาแน่น อยู่ระหว่าง 0.28 ถึง 0.36 mol/cm^3 ผลการคำนวณค่า $g(r)$ ตามสมการ (4.11) ใช้ข้อมูลจาก ตาราง 4.2 แสดงใน รูปที่ 4.7 ซึ่งจากการพิจารณาพบว่า ความสูงของยอดลดลงเมื่อความดันเพิ่มขึ้น แต่เราไม่สามารถสรุปได้ว่าสิ่งนี้เป็นผลจากความดันโดยตรง เพราะระบบที่เราากำลังพิจารณาอยู่ไม่เป็น ไอโซเทอร์มัล (Isothermal) อุณหภูมิ และ ค่าอัตราบรรจุ ก็มีการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน

นอกจากนี้ ฟังก์ชันที่ใส่เข้ามาว่าค่า a_1 ในกราฟต่างๆ ไม่ได้เป็นค่าเดียวกัน ตำแหน่งของ ยอดแรก จะเข้าใกล้ ตำแหน่ง ศูนย์ มากขึ้นเมื่อความหนาแน่นเพิ่มขึ้น มองออกได้ง่ายๆ ว่า เมื่อความหนาแน่นเพิ่มขึ้น อนุภาคจะอยู่ชิดกันมากขึ้นนั่นเอง

วิธีการแบบที่เราใช้นี้ หากนำไปใช้กับ โลหะเหลวในสภาพความดันปกติ เช่น Li เป็นต้น พบว่ามีความคลาดเคลื่อนของค่าความดันที่คำนวณจากสมการสถานะ (4.16) โดยคำนวณได้ประมาณ 15 ถึง 30 Kbar แทนที่จะเป็น 1 bar (คือความดันบรรยากาศ ซึ่งมีค่าประมาณ 10^5 Pa) การคำนวณให้ได้ความดันที่ถูกต้อง สำหรับของเหลวในสภาพปกติ ยังเป็นเรื่องที่ทำได้ยาก Hasegawa และ Watabe [22] ใช้สมการ

$$P = d k_B T - \frac{1}{6} d^2 \int_V r \frac{\partial \phi}{\partial r} g(r) d \mathbf{r} \quad (4.18)$$

คำนวณค่าความดันของโลหะเหลว Na ได้ประมาณ 1.4 ถึง 1.9 Kbar สันนิษฐานว่าความดันทั้งจากการใช้ สมการสถานะ (4.16) และ จากสมการความดัน (4.18) มีค่าสูงเกินจริงไปมาก อาจเนื่องมาจาก ผลกระทบของการเปลี่ยนสถานะจากแก๊สเป็นของเหลว ไม่ได้ถูกคำนึงถึงในการคำนวณ แต่สำหรับไฮโดรเจนที่ถูกอัดนี้ พลังงานของระบบ ถือว่าสูงมาก ($U = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{1}{2} d^2 V \int_V \phi(r) g(r) d \mathbf{r}$) เมื่อเทียบกับพลังงานของการเปลี่ยนสถานะ ($Q = m \ell$) จึงทำให้ได้รับผลกระทบน้อย

บทที่ 5

โครงสร้างและสภาพต้านทานของโลหะเหลวไฮโดรเจน

ในบทนี้เราจะทำการคำนวณค่า สภาพต้านทานของโลหะเหลวไฮโดรเจนออกมา โดยใช้สูตรของ Ziman [10] ซึ่งเป็นสูตรสำหรับคำนวณค่าสภาพต้านทานของโลหะเหลว ที่มีอิเล็กตรอนวงนอกสุดตัวเดียว มีฟังก์ชันที่ต้องรู้สองฟังก์ชัน ได้แก่ 1. ศักย์เทียม (pseudo potential) ที่เห็นโดยอิเล็กตรอน และ 2. ปัจจัยโครงสร้าง (structure factor) สำหรับศักย์เทียมนี้ เราจะใช้ผลที่มีอยู่แล้วจากงานของ Faber [11] ซึ่งใช้แบบจำลองแกนเปล่า (empty-core model) และ Thomas – Fermi Screening ส่วนปัจจัยโครงสร้าง เราจะคำนวณเอง โดยใช้ สมการ Percus – Yevick (PY) กับ ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ ของ Wertheim จากบทที่ 3 และ ใช้วิธีการแบบเดียวกันกับบทที่ 4 ในการคำนวณค่าตัวแปรเสริมต่าง ๆ

5.1 ปัจจัยโครงสร้าง

โดยปกติ ปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ สามารถวัดได้จากการทดลอง การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ หรือ การกระเจิงของนิวตรอน ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 2 แต่กับโลหะเหลวไฮโดรเจน วิธีการกระเจิงของนิวตรอนใช้ไม่ได้เนื่องจาก แกนไอออนของไฮโดรเจน ซึ่งมีเพียงโปรตอน 1 ตัว ถือว่ามีมวลน้อยเกินไปที่จะกระเจิงนิวตรอนโดยที่ตัวเองไม่ถูกผลกระทบ และ ยิ่งไปกว่านั้นช่วงเวลาไฮโดรเจนถูกอัดจนเป็นโลหะ สั้นมาก ประมาณ 10^{-6} วินาที ทำให้ยังเป็นการยากอยู่ ที่จะวัดปัจจัยโครงสร้าง จากการทดลองโดยตรง และ ปัจจุบันนี้ ก็ยังไม่มีผลการทดลองสำหรับค่า $S(k)$ ของโลหะเหลวไฮโดรเจนออกมา เราจึงต้องอาศัยการคำนวณทางทฤษฎีแทน ซึ่งเป็นผลต่อเนื่องมาจากบทที่ 4 โดยเรารู้อยู่แล้วว่า ปัจจัยโครงสร้างสัมพันธ์กับการแปลงฟูริเยร์ ของ ฟังก์ชันการกระจายแบบคู่ ตามสมการ (2.10) ดังนี้

$$\begin{aligned} S(k) &= 1 + d \int_V \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) (g(r) - 1) d\mathbf{r} \\ &= 1 + d (2\pi)^{3/2} \left[\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_V \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) h(r) d\mathbf{r} \right] \\ &= 1 + d (2\pi)^{3/2} H(k) \end{aligned} \tag{5.1}$$

จากบรรทัดที่ 2 มาบรรทัดที่ 3 ในสมการ (5.1) อาศัยสมการ (4.3b) คือการแปลงฟูริเยร์ของ $g(r) - 1$ นั่นเอง แทนค่า $H(k)$ จากสมการ (4.4) ลงในสมการ (5.1) สุดท้ายจะได้ รูปวิเคราะห์ (analytic form) ของปัจจัยโครงสร้าง ออกมาเป็น

$$S(k) = \frac{1}{1 - d(2\pi)^{3/2}C(k)} \quad (5.2)$$

ค่า $C(k)$ คือ ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรง ในอวกาศโมเมนตัม ซึ่งได้คำนวณออกมาแล้วในบทที่ 4 เมื่อพิจารณาสมการ (5.2) จะเห็นว่า ปัจจัยโครงสร้าง ที่ใช้แบบจำลองทรงกลมแกร่ง กับ สมการ PY นี้ ขึ้นอยู่กับ โมเมนตัมถ่ายโอน (k) เพียงอย่างเดียว ส่วนตัวแปรเสริมก็ยังคงเป็นความหนาแน่นเชิงจำนวน d และ รัศมีทรงกลมยั้งผล α เช่นเดียวกันกับกรณีของฟังก์ชันการกระจายแบบคู่ การคำนวณค่า d และ α ที่เหมาะสม ยังคงใช้วิธีการแบบเดียวกันกับในบทที่ 4 ข้อมูลจากตาราง 4.2 จะถูกนำมาใช้ในบทนี้ด้วย เช่นกัน



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

5.2 สภาพต้านทานไฟฟ้า และ ทฤษฎีของ Ziman

ที่มาของสูตรสำหรับคำนวณค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า เริ่มจากสมมติให้ อิเล็กตรอนตัวนำ มีสภาพเป็นอิเล็กตรอนอิสระ โดยไม่รวมการกระเจิงที่เกิดจากอิเล็กตรอนชนกันเอง (Plasma Scattering) โมเมนตัมของแต่ละอิเล็กตรอนเท่ากับ $\hbar \mathbf{k}$ จากกฎข้อสองของนิวตันจะได้ว่า สมการการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนภายใต้อิทธิพลของสนามภายนอก คือ

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B} \right) \quad (5.3)$$

โดย $e = 4.80325 \times 10^{-10} \text{ esu}$

$c = 2.997925 \times 10^{10} \text{ cm / s}$

$\hbar = 1.05459 \times 10^{-27} \text{ erg - s}$

\mathbf{v} คือ ความเร็วของอิเล็กตรอน

\mathbf{E} และ \mathbf{B} คือ สนามไฟฟ้า และ สนามแม่เหล็ก จากภายนอก

พิจารณาในกรณีที่ไม่มีสนามแม่เหล็กจากภายนอก $\mathbf{B} = 0$ สมการ (5.3) แก้ได้ง่ายโดยการทำปริพันธ์อย่างตรงไปตรงมา จะได้ว่า

$$\mathbf{k}(t) - \mathbf{k}(0) = \delta \mathbf{k} = -\frac{e \mathbf{E} t}{\hbar} \quad (5.4)$$

เนื่องจากอิเล็กตรอนมีการชนกับ แคนไอออน สิ่งเจือปน แคนซึ่งเกิดจากความไม่สมบูรณ์ของแลตทิซ และ โฟนอน มองว่าระบบเป็นแบบที่ แฮมิลโตเนียน ไม่ขึ้นกับเวลา (steady state) เวลาระหว่างการชนแต่ละครั้งคือ $t = \tau$ และจาก $m \mathbf{v} = \hbar \delta \mathbf{k}$ โดย \mathbf{v} คือ ความเร็วลอยเลื่อน และ m คือมวลของอิเล็กตรอน จะได้ว่า

$$\mathbf{v} = \frac{\hbar \delta \mathbf{k}}{m} = -\frac{e \mathbf{E} \tau}{m} \quad (5.5)$$

จากนิยามความต้านทาน $R = \rho l / A$ โดย ρ คือ สภาพต้านทาน l คือ ความยาวของวัตถุ และ A คือ พื้นที่หน้าตัดของวัตถุ และ อาศัยกฎของโอห์มจะได้ว่า

$$\rho = \mathbf{E} / n e \mathbf{v} \quad (5.6)$$

โดย n คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน มีค่าเท่ากับ N/V

นิยามระยะเสรีเฉลี่ย $\Lambda = v_F \tau$ โดย v_F คือ ความเร็วแฟร์มี จากนิยามนี้ และ อาศัยสมการ (5.5) แทนค่าลงในสมการ (5.6) จะได้สูตรสำหรับคำนวณค่าสภาพต้านทานเป็นดังนี้

$$\rho = \frac{m v_F}{n e^2 \Lambda} \quad (5.7)$$

ค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอน m และ ความเร็วแฟร์มี $v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$ โดย $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ ค่าเหล่านี้คำนวณออกมาได้ง่าย ส่วนค่าที่ยังต้องศึกษาต่อไป คือ ระยะเสรีเฉลี่ย Λ ซึ่งมีสูตรทั่วไป [12] คือ

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{N_i}{V} 2\pi \int_0^{2\pi} (1 - \cos \theta) \zeta(\theta) \sin \theta d\theta \quad (5.8)$$

โดย N_i คือ จำนวนสิ่งเจือปน (ที่ไม่ใช่อิเล็กตรอน) ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร

$\zeta(\theta)$ คือ ภาคตัดขวางการกระเจิงเชิงอนุพันธ์ ของแต่ละ N_i

Ziman อาศัย ทฤษฎีควอนตัม และการประมาณแบบ Born ค่าของ $\zeta(\theta)$ ออกมา และกรณีนี้ ศักย์ที่กระทำต่ออิเล็กตรอนมีสมมาตรทรงกลม ได้ค่าเป็นดังนี้

$$\zeta(\theta) = \frac{2\pi}{\hbar v_F} \left| \frac{1}{N_i} U_k \right|^2 \frac{3}{4} \frac{n}{\varepsilon_F} \frac{1}{4\pi} \quad (5.9)$$

โดย ε_F คือ พลังงานแฟร์มี มีค่าเท่ากับ $\hbar^2 k_F^2 / 2m$

U_k คือ ศักย์เทียม (ที่กระทำต่ออิเล็กตรอนตัวหนึ่ง) ในอวกาศโมเมนตัม

ทฤษฎีของ Ziman คือการมองว่าในของเหลวมีสหสัมพันธ์ระหว่างอนุภาค และ จากสหสัมพันธ์นี้ ทำให้ $|U_k|^2$ ในสมการ (5.9) เปลี่ยนไปเป็น $\langle S \rangle |U_k|^2$ โดย

$$\langle S \rangle |U_k|^2 = \frac{1}{4 k_F^4} \int_0^{2k_F} |U_k|^2 S(k) k^3 dk \quad (5.10)$$

โดย $S(k)$ เป็นส่วนของสหสัมพันธ์ที่เพิ่มเข้ามา ซึ่งก็คือ ปัจจัยโครงสร้าง นั่นเอง แทนค่า (5.10) ลงใน (5.9) แล้วจึงนำ (5.9) แทนลงใน (5.8) จะได้ว่า

$$\Lambda = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi \varepsilon_F^{1/2}} \frac{\varepsilon_F^2}{\langle S \rangle |U_k|^2} \quad (5.11)$$

เป็นอันว่าเราได้สูตรสำหรับคำนวณค่าระยะเสรีเฉลี่ยแล้ว ซึ่งเหลืออีกเพียงสิ่งเดียวที่ต้องทราบคือ ศักย์เทียม โดยเราจะใช้ศักย์เทียมยังผลจากงานของ Faber [11] ซึ่งลักษณะเป็นอันตรกิริยาระหว่างไอออนกับไอออนเป็น คู่เรียกว่า ศักย์คู่ทางตรง (direct pair potential) และรวมอิทธิพลของไอออนตัวอื่น ๆ ทั้งหมดที่แวดล้อมอยู่ด้วยเรียกว่า ศักย์คู่ทางอ้อม (indirect pair potential) เราจะมองเป็นอันตรกิริยาระหว่าง ไอออนกับอิเล็กตรอนตัวนำ รวมกับอิทธิพลของไอออนตัวอื่นที่แวดล้อมอยู่ต่ออิเล็กตรอนตัวนำตัวเดียวกันนี้ เขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\begin{aligned} U(k) &= U_d(k) + U_i(k) \\ &= \frac{4\pi Z e^2}{k^2} + \frac{4\pi Z^2 e^2}{k^2} \left(\frac{1}{\varepsilon(k)} - 1 \right) \end{aligned}$$

โดย $\varepsilon(k)$ คือ ฟังก์ชันไดอิเล็กทริก (Dielectric function) มีค่าเท่ากับ $1 + 1/\lambda^2 k^2$

$$\lambda^2 = \pi \hbar^2 k_F^2 / 3 n m e^2$$

Z คือ เลขอะตอม

กรณีของไฮโดรเจนซึ่งเลขอะตอมเป็นหนึ่ง จะได้ว่า

$$U(k) = \frac{4\pi e^2 \lambda^2}{1 + \lambda^2 k^2} \quad (5.12)$$

ถึงตรงนี้เราพร้อมที่จะคำนวณค่า สภาพต้านทานของโลหะเหลวไฮโดรเจนแล้ว แต่ก่อนที่เราจะนำไปใช้กับโลหะเหลวไฮโดรเจน เราจะทดลองใช้กับ โลหะเหลวอัลคาไล ซึ่งมีผลจากการทดลอง และ ผลจากทฤษฎีอื่น มาเปรียบเทียบกัน เพื่อทดสอบความน่าเชื่อถือของทฤษฎีที่เราใช้

5.3 สภาพต้านทานของโลหะแอลคาไล

การคำนวณของเราใช้ข้อมูลในตาราง 5.1 ซึ่งค่าความหนาแน่นเชิงจำนวน และ r_s เป็นค่าในสถานะของแข็ง พิจารณาที่บริเวณใกล้จุดหลอมเหลวค่าความหนาแน่นเชิงจำนวนของ ของเหลว จะต่างจากนี้เพียงเล็กน้อย ส่วนค่ารัศมีทรงกลมยังผล α สำหรับกรณีนี้ เป็นเพียงแค่ตัวแปรเสริมปรับค่าได้ เพื่อให้ได้ผลการคำนวณใกล้เคียงกับการทดลอง ตาราง 5.2 มาจากงานของ Lorna J. Sundström [23] ซึ่งใช้ทฤษฎี และ ศักย์เทียม สำหรับของแข็ง และใช้ $S(k)$ จากการทดลองการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ในของเหลว ส่วนสมมติสุดท้ายเป็นส่วนเปรียบเทียบผลการคำนวณจากทฤษฎีที่เราใช้

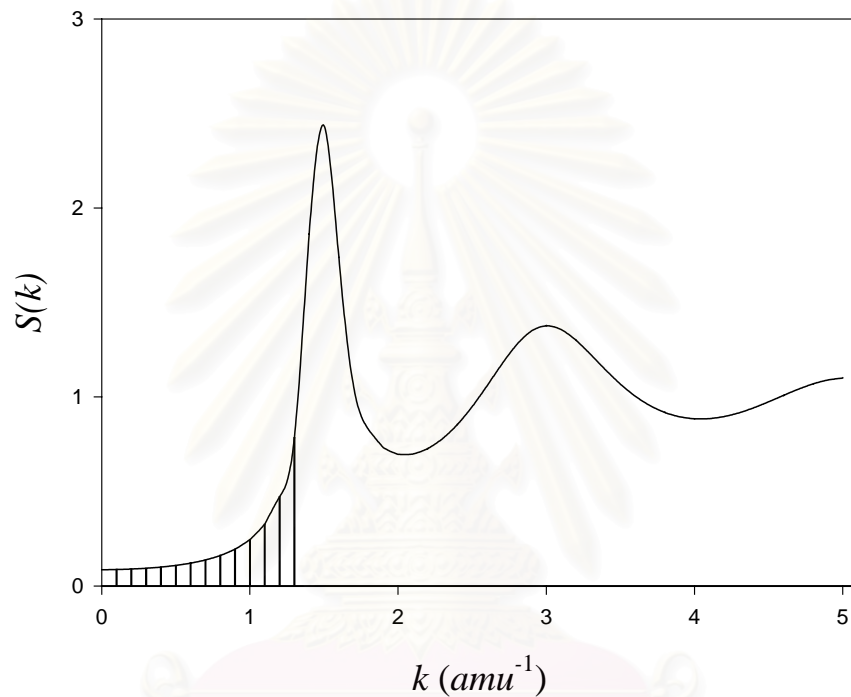
ธาตุ	d ($10^{22}/\text{cm}^3$)	r_s (amu)	α (amu)
Li (78k)	4.7	3.25	5.9
Na (5k)	2.65	3.93	7.4
K (5k)	1.40	4.86	9.3
Rb (5k)	1.15	5.20	9.97
Cs (5k)	0.91	5.62	10.75

ตาราง 5.1 รัศมีทรงกลมยังผลที่ใช้ในการคำนวณสภาพต้านทานของโลหะแอลคาไล

ธาตุ	อุณหภูมิ (k)	ρ ($\mu\Omega - \text{cm}$)		
		การทดลอง	Sundström	Ziman
Li	453	24.0	17.43	20.4
Na	373	9.65	9.4	11.9
K	338	13.16	31.7	15.5
Rb	313	22.0	13.9	20.9
Cs	303	36.6	12.7	44.5

ตาราง 5.2 สภาพต้านทานของโลหะแอลคาไล

ในกรณีของโลหะแอลคาไล ค่า k ในปริพันธ์ตามสมการ (5.10) มีค่าสูงสุดเป็น $2k_F$ ซึ่งพบว่าหากพิจารณาฟังก์ชัน $S(k)$ แล้ว ค่า $2k_F$ จะน้อยกว่าตำแหน่งของค่า k ที่เป็นยอดแรกของ $S(k)$ เสมอ ดังแสดงในรูปที่ 5.1 โดยค่า $S(k)$ ในช่วง 0 ถึง $2k_F$ (ส่วนที่แรเงา) จะน้อยกว่าหนึ่งเสมอ นอกจากโลหะแอลคาไลแล้ว พวก โลหะมีสกุล (Noble Metal) ก็มีพฤติกรรมอย่างนี้เช่นกัน



รูปที่ 5.1 แสดงการเปรียบเทียบค่า $2k_F$ กับ ยอดแรกของ $S(k)$ ในโลหะแอลคาไล ซึ่งค่า $2k_F$ จะไม่เคยเกินกว่าหนึ่ง และ ไม่เคยมีค่าเกินยอดแรกของ $S(k)$

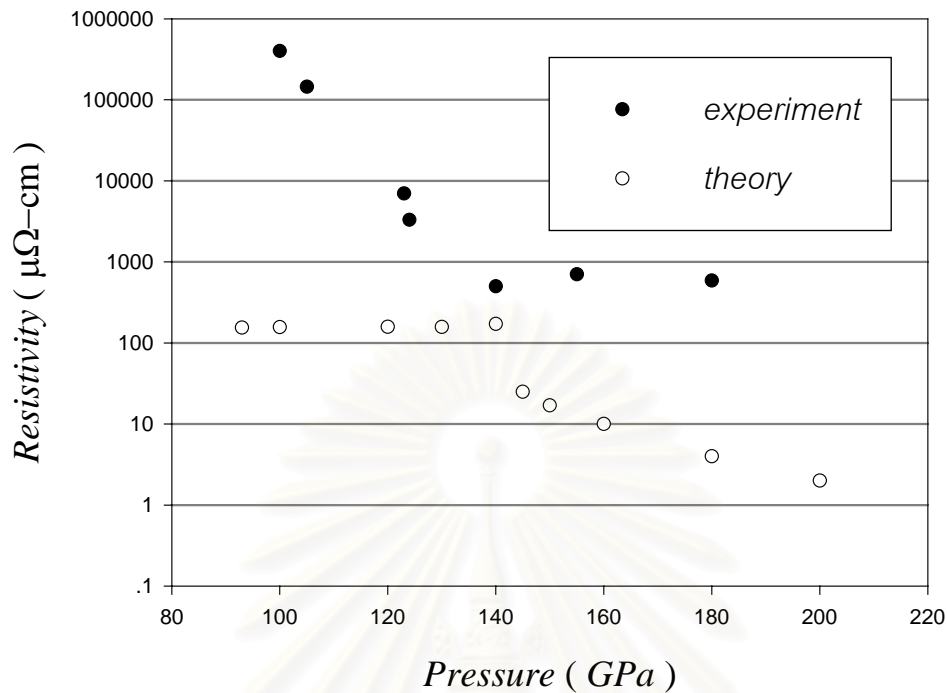
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

5.4 สภาพต้านทานของโลหะเหลวไฮโดรเจน

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 1 ถึงผลการทดลองของ Nellis และคณะ ซึ่งพบว่า เมื่อเพิ่มความดันจาก 93 ถึง 140 GPa สภาพต้านทานของโลหะเหลวไฮโดรเจน ลดลงถึง 4 อันดับ จาก 10^6 ถึง $10^2 \mu\Omega - cm$ ซึ่งมีลักษณะลดลงแบบเอกโปเนนเชียล และ ค่อนข้างคงที่เมื่อเพิ่มความดันขึ้นไปอีกจนถึง 180 GPa กลับมาที่ทฤษฎีของ Ziman สมการ (5.7) , (5.10) , และ (5.11) ซึ่งถูกมองว่าเมื่อเพิ่มความดัน สภาพต้านทานจะค่อย ๆ ลดลง อันเป็นผลมาจากการที่ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนตัวนำในสมการที่ (5.7) เพิ่มขึ้นเท่านั้น แต่เราเชื่อว่ายังมีอีกจุดที่น่าสนใจ นั่นคือความสัมพันธ์ระหว่าง $S(k)$ กับค่า $2k_F$ ผลของความดันทำให้ยอดแรกของ $S(k)$ ค่อย ๆ เลื่อนไปทางขวา ยืนยันด้วยผลการทดลองของ Tsuji - Endo [24] การเลื่อนเช่นนี้ส่งผลอย่างมากต่อผลการคำนวณ ค่าสภาพต้านทานของโลหะเหลวไฮโดรเจน ของเรา เมื่อ ความดันเปลี่ยนไป ดังจะแสดงให้ดูต่อไปนี้ โดยเรายังจะใช้ข้อมูลจากตาราง 4.2 เช่นเดิม ในการคำนวณ

P (GPa)	93	100	120	130	140	160	180
1 st peak (amu^{-1})	1.63	1.68	1.79	1.83	1.90	1.98	2.11
$2k_F$ (amu^{-1})	1.81	1.83	1.87	1.89	1.90	1.93	1.97
ρ set 1 ($\mu\Omega - cm$)	155	156	158	157	172	10	4
ρ set 2 ($\mu\Omega - cm$)	113	104	86	80	47	10	4
ρ set 3 ($\mu\Omega - cm$)	66	60	45	40	26	10	4

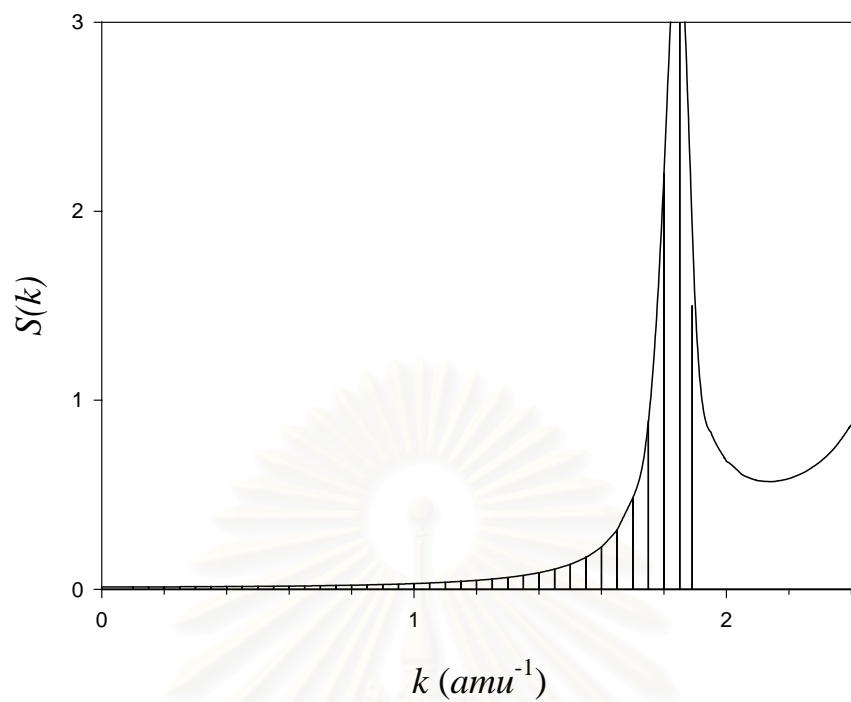
ตาราง 5.3 แสดงการเปรียบเทียบ ตำแหน่งของยอดแรกของ $S(k)$ กับ ค่า $2k_F$
ค่า สภาพต้านทาน set 1 คือ คำนวณโดยค่าความสูงของยอดจำกัด
set 2 ปรับยอดสูง 7 set 3 ปรับยอดสูง 2.5



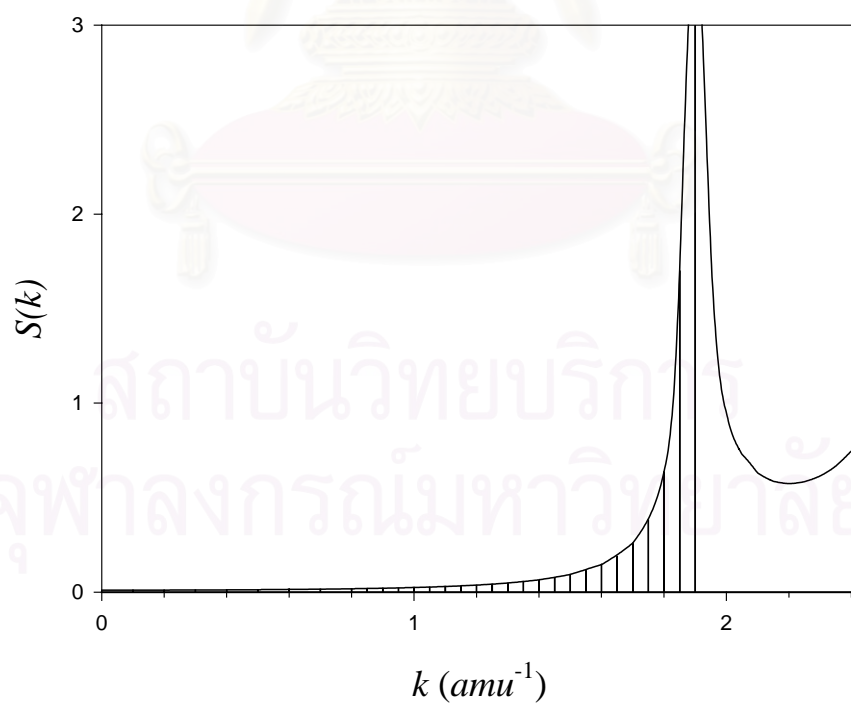
รูปที่ 5.2 กราฟแสดงค่าสภาพต้านทานของโลหะเหลวไฮโดรเจน

จาก ตาราง 5.3 และ รูปที่ 5.2 ρ จากการทดลองของ Nellis และ คณะ [1] แสดงด้วยจุดสีดำ ดังที่ทราบมาแล้วว่าลักษณะเด่น คือ ค่าลดลงสี่อันดับ จะเห็นได้ว่าค่า ρ จากการคำนวณของเรา มีแนวโน้มที่จะลดลงแบบเอกโปเนนเชียล เช่นกัน โดยลดลงสองอันดับ ที่ความดัน 140 ถึง 180 GPa และ ค่อย ๆ ลดลงทีละน้อยเมื่อความดันเกินจาก 180 GPa ขึ้นไป ช่วงที่ ρ ลดลงอย่างมากเป็นผลมาจากการที่ยอดแรกของ $S(k)$ เลื่อนจากค่าที่น้อยกว่า $2k_F$ (ยอดถูกทำปรีพันธ์) ไปเป็นค่าที่มากกว่า $2k_F$ (ยอดไม่ถูกทำปรีพันธ์) ดังจะแสดงให้เห็นในรูปที่ 5.3 ถึง 5.6

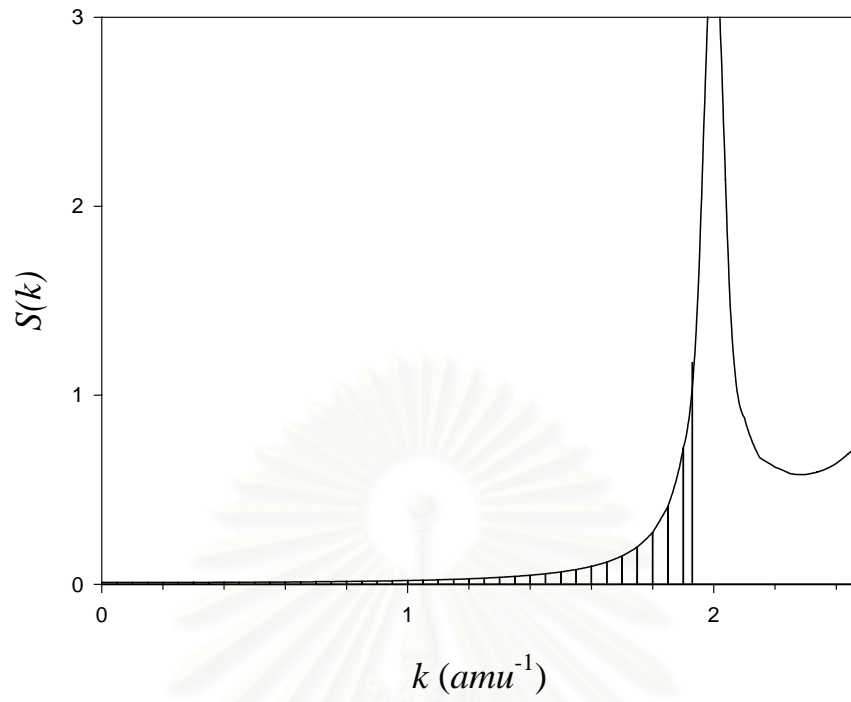
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



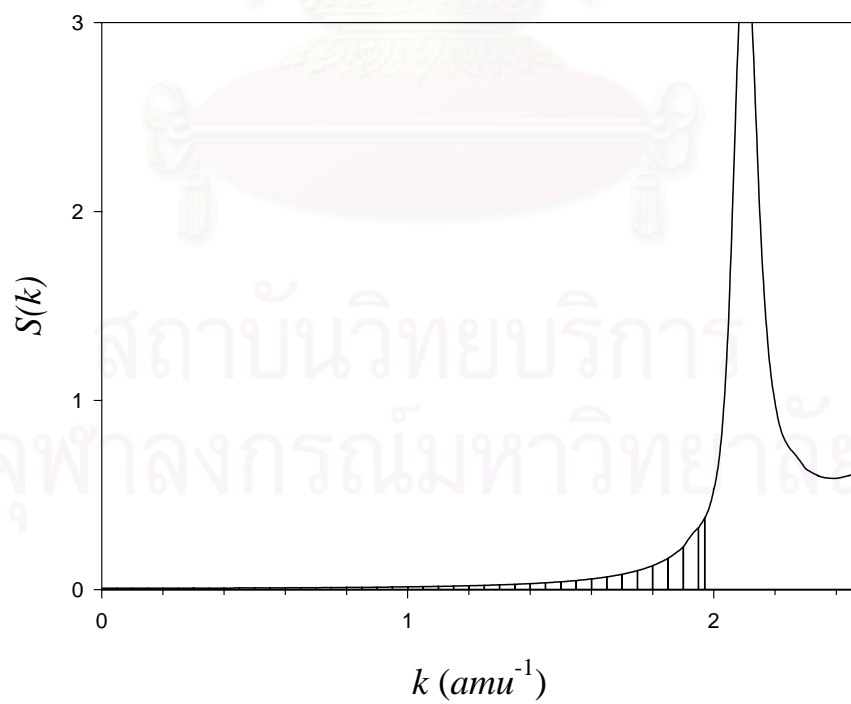
รูปที่ 5.3 $S(k)$ และ $2k_F$ ที่ความดัน 130 GPa



รูปที่ 5.4 $S(k)$ และ $2k_F$ ที่ความดัน 140 GPa



รูปที่ 5.5 $S(k)$ และ $2k_F$ ที่ความดัน 160 Gpa



รูปที่ 5.6 $S(k)$ และ $2k_F$ ที่ความดัน 180 Gpa

จากสมการ (5.12) และ (5.13) จะเห็นได้ว่าการที่ค่าของ ปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ ในส่วนที่ถูกทำปริพันธ์ มีค่าลดลงอย่างมากเนื่องจากความดันเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ระยะเสรีเฉลี่ย Λ มีค่าเพิ่มขึ้น ทั้ง ๆ ที่ระยะเฉลี่ยระหว่างไอออนมีค่าลดลง อาจมองได้ว่าการที่ความหนาแน่นเพิ่มขึ้น ทำให้การจัดเรียงตัวของไอออน ซึ่งเป็นแบบสุ่ม จะเริ่มลู่เข้าสู่ความเป็นระเบียบมากขึ้น หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งว่า ภาพกลาง ๆ ของแลตทิซในสถานะของแข็งจะปรากฏขึ้น แต่มีข้อแตกต่างกันคือ ในของแข็งไอออนจะเคลื่อนที่แบบสั้นรอบตำแหน่งของแลตทิซที่ตัวมันเองครอบครองอยู่ ส่วนในของเหลวไอออนจะไม่ถูกตรึงให้อยู่กับตำแหน่งของแลตทิซเดิมตลอดเวลา สามารถเคลื่อนที่ไปได้เรื่อย ๆ เนื่องจากมีพลังงานสูงกว่า มีข้อสังเกตอยู่ว่ากราฟในรูปที่ 5.2 ถึงแม้ว่าพิกัดที่แสดงจะเป็นความสัมพันธ์ระหว่าง สภาพต้านทาน กับ ความดัน แต่อย่าลืมว่าปริมาณอื่น ๆ ก็มีการเปลี่ยนแปลงด้วยเช่นกัน อุณหภูมิมีการเปลี่ยนแปลงจาก 2200 K ถึง 4400 K ซึ่งตามวิธีที่เราใช้ผลของอุณหภูมิ ทำให้ รัศมีทรงกลมยังผล มีขนาดใหญ่ขึ้น ตำแหน่งยอดแรกของ $S(k)$ จะเลื่อนเข้าหาจุดกำเนิด ส่งผลให้ระยะเสรีเฉลี่ย มีค่าลดลง สรุปได้ว่าสภาพต้านทานจะมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิ เพิ่มขึ้น (ในกรณีที่มีความดันคงที่) แต่ในกรณีของไฮโดรเจนแสดงให้เห็นว่าผลของ ความดันเด่นกว่าผลของ อุณหภูมิ นั่นเอง



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 6

สรุปและวิเคราะห์

งานที่เราทำในบทที่ 4 และ 5 นี้ แบบจำลองหลักที่ใช้คำนวณค่า ฟังก์ชันการกระจายแบบคู่ และ ปัจจัยโครงสร้าง คือ ทรงกลมแกร่ง ผลที่ได้มองในแง่ของตำแหน่งของยอดแรกของทั้งสองฟังก์ชัน เมื่อเทียบกับงานอื่น นับว่าพอใช้ได้ อย่างไรก็ตามมิได้หมายความว่างานที่เราทำนั้นถูกต้องแล้ว ยังต้องรอผลจากการทดลอง เพื่อยืนยันจึงจะได้ข้อสรุปที่ชัดเจน ซึ่งในปัจจุบันยังไม่มีผลการทดลองหาค่า ฟังก์ชันการกระจายแบบคู่ และ ปัจจัยโครงสร้าง สำหรับไฮโดรเจนเหลวออกมา ในส่วนของทฤษฎีที่ใช้ ก็มีส่วนที่ต้องพัฒนาต่อไป เช่น เราอาศัยการประมาณจากทฤษฎีศักย์คู่ ซึ่งหากจะทำให้ละเอียดขึ้นโดยเพิ่มพจน์ของอันตรกิริยาสามอนุภาคเข้ามา จะเกิดความยุ่งยากอย่างที่สุดในการแก้ปัญหาทางคณิตศาสตร์ควรต้องมีเทคนิค และ ทฤษฎีใหม่ ๆ เพื่อจัดการกับปัญหานี้ นอกจากนี้ถึงแม้อาศัยทฤษฎีศักย์คู่ เราก็ยังอาศัยการประมาณแบบ Percus – Yevick กับ แบบจำลองขั้นพื้นฐาน คือ ทรงกลมแกร่ง ในการคำนวณจุดด้อยที่เกิดขึ้นคือ การที่ยอดแรกของ ปัจจัยโครงสร้าง เกิด เอกฐาน (singularity) และ การเลื่อนของเฟสในยอดที่ไกลออกไปด้วย และ เรายังมองไฮโดรเจนเป็นอะตอม ซึ่งในความเป็นจริงอาจเป็นโมเลกุล หรือ เป็นเฟสผสมก็ได้ ในส่วนของการคำนวณค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า ซึ่งจากการทดลองลดลง 4 อันดับ ส่วนการคำนวณของเราลดลง 2 อันดับ อีก 2 อันดับที่ขาดไปอาจได้มาจาก ปัจจัยโครงสร้าง ที่ดีขึ้น หรือ ศักย์เทียมแบบที่ขึ้นกับความดัน ก็เป็นได้ ส่วนค่าทางตัวเลขที่น้อยกว่าการทดลอง เราเชื่อว่าที่ความดัน และ อุณหภูมิ สูงมาก ๆ พลังงาน และ ความหนาแน่นอิเล็กตรอนตัวนำจะมีค่าสูง จะเกิดความต้านทานพลาสมา (plasma resistivity) คือจะมีอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอนด้วย ซึ่งไม่ได้ถูกรวมอยู่ในทฤษฎีที่เราใช้ อย่างไรก็ตามจากงานของเราที่ได้ทำมา ทำให้เราเชื่อมั่นว่าเงื่อนไขข้อหนึ่งของการเปลี่ยนแปลงจากฉนวนไปเป็นโลหะในของเหลว เมื่อเพิ่มความดันถึงค่าหนึ่ง คือ สำหรับโลหะ $2k_F < \text{ยอดแรกของ } S(k)$ และ สำหรับฉนวน $2k_F > \text{ยอดแรกของ } S(k)$ ปริมาณความดันที่จะทำให้เกิดความเป็นโลหะก็คือ ปริมาณความดันที่ทำให้ $2k_F < \text{ยอดแรกของ } S(k)$ นั่นเอง

รายการอ้างอิง

- [1] S.T. Weir, A.C. Mitchell, and W.J. Nellis, Phys. Rev. Lett. **76**, 1860 (1996).
- [2] E. Wigner and H.B. Huntington, J. Chem. Phys. **3**, 764 (1935).
- [3] M. Bastea, A.C. Mitchell, and W.J. Nellis, Phys. Rev. Lett. **86**, 3108 (2001).
- [4] T.W. Barbee III, A. Garcia, M.L. Cohen, and J.L. Martins, Phys. Rev. Lett. **62**, 1150 (1989).
- [5] D.M. Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. B **36**, 2092 (1987).
- [6] N.C. Holmes, M. Ross, and W.J. Nellis, Phys. Rev. B **52**, 15 835 (1995).
- [7] J. Kohanoff and J.P. Hansen, Phys. Rev. E **54**, 768 (1996).
- [8] H. Xu and J.P. Hansen, Phys. Rev. E **57**, 211 (1998).
- [9] D.M. Ceperley (private communication).
- [10] J.M. Ziman, Phil. Mag. **6**, 1013 (1961).
- [11] T.E. Feber, IAEA-SMR-46/125,p.645.
- [12] J.G. Kirkwood, J. Chem. Phys. **3**, 300 (1995).
- [13] M. Born and H.S. Green, Proc. Roy. Soc. (London) A **188**, 10 (1946).
- [14] J.E. Mayer, J. Chem. Phys. **15**, 187 (1947).
- [15] J. Yvon, Actualites Scientifiques et Industrielles (Hermann et Cie, Paris, 1935), p.203.
- [16] L.S. Ornstein and F. Zernike, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **17**, 793 (1914).
- [17] M.S. Wertheim, Phys. Rev. Lett. **10**, 321 (1963).
- [18] M.S. Wertheim, J. Math. Phys. **5**, 643 (1964).
- [19] J.K. Percus and G.J. Yevick, Phys. Rev. **110**, 1 (1958).
- [20] P. Hutchinson, PhD. Thesis, Newcastle University U.K. (1963).
- [21] J.D. Bernal, Nature (London) **185**, 68 (1960).
- [22] M. Hasegawa and M. Watabe, J. Phys. Soc. Jap. **32**, 14 (1972).
- [23] L.J. Sundström, Phil. Mag. **11**, 657 (1965).
- [24] K. Tsuji and H. Endo, Proceeding of the Second International Conference held at Tokyo, Japan 1972, p.31.

บรรณานุกรม

- 1 G.B. Arfken and H.J. Weber , Mathematical Method For Physicists, 5th ed., San Diego, Academic Press, 2001.
- 2 N.W. Ashcroft and N.D. Mermin , Solid State Physics, Philadelphia, Saunders college HRW, 1976.
- 3 P.M. Chaikin and T.C. Lubensky , Principles of condensed matter physics, New York , Cambridge University Press, 1997.
- 4 P.A. Egelstaff , An Introduction to the Liquid State, 2nd ed., New York, Oxford University Press, 1992.
- 5 W. Greiner , L. Neise , and H. Stöcker , Thermodynamics and Statistical Mechanics, New York, Springer – Verlag, 1995.
- 6 W.A. Harrison , Pseudopotentials in the Theory of Metals, New York, W.A. Benjamin, Inc., 1966.
- 7 K. Huang , Statistical Mechanics, 2nd ed., New York, John Wiley & Sons, 1987.
- 8 C. Kittel , Introduction to Solid State Physics, 6th ed., Singapore, John Wiley & Sons, 1991.
- 9 J.J. Sakurai , Modern Quantum Mechanics, Revised ed., New York, Addison – Wesley, 1994.
- 10 G.L. Squires , Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering, New York, Dover, 1996.
- 11 Distribution Function , <http://www.plmsc.psu.edu/~www/matsc597c-1997/systems/Lecture3/> , 24 Aug 2000.



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก 1

ทฤษฎีคอนโวลูชัน

กำหนดให้การแปลงฟูรีเยร์ของฟังก์ชัน $p(y)$ และ $q(y)$ เป็นดังนี้

$$P(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} p(y) e^{iky} dy \quad (\text{ผ1.1})$$

$$Q(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} q(y) e^{iky} dy \quad (\text{ผ1.2})$$

ทฤษฎีคอนโวลูชัน (convolution theorem) บรรยายเป็นสมการได้ดังนี้

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(y) q(x-y) dy = \int_{-\infty}^{\infty} P(k) Q(k) e^{-ikx} dk \quad (\text{ผ1.3})$$

พิสูจน์

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} p(y) q(x-y) dy &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} p(y) \int_{-\infty}^{\infty} Q(k) e^{-ik(x-y)} dk dy \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} Q(k) \left[\int_{-\infty}^{\infty} p(y) e^{iky} dy \right] e^{-ikx} dk \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} Q(k) P(k) e^{-ikx} dk \quad \# \end{aligned}$$

และจาก

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(y) q(x-y) dy = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} p(y) \int_{-\infty}^{\infty} Q(k) e^{-ik(x-y)} dk dy \quad (\text{ผ1.4})$$

กำหนดตัวแปร z โดย $z = x - y$ ดังนั้น $y = x - z$ และ $dy = -dz$ แทนค่า y และ dy ลงในสมการ (ผ1.4) จะได้ว่า

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} p(x-z)q(z)dz &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} p(x-z) \left[\int_{-\infty}^{\infty} Q(k)e^{-ikz}dk \right] dz \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} Q(k) \int_{-\infty}^{\infty} p(x-z)e^{ik(x-z)}dz e^{-ikx}dk \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} Q(k)P(k)e^{-ikx}dk
\end{aligned}$$

นั่นคือ

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(x-z)q(z)dz = \int_{-\infty}^{\infty} P(k)Q(k)e^{-ikx}dk \quad (\text{ผ1.5})$$

จาก (ผ1.3) และ (ผ1.5) สามารถเขียนได้ว่า

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(y)q(x-y)dy = \int_{-\infty}^{\infty} p(x-y)q(y)dy$$

รายการอ้างอิง

- 1 G.B. Arfken and H.J. Weber , Mathematical Methods For Physicists, 5th ed., San Diego, Academic Press, 2001.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก 2

โปรแกรม Mathematica สำหรับคำนวณค่าฟังก์ชันการกระจายแบบคู่

```
Clear[cor]
```

```
Clear[hcor]
```

```
Clear[hr, σ, ρ, A, B, CC, DD, EE, FF, UPLIM]
```

```
ab = 0.529 × 10-10
```

```
rs = 2.0157
```

```
ρ = 3 / (4 π rs3 ab3)
```

```
ρ0 = ρ / (6.022045 1029)
```

```
σ = 0.529 × 10-10 × 3.258
```

```
η = 0.54
```

$$\lambda_1 = \frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4}$$

$$\lambda_2 = -\frac{\left(1 + \frac{\eta}{2}\right)^2}{(1 - \eta)^4}$$

```
A = -σ (λ1 + 6 η λ2 + 0.5 η λ1)
```

```
B = (λ1 + 12 η λ2 + 2 η λ1)
```

```
CC = (12 η λ2 + 6 η λ1) / σ
```

```
DD = 12 η λ2 / σ
```

```
EE = 12 η λ1 / σ2
```

```
FF = 12 η λ1 / σ3
```

```
cor[w_] =
```

$$\sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(A \cos[w\sigma] / w^2 + B \sin[w\sigma] / w^3 + CC \cos[w\sigma] / w^4 - DD / w^4 - EE \sin[w\sigma] / w^5 + FF (1 - \cos[w\sigma]) / w^6 \right)$$

```
hcor[w_] = cor[w] / (1 - (√(2π))3 ρ cor[w])
```

```
hr[r_] = 1/r √(2/π) NIntegrate[w Sin[w r] hcor[w], {w, 10-20, 3.45 × 1010}]
```

```
Plot[hr[x rs ab] + 1, {x, 0.1, 6}, PlotRange -> {0, 1.5}]
```

```
pairs = Table[{x, 1 + hr[x rs ab]}, {x, 0.8, 6, 0.1}]
```

```
TableForm[pairs]
```

โปรแกรม Mathematica สำหรับคำนวณค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า

```

Clear[cor, sf, Uef, aU, m, e, h, ab]
Clear[hcor, λ, λ1, λ2, kE, vE, EE]
Clear[hr, σ, ρ, A, B, CC, DD, EE, FF, UPLIM]
m = 9.109534 × 10-28
e = 4.80325 × 10-10
h = 6.626075 × 10-27
hb = 1.05459 × 10-27
ab = 1
rs = 2.1227
ρ = 3 / (4 π rs3 ab3)
σ = ab × 3.447
η = 0.46
λ1 = (1 + 2η)2 / (1 - η)4
λ2 = - (1 + η/2)2 / (1 - η)4
A = -σ (λ1 + 6η λ2 + 0.5 η λ1)
B = (λ1 + 12 η λ2 + 2η λ1)
CC = (12 η λ2 + 6η λ1) / σ
DD = 12 η λ2 / σ
EE = 12 η λ1 / σ2
FF = 12 η λ1 / σ3
cor[w_] =
  Sqrt[2/π (ACos[wσ] / w2 + B Sin[wσ] / w3 + CC Cos[wσ] / w4 - DD / w4 -
    EE Sin[wσ] / w5 + FF (1 - Cos[wσ]) / w6)]
sf[w_] = Abs[1 / (1 - ρ (√2 π)3 cor[w])]
Plot[sf[w], {w, 0.1, 2.2}, PlotRange -> {0, 2.5}]

```

(ต่อหน้าถัดไป)

(ต่อจากหน้าที่แล้ว)

$$\begin{aligned}
 N[k_F] &= \sqrt[3]{3 \pi^2 \rho} \\
 N[\text{uplim}] &= 2 k_F \\
 E_F &= \frac{\hbar^2 (3 \pi^2 \rho)^{2/3}}{2 m} \\
 v_F &= \frac{\hbar k_F}{m} \\
 \lambda &= \frac{\hbar^2 k_F^2}{12 \rho m e^2 \pi} \\
 U_{ef}[w] &= e^2 \frac{\lambda}{1 + \lambda w^2} \\
 aU &= \frac{1}{4 k_F^4} \text{NIntegrate}[U_{ef}[w]^2 \text{sf}[w] w^3, \{w, 0.01 k_F, 2 k_F\}] \\
 \Lambda &= \frac{(2 E_F)^{3/2}}{3 \pi aU} \\
 \sigma_e &= \frac{\rho e^2 \Lambda}{m v_F} \times \frac{1}{9 \times 10^9} \times 10^{-2} \\
 \text{resist} &= (1 / \sigma_e) \times 10^6
 \end{aligned}$$

โปรแกรม Mathematica สำหรับคำนวณค่าความดันต่อรัศมีทรงกลม

```

Clear[pr, T, η, ρ]
aB = 0.529 × 10-10
rs = 2.0055
ρ =  $\frac{3}{4 \pi r_s^3 a_B^3}$ 
ρ0 =  $\frac{\rho}{10^{29} 6.022045}$ 
η[σ] =  $\frac{1}{6} \pi \rho \sigma^3$ 
T = 3150
pr[σ] =  $\rho 1.380662 \cdot 10^{-23} T \frac{1 + \eta[\sigma] + \eta[\sigma]^2}{(1 - \eta[\sigma])^3}$ 
Plot[ $\frac{1}{10^9} \text{pr}[\sigma \times 0.529 \times 10^{-10}]$ , {σ, 0.5, 3.5}]
 $\frac{1}{10^9} \text{pr}[3.234 \times 0.529 \times 10^{-10}]$ 

```

ภาคผนวก 3
ตารางแสดงความสัมพันธ์ระหว่างหน่วย SI กับ CGS

Quantity	Symbol	Value	
		CGS	SI
Boltzmann constant	k_B	$1.38062 \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}$	$1.38062 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Planck constant	h	$6.62620 \times 10^{-27} \text{ erg s}$	$6.62620 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Proton charge	e	$4.80325 \times 10^{-10} \text{ esu}$	$1.60219 \times 10^{-19} \text{ C}$
Velocity of light	c	$2.997925 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$	$2.997925 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Bohr radius	a_B	$5.29177 \times 10^{-9} \text{ cm}$	$5.29177 \times 10^{-11} \text{ m}$
Permittivity of free space	ϵ_0	1	$10^7 / (4\pi c^2)$
Conductivity	σ_e	σ_e	$\frac{\sigma_e}{4\pi\epsilon_0}$
Atomic mass unit	amu	$1.66053 \times 10^{-24} \text{ g}$	$1.66053 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Electron rest mass	m_e	$9.10956 \times 10^{-28} \text{ g}$	$9.10956 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Proton rest mass	M_p	$1.67261 \times 10^{-24} \text{ g}$	$1.67261 \times 10^{-27} \text{ kg}$

รายการอ้างอิง

- 1 E.R. Cohen and B.N. Taylor , J. of Phys. and Chem., Reference Data **2(4)**, 663 (1973).
- 2 J.D. Jackson , Classical Electrodynamics, 2nd ed., New York, John Wiley & Sons, 1975.
- 3 B.N. Taylor , W.H. Parker , and D.N. Langenberg , Rev. Mod. Phys. **41**, 375 (1969).

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นาย รังสรรค์ โภษะจนาทนิกร เกิดเมื่อวันที่ 27 กรกฎาคม 2514 ที่ กรุงเทพฯ จบปริญญาตรีจาก คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สาขา ฟิสิกส์ ปีการศึกษา 2536 เข้าศึกษาต่อปริญญาโท ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปี พ.ศ. 2541



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย