



โครงการ
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ สมการอธิบายพลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอน
Equation for Describing Correlation Energy of Uniform Electron Gas

ชื่อนิสิต นายสุทธิพันธ์ อนุศาสนนันท์ เลขประจำตัว 5733491023

ภาควิชา ฟิสิกส์

ปีการศึกษา 2561

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของโครงการทางวิชาการที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของโครงการทางวิชาการที่ส่งผ่านทางคณะที่สังกัด

The abstract and full text of senior projects in Chulalongkorn University Intellectual Repository(CUIR)
are the senior project authors' files submitted through the faculty.

สมการอธิบายพลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอน

โดย

นายสุทธิพันธ์ อนุศาสนนันท์ รหัสนิสิต 5733491023

อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ

รองศาสตราจารย์ ดร.อุดมศิลป์ ปิ่นสุข

รายงานฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของรายวิชา Senior project (2304499)

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

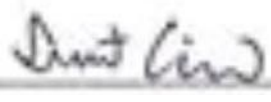
ประจำปีการศึกษา 2561


ชื่อโครงการ	สมการอธิบายพลังงานสัมพันธ์ของก๊ากซ์อิเล็กตรอน
ผู้จัดทำ	นายสุทธิพันธ์ อนุศาสนนันท์
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ ดร.อุดมศิลป์ ปิ่นสุข
ภาควิชา	ฟิสิกส์
ปีการศึกษา	2561

โครงการนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ คณะ
วิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการได้ตรวจและรับรองรายงานฉบับนี้แล้ว


.....ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรากร เสงี่ยมปัญญา)


.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุรเชษฐ์ หลิมกำเนิด)


.....อาจารย์ที่ปรึกษา
(รองศาสตราจารย์ ดร.อุดมศิลป์ ปิ่นสุข)

ชื่อโครงการ	สมการอธิบายพลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอน
ผู้จัดทำ	นายสุทธิพันธ์ อนุศาสนนันท์
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ ดร.อุดมศิลป์ ปิ่นสุข
ภาควิชา	ฟิสิกส์
ปีการศึกษา	2561

บทคัดย่อ

ดร.ทีปานิส ซาซึโย สร้างสมการอธิบายพลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอนที่รัศมีใดๆ คือ

$$\varepsilon_c(r_s) = a \cdot \ln\left(1 + \frac{b}{r_s} + \frac{c}{r_s^2}\right)$$

โดยอิงเทียบผลของการสุ่มเชิงควอนตัมแบบมอนติคาร์โล ที่ Ceperley และ Alder ได้ตีพิมพ์มาแล้ว ซึ่งก็เป็นที่น่าทึ่งที่ทราบว่าสมการมีความน่าเชื่อถือมากพอที่จะนำไปใช้ แต่ก็ยังมีสมการอีกหลายรูปแบบเช่นสมการของ J.P. Perdew และ Yue Wang ที่สามารถใช้อธิบายได้เช่นกัน และมีความน่าเชื่อถือมากพอกัน โครงการนี้จึงสนใจที่จะสร้างสมการที่สามารถใช้อธิบายพลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอนที่มีความน่าเชื่อถือมากพอเมื่ออิงเทียบผลของการสุ่มเชิงควอนตัมแบบมอนติคาร์โล อีกทั้งควรที่จะต้องอยู่ในรูปที่ไม่ซับซ้อนมากเกินไป และหากสามารถมีค่าความผิดพลาดน้อยกว่าสมการข้างต้นได้ก็ถือว่าประสบความสำเร็จในการสร้างสมการใหม่

ตัวอย่างหนึ่งคือ

$$\varepsilon_c(r_s) = k \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{a \cdot r_s^{1/2} + b \cdot r_s + c + \frac{d}{r_s}}\right)$$

โดยที่ $k = -1.6920 \text{ eV}$, $a = 0.14484 a_0^{-1/2}$, $b = 0.44616 \frac{1}{a_0}$, $c = 0.0184$, $d = -0.0001648 a_0$

โดย a_0 คือหน่วย Bohr radius

เมื่อเลือกใช้ข้อมูลจาก J.P. Perdew และ Alex Zunger ซึ่งมีข้อมูล 13 ตำแหน่งค่าข้อมูล เราจะได้ค่าความผิดพลาดจากสมการของ ดร.ทีปานิส คือ $8.9 \times 10^{-3} \text{ eV}^2$ ในขณะที่สมการตัวอย่างได้ค่าความผิดพลาดอยู่ที่ $5.1 \times 10^{-3} \text{ eV}^2$ เป็นต้น ถือว่าสมการใหม่นี้มีความน่าเชื่อถือมากพอที่จะนำไปใช้

Project name: Equation for Describing Correlation Energy of Uniform Electron Gas

Author: Mr. Suttipan Anusasanan

Advisor: Associate Professor Dr. Udomsilp Pinsook

Department: Physics

Academic Years: 2018

Abstract

Dr. Teepanis Chachiyo created the equation for describing the correlation energy of uniform electron gas for the full range of density,

$$\varepsilon_c(r_s) = a \cdot \ln \left(1 + \frac{b}{r_s} + \frac{c}{r_s^2} \right).$$

This equation gives good comparison with the Quantum Monte-Carlo (QMC) results of Ceperley and Alder. Thus it is reasonable to use this equation for reference. J.P. Perdew and Yue Wang also created the equation that can describe the correlation energy of uniform electron gas for the full range of density and give reasonable results too. In this project, I created several equations for describing the correlation energy of uniform electron gas for the full range of density. I showed that my equations give reasonable comparison with the QMC results. Moreover, these equations are not too complex and the variation between the equations and the QMC results is equal or less than the variation of the Chachiyo equation.

For example, I proposed the equation of the form

$$\varepsilon_c(r_s) = k \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{a \cdot r_s^{1/2} + b \cdot r_s + c + \frac{d}{r_s}} \right),$$

where $k = -1.6920 \text{ eV}$, $a = 0.14484 a_0^{-1/2}$, $b = 0.44616 \frac{1}{a_0}$, $c = 0.0184$, $d = -0.0001648 a_0$, and a_0 is Bohr radius unit.

By using data from J.P. Perdew and Alex Zunger, there are 13 points of data, the variation when the Chachiyo equation is used is $8.9 \times 10^{-3} \text{ eV}^2$, while the variation from the above equation is $5.1 \times 10^{-3} \text{ eV}^2$.

กิตติกรรมประกาศ

โครงการนี้สำเร็จก้าวหน้าได้ด้วยความกรุณาจาก รศ.ดร.อุดมศิลป์ ปิ่นสุข ที่ได้มอบแรงบันดาลใจในการทำโครงการในตอนที่ยังไม่รู้ว่าจะทำอะไร ได้ช่วยคัดเลือกงานวิจัยที่จะใช้อ้างอิง และช่วยแนะนำในการทำรูปเล่มโครงการ เพื่อให้ถูกต้องตามหลักเกณฑ์

ขอบคุณนักวิทยาศาสตร์ที่ได้สร้างงานวิจัยจนกลายเป็นแหล่งอ้างอิงทุกท่าน ที่ได้เป็นพื้นฐานความรู้ และสามารถทำให้ข้าพเจ้าต่อยอดความรู้เหล่านั้นขึ้นไปเพื่อในอนาคตจะกลายเป็นแหล่งอ้างอิง และเป็นพื้นฐานความรู้แก่รุ่นต่อไป

และสุดท้ายนี้ขอขอบคุณคณะกรรมการสอบ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรารกร เอ็งปัญญา และรองศาสตราจารย์ ดร.สุรเชษฐ์ หลิมกำเนิด ที่กรุณาให้เกียรติ สละเวลาเพื่อมาเป็นคณะกรรมการสอบ อีกทั้งยังให้ข้อเสนอแนะเพื่อที่ข้าพเจ้าจะได้ปรับปรุงพัฒนาโครงการจนเสร็จสมบูรณ์ด้วยดี

สารบัญ

บทคัดย่อ.....	b
Abstract.....	c
กิตติกรรมประกาศ.....	d
สารบัญ.....	e
บทที่ 1 บทนำ.....	1
ที่มาและความสำคัญ.....	1
วัตถุประสงค์.....	3
ขอบเขตการศึกษา.....	3
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	4
บทที่ 3 ระเบียบวิธีการทำโครงการ.....	6
ข้อมูลพื้นฐานที่ใช้.....	6
ระเบียบวิธีวิจัย.....	6
บทที่ 4 ผลการศึกษา.....	8
สรุปผล.....	15
เอกสารอ้างอิง.....	17

บทที่ 1

บทนำ

ที่มาและความสำคัญ

จากทฤษฎีที่ได้มีการยอมรับมาแล้วของสมการอธิบายพลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอนทั้งสองขอบเขต ความท้าทายเกิดจากความจริงที่ว่าสมการอธิบายพลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอนที่ขอบเขตทั้งสองนั้นไม่สามารถเชื่อมกันเป็นเส้นเดียวได้อย่างราบรื่นเหมือนอย่างทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (DFT) ที่ต้องการความต่อเนื่องราบรื่นของสมการพลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอนที่ค่ารัศมีใดๆ

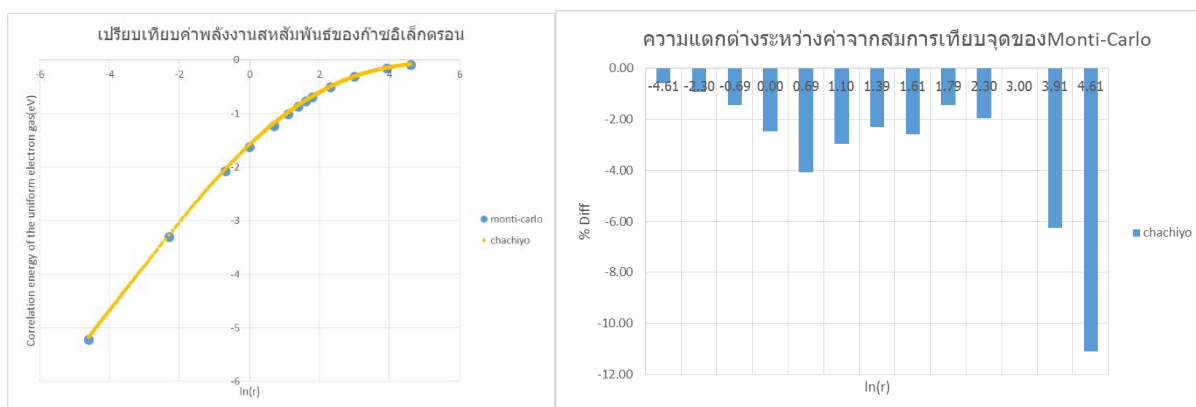
มีวิธีการที่จะหาค่าพลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอนที่อยู่ระหว่างขอบเขตทั้งสอง เช่น ทำ QFT ให้ละเอียดยิ่งขึ้น หรือใช้วิธีการที่ไม่คิดการรบกวน หนึ่งในนั้นคือการสุ่มเชิงควอนตัมแบบมอนติคาร์โล (QMC) ที่ใช้การคำนวณอินทิกรัลเชิงเส้นจากฮามิลโตเนียนของก๊าซอิเล็กตรอนที่ทราบค่า ในช่วงรัศมี 1 ถึง 100 Bohr radius ซึ่งวิธีนี้ได้รับการยอมรับว่ามี ความแม่นยำสูงสำหรับการหาพลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอน และยังคงแสดงให้เห็นว่าสมการอธิบายพลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอนที่ขอบเขตทั้งสองเชื่อมต่อกันอย่างไร แต่อย่างไรก็ตาม ผลลัพธ์ยังเป็นเพียงจุดข้อมูลที่ยังไม่ได้มีสมการมาอธิบายประกอบที่ชัดเจน

วิธีที่ง่ายที่สุดคือการสร้างสมการที่สามารถใช้อธิบายแทนจุดที่เกิดจาก QMC โดยที่ยังคงคุณสมบัติเชิงฟิสิกส์ไว้ได้ ซึ่ง ดร.ทีปานิส ซาชิโย สร้างสมการอธิบายพลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอนที่รัศมีใดๆ ซึ่งมีเพียง 2 พารามิเตอร์ คือ

$$\varepsilon_c(r_s) = a \cdot \ln\left(1 + \frac{b}{r_s} + \frac{c}{r_s^2}\right)$$

โดยเลือก $a = \frac{\ln(2)-1}{\pi^2}$ Rydberg , $b = 20.4562557 a_0$, $c = 20.4562557 a_0^2$

ซึ่งสมการนี้มีความต่อเนื่องราบรื่นและเหมาะกับการใช้ใน DFT นอกจากนี้ เมื่อเทียบกับผลของ QMC ที่ Ceperley และ Alder ได้ตีพิมพ์มาแล้ว ถือว่าสมเหตุสมผลคือค่าพลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอนใกล้เคียงกันในระดับที่สามารถยอมรับได้ ในช่วงรัศมี 1 ถึง 100 Bohr radius



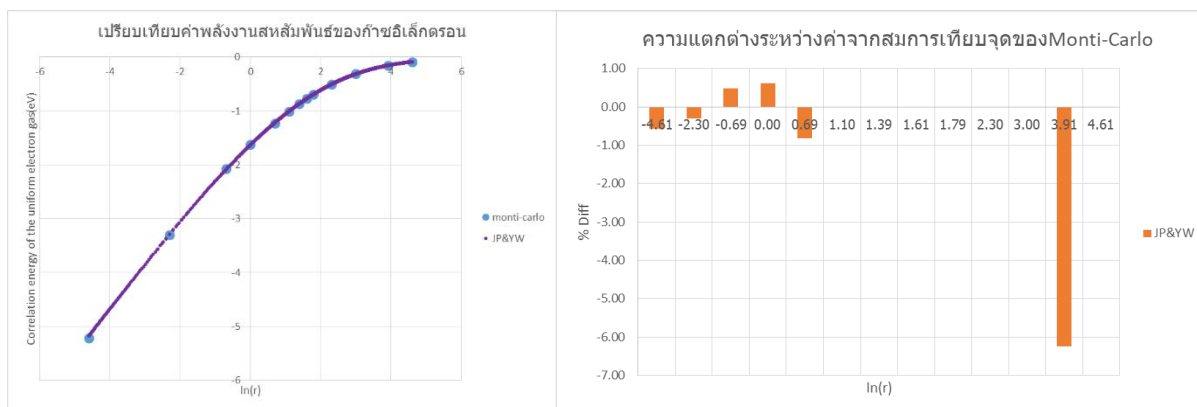
กราฟที่ 1,2 : กราฟแสดงเส้นสมการและเปอร์เซ็นต์ความแตกต่างของจุดจากสมการเทียบจุดของมอนติ-คาร์โล

รูปแบบสมการอื่นๆที่สามารถอธิบายพลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอน ได้ เช่น จากงานวิจัยของ J.P. Perdew และ Yue Wang ที่สร้างสมการอธิบายพลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอนที่รัศมีใดๆ คือ

$$\varepsilon_c(r_s) = -2A(1 + \alpha_1 r_s) \ln \left(1 + \frac{1}{2A(ar_s^{1/2} + br_s + cr_s^{3/2} + dr_s^{p+1})} \right)$$

โดยเลือก $A = (-1 * \frac{\ln(2)-1}{\pi^2})$ hartree , $\alpha_1 = 0.21370 a_0^{-1}$, $p = 1$, $a = 7.5957 a_0^{-1/2}$ /hartree , $b = 3.5876 a_0^{-1}$ /hartree , $c = 1.6382 a_0^{-3/2}$ /hartree , $d = 0.49294 a_0^{-2}$ /hartree

ซึ่งสมการนี้ใช้พารามิเตอร์ถึง 6 ตัว แต่ก็ทำให้เมื่อเทียบกับผลของ QMC ที่ Ceperley and Alder ได้ตีพิมพ์มาแล้ว ถือว่าสมเหตุสมผลคือค่าพลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอนใกล้เคียงกันในระดับที่สามารถยอมรับได้ ในช่วงรัศมี 1 ถึง 100 Bohr radius และนอกจากนี้สมการนี้สามารถอธิบายพลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอนที่ความหนาแน่นต่ำ ($r_s \gg 1$) ได้แม่นยำสูง



กราฟที่ 3,4 : กราฟแสดงเส้นสมการและเปอร์เซ็นต์ความแตกต่างของจุดจากสมการเทียบจุดของมอนติ-คาร์โล

พบว่ายังมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่มีการระบุจำนวนข้อมูลมากขึ้น เช่น จากงานวิจัยของ J.P. Perdew และ Alex Zunger เป็นต้น ข้าพเจ้าจึงตั้งใจที่จะทำการทดสอบสมการกับข้อมูลที่มากขึ้น และปรับค่าหรือสร้างใหม่เพื่อให้ง่ายต่อการนำไปใช้

วัตถุประสงค์

เพื่อสร้างสมการที่สามารถอธิบายพลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอน ที่มีความแม่นยำสูงกับจำนวนข้อมูลที่สูงขึ้น มีความต่อเนื่องราบรื่น และง่ายต่อการนำไปใช้คือมีพารามิเตอร์น้อยกว่า 6 ตัว

ขอบเขตการศึกษา

ศึกษาพลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอนแบบไม่โพลาไรซ์ในสถานะ paramagnetic จากการสร้างสมการที่ใช้ อธิบายโดยอิงจากข้อมูลแบบ QMC ที่มีผู้เสนอก่อนหน้าชนิด CA เท่านั้น และไม่ยุ่งเกี่ยวกับพลังงานระดับพื้นเฉลี่ยต่อ อิเล็กตรอนกับพลังงาน Hartree-Fock เฉลี่ยต่ออิเล็กตรอน

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

เข้าใจความสัมพันธ์ของค่าพลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอน ผ่านสมการที่สร้างขึ้น และสมการมีความ น่าเชื่อถือมากพอที่จะนำไปใช้อ้างอิงได้

บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

ก๊าซอิเล็กตรอน คือแบบจำลองที่มักนำมาใช้ในการศึกษาเรื่องราวเกี่ยวกับ condensed-matter physics เป็นการนำอิเล็กตรอนอิสระมาอยู่รวมกันโดยมีความหนาแน่นคงที่ เพื่อให้ระบบเป็นกลางทางไฟฟ้า บริเวณที่ก๊าซอิเล็กตรอนอยู่ต้องมีประจุบวกขนาดเท่ากับประจุลบเป็นพื้นหลัง และเมื่อก้าวถึงก๊าซอิเล็กตรอนจะมีการรายงานค่า QMC ที่ดีที่สุด และค่าพลังงาน Hartree-Fock ของระบบนั้นด้วย

พลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอนเกิดจากผลต่างระหว่างค่าพลังงานพื้นที่ยึดได้ กับค่าพลังงานพื้นที่คำนวณโดยคิดว่าอิเล็กตรอนแยกจากกันชัดเจนสามารถหาได้จาก

$$\epsilon_c = \epsilon_{GS} - \epsilon_{HF}$$

โดย ϵ_c คือพลังงานสหสัมพันธ์เฉลี่ยต่ออิเล็กตรอน, ϵ_{GS} คือพลังงานระดับพื้นเฉลี่ยต่ออิเล็กตรอน, ϵ_{HF} คือพลังงาน Hartree-Fock เฉลี่ยต่ออิเล็กตรอน

สำหรับก๊าซอิเล็กตรอนเราสามารถหาความหนาแน่นได้ และกำหนดโดย $n = \left(\frac{4}{3}\pi r_s^3\right)^{-1}$, เมื่อ n เป็นความหนาแน่นของก๊าซอิเล็กตรอน ซึ่งเกิดจากหนึ่งอิเล็กตรอนหารด้วยปริมาตรทรงกลมเฉลี่ยต่ออิเล็กตรอน เราเรียกตัวแปร r_s ว่ารัศมี Wigner-Seitz

มีการพิจารณาพลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอนที่อยู่ในสถานะ paramagnetic (PM) ใน 2 ขอบเขตคือที่ความหนาแน่นต่ำ ($r_s \gg 1$) และที่ความหนาแน่นสูง ($r_s \ll 1$) ดังนี้

สำหรับพลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอนขณะที่ความหนาแน่นก๊าซอิเล็กตรอนต่ำ (low density limit) Wigner เสนอมาจากการเปลี่ยนไปใช้รูปแบบอย่างง่ายเช่นการคิดว่าอิเล็กตรอนเรียงตัวกันเป็นระเบียบคือเป็นผลึก และใช้การสร้างปริมาตรที่ครอบคลุมเพียงหนึ่งอิเล็กตรอน (Wigner-Seitz cell) เพื่อคำนวณหาพลังงานระดับพื้นเฉลี่ยต่ออิเล็กตรอนของระบบที่ทราบพลังงาน Hartree-Fock เฉลี่ยต่ออิเล็กตรอน การสั้นของผลึกอิเล็กตรอนจะได้ค่าแก้เป็นพลังงานสหสัมพันธ์ซึ่งเป็นตัวแทนของระบบคือ

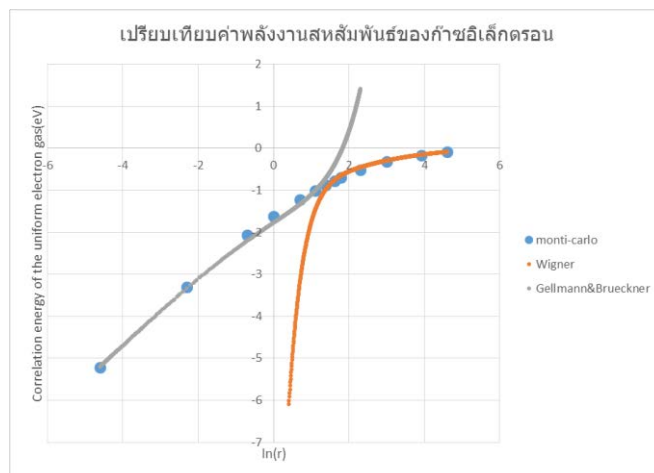
$$\epsilon_c(r_s) = -\frac{0.8757}{r_s} + \frac{2.65}{r_s^{3/2}} - \frac{2.94}{r_s^2}$$

โดยพลังงานอยู่ในหน่วย Rydberg และรัศมีอยู่ในหน่วย Bohr radius

สำหรับพลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอนขณะที่ความหนาแน่นก๊าซอิเล็กตรอนสูง (high density limit) Gellmann และ Brueckner ใช้ทฤษฎีสนามเชิงควอนตัม (QFT) เพื่อศึกษาสารเชิงนิวเคลียร์ ซึ่งเป็นวิธีการที่มีการรวบรวมเกี่ยวข้อง และเมื่อทำอย่างละเอียดโดยใช้ออนุกรมการรบกวนของ QFT ร่วมกับ Feynman diagram จึงได้พลังงานสหสัมพันธ์นั้นคือ

$$\epsilon_c(r_s) = -0.094 + 0.0622 \ln(r_s) - 0.036(r_s) + 0.018r_s \ln(r_s)$$

โดยพลังงานอยู่ในหน่วย Rydberg และรัศมีอยู่ในหน่วย Bohr radius



กราฟที่ 5 : กราฟพลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอนจากสมการของ Wigner (ขอบเขตความหนาแน่นต่ำ) และจากสมการของ Gell-mann และ Brueckner (ขอบเขตความหนาแน่นสูง) เทียบผลเชิงมอนติ-คาร์โล

จากสมการอธิบายพลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอนที่รัศมีใดๆ ของ ดร.ทีปานิส ซาซีโย

$$\varepsilon_c(r_s) = a \cdot \ln\left(1 + \frac{b}{r_s} + \frac{c}{r_s^2}\right)$$

พบว่าที่ความหนาแน่นก๊าซอิเล็กตรอนต่ำ (low density limit) สมการจะมีรูปแบบคือ (พลังงานอยู่ในหน่วย Rydberg)

$$\varepsilon_c(r_s) = \frac{ab}{r_s} + \frac{ac}{r_s^2} = \frac{-0.6360}{r_s} + \frac{-0.6360}{r_s^2}$$

และที่ความหนาแน่นก๊าซอิเล็กตรอนสูง (high density limit) สมการจะมีรูปแบบคือ (พลังงานอยู่ในหน่วย Rydberg)

$$\varepsilon_c(r_s) = a \ln(c) - 2a \ln(r_s) = -0.094 + 0.0622 \ln(r_s)$$

และจากสมการอธิบายพลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอนที่รัศมีใดๆ ของ J.P. Perdew และ Yue Wang

$$\varepsilon_c(r_s) = -2A(1 + \alpha_1 r_s) \ln\left(1 + \frac{1}{2A(ar_s^{1/2} + br_s + cr_s^{3/2} + dr_s^{p+1})}\right)$$

พบว่าที่ความหนาแน่นก๊าซอิเล็กตรอนต่ำ (low density limit) สมการจะมีรูปแบบคือ (พลังงานอยู่ในหน่วย Rydberg)

$$\varepsilon_c(r_s) = \frac{-(\alpha_1/d)}{r_s} + \frac{(\alpha_1 c/d^2)}{r_s^{3/2}} = -\frac{0.867}{r_s} + \frac{2.88}{r_s^{3/2}}$$

และที่ความหนาแน่นก๊าซอิเล็กตรอนสูง (high density limit) สมการจะมีรูปแบบคือ (พลังงานอยู่ในหน่วย Rydberg)

$$\varepsilon_c(r_s) = 2A \ln(2Aa) + A \ln(r_s) + 2A \left[\alpha_1 \ln(2Aa) - \left(\frac{b}{a}\right)^2 + \frac{c}{a} \right] (r_s) + (A\alpha_1) r_s \ln(r_s)$$

$$\varepsilon_c(r_s) = -1.27 + 0.0622 \ln(r_s) - 0.284(r_s) + 0.18r_s \ln(r_s)$$

ซึ่งจะเห็นว่าสมการทั้งสองสามารถให้ค่าพลังงานสหสัมพันธ์ที่ขอบเขตความหนาแน่นต่ำใกล้เคียงสมการของ Wigner และให้ค่าพลังงานสหสัมพันธ์ที่ขอบเขตความหนาแน่นสูงใกล้เคียงสมการของ Gell-mann และ Brueckner

บทที่ 3

ระเบียบวิธีการทำโครงการ

ข้อมูลพื้นฐานที่ใช้

ในการศึกษาครั้งนี้ได้เลือกข้อมูลจากงานวิจัยของ J.P. Perdew และ Alex Zunger ซึ่งมีข้อมูลที่ต้องการคือ

r_s	Unpolarized		Polarized	
	CA	RPA	CA	RPA
0.01	-5.21	-5.82	-2.68	-3.32
0.1	-3.30	-3.89	-1.72	-2.34
0.5	-2.07	-2.65	-1.10	-1.68
1	-1.62	-2.14	-0.86	-1.41
2	-1.23	-1.68	-0.66	-1.15
3	-1.01	-1.44	-0.55	-1.01
4	-0.87	-1.27	-0.47	-0.91
5	-0.77	-1.16	-0.42	-0.84
6	-0.69	-1.06	-0.38	-0.79
10	-0.51	-0.84	-0.29	-0.64
20	-0.31	-0.58	-0.19	-0.47
50	-0.16	-0.35	-0.10	-0.29
100	-0.09	-0.23	-0.06	-0.20

ตารางที่ 1 : พลังงานสหสัมพันธ์ต่อหนึ่งอิเล็กตรอนของก๊าซอิเล็กตรอนแบบไม่โพลาไรซ์ กับแบบโพลาไรซ์

CA : parametrized Ceperley-Alder , RPA : numerical random phase approximation โดยที่พลังงานอยู่ในหน่วย eV

ระเบียบวิธีวิจัย

1. ค้นหาข้อมูลเกี่ยวกับสมการอธิบายพลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอน ที่ได้ตีพิมพ์มาแล้ว และมีข้อมูลที่มีจำนวนข้อมูลมากขึ้นและละเอียดขึ้น

2. ทดสอบสมการกับข้อมูลที่มีจำนวนมากขึ้น พร้อมทั้งหาค่าความผิดพลาดจากสมการ

$$R^2 = \sum_{i=1}^n (x_{exp} - x_{fn})^2$$

3. สร้างสมการใหม่หรือปรับค่าสมการเดิมและทำซ้ำข้อ 2. เพื่อให้ค่าความผิดพลาด (R^2) น้อยที่สุด หรือสามารถยอมรับได้

ตัวอย่าง : การหาค่าพารามิเตอร์ของสมการอธิบายพลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอน

ขั้นที่ 1 เลือกรูปสมการที่จะใช้

ในที่นี้เลือกรูปแบบ $\varepsilon_c(r_s) = k \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{r_s}\right)$ โดยที่ $\{r_s\}$ คือกลุ่มฟังก์ชันขึ้นกับ r_s และ k คือค่าคงที่

ขั้นที่ 2 เลือกพารามิเตอร์เบื้องต้นจากสมการที่ได้ตีพิมพ์มาแล้ว

ในที่นี้เลือกค่าจากสมการของ J.P. Perdew และ Yue Wang โดยใช้ค่า $A = (-1 * \frac{\ln(2)-1}{\pi^2}) * 27.21138602 \text{ eV}$,

$$b = (-2 * \frac{\ln(2)-1}{\pi^2}) * 3.5876 a_0^{-1}, \quad c = (-2 * \frac{\ln(2)-1}{\pi^2}) * 1.6382 a_0^{-3/2}$$

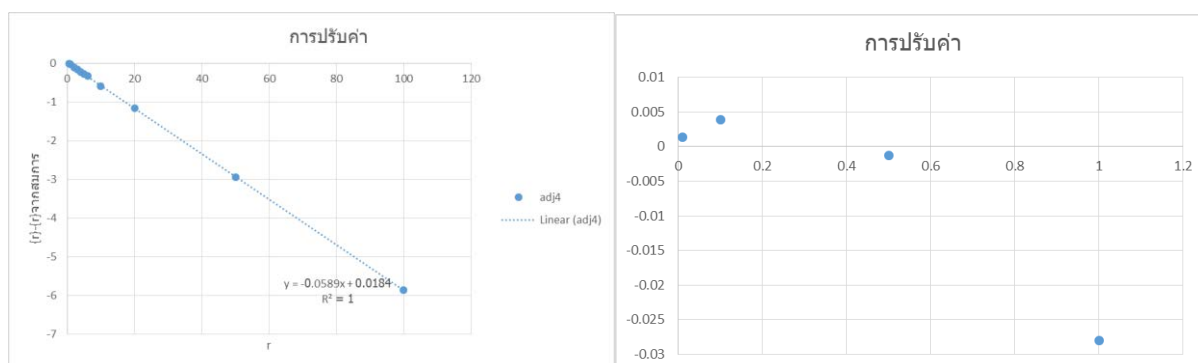
จะได้ว่า $k = A, \{r_s\} = br_s + cr_s^{3/2}$

ขั้นที่ 3 ดูค่าที่ได้และทำการปรับเบื้องต้น

ในที่นี้พบว่า จาก $\{r_s\} = br_s + cr_s^{3/2}$ ทำการคูณด้วย $2r_s^{-1/2}$ จะให้ค่าความผิดพลาดได้น้อยกว่าและมีแนวโน้มที่ดี

ขั้นที่ 4 ใช้กราฟเส้นตรงในการปรับค่า

โดยการหาค่าผลต่างระหว่าง $\{r_s\}$ ที่เกิดจากการทำผกผันจากค่าพลังงานกับค่า $\{r_s\}$ จากสมการที่สร้างขึ้น ผลที่ได้เป็นดังนี้



จากนั้นเอาสมการเส้นตรงไปบวกค่า $\{r_s\}$ จากสมการที่สร้างขึ้น แล้วดูค่าที่ได้อีกครั้ง

ขั้นที่ 5 ทำการปรับเฉพาะจุด

จากกราฟข้างต้นจะเห็นว่าที่คาร์คิมิน้อยๆ ค่าจะไม่ได้เรียงเป็นเส้นตรง จึงใช้ค่าที่น้อยมากๆ ในการปรับ โดยที่ค่านั้นต้องมีผลเมื่อคาร์คิมิน้อยและไม่มีผลเมื่อคาร์คิมิมาก เช่น $\frac{0.0001}{r_s}$ เมื่อเทียบกับค่ารอบข้างที่อยู่ในอันดับสิบกำลังลบสอง จะพบว่า r_s ตั้งแต่ 1 ทำให้ $\frac{0.0001}{r_s}$ สามารถละทิ้งได้ แต่เมื่อ r_s อยู่ในอันดับสิบกำลังลบหนึ่ง จะพบว่า $\frac{0.0001}{r_s}$ มีผลต่อค่ารอบข้างด้วย

บทที่ 4

ผลการศึกษา

หลังจากที่เลือกข้อมูลของผลการทดลองเพื่อสร้างสมการที่จะนำมาใช้อธิบาย และได้เห็นตัวอย่างของสมการที่นำมาใช้อธิบายแล้ว จึงได้ทำการปรับค่าตัวอย่างสมการและได้ทดลองสร้างสมการอื่นที่มีแนวโน้มว่าจะเป็นสมการที่ใช้อธิบาย พร้อมทั้งหาค่าความผิดพลาด พบว่า

.Chachiyo equation ที่ปรับค่าด้วยการบวกค่าคงที่ เพื่อให้ค่าความผิดพลาดรวมน้อยที่สุดสำหรับข้อมูลที่ใช้ ค่าคงที่นั้นอยู่ระหว่าง -0.023 eV ถึง -0.022 eV

สร้างออกมาได้เป็นสมการคือ

$$\varepsilon_c(r_s) = k \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{a \cdot r_s^{1/2} + b \cdot r_s + c + \frac{d}{r_s}} \right) \quad (1)$$

เลือก $k = -1.6920 \text{ eV}$, $a = 0.14484 \text{ a}_0^{-1/2}$, $b = 0.44616 \frac{1}{\text{a}_0}$, $c = 0.0184$, $d = -0.0001648 \text{ a}_0$ โดย a_0 คือหน่วย Bohr radius

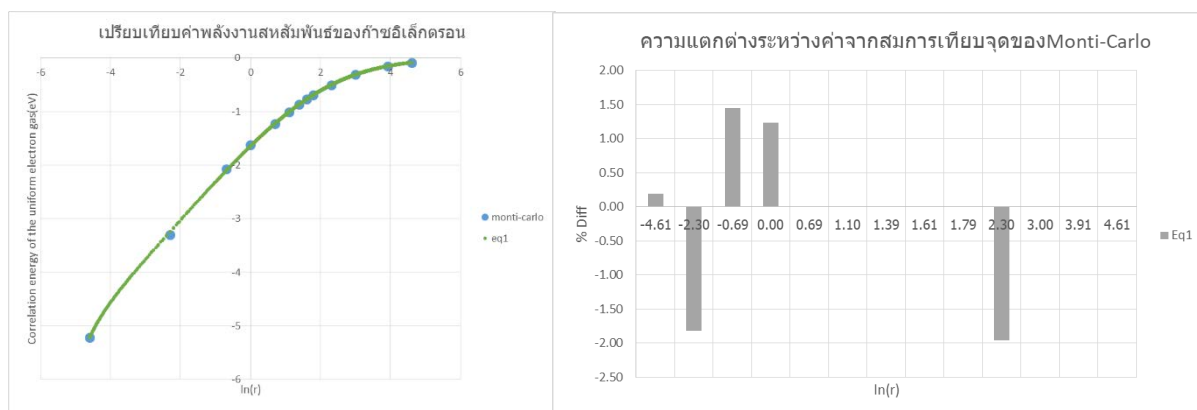
ซึ่งผลที่ได้คือ

$r_s(\text{a}_0)$	$\varepsilon_c\text{-lab(eV)}$	$\varepsilon_c\text{-Fn(eV)}$	$R^2((\text{eV})^2)$
0.01	-5.21	-5.22	1.0E-04
0.1	-3.30	-3.24	3.6E-03
0.5	-2.07	-2.10	9.0E-04
1	-1.62	-1.64	4.0E-04
2	-1.23	-1.23	0.00
3	-1.01	-1.01	0.00
4	-0.87	-0.87	0.00
5	-0.77	-0.77	0.00
6	-0.69	-0.69	0.00
10	-0.51	-0.50	1.0E-04
20	-0.31	-0.31	0.00
50	-0.16	-0.16	0.00
100	-0.09	-0.09	0.00

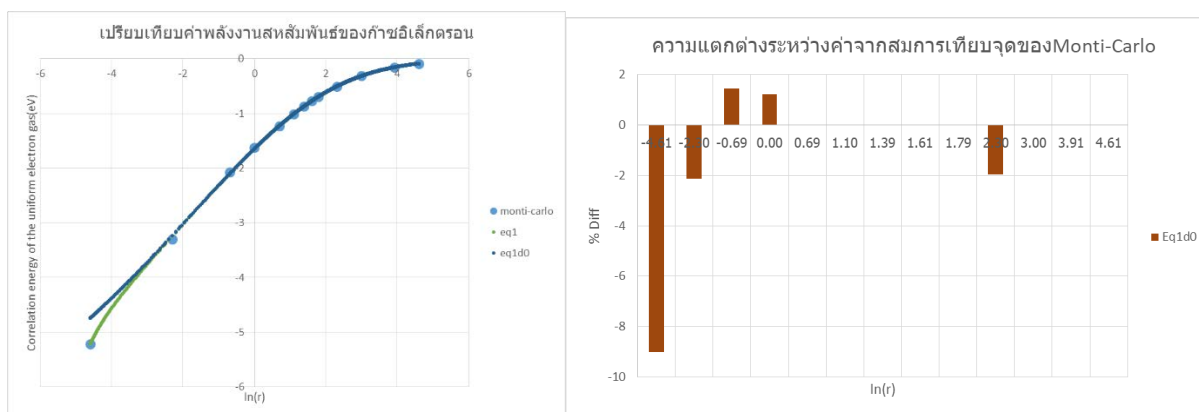
Function	$sumR^2((eV)^2)$	$R^2(r_s < 10)((eV)^2)$	$R^2(r_s \geq 10)((eV)^2)$	จำนวนค่าคงที่
$d \neq 0$	5.1E-03	5.0E-03	1.0E-04	5
$d = 0$	0.22	0.22	1.0E-04	4

โดยมีจุดเด่นและจุดด้อยดังนี้

1. ค่าความผิดพลาดที่คาร์ซีมีมากกว่าหรือเท่ากับ 2 มีค่าน้อยมากๆ และค่าความผิดพลาดรวมอยู่ในระดับที่ยอมรับได้
2. เมื่อให้ d เท่ากับ 0 ค่าความผิดพลาดที่คาร์ซีมีน้อยกว่าจนถึงเท่ากับ 1 จะมากจนมีผล ทำให้ค่าความผิดพลาดรวมมากเกินไปที่ยอมรับได้
3. จะมีจำนวนจริงบวกไม่เท่ากับศูนย์ค่าหนึ่งที่ทำให้ $\{r_s\}$ เท่ากับ 0 ส่งผลให้คาร์ซีที่น้อยกว่าค่านั้นไม่สามารถหาค่าพลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอนโดยสมการนี้ได้



กราฟที่ 6,7 : กราฟแสดงเส้นสมการและเปอร์เซ็นต์ความแตกต่างของจุดจากสมการเทียบจุดของมอนติ-คาร์โล



กราฟที่ 8,9 : กราฟแสดงเส้นสมการและเปอร์เซ็นต์ความแตกต่างของจุดจากสมการเทียบจุดของมอนติ-คาร์โล เมื่อ $d=0$

สร้างออกมาได้เป็นสมการคือ

$$\varepsilon_c(r_s) = k \cdot \ln\left(1 + \frac{a}{r_s} + \frac{b}{r_s^{3/2}} + \frac{c}{r_s^2}\right) \quad (2)$$

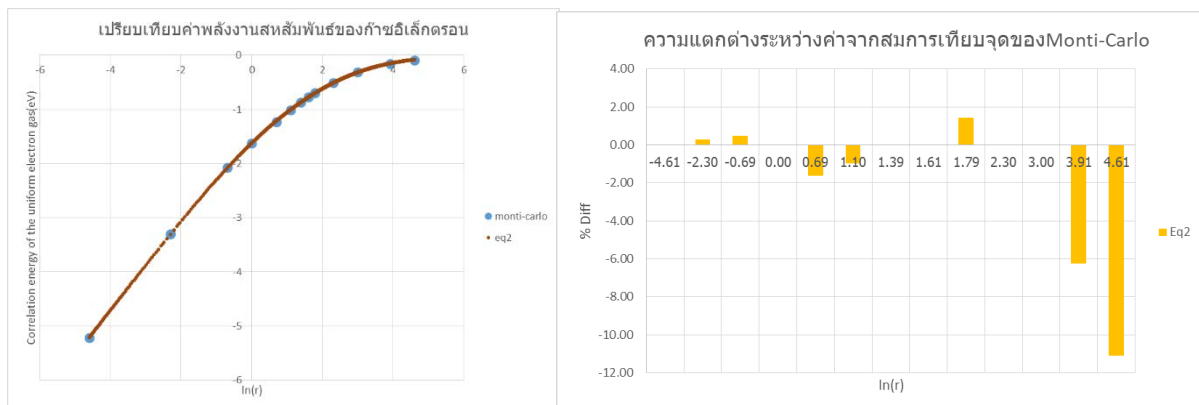
โดยเลือก $k = \frac{\ln(2)-1}{2\pi^2} \cdot 27.21138602 \text{ eV}$, $a = 20.4562557 a_0$, $b = 2.4 a_0^{3/2}$, $c = 7\pi a_0^2$

โดย a_0 คือหน่วย Bohr radius

ซึ่งผลที่ได้คือ

$r_s(a_0)$	$\varepsilon_c\text{-lab(eV)}$	$\varepsilon_c\text{-Fn(eV)}$	$R^2((eV)^2)$
0.01	-5.21	-5.21	0.00
0.1	-3.30	-3.31	1.0E-04
0.5	-2.07	-2.08	1.0E-04
1	-1.62	-1.62	0.00
2	-1.23	-1.21	4.0E-04
3	-1.01	-1.00	1.0E-04
4	-0.87	-0.87	0.00
5	-0.77	-0.77	0.00
6	-0.69	-0.70	1.0E-04
10	-0.51	-0.51	0.00
20	-0.31	-0.31	0.00
50	-0.16	-0.15	1.0E-04
100	-0.09	-0.08	1.0E-04

Function	$sumR^2((eV)^2)$	$R^2(r_s < 10)((eV)^2)$	$R^2(r_s \geq 10)((eV)^2)$	จำนวนค่าคงที่
	1.0E-03	8.0E-04	2.0E-04	4



กราฟที่ 10,11 : กราฟแสดงเส้นสมการและเปอร์เซ็นต์ความแตกต่างของจุดจากสมการเทียบจุดของมอนติ-คาร์โล

สร้างออกมาได้เป็นสมการคือ

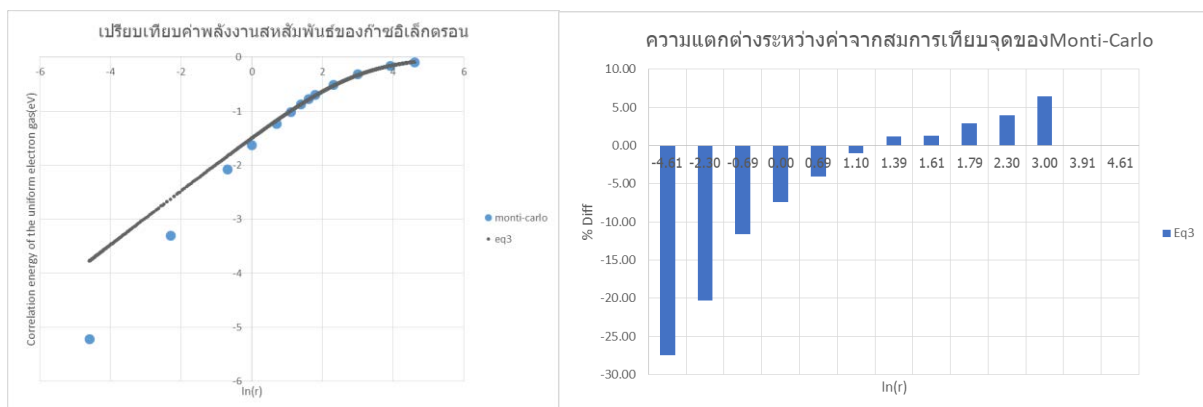
$$\varepsilon_c(r_s) = -\frac{1}{2} \ln\left(1 + \frac{2a}{r_s}\right) \quad (3)$$

เลือก $a = 9.50 a_0$ โดย a_0 คือหน่วย Bohr radius

ซึ่งผลที่ได้คือ

$r_s(a_0)$	ε_c -lab(eV)	ε_c -Fn(eV)	$R^2((eV)^2)$
0.01	-5.21	-3.78	2.05
0.1	-3.30	-2.63	0.45
0.5	-2.07	-1.83	0.058
1	-1.62	-1.50	0.014
2	-1.23	-1.18	2.5E-03
3	-1.01	-1.00	1.0E-04
4	-0.87	-0.88	1.0E-04
5	-0.77	-0.78	1.0E-04
6	-0.69	-0.71	4.0E-04
10	-0.51	-0.53	4.0E-04
20	-0.31	-0.33	4.0E-04
50	-0.16	-0.16	0.00
100	-0.09	-0.09	0.00

Function	$\text{sum}R^2((eV)^2)$	$R^2(r_s < 10)((eV)^2)$	$R^2(r_s \geq 10)((eV)^2)$	จำนวนค่าคงที่
	2.58	2.58	8.0E-04	1



กราฟที่ 12,13 : กราฟแสดงเส้นสมการและเปอร์เซ็นต์ความแตกต่างของจุดจากสมการเทียบจุดของมอนติ-คาร์โล

สร้างออกมาได้เป็นสมการคือ

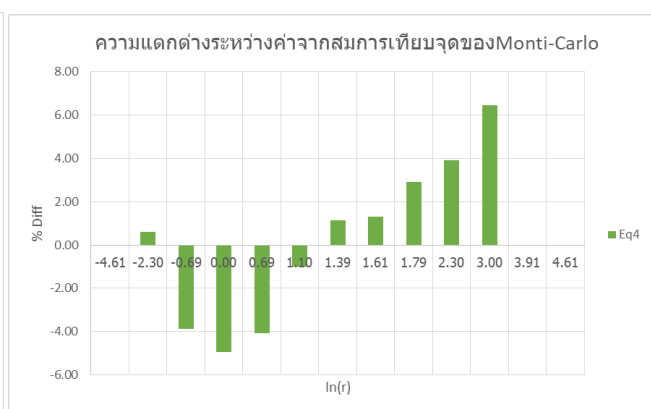
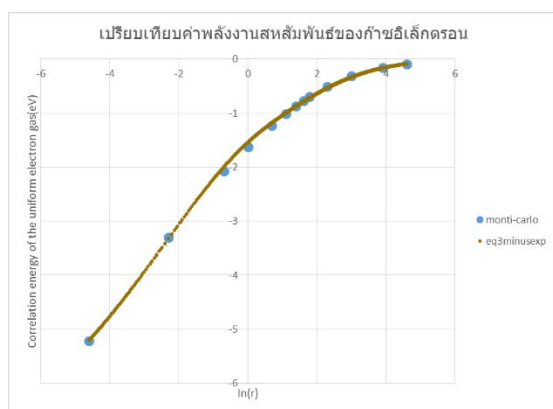
$$\varepsilon_c(r_s) = -\frac{1}{2} \ln \left(1 + \frac{2a}{r_s(1 - ke^{mr_s})} \right) \quad (4)$$

เลือก $a = 9.50 a_0$, $k = 0.967$, $m = -2.5 \frac{1}{a_0}$ โดย a_0 คือหน่วย Bohr radius

ซึ่งผลที่ได้คือ

$r_s(a_0)$	ε_c -lab(eV)	ε_c -Fn(eV)	$R^2((eV)^2)$
0.01	-5.21	-5.21	0.00
0.1	-3.30	-3.32	4.0E-04
0.5	-2.07	-1.99	6.4E-03
1	-1.62	-1.54	6.4E-03
2	-1.23	-1.18	2.5E-03
3	-1.01	-1.00	1.0E-04
4	-0.87	-0.88	1.0E-04
5	-0.77	-0.78	1.0E-04
6	-0.69	-0.71	4.0E-04
10	-0.51	-0.53	4.0E-04
20	-0.31	-0.33	4.0E-04
50	-0.16	-0.16	0.00
100	-0.09	-0.09	0.00

Function	$sumR^2((eV)^2)$	$R^2(r_s < 10)((eV)^2)$	$R^2(r_s \geq 10)((eV)^2)$	จำนวนค่าคงที่
	0.017	0.016	8.0E-04	3



กราฟที่ 14,15 : กราฟแสดงเส้นสมการและเปอร์เซ็นต์ความแตกต่างของจุดจากสมการเทียบจุดของมอนติ-คาร์โล

สร้างออกมาได้เป็นสมการคือ

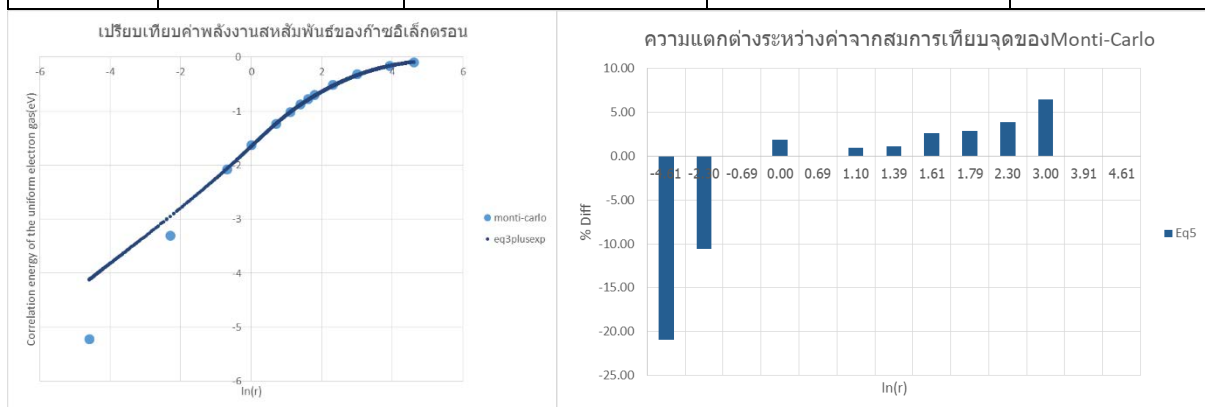
$$\varepsilon_c(r_s) = -\frac{1}{2} \ln \left(1 + \frac{2a(1+e^{-r_s})}{r_s} \right) \quad (5)$$

เลือก $a = 9.50 a_0$ โดย a_0 คือหน่วย Bohr radius

ซึ่งผลที่ได้คือ

$r_s (a_0)$	ε_c -lab(eV)	ε_c -Fn(eV)	$R^2((eV)^2)$
0.01	-5.21	-4.12	1.19
0.1	-3.30	-2.95	0.12
0.5	-2.07	-2.07	0.00
1	-1.62	-1.65	9.0E-04
2	-1.23	-1.23	0.00
3	-1.01	-1.02	1.0E-04
4	-0.87	-0.88	1.0E-04
5	-0.77	-0.79	4.0E-04
6	-0.69	-0.71	4.0E-04
10	-0.51	-0.53	4.0E-04
20	-0.31	-0.33	4.0E-04
50	-0.16	-0.16	0.00
100	-0.09	-0.09	0.00

Function	$sumR^2((eV)^2)$	$R^2(r_s < 10)((eV)^2)$	$R^2(r_s \geq 10)((eV)^2)$	จำนวนค่าคงที่
	1.31	1.31	8.0E-04	1



กราฟที่ 16,17 : กราฟแสดงเส้นสมการและเปอร์เซ็นต์ความแตกต่างของจุดจากสมการเทียบจุดของมอนติ-คาร์โล

ดังนั้นสมการที่สร้างออกมาคือ

$$\varepsilon_c(r_s) = k \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{a \cdot r_s^{1/2} + b \cdot r_s + c + \frac{d}{r_s}} \right) \quad (1)$$

พบว่าที่ความหนาแน่นก๊าซอิเล็กตรอนต่ำ(low density limit) สมการจะมีรูปแบบคือ (พลังงานอยู่ในหน่วย Rydberg)

$$\varepsilon_c(r_s) = \frac{-2k}{br_s} + \left(\frac{1}{2b^2} \right) \frac{ka}{r_s^{3/2}} = -\frac{0.558}{r_s} - \frac{0.045}{r_s^{3/2}} \quad (1.1)$$

และที่ความหนาแน่นก๊าซอิเล็กตรอนสูง(high density limit) สมการจะมีรูปแบบคือ (พลังงานอยู่ในหน่วย Rydberg)

$$\varepsilon_c(r_s) = k \ln \left(1 + \frac{1}{c} \right) - \frac{kd}{(c)(c+1)r_s} = -0.499 - \frac{0.0011}{r_s} \quad (1.2)$$

$$\varepsilon_c(r_s) = k \cdot \ln \left(1 + \frac{a}{r_s} + \frac{b}{r_s^{3/2}} + \frac{c}{r_s^2} \right) \quad (2)$$

พบว่าที่ความหนาแน่นก๊าซอิเล็กตรอนต่ำ(low density limit) สมการจะมีรูปแบบคือ (พลังงานอยู่ในหน่วย Rydberg)

$$\varepsilon_c(r_s) = \frac{ka}{r_s} + \frac{kb}{r_s^{3/2}} + \frac{kc}{r_s^2} = -\frac{0.636}{r_s} - \frac{0.0746}{r_s^{3/2}} - \frac{0.684}{r_s^2} \quad (2.1)$$

และที่ความหนาแน่นก๊าซอิเล็กตรอนสูง(high density limit) สมการจะมีรูปแบบคือ (พลังงานอยู่ในหน่วย Rydberg)

$$\varepsilon_c(r_s) = a \ln(c) - 2a \ln(r_s) = -0.094 + 0.0622 \ln(r_s) \quad (2.2)$$

$$\varepsilon_c(r_s) = -\frac{1}{2} \ln \left(1 + \frac{2a}{r_s} \right) \quad (3)$$

$$\varepsilon_c(r_s) = -\frac{1}{2} \ln \left(1 + \frac{2a}{r_s(1 - ke^{mr_s})} \right) \quad (4)$$

$$\varepsilon_c(r_s) = -\frac{1}{2} \ln \left(1 + \frac{2a(1 + e^{-r_s})}{r_s} \right) \quad (5)$$

พบว่าที่ความหนาแน่นก๊าซอิเล็กตรอนต่ำ(low density limit) สมการจะมีรูปแบบคือ (พลังงานอยู่ในหน่วย Rydberg)

$$\varepsilon_c(r_s) = -\left(\frac{a}{r_s} \right) = -\frac{0.698}{r_s} \quad (3.1,4.1,5.1)$$

และที่ความหนาแน่นก๊าซอิเล็กตรอนสูง(high density limit) สมการจะมีรูปแบบคือ (พลังงานอยู่ในหน่วย Rydberg)

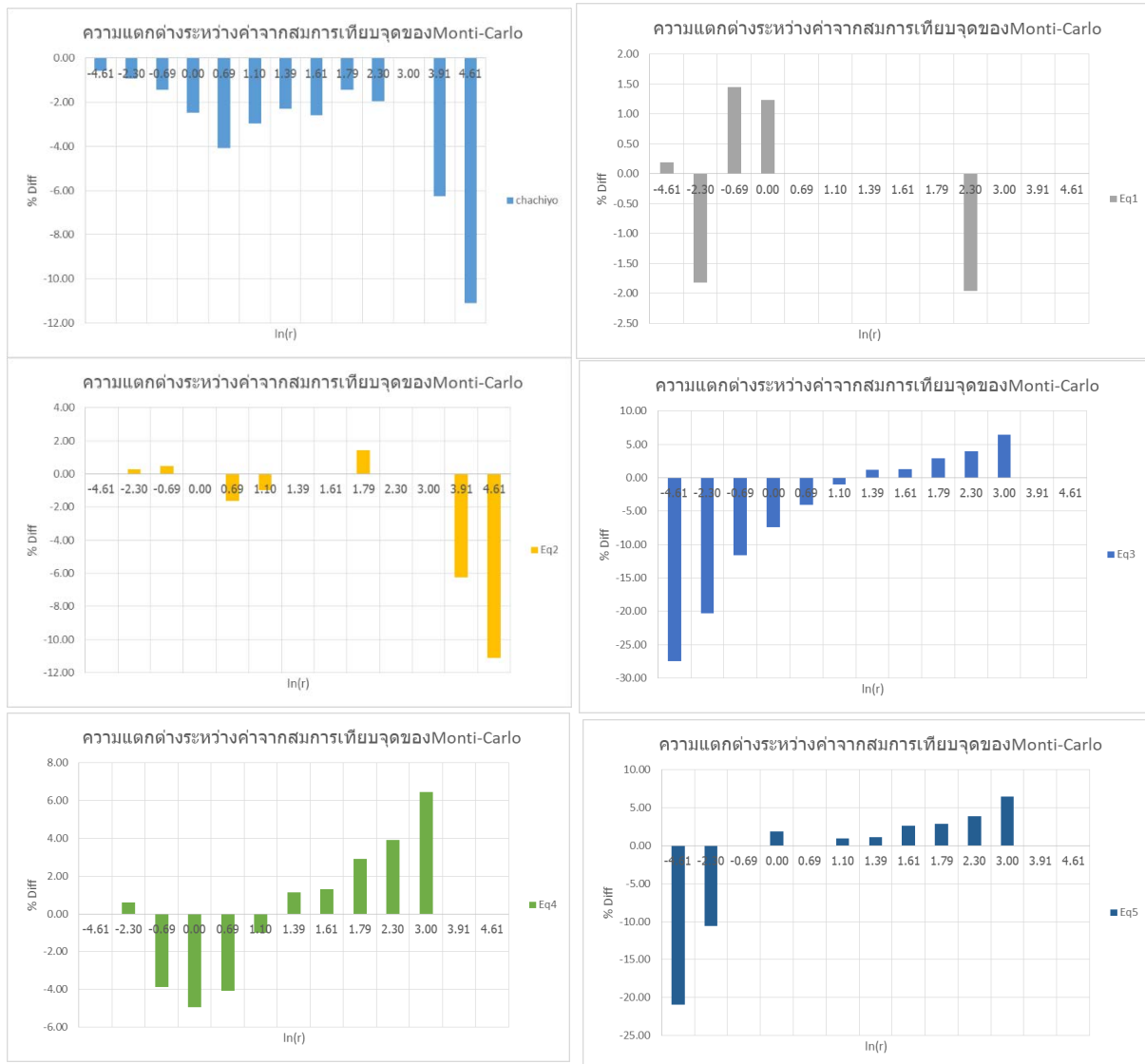
$$\varepsilon_c(r_s) = -\frac{1}{2} \ln(2a) + \frac{1}{2} \ln(r_s) = -1.47 + 0.5 \ln(r_s) \quad (3.2)$$

$$\varepsilon_c(r_s) = -\frac{1}{2} \ln(2a) + \frac{1}{2} \ln(r_s) + \frac{1}{2} \ln(1 - ke^{mr_s}) = -2.90 + 0.5 \ln(r_s) + 0.95r_s \quad (4.2)$$

$$\varepsilon_c(r_s) = -\frac{1}{2} \ln(2a) + \frac{1}{2} \ln(r_s) - \frac{1}{2} \ln(1 + e^{-r_s}) = -1.72 + 0.5 \ln(r_s) - 0.5r_s \quad (5.2)$$

สรุป

ในการสร้างสมการที่สามารถอธิบายพลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอน ที่มีความแม่นยำสูงกับจำนวนข้อมูลที่มากขึ้น มีความต่อเนื่องราบรื่น และง่ายต่อการนำไปใช้คือมีพารามิเตอร์น้อยกว่า 6 ตัว ผลปรากฏว่าสามารถสร้างได้ทั้งสิ้น 5 สมการ โดยที่สมการแรกมีค่าความผิดพลาดที่น้อยกว่า Chachiyo equation ในขณะที่อีกสามสมการที่เหลือนั้นมีค่าความผิดพลาดที่มากกว่า Chachiyo equation



กราฟที่ 2,7,9,13,15,17 : กราฟแสดงเปอร์เซ็นต์ความแตกต่างของจุดจากสมการเทียบจุดของมอนติ-คาร์โล โดยสมการของ ดร.ทีปานิส ซาชิโย(สีฟ้า) กับสมการที่สร้างขึ้น ที่1(เทา) ที่2(เหลือง) ที่3(น้ำเงิน) ที่4(เขียว) ที่5(ม่วงน้ำเงิน)

ฉะนั้นแล้วสมการที่สามารถใช้อ้างอิงเพื่ออธิบายพลังงานสหสัมพันธ์ของก๊าซอิเล็กตรอนทุกค่าความหนาแน่น (ทุกค่ารัศมี)คือ

$$\varepsilon_c(r_s) = k \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{a \cdot r_s^{1/2} + b \cdot r_s + c + \frac{d}{r_s}} \right)$$

ที่สามารถใช้อธิบายพลังงานสหสัมพันธ์ที่ขอบเขตความหนาแน่นปานกลางถึงต่ำได้ดีกว่าสมการของดร.ทีปานิส ซาชิโย และ

$$\varepsilon_c(r_s) = k \cdot \ln \left(1 + \frac{a}{r_s} + \frac{b}{r_s^{3/2}} + \frac{c}{r_s^2} \right)$$

ที่สามารถใช้อธิบายพลังงานสหสัมพันธ์ที่ขอบเขตความหนาแน่นปานกลางถึงสูงได้ดีกว่าสมการของดร.ทีปานิส ซาชิโย

ทั้งนี้หากข้อมูลที่ใช้มีความละเอียดไม่มาก(เลขนัยสำคัญไม่เกิน3ตัว) ก็จะสามารถประมาณได้ด้วยสมการของ ดร.ทีปานิส ซาชิโย ได้เช่นกัน

ส่วนสามสมการที่เหลือถึงแม้จะอยู่ในรูปที่ใช้ได้ง่ายแต่ยังไม่ดีพอที่จะเอามาใช้อ้างอิงได้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, D.M. Ceperley and B.J. Alder, Physical review letter, Volume 45, Number 7, 18 August 1980
- [2] E. Wigner, Phys Rev 46, 1002 (1934)
- [3] Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron system, J.P. Perdew and Alex Zunger, Physical review B, Volume 23, Number 10, 15 May 1981
- [4] Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, J.P. Perdew and Yue Wang, Physical review B, Volume 45, Number 23, 15 June 1992-I
- [5] M. Gell-Mann and K. Brueckner, Phys Rev 106, 364 (1957)
- [6] The uniform electron gas, **Pierre-François Loos*** and **Peter M. W. Gill**, Advanced Review, Volume 6, July/August 2016
- [7] Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis , S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200. (1980)
- [8] Communication : Simple and accurate uniform electron gas correlation energy for the full range of densities, Teepanis Chachiyo, The journal of chemical physics 145, 021101 (2016)
- [9] W.J. Carr, Phys Rev 122, 1437 (1961)
- [10] W.J. Carr and A.A. Maradudin, Phys Rev 133, A371 (1964)
- [11] บทที่ 8 อะตอมหลายอิเล็กตรอน, mucc.mahidol.ac.th/~scokw/SCCH230/lecture230_8.pdf